



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

**Fiches de données  
technico-économiques**

Rapport final

Ministère de l'Écologie et du Développement Durable  
Direction de l'Eau  
20, avenue de Ségur - 75302 PARIS 07 SP

Convention DE n° CV04000107 - Thème n°5

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

*Unité MECO  
Direction des Risques Chroniques*

Janvier 2005

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

## Fiches de données technico-économiques

### Rapport final

Ministère de l'Écologie et du Développement Durable

JANVIER 2005

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

Ce document comporte 265 pages (hors couverture).

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	Jean-Marc BRIGNON, Laure MALHERBE, Sébastien SOLEILLE	Vincent BONNOMET	Frédéric MARCEL
<b>Qualité</b>	Ingénieurs de la DRC	Ingénieur de la DRC	Directeur adjoint de la DRC
<b>Visa</b>			

## TABLE DES MATIERES

---

Résumé .....	3
Glossaire .....	8
Introduction .....	10
1. Anthracène.....	12
2. Benzène .....	18
3. Cadmium et composés.....	30
4. Chloroalcanes C10-C13 ou paraffines chlorées à chaîne courte, PCCC.....	46
5. Di(2-éthylhexyl)phtalate, DEHP .....	55
6. Dichlorométhane .....	77
7. Hexachlorobenzène .....	97
8. Hexachlorobutadiène, HCBd.....	106
9. Hydrocarbures aromatiques polycycliques, HAP.....	113
10. Naphtalène.....	145
11. Nonylphénols et leurs éthoxylates.....	155
12. Pentachlorobenzène.....	173
13. Pentachlorophénol.....	177
14. Pentabromodiphényléthers, PBDE.....	187
15. Plomb.....	197
16. Tributylétain, TBT.....	242
17. Trichlorobenzènes, TCB.....	255
Conclusion.....	262

## RESUME

---

La directive cadre sur l'eau<sup>1</sup> 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 2001<sup>2</sup> 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.

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.

Chaque fiche comprend pour la substance étudiée :

- 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.

Les 17 substances prioritaires de la DCE étudiées sont les suivantes (les substances dangereuses prioritaires – définitivement ou à confirmer- selon la décision 2455/2001/EC sont soulignées)<sup>3</sup> :

- Anthracène
- Benzène
- Cadmium
- Chloroalcanes C10-C13 ou paraffines chlorées à chaîne courte, PCCC
- Di(2-éthylhexyl)phtalate, DEHP
- Dichlorométhane
- HAP
- Hexachlorobenzène

---

<sup>1</sup> 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.

<sup>2</sup> 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.

<sup>3</sup> Cette classification est très probablement amenée à changer, notamment pour les substances suivantes, qui pourraient passer du statut de « dangereuse prioritaire » à celui de « prioritaire » : DEHP, Naphtalène, Pentachlorophénols, Plomb.

- Hexachlorobutadiène, HCBD
- Naphtalène
- Nonylphénols et leurs éthoxylates
- Pentabromodiphényléthers
- Pentachlorobenzène
- Pentachlorophenols
- Plomb
- Tributyletain
- Trichlorobenzène

La suppression de tout rejet dans les milieux aquatiques des substances prioritaires (dangereuses) étudiées ici sera plus ou moins facile en fonction des composés.

Pour certaines des substances dangereuses prioritaires, les difficultés à respecter les objectifs de la Directive-Cadre sur l'Eau seront probablement nulles ou réduites :

- 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.
- **L'Hexachlorobenzène et l'Hexachlorobutadiène** ne sont actuellement plus 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 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.
- Le **Pentachlorophénol** est un fongicide organohalogéné, qui a été très largement utilisé dans le Monde, en Europe et en France, pour la préservation du bois, des textiles et du cuir. Son usage a fait l'objet de fortes restrictions en Europe. Il n'est plus produit en France, et n'est plus utilisé en France que pour des activités bien particulières, avec notamment le traitement de textiles utilisés par l'armée ou comme bâches dans le transport de marchandises. Son usage sera totalement restreint en Europe après 2008. Concernant l'usage actuel pour les textiles militaires et les bâches la profession estime ne pas disposer aujourd'hui des produits de substitution adéquats. Il y a donc un risque que le problème lié à ce cas particulier ne soit réglé qu'après 2008.
- Les **Pentabromodiphényléthers** (PentaBDE) sont des retardateurs de flamme bromés, de la famille des Polybromodiphényléthers (PolyBDE), qui comprend d'autres retardateurs de flamme. L'usage des PentaBDE, qui a été assez répandu par le passé comme retardateur de flamme dans les mousses polyuréthanes principalement, semble aujourd'hui totalement abandonné en France. Un décret vient d'interdire leur utilisation, qui aura donc cessé avant 2015. Cependant, de faibles rejets dans

l'environnement pourraient encore se produire pour une durée impossible à évaluer, en raison des usages passés, et du fait de la présence de PentaBDE dans des produits importés. Enfin il est possible que d'autres PolyBDE encore utilisés se transforment partiellement en PentaBDE dans l'environnement.

- Le **Tributylétain** (TBT) a été très largement utilisé comme biocide dans les peintures « antifouling » pour la coque des navires et des matériels immergés, et dans une moindre mesure comme produit de préservation du bois. Aujourd'hui, il est banni par tous les grands fabricants de peinture, mais des petits producteurs pourraient encore l'utiliser. L'utilisation de peintures contenant des TBT est interdite dans l'UE, et est en voie d'interdiction par l'Organisation Maritime Internationale. L'emploi du TBT est donc en forte décroissance, et à terme seuls certains emplois en tant que biocide dans des domaines particuliers pourraient subsister. A l'horizon 2015, la perspective « zéro rejet » ne semble pas devoir poser de difficultés économiques, en raison du nombre très réduit d'acteurs encore concernés, et de la disponibilité d'alternatives dont les prix devraient baisser. Des difficultés résiduelles pourraient uniquement subsister (du type anciens stocks de peintures, biocides importés, bateaux non entretenus,...). La présence de TBT en tant qu'impureté dans le MBT et le DBT pourrait aussi être une source de rejets, faible en chiffres absolus, mais prenant de l'importance relative à l'horizon 2015 en raison de la décroissance des rejets liés à une utilisation directe.

Pour d'autres substances dangereuses prioritaires, la substitution ou l'élimination des rejets est en bonne voie, mais soit le processus est lent et encore incertain, soit certains usages particuliers semblent plus difficiles à maîtriser :

- Le **Di(2-éthylhexyl)phthalate (DEHP)**, encore appelé dioctylphthalate (DOP), est utilisé majoritairement comme plastifiant du polychlorure de vinyle (PVC). Son usage dans certains jouets et articles de puériculture est actuellement interdit en Europe (décision 2003/819/CE). Aisé à transformer 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.
- 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 semblent disponibles, à un coût supportable, mais la profession ne paraît pas encore avoir cherché dans son ensemble à les adopter. Pour la production de polymères en émulsion, les nonylphénols semblent encore largement utilisés, et leur substitution peu étudiée. Des données manquent pour un certain nombre de secteurs, notamment celui de la métallurgie.

Enfin, pour les dernières des substances dangereuses prioritaires étudiées, une grande variété des usages, des difficultés à trouver des substituts acceptables, ou encore une impossibilité de réduire à court ou moyen terme des apports diffus importants font penser que l'objectif de la DCE de rejets nuls en 2015 est extrêmement difficile voire impossible à atteindre :

- L'usage du **Cadmium** est en décroissance continue, et il a été interdit ou son emploi a été restreint par la réglementation européenne dans plusieurs applications importantes (équipements électriques et électroniques, coloration et stabilisation de certains produits, traitement de surface de produits métalliques. Actuellement, un usage important pour les accumulateurs industriels demeure, et pourrait encore perdurer assez longtemps. Les rejets diffus semblent constituer la première voie d'apport de Cadmium dans les milieux aquatiques, et leur importance par rapport aux rejets ponctuels devrait augmenter dans le futur. Parmi ces sources diffuses de Cadmium, l'emploi d'engrais phosphatés dans l'agriculture, les dépôts atmosphériques, les sources diffuses de combustion (résidentielles, feux de déchets,...) seront très difficiles à réduire. Malgré un déclin des utilisations intentionnelles, les apports de cadmium dans les milieux aquatiques vont perdurer longtemps, en raison de la difficulté de supprimer le cadmium dans certaines applications particulières, et surtout en raison de la présence d'apports diffus très importants qui ne pourront pas être supprimés à l'échéance 2015.
- Les **hydrocarbures aromatiques polycycliques**, ou **HAP**, sont synthétisés lors de la formation des énergies fossiles ou bien lors de la combustion incomplète de matières organiques. La présence de HAP dans les eaux en France est en grande partie provoquée par le ruissellement d'eaux en provenance de zones urbaines ou industrielles ou par celui de dépôts atmosphériques. Ces émissions atmosphériques sont essentiellement dues à la combustion de bois et de charbon dans les secteurs résidentiel et tertiaire, au transport automobile (surtout diesel) et à l'industrie (raffineries, dépôts d'hydrocarbures, cokerie et métallurgie, traitement des déchets, industrie du caoutchouc, chimie, etc.). D'autres sources de présence dans les eaux sont les rejets industriels directement dans les eaux, les huiles usagées, l'industrie du pétrole et ses à-côtés (fonctionnement normal de l'industrie mais également marée noire et dégazages) et le traitement du bois à partir de produits dérivés de combustibles fossiles (créosote). L'objectif de rejets anthropiques nuls semble extrêmement difficile à atteindre, au moins à court terme, notamment à cause de l'omniprésence et de l'importance des rejets. Les rejets atmosphériques liés au transport automobile ou au chauffage urbain semblent ainsi particulièrement difficiles à réduire. En outre les cokeries, même si elles appliquaient les meilleures techniques disponibles actuelles, resteraient significativement émettrices de HAP.
- Pour l'**anthracène**, comme pour l'ensemble des HAP, l'objectif de rejets anthropiques nuls en 2015 semble extrêmement difficile à atteindre. En effet, même si les émissions industrielles sont peu importantes et en forte décroissance, d'autres types de rejets, principalement les émissions atmosphériques liées au transport automobile ou au chauffage urbain sont beaucoup plus diffus, difficilement contrôlables et semblent particulièrement difficiles à réduire à court terme.
- La situation est également similaire pour le **naphtalène**. Il semble en outre que l'utilisation des boules de naphtaline comme antimites représente également une source non négligeable.
- Les émissions de **plomb** ont été très significativement réduites pendant les dernières années, suite à la suppression du plomb dans les carburants automobiles. Elles devraient continuer à diminuer. Il semble cependant impossible d'obtenir des rejets

nuls d'ici 2015 : la diversité des sources d'émission et la non substituabilité du plomb pour une de ses principales applications (batteries automobiles au plomb) rendent très difficile la suppression totale des rejets à court terme. Des mesures existent cependant pour s'approcher au maximum de cet objectif, notamment en ce qui concerne l'efficacité du recyclage de divers produits (amélioration de la sélectivité des processus de recyclage du verre, augmentation du taux de recyclage des batteries au plomb) et la captation et le traitement des rejets de certains secteurs industriels (industrie des métaux).

Par ailleurs, pour les substances prioritaires non-dangereuses étudiées, la situation est la suivante :

- Le **Benzène** est une des molécules qui sont à la base de la chimie organique, et c'est donc un intermédiaire pour une très grande gamme de produits organiques de base. Son importance tient également au fait qu'il est un additif pour les carburants automobiles. La réduction des émissions atmosphériques liées aux carburants, déjà bien entamée, va se poursuivre dans le futur, via les normes européennes sur les carburants et les stations-services. Par contre, concernant les rejets directs dans les milieux aquatiques, le benzène est significativement dégradé dans les stations d'épuration industrielles des raffineries et des sites pétrochimiques concernés, mais il n'y a pas de traitement spécifique mis en place. Les performances exactes et les marges de progression des traitements actuels ne sont pas connues. Pour certains rejets isolés de benzène, liés par exemple à l'industrie pharmaceutique, il n'y aurait pas de possibilité de substitution. Pour le benzène, qui n'est pas une substance dangereuse prioritaire, l'objectif de la DCE est une baisse continue des rejets : une telle baisse jusqu'en 2015 ne paraît pas assurée.
- Le **Dichlorométhane** est un des solvants chlorés les plus importants, de par les quantités employées et de par l'étendue de ses applications. Il est fabriqué en France, et utilisé principalement dans les domaines de l'industrie pharmaceutique (30% des volumes utilisés), du décapage de peintures (20% des volumes utilisés), comme propulseur dans les aérosols (10% des volumes utilisés), et dans des colles et adhésifs industriels (10% des volumes utilisés). Son utilisation est en décroissance régulière mais lente depuis la fin des années 1990. Pour la plupart des usages (décapage, colles, propulseur), il y a des produits de substitution possibles. Cependant ils présentent pour certains des inconvénients en termes d'efficacité (par exemple, action plus lente pour les décapants alternatifs), de coût, et leurs avantages sanitaires et environnementaux ne sont pas clairs pour plusieurs d'entre eux. Par contre, dans l'industrie chimique et pharmaceutique, la disponibilité d'alternatives semble avoir été peu étudiée, et n'est pas acquise. La substitution passerait par une réorganisation majeure pour certains acteurs de l'industrie du chlore. Les impacts économiques pourraient être localement négatifs et significatifs en termes de pertes de chiffres d'affaires et d'emplois. Des impacts positifs pourraient par contre être enregistrés pour les acteurs produisant des alternatives au DCM et dépendant moins des solvants chlorés. Une poursuite de la baisse des rejets de DCM jusqu'en 2015 (objectif de la DCE pour cette substance qui n'est pas sur la liste des dangereuses prioritaires) est possible mais n'est pas assurée sans politique ciblée de substitutions.



## GLOSSAIRE

---

ANAH :	Agence nationale pour l'amélioration de l'habitat
BREF :	Best Available Techniques Reference Document
CEAC :	Compagnie européenne d'accumulateurs
CEN :	Comité européen de normalisation
CFEC :	Compagnie française d'électrochimie
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
DBT	Dibutylétain
DCE :	Directive cadre sur l'eau
DCM	Dichlorométhane
DécaBDE :	Décabromodiphenylether
DEHP :	Di(2-éthylhexyl)phtalate
DINP :	Diisononylphtalate
DOP :	Diocylphtalate
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
ELSIA :	European Lead Sheet Industries Association
EPER :	European Pollutant Emission Register
ESPA :	European Stabiliser Producers 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
ILZSG :	International Lead and Zinc Study Group
IPCS :	International Programme on Chemical Safety
IPPC :	Integrated pollution prevention and control
ISPA :	Instance de suivi des piles et accumulateurs
JRC :	Joint Research Center
MBT	Monobutylétain
MES :	Matière en suspension
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)
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
PentaBDE :	Pentabromodiphényléther
PNEC :	Predicted no effect concentration
PolyBDE :	Polybromodiphenylethers
POP :	Polluant organique persistant
PVA :	Polyvinyle acétate
PVC :	Polychlorure de vinyle
SCCP :	Short chain chlorinated paraffins
SFC :	Société française de chimie
SLI :	Starter Lighting and Ignition
SNCP :	Syndicat national du caoutchouc et des polymères
SPMP :	Syndicat des producteurs de matières plastiques
STCM :	Société de traitement chimique des métaux
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'eau<sup>4</sup> 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 2001<sup>5</sup> 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.

Chaque fiche comprend pour la substance étudiée :

- 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.

Les 17 substances prioritaires de la DCE étudiées sont les suivantes (les substances *dangereuses* prioritaires – définitivement ou à confirmer – selon la décision 2455/2001/EC sont soulignées)<sup>6</sup> :

- anthracène,
- benzène,
- cadmium,
- chloroalcanes C10-C13 ou paraffines chlorées à chaîne courte (PCCC),
- di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP),
- dichlorométhane,
- hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP),
- hexachlorobenzène,
- hexachlorobutadiène (HCBd),

---

<sup>4</sup> 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.

<sup>5</sup> 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.

<sup>6</sup> Cette classification est très probablement amenée à changer, notamment pour les substances suivantes, qui pourraient passer du statut de « dangereuse prioritaire » à celui de « prioritaire » : DEHP, Naphtalène, Pentachlorophénols, Plomb.

- naphtalène,
- nonylphénols et leurs éthoxylates,
- pentabromodiphényléthers,
- pentachlorobenzène,
- pentachlorophénols ;
- plomb,
- tributylétain,
- trichlorobenzènes (TCB).

NB :

- 1) Ce rapport regroupe les fiches qui ont été réalisées dans le cadre du rapport « INERIS DRC/MECO – 2004 – 48088/rapport\_substances.doc » en 2003, pour certaines légèrement complétées, et les travaux réalisés en 2004 sur d'autres substances.
- 2) Dans tout le rapport, les chiffres se rapportant à l'Union européenne sont à comprendre pour l'Europe des 15 car les études d'où proviennent ces chiffres ont eu lieu avant l'élargissement à 25 membres.

# 1. ANTHRACENE

---

## 1.1 RESUME

L'anthracène appartient à la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Comme eux, il est synthétisé lors de la formation des énergies fossiles (pétrole, charbon) ou bien lors de la combustion incomplète de matières organiques (chauffage au fuel, feux de forêts, etc.). Il est donc rejeté dans l'environnement soit à partir de produits dérivés de combustibles fossiles (goudron, coke, créosotes utilisées pour la préservation du bois, dérivés du pétrole, etc.), soit suite à des combustions incomplètes (combustion dans le secteur résidentiel principalement).<sup>7</sup>

L'anthracène connaît en outre un certain nombre d'usages qui lui sont propres. Il est principalement employé pour la fabrication de l'anthraquinone (intermédiaire pour la fabrication de teintures). Il est également utilisé comme intermédiaire chimique pour la préparation de produits divers (notamment pour la préparation de matières colorantes).

Comme pour l'ensemble des HAP, l'objectif de rejets anthropiques nuls en 2015 semble extrêmement difficile à atteindre. En effet, même si les émissions industrielles sont peu importantes et en forte décroissance, d'autres types de rejets, principalement les émissions atmosphériques liées au transport automobile ou au chauffage urbain sont beaucoup plus diffus, difficilement contrôlables et semblent particulièrement difficiles à réduire à court terme.

---

<sup>7</sup> Pour plus de détails, on peut se reporter à la fiche sur les HAP dans ce rapport.

## 1.2 SITUATION PRESENTE

### 1.2.1 Définition et caractéristiques principales

L'anthracène est un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) comprenant trois noyaux benzéniques. Sa formule chimique est  $C_{14}H_{10}$  et sa formule développée est la suivante :

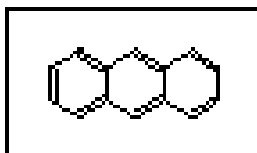


Figure 1. Formule de l'anthracène

Son numéro CAS est le 120-12-7.

### 1.2.2 Réglementation

Plusieurs textes réglementaires européens concernent les HAP, directement ou indirectement (notamment la directive 96/61/CE, dite directive IPPC, la directive 2000/76/CE sur l'incinération des déchets, la directive 1999/31/CE sur la mise en décharge et la directive 98/83/CE). Pour plus de détails, on peut se reporter à la fiche sur les HAP.

L'arrêté national du 2 février 1998 impose une valeur limite de 1,5 mg/l en moyenne mensuelle dans les rejets dont le flux dépasse 1 g/j.

### 1.2.3 Production et vente

L'anthracène est un sous-produit de la distillation du goudron de houille. 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 [Corden, 2000].

La distillation des goudrons de houille permet de recueillir de l'huile d'anthracène riche en anthracène dans la fraction correspondant à des températures d'ébullition comprises entre 300 et 360 °C. Le phénanthrène et le carbazole également présents dans l'huile d'anthracène sont éliminés par des distillations et des cristallisations successives ou par extraction avec des solvants appropriés permettant d'obtenir de l'anthracène pur à 95 %. De l'anthracène très pur peut être préparé à partir d'antraquinone de synthèse. [INERIS 2004]

### 1.2.4 Utilisations

#### 1.2.4.1 HAP

Les HAP sont principalement utilisés comme biocides dans le goudron, la créosote et d'autres produits similaires utilisés pour protéger et préserver des matériaux (bois notamment). Ils sont également présents dans des huiles de dilution utilisées pour la production de pneumatiques. Des composés HAP sont également inclus dans l'asphalte et dans de nombreux autres dérivés de combustibles fossiles. Pour plus de détails, on peut se reporter à la fiche sur les HAP.

#### 1.2.4.2 Anthracène

D'après (INERIS, 2004) et Rütgers Chemicals, l'anthracène est principalement employé pour la fabrication de l'antraquinone (intermédiaire pour la fabrication de teintures). Il est également utilisé comme intermédiaire chimique pour la préparation de matières colorantes ; pour la formation de polyradicaux destinés à la fabrication de résines (plastifiant pour des résines thermodurcissables et stabilisant à la lumière pour des polymères) ; comme diluant des produits de protection du bois ; comme insecticide et fongicide ; comme matière première pour l'industrie de la cellulose et pour la synthèse de dérivés de l'anthracène. Il est aussi employé pour synthétiser l'agent chimiothérapeutique 'Amsacrine'. En outre, il fait partie des photoconducteurs organiques cristallins utilisés en électrophotographie. Enfin, dans sa forme la plus pure, l'anthracène est fréquemment employé en physique nucléaire comme substance scintillante pour la détection des radiations de haute énergie [INERIS, 2004 ; Rütgers Chemicals].

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 ; in Corden, 2000].

En 1999, plus de 1,7 million de tonnes de goudron de houille contenant 25 000 tonnes d'anthracène furent distillées en Europe pour produire des dérivés, spécialement de la créosote (107 000 t/an), qui contient 1,5 % d'anthracène (soit 1 605 t/an). [EU RAR, 2000 ; in Royal Haskoning, 2003b]

Dans l'Europe des 25, 30 % de la quantité totale de houille est utilisée pour produire du noir de carbone qui contient d'importantes quantités d'anthracène. Ces volumes sont détruits et constituent de ce fait un puits pour l'anthracène et d'autres composés aromatiques [Rütgers Chemicals AG, 2002 ; in Royal Haskoning, 2003b].

### 1.2.5 Rejets et présence dans l'environnement

#### 1.2.5.1 Principales voies de rejet

Pour les rejets de HAP en général, on peut se reporter à la fiche sur les HAP.

L'anthracène est naturellement présent dans les combustibles fossiles : dans le charbon (12 g/kg), dans le fioul (100 à 300 mg/l), dans l'essence (1,55 mg/l, voire 2,6 mg/l pour les essences à indice d'octane élevé) [Verschueren, 1996 ; in INERIS, 2004].

Les principales sources anthropiques d'exposition sont :

- les échappements des moteurs d'automobiles (0,02 à 6,45 mg/m<sup>3</sup> [OMS IPCS 1998, in INERIS, 2004]) ;
- la cokéfaction et la gazéification du charbon et plus généralement les émissions des fours à charbon et des fours à fioul ;
- le raffinage du pétrole ;
- l'utilisation des huiles d'imprégnation pour le traitement du bois ;
- la préparation de l'asphalte pour les revêtements routiers ;
- la fumée de charbon de bois ;
- la combustion de déchets de pneumatiques (caoutchouc).

D'une manière générale, l'anthracène est présent dans les fumées émises lors de combustions incomplètes. [INERIS 2004]

Tableau 1. Facteurs d'émission d'anthracène due au transport routier (en  $\mu\text{g}/\text{km}$ )  
(Source : CORINAIR, 2004)

	Voitures et véhicules utilitaires légers				Poids lourds	GPL
	Essence		Diesel			
	Conventionnels	Euro I et plus	DI	IDI		
Anthracène	7,66	0,80	3,40	1,37	8,65	0,38

### 1.2.5.2 Rejets dans l'eau

La DRIRE Rhône-Alpes (2001) a étudié les flux des substances présents dans les effluents des 168 entreprises de la région.

Tableau 2. Rejets industriels d'anthracène dans la région Rhône-Alpes

Secteur	Nombre d'établissements	Flux (en g/j)	
		1993	1998
Chimie - pétrochimie	47	71	1
Traitement de déchets - Régénération des solvants	5	2	-
Peintures	8	-	34,4
Textile	26	240	-
Tanneries	3	-	0,01
<b>Total</b>		<b>313</b>	<b>35,41</b>

Dans ces effluents les flux d'anthracène étaient de 75 g/j en 1993 et de 35 g/j en 1998 (deux établissements). L'anthracène est rejeté, à 98 %, par les 8 établissements de peinture. Des dépassements des valeurs guides ont été constatés pour l'installation Holliday Dispersion Meyzieu (rejets en station d'épuration urbaine, département 69, peintures).

### 1.2.5.3 Présence dans les eaux

Une étude de l'agence de l'eau Rhin-Meuse (2003) a évalué la présence d'anthracène dans différents compartiments aqueux. Dans l'eau brute, phase aqueuse, il n'a pas été détecté de présence significative d'anthracène aux stations de mesure. Dans les matières en suspension, des dépassements significatifs du NQE ( $170 \mu\text{g}/\text{kg}$ ) ont été constatés, notamment à Pte-Rosselle, Creutzwald, Sierck, etc. On constate également une importante adsorption d'anthracène sur les fractions organiques des matières en suspension (MES). Enfin, on relève une importante adsorption d'anthracène sur les fractions organiques des sédiments. En bref, l'anthracène présente une forte présence sur les fractions organiques des MES et des sédiments. [Remillon, 2003].



### 1.3 MOYENS POUR BAISSER LES REJETS

L'objectif de rejets anthropiques nuls semble extrêmement difficile à atteindre, au moins à court terme à cause de l'omniprésence et de l'importance des rejets. Les rejets atmosphériques liés au transport automobile ou au chauffage urbain semblent particulièrement difficiles à réduire.

Pour plus de détails, on peut se reporter à la fiche sur les HAP.

### 1.4 ASPECTS ECONOMIQUES

#### 1.4.1 Entreprises vendant de l'antracène en France

Jusqu'en 1989 au plus tard, une usine d'antracène existait à Rousseau (Nord-Pas-de-Calais).

En France, quelques entreprises produisent et distribuent de l'antracène :

- Univar distribue de l'antracène (mais elle n'en produit pas), sous différentes formes.
- Mitsui & Co France S.A.S. distribue de l'antracène synthétique.
- Bayer SAS produit de l'antracène synthétique.
- Alfa Aesar (groupe Johnson Matthey), entreprise allemande qui n'a, a priori, pas de site de production en France, fournit de l'antracène sous de nombreuses formes différentes.

En outre, d'autres entreprises fournissent du benzo(a)anthracène-7,12-dione:

- PCAS (Produits chimiques auxiliaires et de synthèse, Seloc France). PCAS a trois usines de production en France : Bourgoin-Jallieu (38) qui produit des produits optiquement actifs de l'essence de térébenthine (notamment camphène et limonène).
- Couterne (61).
- Limay (78) qui produit des principes actifs pour l'industrie pharmaceutique.

### 1.5 REFERENCES

Agence de l'eau Adour-Garonne (1997). Les micropolluants organiques et métalliques dans le bassin Adour-Garonne - Rapport de synthèse des campagnes de mesures 1992 à 1996, Agence de l'eau Adour-Garonne, Conseil régional d'Aquitaine, conseil régional Midi-Pyrénées.

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<sup>ème</sup> 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.

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

INERIS, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Anthracène, 2004.

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

OSPAR Commission (2001b). Best Environmental Practice for the Prevention or Reduction of Releases of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from the Use of Creosote Treated Timber, OSPAR Commission, Best Available Techniques (BAT) and Best Environmental Practice (BEP) Series.

Palayer, J., Degardin, P., Lohest, P., Mourey, V., Pereira-Ramos, L. (1997). Le point sur... Les Hydrocarbures aromatiques polycycliques, Agence de l'eau Seine-Normandie, Direction de la recherche et des études sur l'agriculture et les milieux, service environnement.

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.

RNDE (1999). Les micropolluants dans les cours d'eau français, 3 années d'observations (1995 à 1997) - Document détaillé.

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

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

## 2. BENZENE

---

### 2.1 RESUME

Le benzène est une des molécules qui sont à la base de la chimie organique. C'est donc un intermédiaire pour une très grande gamme de produits organiques de base. Son importance tient également au fait qu'il est un additif pour les carburants automobiles

Son usage en tant que solvant semble désormais révolu, mais il reste produit et utilisé en France, comme additif dans les carburants automobiles, comme intermédiaire dans l'industrie chimique organique et, ponctuellement, dans l'industrie pharmaceutique. Les quantités de benzène produites et utilisées en Europe ne semblent pas orientées à la baisse et les prix actuellement très élevés du benzène indiquent une sous-capacité de production dans le monde.

Le benzène est probablement peu présent dans les eaux superficielles et souterraines en France (en dehors des cas de sites pollués). En revanche, il pourrait être souvent présent dans les matières en suspension et les sédiments des cours d'eau.

Une première voie d'apport de benzène dans les eaux est le dépôt du benzène présent dans l'atmosphère. Les plus importantes sources d'émission atmosphérique sont la combustion résidentielle du bois, les transports routiers et l'industrie. La réduction des émissions atmosphériques liées aux carburants va se poursuivre dans le futur, via les normes européennes sur les carburants et les stations services.

Concernant les rejets directs dans les milieux aquatiques, le benzène est significativement dégradé dans les stations d'épuration industrielles des raffineries et des sites pétrochimiques concernés, mais il n'y a pas de traitement spécifique mis en place. Les performances exactes et les marges de progression des traitements actuels ne sont pas connues.

Pour certains rejets isolés de benzène, liés par exemple à l'industrie pharmaceutique, il n'y aurait pas de possibilité de substitution. En tant qu'intermédiaire de l'industrie chimique, le benzène semble également encore largement incontournable.

Globalement, la tendance générale serait plutôt une baisse des apports de benzène dans les systèmes hydrologiques, mais il n'est pas assuré que cette baisse se poursuive jusqu'en 2015.

## 2.2 SITUATION PRESENTE

### 2.2.1 Définition et caractéristiques principales

Le benzène est un composé organique cyclique simple, de numéro CAS 71-43-2, de formule  $C_6H_6$ . Sa formule développée est la suivante :

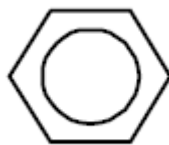


Figure 2. Formule du benzène

À température ambiante, le benzène est un liquide incolore à forte odeur aromatique, insoluble dans l'eau.

### 2.2.2 Réglementation

Substance prioritaire de la directive cadre sur l'eau.

La directive 1999/13/CE sur la réduction des émissions des COV a pour conséquence indirecte de réduire l'emploi du benzène

La directive 87/677/CE limite à 0,1 % en poids la teneur en benzène des préparations industrielles (sauf pour les carburants et les préparations industrielles ne permettant pas l'émission de benzène en quantité supérieure à la législation existante).

La directive 98/70/CE limite la concentration en benzène dans les carburants à 1 % en volume.

La directive 94/63/CEE du 20 décembre 1994 relative à la lutte contre les émissions de composés organiques volatils (COV) résultant du stockage de l'essence et de sa distribution des terminaux aux stations-service, tend à réduire les émissions atmosphériques de benzène.

Enfin, la Directive n° 2000/69/CE du 16 novembre 2000 fixe les limites suivantes relatives aux concentrations moyennes annuelles en benzène dans l'atmosphère :

- 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de 2001 à 2005
- décroissance de 2006 à 2009
- 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en 2010.

L'arrêté national du 2 février 1998 impose une valeur limite de 1,5 mg/l en moyenne mensuelle dans les rejets dont le flux dépasse 1 g/j.

#### 2.2.2.1 Classification

La classification actuelle du benzène est :

R11	Hautement inflammable
R36/38	Irritant pour les yeux et la peau
R45	Peut causer le cancer
R46	Peut causer des altérations génétiques héréditaires
R 48/23/24/25	Toxique

R65 Nocif : peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion

#### 2.2.2.2 Restrictions d'usage

### 2.2.3 Production

Le benzène est obtenu par récupération, principalement à partir des deux sources suivantes, dans les raffineries :

- l'essence de pyrolyse (« pygas »)
- les essences de reformage (« reformatés »)

En général, les unités qui produisent du benzène co-produisent également du toluène et du xylène, qui sont ensuite soit séparés du benzène soit convertis en benzène (Commission européenne, 2002).

Le benzène peut également être récupéré, mais en quantités bien inférieures, dans les goudrons de houille (« coal tar »).

Enfin, on récupère parfois un mélange BTX contenant 60 % de benzène dans des gaz de cokeries (« coke oven gas ») (Commission européenne, 2000).

Dans l'Union européenne des 15, la capacité de production de benzène était en 2000 de 8 100 kt/an, répartie sur 57 sites de production (Commission européenne, 2002).

En France, en 2000, la capacité de production était de 1030 kt/an (Commission européenne, 2002), répartie sur huit sites de production :

Berre	Shell Pétrochimie Méditerranée (SPM)
Carling	Groupe Total
Dunkerque	Sollac (non confirmé par le site industriel)
Feyzin	Groupe Total
Gonfreville	Groupe Total
Grandpuits	Groupe Total
Lavéra	Naphtachimie (117 kt/an) (BP, 2003)

La production effective aurait été sur la période 1994-2002 de 880 kt/an, dont environ 5 % à partir de charbon, selon (Commission européenne, 2002/2003)

La production européenne est actuellement stable ou en légère régression, après une période de croissance passée (Commission européenne, 2002).

### 2.2.4 Utilisations intentionnelles

#### 2.2.4.1 Chimie organique

Le benzène est une des molécules qui sont à la base de la chimie organique. C'est donc un intermédiaire pour une très grande gamme de produits organiques de base.

La demande de benzène mondiale a été orientée à la hausse entre 1998 et 2003 en moyenne, avec un taux de croissance annuel d'environ 3 %, qui devrait se poursuivre.

Le benzène est utilisé pour produire de nombreux produits chimiques, principalement le styrène via l'éthylbenzène (50 % du benzène utilisé), le cumène (dont dérive le phénol) (21 %), le cyclohexane (13 %) (Commission européenne, 2002), le nitrobenzène, des nitrophénols, les alkylbenzènes, l'anhydride maléique et les chlorobenzènes.

Ces produits donnent lieu à leur tour à la production d'une vaste gamme de produits de très grande diffusion : des polymères et caoutchoucs, des détergents, parfums, colorants, additifs alimentaires, des solvants, des pesticides, des explosifs, des plastifiants, des médicaments.

Dans le domaine de la pharmacie, le benzène reste utilisé comme solvant et réactif pour des productions spécifiques, mais cet usage semble ne concerner que peu de sites en France.

#### 2.2.4.2 Carburants

Le benzène est utilisé comme additif dans l'essence sans plomb à une concentration inférieure à 1 %.

#### 2.2.4.3 Industrie cosmétique

Le benzène peut être utilisé comme solvant d'extraction dans l'industrie des parfums, mais un acteur du secteur pense que cet usage est quasiment voire complètement abandonné.

#### 2.2.4.4 Laboratoires

Le benzène est utilisé comme solvant et réactif de laboratoire, en très petites quantités et son usage est déclinant.

#### 2.2.4.5 Utilisation en tant que solvant dans l'industrie

Il semble que cet usage soit cantonné à des applications très spécifiques (extraction particulières).

#### 2.2.4.6 Utilisation dans des produits domestiques

Très mal connu, mais probablement très marginal.

### 2.2.5 Rejets directs dans l'eau

Le benzène est a priori présent dans les rejets d'installations industrielles qui le produisent et de celles qui l'utilisent. Les rejets liés à l'utilisation seraient plus importants que ceux liés à la production de benzène.

Des rejets directs dans le milieu aquatique ont lieu suite à la production de benzène et de ses produits dérivés.

Dans ces deux cas, les concentrations en benzène dans ces rejets sont en général de l'ordre ou inférieures au µg/l (Commission européenne, 2002) et (Commission européenne, 2002/2003).

Les raffineries et usines pétrochimiques ne fabricant pas de benzène sont également une source possible de benzène, via leurs stations d'épuration.

Dans ce cas, le niveau d'émission « courant » se situerait entre 0 et 1 mg/l d'après le BREF sur les raffineries. (Commission européenne, 2003)

À la raffinerie Total de Feyzin, il y a effectivement des rejets de benzène, actuellement sous le seuil de détection, et des investigations sont en cours pour mieux connaître ces rejets.

Les données sur les rejets industriels de benzène en France sont rares : on ne dispose que d'informations sur les BTEX (Benzène + Toluène + Xylène). Les données disponibles, extraites du Bilan 2002 des rejets des installations classées réalisé par le MEDD, sont reproduites dans les Tableaux 1 et 2.

Tableau 3. Rejets BTEX « isolés » 2002 en kg/an (MEDD, 2003)

Dept	Etablissement	Commune	Activité ICPE	Exutoire	2002	2001
38	RHODIA INTERMEDIAIRES	LE PONT-DE-CLAIX	D	DRAC		7670
38	SPIRAL GIE	LE PONT-DE-CLAIX	D	DRAC	6205	
84	SNPE	SORGUES	D	RHONE	3340	3272
69	TOTAL	FEYZIN	D		1693	
69	RHODIA SILICONES	SAINT-FONS	D	RHONE	1533	3590
57	ATOFINA usine de Carling Saint-Avoid	SAINT-AVOID	D	Le Merle	1440	
68	STEIH	HUNINGUE	K	Rhin	1280	1000
38	ATOFINA	JARRIE	D	ROMANCHE	1270	1730
62	Synthexim	CALAIS	D	Canal de Ma	978	
59	Rhodia Intermediaires	LA MADELEINE	D	Canal de la	741	
38	OSIRIS GIE	ROUSSILLON	D	RHONE		365
62	Intoror	CALAIS	D	mer du Nord	304	

Tableau 4. Rejets BTEX « raccordés » 2002 en kg/an (Source : MEDD, 2003)

Dept	Etablissement	Commune	Activité ICPE	Exutoire	2002	2001
94	AVENTIS PHARMA	VITRY-SUR-SEINE	D	SEINE	5180	
71	KODAK	CHALON-SUR-SAONE	D	Saône	2425	
01	ORGAMOL FRANCE	SAINT-VULBAS	D	RHONE	1018	330
57	VFT France	FORBACH	D		986	
38	PCAS	BOURGOIN-JALLIEU	D	BOURBRE		938
68	RHODIA ORGANIQUE	MULHOUSE	D	Grand Cana	250	239

Dans des données plus détaillées obtenues pour un site pharmaceutique et de chimie fine (pigments et colorants) en France, il apparaît que les rejets comportent des dérivés benzéniques, mais pas de benzène lui même. Ces composés ne se dégraderaient pas en benzène, mais la littérature disponible sur le sujet est très mince (Balke et al., 2004 ; Corckery et al., 1994).

Un autre site pharmaceutique indique utiliser le benzène comme solvant et réactif, ce qui génère un rejet de 1,5 mg/l pour 400 m<sup>3</sup>/h avant traitement par la station d'épuration collective.

Deux sites de production d'intermédiaires chimiques indiquent que leur rejet commun comporte, après traitement, des concentrations inférieures au seuil de détection de 0,1 mg/l.

## 2.2.6 Rejets et apports indirects

### 2.2.6.1 Rejets atmosphériques

Les rejets de benzène dans l'environnement sont essentiellement atmosphériques.

Ces rejets entraînent une contamination chronique de l'air par le benzène, notamment dans les agglomérations, ce qui conduit également à une contamination d'une part par dépôt sec, d'autre part par les eaux de pluie, qui constituent donc une voie d'apport pour les eaux.

La concentration dans les eaux de pluie peut atteindre 0,5 µg/l dans certaines

agglomérations (Commission européenne, 2002/2003), mais est probablement inférieure en moyenne d'un facteur supérieur à 10 en France.

Très peu de données sont disponibles sur le dépôt sec de benzène.

Dans les rejets atmosphériques, sur un total de 40 kt en 2002 en France, les principales contributions sont celles du secteur résidentiel/tertiaire (combustion de biomasse, avec près de 60 % des émissions nationales en 2002) et des transports routiers (combustion d'hydrocarbures, environ 25 % des émissions) (CITEPA, 2002 et 2004). Les principales sources atmosphériques sont donc diffuses donc a priori plus délicates à contrôler que les émissions ponctuelles.

Les émissions atmosphériques de benzène sont orientées à la baisse (-17 % entre 1999 et 2002 selon le CITEPA), suivant en cela la tendance générale pour les COV non méthaniques.

Concernant les rejets atmosphériques des sources industrielles, le registre européen des émissions des installations IPPC (EPER) enseigne que les principaux contributeurs seraient le raffinage, la chimie, les aciéries. Les installations de combustion appartenant à d'autres secteurs peuvent aussi émettre du benzène. À cet égard, les combustibles ne sont pas équivalents : le gaz naturel est plus émetteur que le charbon, lui même plus émetteur que le fuel (CITEPA, 2004).

#### 2.2.6.2 Rejets aquatiques indirects<sup>8</sup>

Les rejets indirects, notamment liés au trafic et à l'utilisation domestique de produits contenant du benzène, sont très supérieurs aux rejets directs décrits ci-dessus.

Le benzène est également présent :

- dans des produits de préservation du bois dérivés du goudron, à une concentration inférieure à 1 % ;
- en tant qu'impureté dans de nombreux produits chimiques (produits photographiques, peintures, adhésifs).

Le benzène peut donc être présent en théorie dans les rejets ou dans les boues des stations d'épuration urbaines mais les quantités sont probablement très faibles et quelques mesures faites sur des boues de stations d'épuration en Allemagne ont fourni des valeurs inférieures au seuils de détection.

Du benzène à des concentrations significatives a pu être détecté dans des lixiviats de décharges, mais les flux correspondants sont faibles.

Dans les rejets des systèmes d'évacuation des eaux pluviales de stations service et de dépôts de carburants, des concentrations pouvant être importante (de l'ordre du mg/l) ont pu être détectées en Allemagne : ce type d'apports indirects pourrait donc conduire à des concentrations détectables dans les eaux de surface (RIZA, 2004).

Enfin, des rejets dans le sol (via des sites de stockage d'hydrocarbures notamment) peuvent conduire à la contamination d'eaux souterraines.

Les principaux composés benzéniques comme les chlorobenzènes, l'éthylbenzène, ne semblent pas se dégrader dans l'environnement aquatique en benzène (Balke et al., 2004 ;

---

<sup>8</sup> Informations extraites essentiellement de Commission européenne, 2002/2003.



Corckery et al., 1994). Cependant, une présence dans certains milieux de benzène résultant de la dégradation d'autres hydrocarbures polycycliques n'est pas à exclure.

### **2.2.7 Pollutions historiques**

Des sols, et par voie de conséquence des eaux souterraines (voire de surface), sont parfois contaminés par des solvants non halogénés, parmi lesquels le benzène est susceptible de se rencontrer.

On peut citer à titre d'exemple le cas de l'ancienne usine Lambiotte en Bourgogne, qui fabriquait du charbon de bois et produisait des produits chimiques par distillation (ADEME, 2004), ou le cas du site SCAPA TAPE qui pratique l'enduction des rouleaux plastiques utilisés principalement dans le BTP au moyen de colles solvantées (BASOL).

### **2.2.8 Sources naturelles**

Le benzène est présent naturellement à de très faibles concentrations dans l'environnement. Des sources sont les émanations de certaines plantes, la combustion de biomasse, donc, outre la combustion du bois, les feux de forêt.

### **2.2.9 Présence dans les eaux**

Le benzène étant un composé très volatil, il reste peu de temps présent dans les eaux à l'aval des rejets. Le temps de demi-vie dans les eaux peut être estimé de l'ordre de 15 jours (INERIS, 2004).

Entre 1993 et 2000, le benzène n'a pas été détecté à des teneurs supérieures à 2 µg/l dans l'eau du Rhin (dans le cadre des mesures faites pour la Commission Internationale du Rhin). Le benzène est recherché dans l'eau sur un grand nombre de stations du bassin Rhin-Meuse. En 2003, il n'a quasiment jamais été détecté à des valeurs supérieures au seuil de détection (0,2 µg/l). Il semble ne pas avoir été détecté dans les eaux souterraines suivies dans le cadre du RNB.

Sur le bassin Rhône-Méditerranée Corse, le benzène n'a été détecté dans l'eau que deux fois, à deux stations différentes, sur les 15 stations où il est suivi trimestriellement, depuis 1995. Sur les MES, il a été détecté à des valeurs maximales de quelques centaines de µg/kg (poids sec), sur 12 des 15 stations du réseau RNB, en général à plusieurs reprises. Il est également détecté sur une dizaine de stations supplémentaires à l'occasion d'études ponctuelles. Le benzène est également détecté dans les sédiments.

Sur les stations RNB du bassin Loire-Bretagne, le benzène n'est pas non plus mesuré à des quantités chiffrables dans les eaux de surface et n'a été quantifié dans des sédiments que sur un échantillon.

D'après les données partielles analysées, on peut avancer que, si le benzène semble rarement détecté dans les eaux superficielles, il est en revanche assez largement présent dans les MES et les sédiments des grands cours d'eau.

## 2.3 POSSIBILITES DE REDUCTION DES REJETS

### 2.3.1 Techniques de traitement dans les effluents

#### 2.3.1.1 Pétrochimie

Les informations qui suivent proviennent notamment de (Commission européenne, 2002). La production de benzène comme la production des produits chimiques dont il est à la base occasionne essentiellement des rejets de composés organiques volatils à l'atmosphère. Cependant, pour la production de ces composés, on a recours à des eaux de procédé notamment pour améliorer les performances des solvants d'extraction du benzène. Ces circuits d'eaux sont en général utilisés en circuit fermé et les rejets associés sont donc faibles et intermittents. Le benzène contenu dans ces eaux est efficacement éliminé par les procédés de traitement mis en œuvre dans les stations d'épuration des sites pétrochimiques (rendement d'élimination supérieur à 99 %).

Normalement, après traitement de l'effluent par la station d'épuration d'un site pétrochimique, les teneurs en benzène des effluents peuvent être inférieures à des concentrations de l'ordre du µg/l. Concernant les flux spécifiques d'émission de benzène de sites pétrochimiques, les deux sources consultées (Commission européenne, 2002 et Commission européenne 2002/2003) sont extrêmement divergentes<sup>9</sup> et il n'est pas possible de fournir ici un chiffre. Dans le cas où des effluents aqueux sont très concentrés en aromatiques et donc en benzène, des procédés sont mis en œuvre pour récupérer ces substances du flux. Après récupération, le flux est dirigé vers la station d'épuration du site.

#### 2.3.1.2 Pharmacie

Un site pharmaceutique français qui utilise le benzène comme solvant réactif indique avoir tenté sans succès un traitement par stripping de ses effluents aqueux. Des traitements par adsorption pourraient être envisagés.

#### 2.3.1.3 Aciéries<sup>10</sup>

Trois méthodes sont utilisées pour récupérer les BTX des gaz de fours à coke :

- réfrigération et compression ;
- adsorption sur support solide ;
- absorption par solvant.

Cette dernière méthode semble privilégiée, mais de toute façon la production de benzène comme sous-produit de l'acier est plus chère, marginale, et donc en régression continue par rapport à la production pétrochimique ([www.steel.org](http://www.steel.org)).

Par ailleurs, la prévention et le traitement des émissions de COV des aciéries, qui se pratique toute au long de la chaîne de fabrication du minerai, est un autre moyen de réduire les émissions de benzène.

---

<sup>9</sup> 0,003 kg / tonne de benzène produit selon (Commission européenne, 2002) et 0,003 tonne/tonne pour (Commission européenne, 2002/2003).

<sup>10</sup> Informations de Commission européenne, 2000.

#### 2.3.1.4 Émissions du transport routier

Le premier moyen pour réduire les émissions de benzène par les transports routiers est la modification de la composition des essences.

Les émissions de benzène sont liées d'une part aux pertes par évaporation de carburant, d'autre part aux émissions à l'échappement.

Les émissions par évaporation tendent à se réduire en Europe, en raison de la généralisation de systèmes de récupération des vapeurs d'essence sur les modèles récents de véhicules et de la récupération des vapeurs aux stations-service prévue par les normes Auto-Oil.

En ce qui concerne la réduction des émissions à l'échappement, le principal moyen mis en œuvre est la réduction des teneurs en benzène et en aromatiques des carburants. La réduction des teneurs en benzène des essences en Europe est en cours. La teneur maximale actuelle des essences en benzène est fixée à 1 % et celle des aromatiques à 42 %. La valeur limite pour les aromatiques doit passer à 35 % en Janvier 2005, mais l'impact sur les émissions de benzène devrait être assez faible. La Commission pourrait proposer avant 2006 de nouvelles normes sur le benzène et les aromatiques à respecter à compter de Janvier 2009 [IFP, 2003].

Un second moyen est le recours aux biocarburants. L'introduction d'éthanol et d'ETBE dans les essences dans des proportions compatibles avec les exigences des moteurs actuels diminue les émissions de benzène de 10 à 20 %. L'utilisation d'esters d'huiles végétales (dits EMVH) fait également baisser les émissions d'hydrocarbures.

Actuellement, les objectifs d'utilisation de biocarburants assignés aux États membres par la Commission européenne sont de 5,75 % de la consommation d'essence et de gazole en 2010, avec un objectif de 8 % en 2020, alors qu'actuellement la proportion pour la France est d'environ 1 %.

L'impact des biocarburants sur les émissions de benzène est, pour les esters d'huiles végétales, positif, mais l'effet de certains biocarburants sur d'autres toxiques cancérigènes comme le formaldéhyde peut être négatif.

Il est toutefois clair qu'étant données les perspectives d'introduction des biocarburants en Europe, leur contribution à la réduction de la pollution des hydrosystèmes par le benzène ne serait que très faible.

Les réductions d'émission de benzène amenées par ces évolutions technologiques peuvent également être partiellement voire totalement compensés par l'augmentation des volumes de trafic prévue d'ici 2015. Il est donc clair que la contribution du secteur des transports aux émissions atmosphériques de benzène ne variera pas sensiblement à l'horizon 2015.

### 2.3.2 Produits de substitution

Pour les substituts du benzène dans l'essence, on se reportera au paragraphe 2.3.1.4 'Émissions du transport routier'.

Dans le domaine des solvants, le benzène a été remplacé par d'autres molécules comme le toluène, qui fait l'objet lui-même l'objet de substitutions.

### 2.3.2.1 Utilisation du benzène pour la synthèse d'autres molécules organiques

Pour des composés normalement obtenus à partir du benzène, il peut exister des voies de synthèse alternatives.

Ainsi, par exemple, la synthèse de l'éthylbenzène peut être opérée à partir de butadiène, en passant par le vinylcyclohexène (Sengel). La question est ensuite de savoir si ces alternatives ont un intérêt environnemental global au-delà de la seule question du benzène, ainsi qu'un intérêt et une faisabilité industriels.

### 2.3.2.2 Pharmacie

Dans le cas d'un site pharmaceutique français concerné par des rejets significatifs de benzène dans les eaux de surface, le remplacement du benzène n'est pas considéré comme possible pour des raisons techniques.

Un autre site, qui utilise le benzène pour fabriquer des nitrophénols (et dont les rejets sont inférieurs à 1 kg/j), ensuite utilisés pour produire du paracétamol, estime que le contexte économique de l'atelier impliquerait une fermeture de préférence à la recherche d'une alternative au benzène.

## 2.4 ASPECTS ECONOMIQUES

Le prix du benzène s'est situé entre 200 et 400 \$ par tonne sur la période 1993-1998, avec une tendance à la baisse et une forte variabilité (de l'ordre de 30 à 40 %). La baisse s'est arrêtée depuis 2002 par rapport aux prix du naphta [IFP, 2003]. Depuis, les cours du benzène ont subi une envolée en 2004 et ont dépassé les 1 000 \$ par tonne. La raison serait la hausse des cours du pétrole et surtout une faiblesse de l'offre, due à une fermeture de sites et simultanément une demande mondiale soutenue.

Historiquement, les marchés des aromatiques sont en général très volatils et en général caractérisés par un surplus de production. Leur rentabilité est donc variable. (Commission européenne, 2002). Les prix bas du benzène ont incité certains producteurs à se désengager. Aujourd'hui, la situation est inverse et les prix devraient rester très élevés tant que de nouvelles capacités de production ne seront pas mises en service. (Plastics News International Magazine, 2004) (Chimie Pharma Info, 2004).

Cette situation économique montre bien toute l'importance stratégique du benzène pour la chimie organique et la faible élasticité de la demande par rapport au prix.

## 2.5 CONCLUSION

Le benzène est une des molécules qui sont à la base de la chimie organique. C'est donc un intermédiaire pour une très grande gamme de produits organiques de base. Son importance tient également au fait qu'il est un additif pour les carburants automobiles

Son usage en tant que solvant semble désormais révolu, mais il reste produit et utilisé en France, comme additif dans les carburants automobiles, comme intermédiaire dans l'industrie chimique organique et, ponctuellement, dans l'industrie pharmaceutique. Les

quantités de benzène produites et utilisées en Europe ne semblent pas orientées à la baisse et les prix actuellement très élevés du benzène indiquent une sous-capacité de production dans le monde.

La réduction des émissions atmosphériques liées aux carburants va se poursuivre dans le futur, via les normes européennes sur les carburants et les stations services, sans qu'il soit pour autant prévu de se passer totalement du benzène à l'horizon 2015.

Concernant les rejets directs dans les milieux aquatiques, le benzène est significativement dégradé dans les stations d'épuration industrielles des raffineries et des sites pétrochimiques concernés, mais il n'y a pas de traitement spécifique mis en place. Les performances exactes et les marges de progression des traitements actuels ne sont pas connues.

Pour certains rejets isolés de benzène, liés par exemple à l'industrie pharmaceutique, il n'y aurait pas de possibilité de substitution. En tant qu'intermédiaire de l'industrie chimique, le benzène semble également encore largement incontournable.

## 2.6 REFERENCES

### 2.6.1 Experts et industriels interrogés

Agences de l'eau

Archimex

Aventis

Rhodia

SNPE

Sollac

Steih

Total

### 2.6.2 Bibliographie

ADEME Rhône-Alpes, Site des Usines Lambiotte à Prémery (58) - Campagne de contrôle des eaux souterraines – juin 2004

(<http://www.bourgogne.drire.gouv.fr/environnement/dossier/Lambiotte/NOTESYNT.PDF>)

Gerd, U. Balcke, Lea P. Turunen, Roland Geyer, Dirk. F. Wenderoth and Dietmar Schlosser, Chlorobenzene biodegradation under consecutive aerobic-anaerobic conditions, *FEMS Microbiology Ecology*, Volume **49**, Issue 1, 1 July 2004, Pages 109-120.

BASOL, Base de données sur les sites et sols pollués (ou potentiellement pollués) appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif,

<http://basol.environnement.gouv.fr>.

BP, Financial and Operational Information, 2003,

([http://www.bp.com/liveassets/bp\\_internet/globalbp/STAGING/global\\_assets/downloads/F/financial\\_and\\_operating\\_information\\_1999\\_2003\\_petrochemicals.pdf](http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/STAGING/global_assets/downloads/F/financial_and_operating_information_1999_2003_petrochemicals.pdf)).

CITEPA, Inventaire des émissions de polluants dans l'atmosphère en France, format SECTEN, février 2004.

CITEPA, 2002, <http://www.citepa.org/emissions/index.htm>. (données de 2002), consulté en juillet 2004.

Commission européenne, 2003, Reference Document on Best Available Techniques for mineral oil and gas refineries.

Commission européenne, 2002/2003, Draft Risk Assessment, Benzène, R063\_0205env/R063\_0303\_hh.

Commission européenne, 2002, Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry.

Commission européenne, 2000, Reference Document on Best Available Techniques on the Production of Iron and Steel.

Comparaison entre l'état réel du Rhin et les objectifs de référence, Commission Internationale pour la Protection du Rhin, Rapport n°123-f.doc, 2002.

David M. Corkery, Kevin E. O'Connor, Catherine M. Buckley and Alan D. W. Dobson, Ethylbenzene degradation by *Pseudomonas fluorescens* strain CA-4, *FEMS Microbiology Letters*, Volume **124**, Issue 1, 15 November 1994, Pages 23-27.

IFP, Raffinage et Pétrochimie, le point sur..., Panorama 2004.

INERIS, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Benzène, 2004.

Chimie Pharma Info, n° 277, 2004.

MEDD, 2003, Principaux rejets industriels, en France, Bilan de l'année 2002.

Plastics News International Magazine, 2004, Édition Internet.

Poitrat, É. Les Biocarburants, traité BE 8550 Techniques de l'Ingénieur.

RIZA, 2004, Source screening of priority substances under the WFD, Results for Benzène.

Sengel, J.-L. Éthylbenzène, Styrène, traité J 6315, Techniques de l'Ingénieur.

<http://www.aromaticsonline.net/>.

### 3. CADMIUM ET COMPOSES

---

#### 3.1 RESUME

Le terme générique de cadmium couvre le cadmium métal et ses différents composés, dont les plus importants sont l'oxyde CdO et l'hydroxyde Cd(OH)<sub>2</sub>.

L'usage du cadmium est en décroissance continue et il a été interdit par la réglementation européenne dans les applications suivantes :

- équipements électriques et électroniques, à partir du 1<sup>er</sup> 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.

Actuellement, les usages intentionnels les plus importants du cadmium et de ses composés sont :

- Les piles et les accumulateurs (75 %) : le couple Ni-Cd dans les batteries est supplanté par des solutions sans cadmium dans la plupart des applications grand public ; ce couple ne reste utilisé que pour les applications industrielles.
- Les pigments et stabilisants (20 %), au sein desquels le cadmium est en cours de remplacement, sauf pour certains pigments pour artistes dans lesquels il resterait incontournable.
- Les traitements de surface (4 %), où son emploi est déclinant mais reste encore utilisé dans l'aéronautique et le militaire, pour des raisons de performance et de sécurité. Des solutions alternatives sont disponibles sauf pour les applications les plus exigeantes.

Les rejets engendrés par les deux premières activités sont des rejets diffus (ou dispersés, via les décharges et stations d'épurations, rejets d'eaux pluviales, etc.). Les rejets diffus semblent constituer la première voie d'apport de cadmium dans les milieux aquatiques et leur importance par rapport aux rejets ponctuels devrait augmenter dans le futur. Les autres sources diffuses de cadmium sont l'emploi d'engrais phosphatés dans l'agriculture, les dépôts atmosphériques, les sources diffuses de combustion (résidentielles, feux de déchets, etc.).

Les principaux rejets ponctuels de cadmium dans les milieux aquatiques proviennent de l'industrie sidérurgique et métallurgique. Ces activités sont aussi à l'origine de la majorité des cas de sols pollués par du cadmium en France.

Malgré un déclin des utilisations intentionnelles, les apports de cadmium dans les milieux aquatiques vont perdurer longtemps, en raison de la difficulté de supprimer le cadmium dans certaines applications particulières et, surtout, en raison de la présence d'apports diffus très importants qui ne pourront pas être supprimés à l'échéance 2015.

## 3.2 SITUATION PRESENTE

### 3.2.1 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 5. Le cadmium et ses composés

Nom	Formule	Numéro CAS
Cadmium métal	Cd	7440-43-9
Acétate de cadmium	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> CdO <sub>4</sub>	543-90-8
Chlorure de cadmium	CdCl <sub>2</sub>	10108-64-2
Hydroxyde de cadmium	Cd(OH) <sub>2</sub>	-
Nitrate de cadmium	CdNO <sub>3</sub>	-
Oxyde de cadmium	CdO	1306-19-0
Sulfate de cadmium	CdSO <sub>4</sub>	10124-36-4
Sulfite de cadmium	CdSO <sub>3</sub>	-
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 (Commission Européenne, 2003b).

### 3.2.2 Réglementation

#### 3.2.2.1 Classification

L'oxyde de cadmium est classé cancérigène de catégorie 2 (annexe I de la directive 67/548/CEE<sup>11</sup>).

Toujours en vertu de cette Directive, les composés du cadmium en général sont classés comme suit:

- Xn ; R20/21/22 - Toxique par inhalation, par contact avec la peau et en cas d'ingestion;

<sup>11</sup> 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.



- N; R50-53 - Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

### 3.2.2.2 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<sup>er</sup> 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.

La Commission européenne a pour projet de fixer des teneurs maximales en cadmium dans les engrais. Le projet actuel de la Commission<sup>12</sup> vise à limiter les teneurs en cadmium, exprimées en mg Cd/ kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aux valeurs suivantes: 60 mg 5 ans après l'entrée en vigueur, pour arriver progressivement à 20 mg 15 ans après l'entrée en vigueur.

#### 3.2.2.2.1 Électronique, électrique

La directive 2002/95/CE relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques<sup>13</sup> prescrit que les États membres veillent à ce qu'à compter du 1<sup>er</sup> juillet 2006, les nouveaux équipements électriques et électroniques mis sur le marché ne contiennent pas de cadmium.

#### 3.2.2.2.2 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 dangereuses<sup>14</sup> 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.

Récemment, fin Décembre 2004, le Conseil des Ministres de l'Environnement de l'UE est parvenu à un accord sur une proposition de Directive qui devrait interdire le Cadmium pour les piles portables. Cependant, une exemption serait maintenue pour les installations de secours, les systèmes d'alarme, les équipements médicaux, et les machines-outils sans fil (cette dernière exemption devant toutefois être ré-examinée quatre ans après l'entrée en vigueur de la Directive). Pour ces piles portables qui ne seraient pas soumises à interdiction, une obligation de collecte avec un objectif de 45% des ventes annuelles moyennes des trois dernières années, serait à atteindre au bout de huit ans. (Commission Européenne, 2004c).

La Directive VHU (Directive 2000/53/CE relative aux véhicules hors d'usage), laquelle

---

<sup>12</sup> Draft proposal relating to Cadmium in fertilizers, téléchargeable depuis :

[http://europa.eu.int/comm/enterprise/chemicals/legislation/fertilizers/cadmium/draft\\_proposal.pdf](http://europa.eu.int/comm/enterprise/chemicals/legislation/fertilizers/cadmium/draft_proposal.pdf).

<sup>13</sup> 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.

<sup>14</sup> 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.

s'applique aux batteries automobiles plomb-acide comme aux piles nickel-cadmium pour les véhicules électriques, exige le remplacement, à compter du 1<sup>er</sup> juillet 2003, du mercure, du plomb, du chrome hexavalent et du cadmium entrant dans la composition des véhicules. Cependant, en vertu de la décision 2002/525/CE de la Commission modifiant l'annexe II de la Directive VHU, l'utilisation de cadmium dans les batteries pour les véhicules électriques est exemptée jusqu'au 31 décembre 2005. Une décision sur la prolongation ou non de cette exemption doit être prise avant fin 2004.

### 3.2.2.2.3 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/CEE<sup>15</sup>. 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.

### 3.2.2.3 Valeurs limites de rejets

L'arrêté du 2 février 1998, dit 'arrêté intégré'<sup>16</sup>, et l'arrêté du 12 mars 2003 imposent des valeurs limites de concentration et de flux pour certains rejets industriels :

*Tableau 6. 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

## 3.2.3 Production et vente

### 3.2.3.1 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 trois kilogrammes de cadmium sont obtenus pour une tonne de zinc) ;
- soit par recyclage des accumulateurs nickel-cadmium.

<sup>15</sup> 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).

<sup>16</sup> 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 quantité de cadmium fabriquée en France en 1998 était de 177 tonnes, sur un total d'environ 5 000 tonnes pour la zone OSPAR, et de l'ordre de 20 000 tonnes par an au plus pour l'ensemble du monde. Elle a été divisée par deux depuis les années 1980. Ces chiffres, qui proviennent de (HELCOM, 2002) ne sont pas cohérents avec les chiffres de recyclage de la société SNAM cités au paragraphe 3.2.3.1.2, 'Recyclage'.

#### 3.2.3.1.1 Métallurgie du zinc

La métallurgie du zinc est réalisée en France par la société Umicore (180 emplois) (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.

#### 3.2.3.1.2 Recyclage

Le recyclage des accumulateurs nickel-cadmium est assuré en France par une seule société, 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. Les sources de cadmium traitées par l'usine sont, outre les accumulateurs et piles, des poudres provenant de systèmes d'assainissement de l'air des usines de la métallurgie et divers déchets de production industrielle (INERIS, 2001).

La SNAM représente à elle seule 60 % de la capacité européenne de recyclage (Commission européenne, 2003c)

*Tableau 7. 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.

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

SNAM et la filiale suédoise de SAFT représentent ensemble près de 80 % de la capacité européenne de recyclage. Les 20 % restant sont constitués par un opérateur en Allemagne (Commission européenne, 2003c)

### 3.2.4 Utilisations

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

- production d'oxydes de cadmium (pas d'activité en France),
- piles et accumulateurs,
- pigments,
- stabilisants,
- traitement de surface (recouvrement de métaux par du cadmium),
- alliages contenant du cadmium,
- divers (composants électroniques, etc.).

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.

L'utilisation du cadmium est globalement en déclin. L'utilisation pour les accumulateurs et piles est très largement aujourd'hui la principale application du cadmium (HELCOM, 2002) et elle est elle-même en déclin.

#### 3.2.4.1.1 Accumulateurs et piles

Dans cette application, c'est la forme hydroxydée  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  du cadmium, obtenue à partir de l'oxyde  $\text{CdO}$ , qui est utilisée

Cet usage représentait environ trois quart des usages totaux de Cd dans l'UE en 1996 (Commission européenne, 2003a) Cette proportion n'était que de 55 % en 1990.

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

Les applications grand public sont en décroissance rapide, alors que les applications industrielles (ferroviaire, aviation, véhicules électriques) se maintiennent. Les accumulateurs Ni-Cd ne représentent cependant que 2 % des accumulateurs industriels, leur immense majorité étant au plomb (Commission européenne, 2003a).

La société française SAFT est un acteur majeur de ce marché. Seul fabricant français, 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).

L'emploi du couple Ni-Cd subsiste pour des piles et batteries rechargeables grand public, mais est désormais marginal pour des batteries de téléphones mobiles et d'ordinateurs portables. En revanche, leur emploi reste important pour les outils portables (Noréus, 2000).

À l'échelle de l'UE, 75-80 % de tout le cadmium destiné aux piles sert à la production de piles et d'accumulateurs NiCd portables et le reste entre dans la composition des piles et accumulateurs NiCd industriels. On estime que les piles et accumulateurs NiCd portables contiennent en moyenne 13 % de cadmium en poids et les industriels 8 % (Commission européenne, 2003a).

#### 3.2.4.1.2 Pigments et stabilisants

Cet usage, qui concerne l'oxyde de cadmium  $\text{CdO}$ , représentait environ 20 % des usages totaux de Cd dans l'UE en 1996 (15 % pour les pigments et 5 % pour les stabilisants). (Commission européenne, 2003a). Ces deux pourcentages sont en forte baisse depuis 1990.

Le cadmium ( $\text{CdO}$ ) est ou a été utilisé pour fabriquer des stabilisants incorporés notamment dans les plastiques. Cet usage est en déclin compte tenu des dispositions de la directive 91/338/CEE.

L'usage de composés au 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 ( $\text{CdO}$ ,  $\text{CdS}$ ) sont employés comme pigments dans les couleurs pour artistes par encore 10 % environ de la profession (FIPEC). Ils sont également utilisés pour colorer des plastiques devant être utilisés à hautes températures

(OCDE, 1995).

Il y a une seule société fabricant des pigments de cadmium en France (Eurometaux, 2004) (Micron Couleurs à Narbonne).

#### 3.2.4.1.3 Traitement de surface des métaux

Cet usage représentait environ 4 % des usages du Cd dans l'UE en 1996 et cette proportion a régressé de moitié entre 1990 et 1996 (Commission européenne, 2003c)

Le cadmium métal (Cd) est utilisé dans ce cas pour plusieurs raisons :

- conférer des propriétés particulières de résistance à la corrosion, supérieures à celles obtenues par des bains au zinc ;
- conférer des propriétés de faible coefficient de friction au métal, notamment pour des applications exigeantes de type aéronautique et militaires, comme pour les freins (automobile, aéronautique) et les fixations de trains d'atterrissage ;
- conférer des propriétés de résistance à l'oxydation et la corrosion et assurer une bonne conductivité électrique (pour des connecteurs électriques notamment).

La profession estime que les secteurs qui utilisent le cadmium sont à 90 % l'aéronautique et à 10 % le spatial, les autres applications étant très marginales.

#### 3.2.4.1.4 Usages divers

D'après des sources citées dans (Commission européenne, 2003b) ou dans (OCDE, 1995) :

- traitement de surface du nickel ;
- lampes à vapeur de cadmium ;
- cellules photoélectriques ;
- catalyseur (CdO) ;
- composants électronique. Cet usage est cependant normalement voué à disparaître après 2006 en raison de directives européennes (directives « EEE »). Cependant (HELCOM, 2002) estime qu'il peut progresser en raison de l'emploi dans les cellules photovoltaïques.

Le cadmium serait présent de façon croissante dans un très grand nombre d'applications industrielles, mais à de très faibles quantités. Cet usage diffus deviendrait donc de plus en plus significatif par rapport aux usages établis, qui sont en général en perte de vitesse (HELCOM, 2002).

#### 3.2.4.1.5 Composant d'alliages

Le cadmium métal (Cd) entre dans une assez grande variété d'alliages, dans des quantités en général faibles, comme par exemple dans le cuivre pour augmenter sa résistance sans baisser sa conductivité électrique. Cet usage est en forte chute dans l'UE : l'utilisation du cadmium dans des alliages a été, en quantité, divisée par 10 entre 1985 et 1996 (Commission européenne, 2003b)

### 3.2.4.2 Apports indirects

Le cadmium intervient, souvent de façon diffuse et à de faibles quantités dans un grand nombre de procédés et de produits industriels et d'activités humaines :

- La sidérurgie (émissions dans l'eau, dans l'air).
- La production de métaux non-ferreux.
- La combustion de sources d'énergie fossiles (centrales thermiques, combustion

industrielle, transport routier).

- L'incinération de déchets ménagers, les cimenteries.
- La production d'engrais phosphatés (car les roches contenant les phosphates contiennent aussi de faibles quantités de cadmium). Liées à la production de phosphate, les activités d'extraction de phosphore occasionnent encore des rejets de cadmium dans les mines de potasse d'Alsace, même après la cessation de leur activité (environ 70 tonnes de cadmium par an, source DRIRE Alsace Bilan 2003).

Les activités agricoles : les engrais phosphatés employés introduisent du cadmium dans les sols. Le cycle de l'eau et labourage conduisent ensuite à une libération de ce polluant dans les hydrosystèmes.

Un assez grand nombre de produits (peintures, laques, vernis, matériaux de construction, réactifs de laboratoire, électronique...) peuvent contenir du cadmium en faible quantité. Les toitures en zinc, notamment pour les plus anciennes, sont dans ce cas. (Commission européenne, 2003b).

Les boues de station d'épuration, les lixiviats de décharge contiennent du cadmium et leur épandage contribue à l'enrichissement des sols et des eaux.

Le dépôt atmosphérique est une voie d'apport de cadmium dans les eaux superficielles, qui semble très significative.

En raison de la très forte chute des émissions ponctuelles liées à la fabrication et la récupération du cadmium depuis plusieurs années, les sources indirectes ou diffuses sont aujourd'hui nettement plus importantes pour les rejets dans l'eau et dans les sols, que les sources associées à la production ou à l'usage direct et intentionnel de cadmium (OCDE, 1995), (HELCOM, 2002).

Les plus importantes d'entre elles seraient les piles et accumulateurs, suivis par les engrais. (HELCOM, 2002)

### 3.2.5 Données quantitatives sur les rejets et présence dans l'environnement

#### 3.2.5.1 Rejets

Le bilan des rejets industriels en France (MEDD, 2003) recense l'ensemble des rejets dans les milieux aquatiques de cadmium supérieurs à 5 kg/an, pour les installations industrielles relevant de la réglementation ICPE uniquement. Leur répartition en 2001 est détaillée dans le tableau suivant.

Tableau 8. 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	<b>334</b>
Industries extractives	3	266	<b>89</b>
Traitement de déchets	5	210	<b>42</b>
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'engendrerait 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.

La base de données européenne EPER conduit à retenir un total des émissions française de cadmium des installations IPPC dans l'eau légèrement supérieur (4 200 kg en 2001).

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 9. 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

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).

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.

Les données qui précèdent concernent les sources industrielles ponctuelles de cadmium dans les eaux. Le tableau suivant, issu des travaux de la Commission internationale pour la protection du Rhin, montre que les apports diffus sur le bassin du Rhin seraient en fait sensiblement *supérieurs* aux sources ponctuelles. Les principales sources de pollution diffuses sont les eaux de drainage et les réseaux d'eaux usées. L'origine du cadmium dans les eaux de drainage est le cadmium accumulé dans les sols en raison de l'utilisation de fertilisants phosphatés contenant du cadmium, ou de la présence de déchets contaminés. Pour les rejets d'eaux usées, il peut s'agir d'origines diverses, dont notamment des eaux

pluviales contenant du cadmium suite aux dépôts atmosphériques, à des micro-pollutions ponctuelles par des hydrocarbures, etc.

*Tableau 10. Importance des différentes voies d'apport de cadmium dans le Rhin  
(Source : Braun et al., 2003)*

Nature des émissions	Émissions (kg/an)
<b>Ponctuelles (2000)</b>	
Suisse, France, Allemagne, Pays-Bas	< 1672 kg/an
France	473 kg/an
<b>Diffuses (2000)</b>	
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 %

Concernant les émissions atmosphériques, les principaux secteurs émetteurs ont été en 2002 les suivants (CITEPA, 2003) :

Production de métaux	33 %
Combustions dans l'industrie manufacturière et Construction	32 %
Production d'énergie	20 %
Incinération de déchets	9 %
Autres combustions	4 %

Les émissions atmosphériques en France ont été en 2002 de 9,6 kt, elles ont été divisées par 2 environ en une dizaine d'années.

### 3.2.5.2 Présence dans les milieux

Il apparaît que le cadmium est très présent dans les eaux superficielles et les sédiments de cours d'eau en France. Des éléments quantitatifs sont donnés dans les tableaux 11 à 13.

*Tableau 11. Contamination des eaux superficielles*

Localisation	Contamination (µg/l)	Référence
Bassin Adour-Garonne	Le cadmium est détecté sur la quasi-totalité des stations de surveillance. Les concentrations sont en général comprises entre 0,1 et quelques µg/l. Quelques cours d'eau, situés à l'aval d'un site pollué (Viviez), présentent des valeurs plus élevées (quelques dizaines à une centaine de µg/l).  Il n'y a pas de tendance générale claire d'évolution sur la période 1997-2002	Agence de l'eau Adour-Garonne données 1997-2002
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 12. Contamination des sédiments de cours d'eau

Localisation	Contamination (mg/kg)	Référence
Bassin Adour-Garonne	Les teneurs des sédiments en cadmium sont comprises en général entre 0 et 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	

Des éléments sur les teneurs en cadmium des sols (en mg/kg), hors zones fortement contaminées, ont été collectées par le Ministère de l'Agriculture (Ministère de l'Agriculture, 2001) :

Tableau 13. Teneur des sols français en cadmium (en mg/kg)

Nombre d'échantillons	768
Minimum	0,01
1 <sup>er</sup> décile	0,03
1 <sup>er</sup> quartile	0,07
Médiane	0,16
Moyenne	0,42
3 <sup>ème</sup> quartile	0,47
9 <sup>ème</sup> décile	1,06
Maximum	6,99

### 3.2.5.3 Pollutions historiques

D'après la base de données BASOL, le cadmium est rencontré dans 5,7 % des cas de sites pollués en France.

Cette base de donnée répertorie environ une centaine de sites « actifs », c'est à dire en cours d'évaluation ou de travaux de réhabilitation. Une grande partie des cas provient de l'industrie métallurgique (ancienne industrie sidérurgique), d'activités de traitement de surface et d'anciens sites de stockages de divers déchets.

### **3.3 MOYENS POUR BAISSER LES REJETS**

#### **3.3.1 Techniques de traitement dans les effluents industriels**

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

Pour la production de cadmium recyclé, la société SNAM met un œuvre des installations de filtration d'air (filtres à manches) (INERIS, 2001)

#### **3.3.2 Stations d'épuration**

Le taux d'élimination du cadmium à une station d'épuration urbaine est supérieur à 60 % et, la majorité du cadmium arrivant via les effluents, le cadmium est donc transféré dans les boues de la station (Commission européenne, 2003b).

#### **3.3.3 Produits de substitution et autres possibilités**

##### **3.3.3.1 Accumulateurs et piles nickel-cadmium**

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

La substitution devrait se poursuivre, également par des batteries au lithium, ce qui devrait conduire à une baisse des consommations globales de cadmium en France.

Pour les appareils plus lourds d'application industrielle, le remplacement des batteries NiCd par NiMH est prévisible, mais ne devrait être significatif qu'après 2006. Hormis quelques applications particulières, il semble possible selon certaines sources d'achever la substitution des batteries Ni-Cd et de proposer leur interdiction à compter de 2008. (Noreus, 2000). Des propositions sont faites la Commission pour bannir à terme les batteries au cadmium, mais ce projet rencontre l'opposition de l'industrie, qui estime que les solutions de substitution ne sont pas disponibles.

Une façon d'éviter les rejets associés aux batteries est leur recyclage. Cette solution est en place en France. Les systèmes de recyclage ont cependant des limites : sur la base de diverses expériences en Europe, (HELCOM, 2002) estime qu'une taux maximal de recyclage est 60 % pour les petites piles et accumulateurs.

##### **3.3.3.2 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).

En revanche, il semble que le cadmium soit aisément substituable dans les plastiques de grande consommation et que cette substitution a déjà été effectuée en Europe (OCDE), sauf cas particulier.

### 3.3.3.3 Traitement de surface des métaux

Pour la préparation des pièces, il est possible dans certains cas de remplacer les solutions de cadmium par le zinc ou des procédés mécaniques utilisant le zinc pour certains aciers. (Commission européenne, 2004a)

D'après les sources et les organismes que nous avons consultés, il ressort que le cadmium semble ne plus être utilisé que dans les domaines de l'aéronautique et du militaire.

Des solutions alternatives au cadmium (pour ces secteurs aéronautique et militaire) ont été recherchées dans les directions suivantes :

- Alliages de zinc dans des bains aqueux (avec du nickel, du cobalt, du fer, de l'étain), mais qui présenteraient pour certains l'inconvénient majeur de nécessiter un second revêtement en chrome pour améliorer la résistance à la corrosion (Budman et al., 1996).
- Aluminium dans des bains organiques. La nécessité de recourir à un bain organique (solution de toluène pour le procédé Alumiplat<sup>TM</sup>) peut être un inconvénient environnemental.
- Aluminium sous forme de vapeur ionisée (développé par Mc-Donell Douglas, utilisé dans l'industrie aérospatiale). Le dépôt d'une couche de chrome serait encore nécessaire pour améliorer les caractéristiques anti-corrosion (Legg, 2002).
- Aluminium ou zinc dans des céramiques ou des polymères.
- Autres...

En revanche, ces produits ne rempliraient 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 serait aujourd'hui le seul viable d'un point de vue technique et économique.

D'une façon générale, les systèmes alternatifs n'ont pas des performances universellement aussi bonnes que les bains au cadmium, mais des études ont identifié l'Aluminium vaporisé, certains alliages Zn-Ni, comme des alternatives acceptables notamment dans les domaines aéronautiques et militaire. (CTC, 2002).

Il semble donc que des substituts au cadmium sont disponibles, sauf pour les applications les plus exigeantes dans lesquelles toutes les performances des systèmes au cadmium sont nécessaires. Il est également clair qu'il n'y a pas une alternative unique qui puisse remplacer les traitements au cadmium.

Enfin, il est parfois possible de remplacer des aciers traités au cadmium par des aciers inoxydables spéciaux (Legg, 2002)

La part relative de cet emploi du cadmium dans l'ensemble de la consommation a chuté d'un tiers entre les années 80 et 90 (HELCOM, 2002).

### 3.3.3.4 Engrais

Des recherches en Allemagne auraient conclu à l'impossibilité de séparer le cadmium des nitrophosphates. Pour les autres types de phosphates, des essais de procédés alternatifs avec extraction du cadmium par solvants amine-kérosène ont été menés et le surcoût associé à ce procédé a été évalué (OCDE).

Le BREF « Chimie inorganique » (Commission européenne, 2004b) mentionne la possibilité d'isoler des impuretés comme le cadmium lors de la production d'acide phosphorique par voie humide, avec une extraction liquide-liquide, mais il ne s'agit pour

l'instant que d'une technique « émergente ».

Une autre possibilité est de privilégier des matières premières minérales peu riches en cadmium, solution déjà mise en œuvre par l'industrie (HELCOM, 2002).

Dix pays européens ont mis en place des valeurs limites pour la teneur des engrais en cadmium et une réglementation européenne est en discussions.

### 3.4 ASPECTS ECONOMIQUES

Les prix du cadmium ont été divisés par dix entre 1990 et 1998. Les prix très bas actuels du cadmium n'encouragent pas au recyclage et parallèlement peuvent handicaper les solutions alternatives au cadmium, notamment dans les batteries d'appareils grand public (HELCOM, 2002). La situation économique n'est donc globalement pas favorable à une substitution du cadmium dans les domaines où le prix des alternatives est un enjeu, donc lorsqu'il est utilisé en quantités relativement importantes, principalement les batteries.

### 3.5 CONCLUSION

Malgré un déclin des utilisations intentionnelles, les apports de cadmium dans les milieux aquatiques vont perdurer longtemps, en raison de la difficulté de supprimer le cadmium dans certaines applications particulières et, surtout, en raison de la présence d'apports diffus très importants qui ne pourront pas être supprimés à l'échéance 2015.

### 3.6 REFERENCES

#### 3.6.1 Bibliographie

BASOL, Base de données sur les sites et sols pollués (ou potentiellement pollués) appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif,

<http://basol.environment.gouv.fr>.

Budman, E., et Sizelove, R. 1996. Zinc Alloy Plating. In Metal Finishing Guidebook and Directory Issue.Vol.94. No.1A. New York: Elsevier Science Publishing Co., Inc.

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.

CITEPA, 2003, Inventaire des émissions dans l'air en France, format UNECE.

Commission européenne, 2003a, Proposition de directive du Parlement européen et du Conseil relative aux piles et accumulateurs ainsi qu'aux piles et accumulateurs usagés, COM(2003) 723 final

Commission européenne, 2003b, Risk Assessment Report, Cadmium metal/Cadmium oxyde. Final draft.

Commission européenne, 2003c, Targeted Risk Assessment Report, Cadmium oxyde as used in batteries. Final draft.

Commission européenne, 2004a, Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics, second draft.

Commission européenne, 2004b, Draft Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Inorganic Chemicals, Ammonia, Acid and Fertiliser Industries, second draft.

Commission Européenne, 2004c, “Piles : La Commission se félicite de l’accord politique obtenu au Conseil”, Communiqué de presse IP/04/1517 du 20/12/2004

EPER, European Pollutant Emissions Register, [www.eper.cec.eu.int](http://www.eper.cec.eu.int).

CTC, Joint Test Report BD-R-1-1 for Validation of Alternatives to Electrodeposited Cadmium for Corrosion Protection and Threaded Part Lubricity Applications, National Defence Center for Environmental Excellence (USA), 2002.

HELCOM, 2002, Guidance Document on Cadmium and its Compounds Presented by Denmark. <http://www.helcom.fi/land/Hazardous/cadmium.pdf>.

INERIS, 2001, Tierce-expertise de la partie «modélisation des émissions canalisées » de l’étude d’impact de l’usine SNAM de Viviez

Legg K. et al., 2002, Overview of Chromium and Cadmium Alternative Technologies, in Surface Modification Technologies, ASM International, Materials Park, Ohio and IOM Communications Limited, UK.

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

Ministère de l’Agriculture, “Cd Risk Assessment : a French Opinion”, 2001. <http://europa.eu.int/comm/enterprise/chemicals/legislation/fertilizers/cadmium/reports/france.pdf>

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.

Noreus Drag, 2000, Substitution of rechargeable NI-Cd batteries, study for the European Commission, Arrhenius Laboratory, Stockholm University.

OECD, 1995, Risk Reduction Monograph N° 5 : Cadmium. Background and national experience with reducing risk. OECD Environment monograph series no. 104.

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](http://www.sfc.fr/Données/metaux/cd/texcd.htm))

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

### **3.6.2 Liste des entreprises et organismes contactés**

Agences de l’eau

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.

## **4. CHLOROALCANES C10-C13 OU PARAFFINES CHLOREES A CHAINE COURTE, PCCC**

---

---

### **4.1 RESUME**

Identifiés depuis plusieurs années comme des substances dangereuses, les chloroalcane 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).

Ces usages résiduels sont toutefois relativement peu importants quantitativement et il semble possible d'atteindre des rejets négligeables, voire quasiment nuls, en 2015.

## 4.2 SITUATION PRESENTE

### 4.2.1 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 traités ici, 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).<sup>17</sup> 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.

### 4.2.2 Réglementation

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

#### 4.2.2.1 Classification

La directive 98/98/CE<sup>18</sup> considère que les paraffines chlorées à chaîne courte sont dangereuses pour l'environnement, nocives et cancérigènes catégorie 3<sup>19</sup>.

#### 4.2.2.2 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/CE<sup>20</sup> interdit la mise sur le marché de produits contenant des concentrations en chloroalcanes en C10-C13 supérieures à 1 % pour l'usage des métaux et le graissage du cuir. En outre elle exige qu'avant le 1<sup>er</sup> janvier 2003, toutes

---

<sup>17</sup> En anglais : Short Chain Chlorinated Paraffins ou SCCP.

<sup>18</sup> 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.

<sup>19</sup> Dangereuses pour l'environnement R50-53, nocives, cancérigènes catégorie 3 (Carc. Cat. 3; R 40 ; N ; R 50-53).

<sup>20</sup> 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).



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 2003<sup>21</sup> 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<sup>er</sup> janvier 2004.

### 4.2.3 Production

D'après Eurochlor, 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'.

### 4.2.4 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 14. Récapitulatif des usages et de la réglementation et importations de paraffines chlorées à chaîne courte en France en 2002 (en tonnes)  
(Source : Eurochlor, 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)		–
<b>Total</b>			<b>222</b>

D'après Eurochlor 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.

<sup>21</sup> 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.

#### 4.2.4.1 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 1998 [Lettington et al., 2001]. Eurochlor et ses membres tendent depuis plusieurs années à diminuer la production et la consommation de ces produits : les membres d'Eurochlor ont classifié les paraffines chlorées à chaîne courte comme dangereuses pour l'environnement, Eurochlor a proposé au début des années 1990 une suppression progressive volontaire de la production de paraffines chlorées à chaîne courte pour l'usinage du métal et le travail du cuir [Moore, 1997].

*Tableau 15. Utilisation de PCCC dans l'Union européenne en 1994 et 1998 (en tonnes)  
(Source : Eurochlor [Lettington et al., 2001])*

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	–
<b>Total</b>	<b>13 208</b>	<b>4 075</b>	<b>222</b>

#### 4.2.4.2 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 Eurochlor, plus de 2 800 tonnes de paraffines chlorées à chaîne courte furent utilisées en France dans l'industrie du métal [in : Environment Agency, Health & Safety Executive, 1999]. 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.

#### 4.2.4.3 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 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.<sup>22</sup>

#### 4.2.4.4 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 %. [Environment Agency, Health & Safety Executive, 1999]

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. [Environment Agency, Health & Safety Executive, 1999]

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 [Troitzsch, 2002].

Cependant de futures restrictions d'usage concernant les retardateurs de flamme bromés pourraient accroître la demande de PCCC pour cet usage. Il semble en outre que de fortes quantités de PCCC soient produites en Chine et il existe donc un risque important d'importation de ces substances dans des produits. [CSTEE, 2002]

#### 4.2.4.5 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 [BREF tanneries, 2003].

---

<sup>22</sup> « 'Cereclor' in Paint », document d'information commerciale.

#### **4.2.5 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 [INERIS, 2002].

### **4.3 MOYENS POUR BAISSER LES REJETS**

#### **4.3.1 Techniques de traitement dans les effluents industriels**

D'après un rapport (à paraître) du Centre national japonais de recherche pour la gestion du risque chimique [Iino, 2003], 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.

#### **4.3.2 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.

##### **4.3.2.1 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. [HELCOM, 2002]

##### **4.3.2.2 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 [HELCOM, 2002].

Dans les peintures et revêtements, des esters phtalates, des esters polyacryliques, des composés à base de diisobutyrate, de phosphate ou de bore sont suggérés comme alternatives [HELCOM, 2002].

#### 4.3.2.3 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 phosphate [HELCOM, 2002] 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 [Troitzsch, 2002]. 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 supprimées<sup>23</sup>. »<sup>24</sup> 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. »<sup>25</sup> Le caractère ignifugeant dépend de la proportion de chlore contenu dans les paraffines chlorées.<sup>26</sup> 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 peuvent dépasser 59 %. [OSPAR, 2000]

#### 4.3.3 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 [Lettington, 2001]. 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'environnement<sup>27</sup>. 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. [Lettington, 2001]

---

<sup>23</sup> 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.

<sup>24</sup> Lettre du SNCP au ministère de l'Environnement (Émilie Derivière, bureau des substances et préparations chimiques, DPPR) en date du 10 avril 2002.

<sup>25</sup> Lettre du SNCP au ministère de l'Environnement (Émilie Derivière, bureau des substances et préparations chimiques, DPPR) en date du 10 avril 2002.

<sup>26</sup> 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.

<sup>27</sup> 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.

#### 4.4 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.

#### 4.5 REFERENCES

##### 4.5.1 Experts et industriels interrogés

Caffaro.

Eurochlor / 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).

##### 4.5.2 Bibliographie

CSTEE (Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment) (2002). Opinion of the CSTEE on "Short-Chain Chlorinated Paraffins (SCCPs)" - Follow-up of Directive 2002/45/EC. European Commission, Brussels, C2/VR/csteeop/SCCPs 17122002/D(02).

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.

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 (2002a). Guide achats chimie, parachimie, pharmacie 2002.

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

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.

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.

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.

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.

## 5. DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE, DEHP

---

### 5.1 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 européenne<sup>28</sup>. Son usage dans certains jouets et articles de puériculture est actuellement interdit en Europe (décision 2003/819/CE). Aisé à transformer 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.

---

<sup>28</sup> EU DEHP risk assessment, septembre 2001.



## 5.2 SITUATION PRESENTE

### 5.2.1 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 :

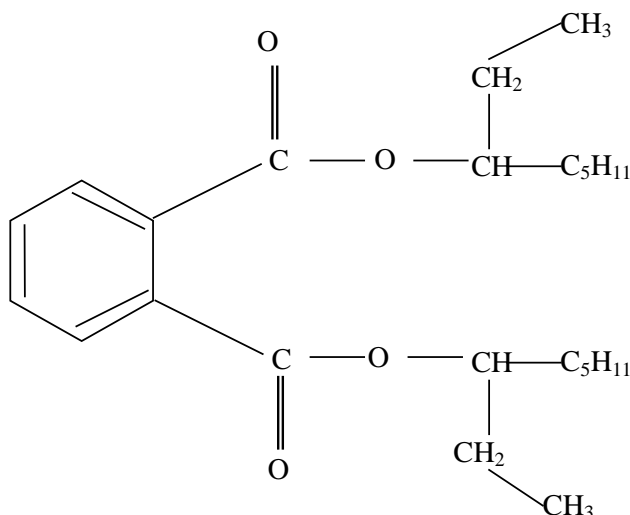


Figure 3. Formule du DEHP

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).

### 5.2.2 Réglementation

#### 5.2.2.1 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/CEE<sup>29</sup>.

Le DEHP figure aussi dans la liste des substances recensées pour une action prioritaire, dans l'annexe 2 de la stratégie de l'OSPAR<sup>30, 31</sup>.

<sup>29</sup> 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.

<sup>30</sup> Convention pour la protection de l'environnement marin dans le Nord-Est atlantique.

### 5.2.2.2 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 puériculture<sup>32</sup> ;
  - réglementation française, arrêté du 21 juillet 2000 ordonnant le retrait de certains jouets et articles de puériculture<sup>33</sup> ;
- d'une interdiction d'emploi et de mise sur le marché dans l'industrie des cosmétiques :
  - directive 2003/15/CE<sup>34</sup> relative aux produits cosmétiques.

Le DEHP a été récemment inclus dans l'annexe 1 de la directive 2003/36/CE<sup>35</sup> (substances classées cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction - CMR).

## 5.2.3 Production et vente

### 5.2.3.1 Production en France

La France compte un seul producteur de DEHP, Atofina, et un seul site de production, 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).

---

<sup>31</sup> OSPAR Strategy with regard to Hazardous Substances, Annex 2 : List of Chemicals for Priority Action. Ref 1998-16.

<sup>32</sup> 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.

<sup>33</sup> 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.

<sup>34</sup> 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.

<sup>35</sup> Directive 2003/36/CE du Parlement européen et du Conseil du 26 mai 2003 portant vingt-cinquième 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.

### 5.2.3.2 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.

### 5.2.3.3 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).

## 5.2.4 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 transformation, il présente un très bon rapport qualité prix. Il est considéré 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 16. 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<sup>36,37</sup>.

Le DEHP sert également de plastifiant dans d'autres types de polymères (résines

<sup>36</sup> EU Technical meeting III, 2003. Experts confirm no general risk to human health from the plasticizer DEHP.

<sup>37</sup> 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.

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.

#### 5.2.4.1 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 :

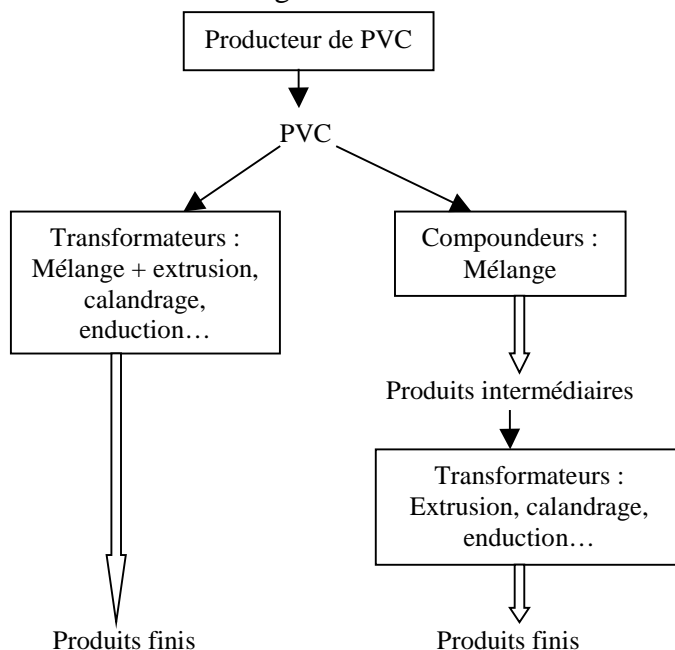
- 1<sup>er</sup> cas :

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<sup>e</sup> 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.



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.

#### 5.2.4.2 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).

#### 5.2.4.3 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).

#### 5.2.4.4 Papier

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

### 5.2.4.5 Récapitulatif des principaux usages du DEHP

Tableau 17. Récapitulatif des principaux usages du DEHP

Domaines d'emploi	Part de DEHP consommé par ce secteur par rapport à consommation totale <sup>38</sup> de DEHP <sup>39</sup>	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
<b>Polymères</b>			
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
<b>Non polymères</b>			
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.

### 5.2.5 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 % ;
- déchets contenant du DEHP (incinération, décharges, déchiquetage 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

<sup>38</sup> Pour polymères + non polymères.

<sup>39</sup> Données 1997, National Chemical Inspectorates.

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.

### 5.2.5.1 Rejets lors de phases de production

#### 5.2.5.1.1 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/m<sup>3</sup> et 533 µg/m<sup>3</sup>.

#### 5.2.5.1.2 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).

### 5.2.5.2 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.

#### 5.2.5.2.1 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).

#### 5.2.5.2.2 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 18. 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
<b>Chimie/Parachimie</b>	13,35	<b>5,2</b>	5	3	<b>4,45</b>
<b>Agroalimentaire</b>	33,76	<b>13,1</b>	34	11	<b>3,07</b>
Papier	0,88	0,3	5	3	0,29
<b>Métallurgie</b>	99,84	<b>38,7</b>	29	14	<b>7,13</b>
<b>Traitement des surfaces</b>	96,13	<b>37,3</b>	17	6	<b>16,02</b>
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.



### 5.2.5.3 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 % (Royal Haskoning 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.

### 5.2.5.4 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 19. Transfert des phtalates en milieu urbain  
(Source : Blanchard et al., 2003)*

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

### 5.2.5.5 Présence dans l'environnement

#### 5.2.5.5.1 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 20. 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 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 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 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.

#### 5.2.5.5.2 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).

### 5.3 MOYENS POUR BAISSER LES REJETS

#### 5.3.1 Réduction des rejets de DEHP

##### 5.3.1.1 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.

#### 5.3.1.2 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.

### 5.3.2 Techniques de traitement des effluents industriels et des eaux usées

Le DEHP est rapidement détruit en condition 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 21. 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.

### 5.3.3 Produits de substitution

#### 5.3.3.1 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 22. 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 23. Quelques caractéristiques des diverses classes de plastifiants

Plastifiant	Avantages	Inconvénients	Prix de la substance
Autres phtalates :			
• DINP <sup>40</sup>	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 <sup>41</sup>			
• DBP <sup>42</sup>	Bonne compatibilité avec le PVC		?
• BBP <sup>43</sup>			
• Phtalates linéaires	Très bonnes performances aux températures élevées	Flexibilité à froid limitée	
Adipates Ex. : DEHA <sup>44</sup>	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

<sup>40</sup> Diisononylphtalate.

<sup>41</sup> Diisodécylphtalate.

<sup>42</sup> Dibutylphtalate.

<sup>43</sup> Butylbenzylphtalate.

<sup>44</sup> 2 éthylhexyladipate, encore appelé dioctylphtalate (DOA).

Tableau 23. 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 ( $\leq 5$  % des applications du PVC souple) : le DINP est moins efficace.

### 5.3.3.2 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.

5.3.3.2.1 PVC souple

Tableau 24. 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	

5.3.3.2.2 Caoutchouc

Divers plastifiants peuvent être utilisés, notamment des huiles paraffiniques.

5.3.3.2.3 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.

### 5.3.4 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 25. 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



## 5.4 ASPECTS ECONOMIQUES

### 5.4.1 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 26. 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"> <li>● R&amp;D : si nécessité d'améliorer l'efficacité des techniques de traitement ;</li> <li>● investissement : selon les équipements requis par les méthodes de traitement envisagées ;</li> <li>● coûts organisationnels : si nécessité de mettre en place des systèmes de collecte des effluents.</li> </ul>
Produits de substitution	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Préjudices économiques et sociaux importants pour les producteurs de DEHP ;</li> <li>● R&amp;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 ;</li> <li>● 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 finis<sup>45</sup>).</li> </ul>
Technologies de substitution	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Ces technologies sont encore en développement. Impact économique certain mais difficilement appréciable.</li> </ul>

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 5.2.5.2.2) 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 directement et indirectement plus de 300 personnes réparties sur trois sites (Aisne,

<sup>45</sup> 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.

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.

## 5.4.2 Quelques données sur le secteur du PVC

### 5.4.2.1 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 27. 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 28. Principales applications du PVC (en tonnes)*

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

#### 5.4.2.2 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...).

## 5.5 REFERENCES

### 5.5.1 Bibliographie

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

## **5.5.2 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).

## 6. DICHLOROMETHANE

---

### 6.1 RESUME

Le dichlorométhane est un des solvants chlorés les plus importants, de par les quantités employées et de par l'étendue de ses applications.

Il est fabriqué en France et utilisé principalement dans les domaines suivants :

- industrie pharmaceutique (30 % des volumes utilisés) ;
- décapage de peintures (20 % des volumes utilisés) ;
- propulseur dans les aérosols (10 % des volumes utilisés) ;
- colles et adhésifs (10 % des volumes utilisés) ;
- décapage/dégraissage des métaux ;
- détachant industriel pour textiles ;
- fabrication de polymères ;
- solvant d'extraction de la caféine, d'arômes et d'huiles essentielles ;
- intermédiaire de synthèses chimiques dans l'industrie phytosanitaire ;
- laboratoires d'analyses chimiques.

Cependant son utilisation est en décroissance régulière depuis la fin des années 1990.

Étant donnée sa volatilité, le DCM est surtout rejeté à l'atmosphère. Les principaux secteurs émetteurs de DCM dans les milieux aquatiques seraient l'industrie chimique et pharmaceutique et les rejets diffus correspondant aux utilisations du DCM dans de petites entreprises ou à travers des produits détenus par des particuliers.

En France, sa présence dans les eaux de surface et les sédiments de cours d'eau semble inégale, mais bien réelle au moins dans le bassin versant Rhône-Méditerranée.

Pour la plupart des usages (décapage, colles, propulseur), il y a des produits de substitution possibles. Cependant ils présentent pour certains des inconvénients en termes de coût et d'efficacité (par exemple, action plus lente pour les décapants alternatifs) et leurs avantages sanitaires et environnementaux ne sont pas clairs pour plusieurs d'entre eux.

En revanche, dans l'industrie chimique et pharmaceutique, la disponibilité d'alternatives semble avoir été peu étudiée et n'est pas acquise.

L'enjeu économique d'une réduction progressive de l'emploi du DCM pour les formulateurs et les utilisateurs finaux est probablement supportable, si une période de transition permet de financer et de mener à bien sur une durée suffisante les travaux de reformulation de produits et d'adaptation de leurs modes d'emploi.

Pour l'industrie chimique et pharmaceutique (production du DCM et emplois dans cette industrie), la substitution passerait par une réorganisation majeure pour certains acteurs de l'industrie du chlore. Les impacts économiques pourraient être localement négatifs et significatifs en termes de pertes de chiffres d'affaires et d'emploi. Des impacts positifs pourraient en revanche être enregistrés pour les acteurs produisant des alternatives au DCM et dépendant moins des solvants chlorés.

## 6.2 SITUATION PRESENTE

### 6.2.1 Définition et caractéristiques principales

Le dichlorométhane (ou chlorure de méthylène, ou DCM, ou CFC 30) a pour numéro CAS 75-09-2 et pour formule  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ou sous forme développée :

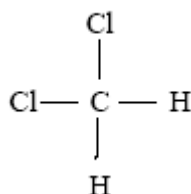


Figure 4. Formule du dichlorométhane

C'est un liquide clair et incolore, d'une odeur légèrement douceâtre. Il est très volatil et ininflammable aux conditions courantes et possède une solubilité dans l'eau assez élevée par rapport à d'autres hydrocarbures chlorés.

Il ne présente que très peu d'impuretés (0,2 g/kg).

### 6.2.2 Réglementation

- Substance prioritaire de la directive cadre.
- En France, l'« arrêté du 2 mai 2002 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations classées pour la protection de l'environnement soumises à déclaration sous la rubrique n°2345 relative à l'utilisation de solvants pour le nettoyage à sec et le traitement des textiles ou des vêtements » stipule que tout rejet de solvant dans les milieux aquatiques et le sous-sol est interdit.
- Arrêté du 4 juin 2004 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations classées soumises à déclaration sous la rubrique 2930 relative aux ateliers de réparation et d'entretien de véhicules et engins à moteur, y compris les activités de carrosserie et de tôlerie : les rejets d'une somme de COV à phrase de risque dont le dichlorométhane sont limités.
- Arrêté du 2 février 1998 : le dichlorométhane est visé à l'Annexe III, mais il n'y a pas de valeur limite d'émission pour ce composé.

#### 6.2.2.1 Classification

Le dichlorométhane est classé :

- Carc.3 (effets cancérigènes possibles)
- R40 (possibilité d'effets irréversibles)

#### 6.2.2.2 Restrictions d'usage

Voir ci-dessus

Pour l'usage en tant que solvant d'extraction agroalimentaire, des valeurs limites existent dans la réglementation visant les denrées alimentaires.

### 6.2.3 Production

Le DCM est produit dans huit usines en Europe, situées dans les pays suivants : Allemagne, France, Italie, Espagne, Pays-Bas, Grande-Bretagne. ([www.eurochlor.org](http://www.eurochlor.org)).

En France, il est produit par Arkema, sur le site de Lavera (Bouches-du-Rhône), et par Solvay sur le site de Tavaux (Jura).

La production européenne était de 331 500 tonnes en 1986 et de 254200 tonnes en 1991 (INERIS, 2003).

Le production mondiale était en 1991 de 437 000 tonnes selon l'OCDE (OCDE, 1994).

### 6.2.4 Usages intentionnels

Le dichlorométhane est l'un des principaux solvants chlorés avec le trichloréthylène et le perchloréthylène. Il demeure le plus largement utilisé des trois, les deux autres voyant leur usage décliner fortement depuis plusieurs années en raison de restrictions sur leur emploi.

D'après (OCDE, 1994) ou (TNO, 1999), l'emploi du DCM en Europe est en décroissance de longue date : 200 000 tonnes consommées en 1985, 175 000 tonnes en 1989, 165 000 tonnes en 1991.

Cette évolution se confirme sur une période plus récente, d'après [www.eurochlor.org](http://www.eurochlor.org) :

*Tableau 29. Marché du dichlorométhane en Europe de l'Ouest (Source : Eurochlor)*

Année	Milliers de tonnes
1998	150
1999	150
2000	147
2001	143
2002	142
2003	138

En France, 30 000 tonnes ont été mises sur le marché en 2002. Les ventes en France ont en revanche progressé de 25 000 à 30 000 tonnes entre 1996 et 1999 et depuis sont restées stables.

Les usages du DCM sont nombreux et ils sont passés en revue ci-après. D'après un acteur important de la distribution de produits chimiques en France, le principal usage du dichlorométhane en France concernerait le dégraissage dans l'industrie métallurgique. L'usage dans le domaine pharmaceutique semble également très important.

#### 6.2.4.1 Industrie pharmaceutique

Dans le domaine pharmaceutique, il y a trois emplois différents pour le DCM :

- solvant d'extraction ;
- solvant de procédé ;
- agent d'enrobage.

30 % des volumes utilisés selon l'industrie des solvants, citée dans (De Rooij et al., 2004).



#### 6.2.4.2 Décapage de peintures

Lors d'un décapage, le produit est appliqué, puis généralement rincé avec la peinture décapée, ce qui peut occasionner un transfert direct vers le milieu aquatique.

Les produits décapants contenant du DCM peuvent être utilisés à trois niveaux différents : industrie, artisanat et particuliers. La répartition des quantités de DCM utilisées entre ces trois secteurs en France est mal connue. Le secteur artisanal/commercial serait prépondérant en France, selon (TNO, 1999). Quelques tests rapides sur la base de données du « Moniteur des Travaux Publics » et des sites de distributeurs (Castorama,...) nous ont simplement permis de constater que certains des décapants vendus en France sont explicitement « à base de DCM » et certains « sans DCM », qu'il s'agisse de produits pour particuliers ou de produits pour professionnels.

##### 6.2.4.2.1 Rénovation de meubles

Les décapants utilisés contiennent de 70 à 90 % de dichlorométhane. (Environnement Canada, 2003) Le DCM serait le principal composant d'à peu près tous les décapants pour meubles au Canada.

##### 6.2.4.2.2 Décapage de tôles peintes

Une application de solvants au dichlorométhane est le décapage de tôles, notamment de tôles automobiles présentant des défauts de peinture et qui doivent être décapées puis repeintes, ou le décapage des peintures d'avions.

##### 6.2.4.2.3 Ravalement de bâtiments

Les décapants utilisés contiennent de 35 à 75 % de dichlorométhane. (Environnement Canada, 2003)

Le DCM est également présent dans certaines peintures, encres ou vernis en tant que solvant/diluant (il est distribué comme tel par la société UNIVAR en France et une entreprise française du secteur confirme son emploi).

Cela représenterait environ 20 % des usages selon l'industrie.

#### 6.2.4.3 Nettoyage/décapage/dégraissage des métaux

Ce secteur utilisait largement des CFC et, depuis leur interdiction, s'était tourné vers les solvants chlorés, dont le DCM, en raison de leur moindre risque d'inflammabilité et d'explosibilité des vapeurs que pour les solvants pétroliers. Actuellement, on observe un retour vers les solvants pétroliers, notamment à travers des mélanges de solvants pétroliers et de solvants chlorés ou des mélanges d'éthers de glycols et de solvants chlorés, qui réduisent ces problèmes de sécurité associés aux solvants pétroliers mais ne l'éliminent pas. En effet, la présence de solvants chlorés dans le mélange a pour objectif de monter le point éclair qui est alors masqué, mais lorsque le mélange s'appauvrit en solvant halogéné on retrouve une atmosphère explosive. (INRS, 2001)

Les différents documents consultés (ADEME, CETIM,...) et les organismes industriels contactés donnent globalement le sentiment que le DCM, qui était encore récemment perçu comme une alternative au trichloréthylène, est assez largement utilisé, mais de plus en plus dans des conditions limitant l'exposition des travailleurs (machines fermées, ...). L'évolution vers les solvants non-halogénés reste encore largement à poursuivre.

#### 6.2.4.4 Nettoyage/décapage/dégraissage d'autres matériaux (plastiques)

Les solvants halogénés sont en général moins adaptés pour les matériaux plastiques que pour les métaux. Cependant, il existe des cas où les solvants halogénés sont adaptés (phénoplastes, aminoplastes, polyoxyméthylène) et où le DCM pourrait éventuellement être employé. Mais il s'agit d'un usage probablement marginal par rapport au cas des métaux. (CETIM, 1998)

#### 6.2.4.5 Autres produits de décapage

Le DCM est présent dans des produits de décapage divers, utilisés pour décaper des résines photorésistantes, des revêtements de sols, des textiles muraux, ...

#### 6.2.4.6 Colles et adhésifs

Le dichlorométhane est aussi présent en tant que diluant dans des colles utilisées notamment sur des polymères, comme le plexiglas, le PVC (colles PVC en plomberie) par exemple. C'est un composant des colles pour les mousses en matière plastique (polyuréthanes). Cet usage représenterait 10 % des usages totaux du DCM selon l'industrie.

#### 6.2.4.7 Propulseur dans les aérosols

Le DCM fait partie des composés ayant remplacé les CFC. Il contribue aussi à réduire l'inflammabilité de l'aérosol. Mais il semblerait que cet usage, qui était notamment intense par le passé pour les produits capillaires (laques en spray etc....), soit devenu très réduit. Il serait plutôt utilisé comme agent de formulation dans les insecticides en spray ou comme solvant dans des peintures aérosols (TNO, 1999). Cet usage représenterait 10 % des usages totaux du DCM selon l'industrie.

#### 6.2.4.8 Détachant industriel pour textiles

Cet emploi est signalé notamment par la société Dow Chemical, dans une fiche produit où apparaît le DCM, et il est confirmé par d'autres sources. Cela semble cependant être un usage assez marginal du DCM. L'Union des Industries Textiles confirme cet usage du DCM, mais estime qu'il est en baisse.

L'utilisation en tannerie ne semble pas documentée mais le dichlorométhane a pu être identifié dans des effluents de tanneries en France (Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux du MEDD).

#### 6.2.4.9 Fabrication / Utilisation de polymères

Le DCM est utilisé comme agent de soufflage dans la fabrication des mousses polyuréthanes pour l'ameublement, pour les mousses de faible densité (16 à 20 kg/m<sup>3</sup>) et dans les mousses rigides pour l'isolation thermique.

Toujours dans le domaine des mousses polyuréthanes, c'est aussi un solvant de nettoyage du matériel d'injection du mélange polyols-isocyanates.

Il est enfin présent dans des colles pour mousses souples (ADEME, 2004).

Pour la synthèse des polycarbonates, le dichlorométhane est en général le solvant dans lequel se déroule la polymérisation.

Il pourrait être également utilisé pour la fabrication de résines de polybutadiène, un

polymère produit en France par Lanxess (ex-Bayer Elastomères).

Le DCM est un solvant de nettoyage dans l'industrie du polyester en remplacement de l'acétone plus facilement inflammable. Une société fabricant des résines isocyanates en France indique utiliser aussi le DCM comme solvant de nettoyage des réacteurs de polymérisation.

La bibliographie atteste de l'emploi du DCM dans la fabrication du triacétate de cellulose, mais cette activité semble ne plus exister en France.

#### 6.2.4.10 Intermédiaire de synthèses

Le DCM est un intermédiaire de synthèses chimiques dans l'industrie phytosanitaire

#### 6.2.4.11 Fluide réfrigérant

Des sources bibliographiques mentionnent l'usage du DCM pour la fabrication de matériel de climatisation, mais l'Association française du froid ne confirme pas.

#### 6.2.4.12 Développement photographique

#### 6.2.4.13 Agroalimentaire et cosmétiques

Le DCM est utilisé comme solvant d'extraction d'arômes naturels, dans le traitement du houblon, ainsi que dans le traitement du cacao.

Il est utilisé, notamment en France par la société Hag Coffex à Strasbourg pour la décaféination du thé et du café

Le DCM est également utilisé pour l'extraction de graisses, le DCM est utilisé pour l'extraction d'huiles essentielles et l'extraction de la chlorophylle et probablement également de la carotène.

Une société française spécialisée dans les techniques d'extraction pour l'agroalimentaire et les cosmétiques estime que le DCM reste encore très largement utilisé dans ces deux domaines.

#### 6.2.4.14 Usines de pâte à papier ?

Le DCM a été détecté dans des effluents de l'industrie papetière (Environnement Canada, 1993) et en Suède, mais cet usage ne semble pas confirmé. Néanmoins, le DCM a pu être quantifié dans les effluents d'une usine de pâte à papier en France dans le cadre de l'Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux du MEDD.

#### 6.2.4.15 Laboratoires d'analyses chimiques

Le DCM est un solvant d'élution pour colonnes chromatographiques (l'utilisation de plusieurs tonnes par an pour un laboratoire de recherche de la taille de l'INERIS sont possibles). Les quantités peuvent être très largement supérieures pour des laboratoires travaillant avec le DCM en routine. L'INERIS récupère les effluents contenant du DCM et

les fait traiter dans des centres spécialisés, ce qui correspond à la pratique courante des laboratoires en France.

#### 6.2.4.16 Industrie pétrolière

Le DCM est vendu dans ce domaine par le distributeur UNIVAR.

#### 6.2.4.17 Verrerie

Le DCM peut être utilisé comme produit de nettoyage, mais les quantités en jeu en France seraient selon la profession très faible par rapport aux autres usages (de l'ordre d'une tonne par an).

#### 6.2.4.18 Adjuvant de fongicides

D'après la base de données « e-phy » du Ministère de l'Agriculture, le DCM est présent à une concentration de 1060 g/l dans un adjuvant pour une bouillie fongicide et insecticide, le « VK.1 » de la Société DREYFUS HERSCHTEL. Cependant, il n' a pas été possible de retrouver la trace de cette société ni de cette spécialité, ce qui laisse supposer qu'elle n'est plus distribuée en France.

### 6.2.5 Rejets indirects

#### 6.2.5.1 Traitement / Régénération de solvants

Des cas de contamination des eaux souterraines près de sites de régénération de solvants sont constatés (OCDE, 1994)

En France, 13 % des sites pollués relevés dans le base BASOL le sont par des solvants halogénés.

#### 6.2.5.2 Décharges

Des cas de pollution des sols au DCM près de décharges ont été constatés aux USA (OCDE, 1994)

#### 6.2.5.3 Combustion de biomasse

Cette source représente une fraction significative des émissions industrielles atmosphériques au niveau mondial (Lobert et al., 1999)

### 6.2.6 Source naturelle

#### 6.2.6.1 Océans

C'est une source naturelle d'émissions atmosphériques qui représente trois fois environ la combustion de la biomasse au niveau mondial. Elle peut être évaluée à 200 000 tonnes (Khalil et al., 1999), les rejets mondiaux industriels atmosphériques représentant environ 600 000 tonnes. Elle est donc importante et, la durée de vie du dichlorométhane dans l'atmosphère pouvant se compter en mois, elle pourra contribuer à expliquer un bruit de fond dans les hydrosystèmes non soumis à une pression industrielle.

## 6.2.7 Données sur les rejets et la présence dans les eaux

### 6.2.7.1 Rejets

Les rejets de DCM ont lieu principalement à l'atmosphère et dans une bien moindre mesure vers les milieux aquatiques.

Le total aux USA des rejets de DCM dans l'eau en 1989 était de 1000 tonnes (Environnement Canada, 1993).

Les rejets atmosphériques de DCM en France en 1990 sont estimés par McCulloch et al. à 33 000 tonnes (sur un total mondial de 582 000 tonnes).

La comparaison entre ces chiffres confirme qu'il y a bien une différence d'ordre de grandeur entre les rejets vers l'air et vers l'eau.

Ce point est confirmé dans (TNO, 1999), qui indique que, pour l'ensemble de l'Europe, en 1995, les rejets dans l'eau représentent, selon les usages, entre 0 et 1 % des rejets totaux, alors que les rejets atmosphériques représentent entre 55 et 100 %. Les rejets via les déchets peuvent représenter entre environ 0 et 50 %. Les secteurs pour lesquels la proportion des rejets atmosphériques est plus faible et dont les rejets sont donc plus importants vis à vis de la DCE, sont la pharmacie, la chimie et le décapage.

Il y a eu une tendance à la baisse des rejets sur la période 1988 – 1996 (au niveau mondial).

Les principaux contributeurs aux rejets dans l'eau aux Pays-Bas en 1994 étaient l'industrie pharmaceutique, chimique et les usages diffus (OCDE, 1994).

Étant donné que le DCM est présent dans de nombreux produits « grand public », comme des colles et des décapants, il devrait être présent dans les rejets de station d'épuration urbaines. Dans une étude réalisée en 2004 en France dans le cadre de l'Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux du MEDD, le DCM a été effectivement détecté ponctuellement (à une concentration d'environ 60 µg/l) dans des rejets d'une station d'épuration urbaine d'une ville moyenne, sur six rejets de stations d'épuration testés. Le rejet de cette station, qui comporte une filière complète avec filtration biologique, peut être estimé à environ 1 kg/j. La présence de DCM dans des effluents urbains ne serait donc pas forcément universelle ou permanente.

### 6.2.7.2 Chiffres EPER

La base de données EPER (European Pollutant Emissions Register) de l'Agence européenne de l'environnement donne une image des rejets industriels pour les installations soumises à la Directive IPPC. Il peut s'agir d'une image quelque peu biaisée de la réalité de l'ensemble des rejets industriels, puisque de nombreuses installations, notamment les ateliers de traitement de surface de petite taille sont exclues du champ de la Directive et donc de l'inventaire. L'année 2001, la seule année disponible, est également la première pour laquelle des données ont été collectées. Ces données sont encore incomplètes et les informations qui suivent sont à prendre avec précaution.

Néanmoins, l'exploitation de ces données pour l'année 2001 apporte les informations suivantes pour la France :

- Les rejets directs dans l'eau de dichlorométhane (environ 23 tonnes) sont totalement le fait, pour les installations IPPC, de l'industrie chimique, et notamment de l'industrie chimique de base (50 %), suivie par l'industrie de la chimie inorganique (37 %), de

l'industrie pharmaceutique (8 %), et enfin du secteur des biocides et explosifs (5 %). Le total de ces rejets était d'environ 8 tonnes de dichlorométhane en 2001. Sur ce total, la fabrication du DCM n'occasionne que des rejets négligeables, d'après les chiffres communiqués par un des fabricants français.

- Les rejets indirects (dans une station d'épuration industrielle) sont dus d'après EPER quasi-exclusivement à l'industrie pharmaceutique (environ 8 tonnes)
- Les rejets atmosphériques (environ 2 100 tonnes) sont dominés par la chimie et la pharmacie (70 % à elles deux), mais plus diversifiés (métallurgie 10 %, cimenteries et verreries 7 %, chimie inorganique 5 %, etc.).

Enfin, les chiffres EPER concernant la France confirment que le dichlorométhane est utilisé dans les domaines d'activité suivant :

- fabrication de matériel de climatisation (fluide réfrigérant) ;
- fabrication de plastiques, notamment mousses polyuréthanes ;
- extraction d'huiles essentielles ;
- extraction de la caféine du café et du thé.

Par rapport aux autres pays d'Europe, la France apparaît comme étant largement, avec la Grande-Bretagne, un des principaux émetteurs IPPC de dichlorométhane et même le principal pour ce qui est des rejets dans des stations d'épuration. Cela pourrait s'expliquer en partie par la force de l'industrie pharmaceutique française, une des toutes premières voire la première d'Europe pour la valeur économique de la production ([www.efpia.org](http://www.efpia.org)).

D'autres pays comme l'Allemagne, le Royaume-Uni et l'Italie signalent d'autres sources importantes d'émissions de dichlorométhane dans l'eau, comme les raffineries, certaines installations de traitement des déchets, qui n'apparaissent pas en France.

On ne dispose malheureusement pas avec EPER (ni avec le Bilan annuel des rejets des installations classées publié par le MEDD) d'un historique pour apprécier l'évolution de ces rejets en DCM. Cependant, en Alsace les rejets atmosphériques de dichlorométhane de 2002 sont en recul de 50 % par rapport à ceux de 2001 (DRIRE Alsace, 2004).

### 6.2.7.3 Présence dans les eaux de surface et les sédiments

Le DCM n'est que très exceptionnellement décelable dans les eaux de surface sur les bassins Rhin-Meuse et Loire-Bretagne. En revanche, il est parfois quantifié dans les eaux du bassin Rhône-Méditerranée et surtout fréquemment dans les sédiments. Il est possible que le contraste entre ce bassin et les deux précédents provienne de la présence sur Rhône Méditerranée de plusieurs sites de production chimique très concernés par le DCM, alors que nous n'en avons pas identifié sur les deux autres bassins.

Sur le Bassin Seine-Normandie, le DCM n'est pas détecté dans l'eau à l'exutoire des grands cours d'eau du bassin (Seine, Marne, Oise).

Pour des grands cours d'eau étrangers (Allemagne, Pays-Bas), des concentrations moyennes de l'ordre de quelques microgrammes par litre sont rapportées dans (De Rooij, 2004).

## 6.3 POSSIBILITES DE REDUCTION DES REJETS

### 6.3.1 Techniques de traitement ou de réduction des émissions

#### 6.3.1.1 Techniques de traitement

Un des fabricants français de DCM indique utiliser un stripping pour traiter ses effluents aqueux., ce qui lui a permis d'aboutir à des rejets de l'ordre de 10 kg/an en 2003.

#### 6.3.1.2 Procédés de décapage physique

Dans le domaine du décapage des peintures, qui est un des emplois majeurs du DCM, il existe des procédés physiques alternatifs :

- Décapage physique (Sablage).
- Décapage à la glace carbonique.
- Décapage thermique

Ces technologies ne présentent pas que des avantages.

Ainsi le traitement par projection d'éléments abrasifs (décapage physique) risque d'endommager la surface et d'en altérer les propriétés. De plus, le retraitement, souvent indispensable, de ces éléments abrasifs plus ou moins contaminés, entraîne des surcoûts importants. Selon une entreprise spécialisée, il constitue une alternative au décapage chimique de pièces métalliques, sauf dans le cas de pièces très fragiles. Son coût pourrait être supérieur à celui du décapage chimique. Cette entreprise ne l'a pas appliqué pour du bois mais pense que cela est facilement réalisable et qu'une demande existe. D'après une société spécialisée en décapage thermique, celui-ci ne peut s'appliquer que pour des pièces métalliques supportant une chaleur très élevée et donc son domaine d'application est très restreint, en comparaison du décapage chimique.

L'ECSA<sup>46</sup> estime que ces techniques alternatives posent également des risques pour le travailleur (dégagement de fumées et poussières de peintures pouvant être toxiques).

#### 6.3.1.3 Décapants chimiques ne contenant pas de DCM

Un industriel opérant dans ce domaine (décapage de tôles pour l'industrie automobile) indique avoir adopté un produit ne contenant pas de DCM, mais estime que la grande majorité de la profession continuera à utiliser le DCM en raison de son coût trois à quatre fois inférieur. La décision de l'entreprise d'abandonner le DCM a été, dans son cas, le souhait d'anticiper les futures probables interdictions et le souci d'une meilleure protection des travailleurs.

#### 6.3.1.4 Dégraissage de métaux

À défaut d'utiliser un autre solvant, il est possible de grandement diminuer les émissions atmosphériques de DCM, en utilisant (INRS, 2004) :

- à chaud : des machines fermées avec systèmes de condensation par groupes frigorifiques, et traitement au CAG des événements vers l'extérieur ;
- à froid : des capots enveloppants et des couvercles.

---

<sup>46</sup> European Chlorinated Solvent Association

Dans la mesure où il semble que l'industrie française du traitement de surface a encore peu adopté ces techniques et utilise des machines encore assez anciennes pour plus de la moitié d'entre elles, il pourrait y avoir une forte marge de progression dans ce domaine (ADEME, 2003).

Pour les rejets liquides de bains solvantés, il faut privilégier le recyclage et la régénération in situ des solvants, et un traitement et une élimination des bains usagés par des sociétés spécialisées performantes en matière environnementales. Certains fournisseurs de solvants proposent également à leurs clients un service de régénération. Ce service est aussi proposé par des sociétés spécialisées.

La minimisation des rejets de DCM dans les milieux aquatiques est donc aussi un enjeu au niveau des sociétés spécialisées dans le traitement et la récupération des bains de solvants chlorés, bien que les émissions de polluants liées à ces activités soient surtout des émissions atmosphériques. Le DCM fait partie des solvants couramment recyclés en Europe.

#### 6.3.1.5 Stations d'épuration urbaines

Il n'a pas été possible de réunir des informations suffisantes sur le devenir du DCM dans les stations d'épuration urbaines.



### 6.3.2 Produits de substitution

Tableau 30. Produits de substitution du dichlorométhane

<i>Produits de substitution</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<b>Industrie pharmaceutique (solvant d'extraction)</b> <i>Alcools, hydrocarbures, cétones</i>	<i>Moins dangereux</i>	
<b>Industrie pharmaceutique (solvant de procédé)</b> <i>Autres solvants organiques</i>		<i>Réhomologation du procédé nécessaire</i>
<b>Industrie pharmaceutique (agent d'enrobage)</b> <i>Eau, alcool</i>	<i>Moindre toxicité et écotoxicité</i>	
<b>Décapage des peintures</b> <i>Détachants basiques (Solutions aqueuses d'hydroxydes de sodium, de potassium, autres hydroxydes inorganiques)</i> <i>N-méthyl pyrrolidone (NMP)</i>	<i>Non toxique</i>	<i>Corrosif, inefficace sur certaines peintures</i>  <i>Moins Toxique ? (mais effet tératogène)</i> <i>Moindre effet sur l'environnement ?</i> <i>Plus cher</i> <i>Action plus lente que le DCM</i>
<i>Esters dibasiques (adipate, glutamate, succinate dibasiques)</i> <i>Solvants non chlorés Toluène</i> <i>Xylène</i> <i>Acétone</i> <i>Mélanges de cétones</i> <i>Mélanges acétone, toluène, méthanol</i> <i>Alcool furfurylique</i>	<i>Moins toxiques pour l'homme et l'environnement ?</i>	<i>Action plus lente que le DCM</i> <i>Inflammables</i> <i>Fort potentiel de formation d'ozone troposphérique</i>

Tableau 31. Produits de substitution du dichlorométhane (suite)

<i>Produits de substitution</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<b>Décapage de résines photorésistantes</b>		
<b>Propulseur dans les aérosols</b>		
<b>Dégraissage des métaux</b>		
<i>Dichlorométhane</i>	<i>Toxicité, Écotoxicité</i>	<i>Large spectre d'efficacité, à chaud ou a froid Pas de risque accidentel Pas de consommation d'eau ni e séchage</i>
<i>Solvants non chlorés Toluène Xylène Acétone Mélanges de cétones</i>	<i>Moins toxiques que les solvants chlorés pour l'homme et l'environnement ?</i>	<i>Inflammables Fort potentiel de formation d'ozone troposphérique</i>
<i>Nettoyants à base aqueuse Phosphates, Hydroxydes, Tensio-actifs</i>	<i>En général, produits moins dangereux pour l'environnement aquatique</i>	<i>Non universels Consommation d'eau importante et traitement d'eau nécessaire Séchage souvent nécessaire Problèmes de risque pour les organismes aquatiques avec les nonylphénols. Solutions d'hydroxydes : corrosivité</i>
<i>Éthers de glycols Alcools (éthanol ou isopropanol), plutôt utilisés comme additifs dans d'autres solvants Hydrocarbures à point éclair &gt; 55°C (distillats, naphas)</i>	<i>Moindre toxicité et écotoxicité</i>	<i>Risques sanitaires Inflammables Risque d'explosion</i>

Tableau 32. Produits de substitution du dichlorométhane (suite)

<i>Produits de substitution</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<i>Esters d'acides gras</i>	<i>Non toxiques et écotoxiques</i>	
<i>Cétones</i>		<i>Ne convient pas pour l'aluminium</i>
<i>Limonènes et autres terpènes</i>		<b>Inflammable</b> <b>Toxique</b> <b>Très toxique pour le milieu aquatique</b>
<i>CO<sub>2</sub> supercritique</i>		<i>Coût d'investissement élevé</i>
<i>Technologie française développée par CEA/Unitech</i>		
<b>Détachant industriel pour textile</b>		
<b>Mousses polyuréthannes pour l'ameublement (agent de soufflage)</b>		
<i>Alcools (éthanol, isopropanol)</i>		
<i>Solides (cires dispersées dans des silicones ou une huile de paraffines)</i>		
<i>Dioxyde de Carbone</i>		<i>Ne convient pas pour des mousses très légères (densité &lt; 21 kg/m<sup>3</sup>)</i> <i>Risque d'autocombustion</i> <i>Des exemples de mise en œuvre industrielle en France existent</i>
<i>Monoxyde de carbone</i>	<i>Convient pour des densités plus faibles (17 kg/m<sup>3</sup>)</i>	<b>Toxique</b>

Tableau 33. Produits de substitution du dichlorométhane (suite)

<i>Produits de substitution</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
Acétone Pentane ?		Vapeurs inflammables
<b>Mousses polyuréthanes (solvant de nettoyage)</b>		
<b>Fabrication de polycarbonates</b>		
Monochlorobenzène ? Dioxanne (...)		Toxique pour les organismes aquatiques
<b>Fabrication de triacétate de cellulose</b>		
<b>Fabrication de polyester (solvant de nettoyage)</b>		
Acétone	Moins toxique et écotoxique	Inflammable
<b>Colles et adhésifs</b>		
Des colles sans DCM existent au catalogue de certains fournisseurs comme Degussa (les colles avec DCM étant toujours proposés). Colles à l'eau Hotmelts	<b>Moindre toxicité et écotoxicité (?)</b> <b>Colles à l'eau moins chères</b>	<b>Séchage plus long (colles à l'eau)</b> <b>Moindre résistance à certaines agressions (colles à l'eau)</b>
<b>Fluide réfrigérant</b>		

Tableau 34. Produits de substitution du dichlorométhane (suite)

<i>Produits de substitution</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<b>Développement photographique</b>		
<b>Décaféination du café</b>		
<i>CO<sub>2</sub> supercritique</i>		<i>Coût d'investissement plus élevé</i>
<i>Technologie française CEA/Unitech</i>		<i>300 k€ pour une machine de 100l (DFIU)</i>
<i>Acétate d'éthyle</i>	<i>Moindre écotoxicité</i>	<i>Inflammable</i>
<i>Eau + CAG</i>		<i>Coût</i>
<b>Agroalimentaire en général</b>		
<i>Alcools (éthanol, méthanol)</i>		
<i>Diéthyléther</i>	<i>Moindre écotoxicité</i>	<i>Très inflammable</i>
<i>Acétate d'éthyle</i>	<i>Moindre écotoxicité</i>	<i>Inflammable</i>
<i>Éthylméthylcétone</i>	<i>Moindre écotoxicité</i>	
<i>Acétone</i>	<i>Moindre écotoxicité</i>	<i>Inflammable</i>
<i>Hydrocarbures à bas point d'ébullition</i>		
<i>Hexane</i>		<i>Toxique pour les organismes aquatiques</i>
<b>Matériel pour l'imprimerie</b>		
<i>Toluène (Mac Dermid Alsace)</i>		

Dans le domaine des mousses polyuréthanes de faible densité, la substitution du dichlorométhane par le CO<sub>2</sub> semble être en bonne voie. Cette alternative a été adoptée par la société Carpenter à Huningue (68) et devrait l'être prochainement par Recticel à Louviers (27). Source : DRIRE 27 et DRIRE 68

Environnement Canada a édité en 2003 un guide détaillé des bonnes pratiques qui apporte des informations et recommandations sur les façons de limiter sa consommation de dichlorométhane pour le décapage des peintures sur des meubles :

- Utiliser des décapants à plus faible teneur en dichlorométhane si possible
- Utiliser si possible des décapants sans dichlorométhane (à base d'alcools, décapants par corrosion)

Dans le domaine du décapage des peintures, il ne semble pas y avoir actuellement suffisamment d'éléments pour se prononcer de façon générale sur le bilan environnemental et sanitaire des alternatives (TNO, 1999).

Pour le décapage de façades externes deux types de décapants sont employés :

- décapants conventionnels
- décapants contenant des cires spéciales destinées à retarder l'évaporation du dichlorométhane lors de son application

Ce second type, qui est promu par les fabricants de solvants, limite les émissions atmosphériques sur le lieu d'application, mais pourrait augmenter le rejet dans les milieux aquatiques, de plus grandes quantités de dichlorométhane restant présentes dans le décapant lorsque celui-ci est nettoyé.

ECSA estime que les alternatives à base de solvants faiblement volatils présentent toutes des inconvénients, notamment un temps de décapage beaucoup plus long.

Pour les secteurs du dégraissage des métaux et de l'agroalimentaire, l'emploi du CO<sub>2</sub> supercritique a été mis en œuvre en France de façon encore embryonnaire. Le problème est un coût d'investissement très élevé qui ne peut être consenti, selon un expert d'une société française spécialisée dans les techniques d'extraction dans l'agroalimentaire, que pour de gros chiffres d'affaires (comme l'extraction de l'arôme du paprika, ou la phytothérapie – société Arkopharma) et restera limité.

Dans l'agroalimentaire et les produits cosmétiques, cet expert pense que le DCM ne pourra pas être complètement remplacé. Le meilleur solvant de remplacement serait l'hexane. L'hexane est cependant classé R51/53, donc toxique pour les organismes aquatiques. Une autre solution peut venir des techniques de séparation par membranes, qui sont mûres d'un point de vue technologique à l'échelle industrielle, mais dont le domaine d'application restera restreint pour des raisons physiques.

Pour le dégraissage des métaux, la technologie CO<sub>2</sub> semble n'être qu'au stade pilote. Les techniques utilisant des plasma doivent être également considérées comme seulement émergentes (CITEPA, 2003).

Une entreprise pharmaceutique qui utilise le DCM comme solvant d'extraction pour fabriquer un principe actif et qui représente un des plus importants rejets directs en France, indique qu'elle n'a pas recherché de produit de substitution et que des études spécifiques seraient nécessaires.

#### 6.4 ASPECTS ECONOMIQUES

D'après un des principaux distributeurs de produits chimiques en France, le prix du dichlorométhane est en 2004 de l'ordre de 500 à 600 euros par tonne.

Une étude européenne (TNO, 1999) a examiné l'impact économique potentiel de restrictions sur l'emploi du DCM en Europe, compte tenu de la disponibilité des alternatives. L'étude était restreinte aux produits contenant du DCM et ne prenait pas en compte son usage industriel (chimie, pharmacie,...). Les principales conclusions sont les suivantes :

- En ce qui concerne les formulateurs de produits contenant du DCM et leurs utilisateurs :
  - Pour le décapage des peintures, la principale alternative en termes de produit chimique de base est la N-Méthyl-Pyrrolidone, qui est quatre fois plus chère. Pour cette raison, et aussi parce que certains utilisateurs de DCM pourraient recourir à des procédés mécaniques qui sont plus longs, le surcoût pour l'industrie de l'UE serait de l'ordre de 125 à 325 millions d'euros par an. Cela concernerait surtout les formateurs et utilisateurs, car les producteurs de DCM produisent en général aussi les substances de remplacement. Il y aurait peu de risque de délocalisation d'activités.
  - Pour la fabrication et l'utilisation des adhésifs et colles contenant du DCM, l'impact socio-économique de rescriptions d'emploi serait limité. Pour ce qui est de la fabrication, quelques centaines de personnes en Europe travailleraient dans le secteur. Pour l'utilisation, des alternatives seraient généralement disponibles pour le collage des mousses plastiques (sauf pour certains matériaux particuliers).
  - Pour les aérosols, seuls les formulateurs seraient économiquement concernés par des restrictions. Pour certaines applications, des coûts de recherche de formulations alternatives de l'ordre de 30 % du chiffre d'affaires sont possibles et une période de transition devrait alors être prévue.

L'impact sur les formulateurs et sur les utilisateurs serait donc globalement limité.

- En ce qui concerne les producteurs de DCM, qui font partie de l'industrie du chlore, une restriction forte sur l'emploi amènerait une adaptation des structures de production de l'ensemble de l'industrie du chlore, avec des conséquences locales négatives en termes d'emploi et financiers pour les acteurs impliqués dans le DCM. Les conséquences négatives pour ces acteurs pourraient être réduites si une période de transition était ménagée.

#### 6.5 CONCLUSION

Pour la plupart des usages (décapage, colles, propulseur), il y a des produits de substitution possibles. Cependant ils présentent pour certains des inconvénients en termes de coût et d'efficacité (par exemple, action plus lente pour les décapants alternatifs) et leurs avantages sanitaires et environnementaux ne sont pas clairs pour plusieurs d'entre eux.

En revanche, dans l'industrie chimique et pharmaceutique, la disponibilité d'alternatives semble avoir été peu étudiée et n'est pas acquise.

L'enjeu économique d'une réduction progressive de l'emploi du DCM pour les formulateurs et les utilisateurs finaux est probablement supportable, si une période de

transition permet de financer et de mener à bien sur une durée suffisante les travaux de reformulation de produits et d'adaptation de leurs modes d'emploi.

Pour l'industrie chimique et pharmaceutique (production du DCM et emplois dans cette industrie), la substitution passerait par une réorganisation majeure pour certains acteurs de l'industrie du chlore. Les impacts économiques pourraient être localement négatifs et significatifs en termes de pertes de chiffre d'affaires et d'emplois. Des impacts positifs pourraient en revanche être enregistrés pour les acteurs produisant des alternatives au DCM et dépendant moins des solvants chlorés.

## 6.6 REFERENCES

### 6.6.1 Experts et industriels interrogés

Agences de l'eau

Archimex

Arkema

Association française du froid

Brenntag

Rhodia

Saint-Gobain

SARL Lecouffe Darras

SPID

Syndicat national des plastiques alvéolaires

Union des industries textiles

### 6.6.2 Documents et sites Internet consultés.

ADEME/GIFAS/MEDD, 2004 Schéma de maîtrise des émissions de COV dans les industries aéronautiques et spatiales

ADEME/CTBA/IFA/MEDD, 2004. Guide de rédaction des SME de COV dans l'Industrie de l'Ameublement

ADEME, 2003. État des lieux et perspectives des entreprises de régénération de solvants en France.

ARIST Bourgogne, 2001, Les technologies propres appliquées aux industries alimentaires.

BASOL, Base de données sur les sites et sols pollués (ou potentiellement pollués) appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif,

(<http://basol.environnement.gouv.fr>).

CETIM, 1998, Guide de choix et d'utilisation des solvants et dégraissants industriels.

CITEPA, 2003, Final Background Document on the sector Surface Cleaning Prepared in the framework of EGTEI

([http://www.citepa.org/forums/egtei/surface\\_cleaning\\_300603.pdf](http://www.citepa.org/forums/egtei/surface_cleaning_300603.pdf))



CRAM Pays de la Loire, 2002, Prévention des risques professionnels, dégraissage des métaux.

De Rooij et al., 2004, Dichloromethane marine risk assessment with special reference to the Osparcom region: north sea, *Environmental Monitoring and Assessment* 97: 3–22, 2004.

DRIRE alsace, 2004, Industrie et environnement en Alsace, Bilan 2004.

Environnement Canada, 2003, Code de bonnes pratiques pour la réduction des émissions de dichlorométhane résultant de l'utilisation de décapants pour peintures dans les entreprises commerciales de remise à neuf de meubles et pour d'autres applications de décapage, Environnement Canada, 2003. Disponible sur Internet :

[http://www.ec.gc.ca/RegistreLCPE/documents/code/furn\\_ref/toc.cfm](http://www.ec.gc.ca/RegistreLCPE/documents/code/furn_ref/toc.cfm).

Environnement Canada, 1993, Dichlorométhane, Liste des substances d'intérêt prioritaire, Rapport d'évaluation.

European Chlorinated Solvent Association (ESCA), 2003, Contrôle des émissions de chlorure de méthylène lors du décapage de façades externes, in *Solvents Digest*, Décembre 2003, No 24.

European Commission, 2003. Reference Document on Best Available Techniques in the Food, Drink, and Milk Industry, draft 2.

European Commission, 2004. Reference Document on Best Available Techniques in the Surface Treatment of Metals Using Solvents, draft 2.

HSE, 2002, Selection and safe use of spotting solvents in textile and clothing industries

HSIA, 2003, Methylene Chloride, White Paper.

[http://europa.eu.int/comm/environment/air/solvents/guidance\\_en.htm](http://europa.eu.int/comm/environment/air/solvents/guidance_en.htm) : Site d'échanges d'informations et de documents-guide sur la substitution des solvants, organisé par la Commission européenne dans le cadre de la directive COV (directive 1999/13/EC).

INERIS, 2003. Chlorure de méthylène, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, version n°1-3/septembre 2003.

INRS, 1994. Exposition professionnelle au dichlorométhane, Cahiers de notes documentaires N) 155, 2<sup>ème</sup> trimestre 1994.

INRS, 2001. Fiche pratique de sécurité ED 48, Dégraissage des métaux, choix des techniques et des produits.

Khalil et al., 1999, Natural emissions of chlorine-containing gases : Reactive Chlorine Emissions Inventory, *Journal of Geophysical Research*, vol. **104**, No D7

Lobert J.M. et al., 1999, Global chlorine emissions from biomass burning : Reactive Chlorine Emissions Inventory, *Journal of Geophysical Research*, vol. **104**, No D7.

McCulloch et al., 1999, Industrial emissions of trichloroethene, tetrachloroethene, and dichlorométhane : Reactive Chlorine Emissions Inventory, *Journal of Geophysical Research*, vol. **104**, No D7, pp. 8417-8427.

OCDE, 1994, Risk Reduction Monograph n°2, Methylene Chloride, Background and National experiences with reducing risk.

The pharmaceutical industry in figures, 2003, [www.efpia.org](http://www.efpia.org).

TNO, 1999, Methylene chloride: Advantages and Drawbacks of Possible Market Restrictions in the EU, Report for the European Commission.

[www.eurochlor.org](http://www.eurochlor.org).

## 7. HEXACHLOROBENZENE

---

### 7.1 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.

Ses émissions ont beaucoup décru et les sources résiduelles, notamment celles liées à la fabrication de solvants chlorés, sont également en baisse. Il semble donc possible d'atteindre des rejets négligeables, voire nuls, d'ici 2015.

## 7.2 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.

### 7.2.1 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.

### 7.2.2 Réglementation

#### 7.2.2.1 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 cancérigène de catégorie 2.

#### 7.2.2.2 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 perchloréthylène (PER) et de tétrachlorométhane ( $CCl_4$ ) par perchloration et de la production de trichloréthylène (TRI) et de tétrachloréthylène par tout autre procédé<sup>47</sup> :

- Valeur limite en concentration : 1,5 mg/l.
- Valeur limite en flux : 1,5 g/t de capacité de production de PER +  $CCl_4$  ou de PER + TRI.

### 7.2.3 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. paragraphe 7.2.5) ou de l'incinération des déchets.

---

<sup>47</sup> 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.

## 7.2.4 Utilisation

### 7.2.4.1 Utilisation actuelle

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

### 7.2.4.2 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 entrainait 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.

### 7.2.4.3 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 trichloréthylène et dans le perchloréthylène (WHO UPCS, 1997) ; < 20 ppb dans le trichloréthylène, le perchloréthylène et le tétrachlorométhane (HSIA, 1997) – données Eurochlor. 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 minimes.

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].

## 7.2.5 Rejets et présence dans l'environnement

### 7.2.5.1 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 :

#### 7.2.5.1.1 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 perchloréthylène et de tétrachlorométhane (quantités significatives de HCB produit) ;
- la production de perchloréthylène et de trichloréthylène (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 (Eurochlor). Depuis 1985, Eurochlor 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'Eurochlor. Eurochlor 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 tétrachloréthylène, du trichloréthylène et du tétrachlorométhane (deux ou trois usines pour Atofina, une usine pour Solvay). D'autres régénèrent des solvants chlorés et produisent ainsi du trichloréthylène : Brabant chimie, Caldic (une usine chacun).

Remarque : Le marché des solvants chlorés en Europe occidentale est en décroissance : -11 % de baisse pour le trichloréthylène et -3,5 % pour le tétrachloréthylène de 1997 à 2002 (Eurochlor). Cette décroissance s'explique par l'amélioration du recyclage, par une meilleure maîtrise des solvants et par la récente classification du trichloréthylène 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/m<sup>3</sup>.

#### 7.2.5.1.2 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).

#### 7.2.5.1.3 Textile

La présence d'hexachlorobenzène dans les laines avant lavage est mentionnée dans le BREF textile : des teneurs totales en organochlorés (dont l'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).

#### 7.2.5.1.4 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.

#### 7.2.5.1.5 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](http://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.  
L'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).

### 7.2.5.2 Apports indirects

#### 7.2.5.2.1 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 35. 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 <sup>ère</sup> fusion	380	399	424 (Europe occidentale : 3 230)	(Europe occidentale : 3 413)
2 <sup>e</sup> 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.

#### 7.2.5.2.2 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.

### 7.2.5.3 Pollutions historiques – Mesures environnementales

#### 7.2.5.3.1 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 36. 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 (L'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.

#### 7.2.5.3.2 Milieu marin

L'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, Eurochlor). 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.

## 7.3 MOYENS POUR BAISSER LES REJETS

### 7.3.1 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).

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

#### 7.3.2.1 Solvants chlorés (réduction des rejets atmosphériques et aqueux)

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

#### 7.3.2.2 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.).

#### 7.3.2.3 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.

## 7.4 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.

## 7.5 REFERENCES

### 7.5.1 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).

### **7.5.2 Liste des entreprises et organismes contactés**

Alliance Métal

Atofina

CEZUS Chimie

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

DMC

Eurochlor

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).

## **8. HEXACHLOROBUTADIENE, HCB**

---

---

### **8.1 RESUME**

L'hexachlorobutadiène (HCB) 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 (trichloréthylène et tétrachloréthylène). 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). En outre le marché des solvants chlorés est en décroissance en Europe. Il semble donc possible d'atteindre des rejets négligeables, voire nuls, d'ici 2015.

## 8.2 SITUATION PRESENTE

### 8.2.1 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  $C_4Cl_6$  :

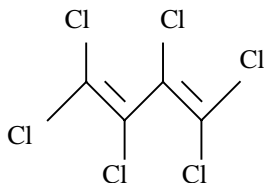


Figure 5. Formule de l'hexachlorobutadiène

### 8.2.2 Réglementation

La directive 88/347/CEE<sup>48</sup> fixe des valeurs limites d'émission d'HCBD pour les installations de production de perchloréthylène (PER) et de tétrachlorométhane ( $CCl_4$ ) par perchloration (1,5 gramme par tonne de capacité de production). Pour les installations de production combinée de trichloréthylène (TRI) et/ou de perchloréthylène, la directive prévoit de fixer des valeurs limites d'émission mais reporte la décision.

Cette directive fixe également l'objectif de qualité pour les eaux de surface pour l'HCBD à 0,1  $\mu\text{g/l}$ .

L'OMS recommande 0,6  $\mu\text{g/l}$  comme valeur limite de potabilité.

Les initiatives de l'Union européenne prônent la décontamination des sédiments et des organismes contaminés par l'HCBD et fixent l'objectif de qualité de l'eau à 0,1 mg/l [Tilman, 2003].

L'annexe I de la directive 93/72/CEE<sup>49</sup> classe l'HCBD comme : nocif en cas de contact avec la peau ou d'ingestion (R21/22), irritant pour les yeux et le système respiratoire (R36/37), présentant un risque possible d'effets irréversibles (R40), pouvant causer une sensibilisation par contact avec la peau (R43), très toxique pour les organismes aquatiques et pouvant causer des effets adverses à long terme à l'environnement aquatique (R50/53).

Le Conseil européen des producteurs de vinyle (European Council of Vinyl Manufacturers, ECVM) s'est fixé une valeur limite volontaire de 10  $\mu\text{g/l}$  dans les rejets d'eau des usines de production de EDC/VCM/PVC, qu'ils devaient respecter avant fin 2003.

<sup>48</sup> 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.

<sup>49</sup> Directive 93/72/CEE de la Commission du 1<sup>er</sup> septembre 1993 portant dix-neuvième adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses.

## 8.2.3 Production

### 8.2.3.1 Production

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

### 8.2.3.2 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 (tétrachloréthylène et trichloréthylène), le tétrachlorométhane, le chlorure de vinyle, le chlorure d'allyle et l'épichlorhydrine [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 %. [EPA, 1982 ; in Choudhary et al., 1994]. On a estimé que, dans les années 1970 au Canada, la formation d'HCBD représentait 1,5 % de la production totale de tétrachloréthylène [Brown et al., 1975 ; in Taylor et al., 2001].

D'après des données de 1991 du BUA<sup>50</sup>, 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 tétrachloréthylène et de tétrachlorométhane : entre 0,2 et 0,5 % d'HCBD est contenu dans le produit brut. [Van de Plassche, 2002] Les déchets finalement obtenus après cette opération contiennent, après distillation, 7 à 10 % d'HCBD qui sont éliminés par incinération à 1 200° C. [Tilman, 2003]

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 tétrachloréthylène, du trichloréthylène et du tétrachlorométhane (deux ou trois usines pour Atofina, une usine pour Solvay). D'autres entreprises font de la régénération de solvants chlorés et produisent ainsi du trichloréthylène : Brabant chimie, Caldic (une usine chacun). Dans au moins une de ces usines, l'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 1998 et 2003, le marché du trichloréthylène a diminué de 55 %, passant de 85 à 38 kilotonnes par an, et celui du tétrachloréthylène de 22 %, passant de 73 à 57 kilotonnes par an [Orban, 2004]. Cette décroissance s'explique par l'amélioration du recyclage, par une meilleure maîtrise des solvants, par l'adoption par les utilisateurs de trichloréthylène de nouvelles méthodes de dégraissage des métaux et par la récente classification du trichloréthylène comme substance cancérigène de catégorie 2.

D'après le syndicat des producteurs de matières plastiques [SPMP, 2003], on détecte du 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.

---

<sup>50</sup> Beratergremium für Altstoffe.

## 8.2.4 Utilisations

### 8.2.4.1 Utilisateurs intentionnels<sup>51</sup>

L'HCBD n'est plus répertorié parmi les 9 400 produits chimiques du guide 'Achats chimie parachimie pharmacie 2002'. D'après Eurochlor (2001), il n'est plus utilisé en Europe [Van de Plassche, 2002].

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), l'HCBD peut être présent dans quelques caoutchoucs mais cela reste marginal en terme de tonnage.

### 8.2.4.2 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).

### 8.2.4.3 Usages non intentionnels

L'HCBD est un contaminant retrouvé dans un certain nombre de substances. Notamment, l'HCBD est une impureté du trichloréthylène et du tétrachloréthylène (ou perchloréthylène), deux solvants dont l'utilisation est répandue dans les industries du nettoyage à sec et du dégraissage de pièces métalliques. [Tilman, 2003] Cependant d'après Eurochlor, grâce à l'amélioration des procédés de production, l'HCBD n'est plus détectable dans ces deux produits [Eurochlor, 2002].

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 [Tilman, 2003].

---

<sup>51</sup> 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).

## 8.2.5 Rejets et présence dans l'environnement

### 8.2.5.1 Voies de rejet

D'après le 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, tétrachloréthylène) et de 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. [Van de Plassche, 2002] 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 Eurochlor 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. [Eurochlor, 2002]

La base de données européenne EPER<sup>52</sup> ne répertorie en France qu'un seul site émetteur de HCBD : il s'agit d'Atofina (usine de Saint Auban, 04), qui produit des produits organiques à base de solvant. Cette installation aurait rejeté 15 kg de HCBD dans l'eau en 2001. EPER répertorie quatre autres installations comme émettrices de HCBD dans l'Union européenne en 2001 : ce sont toutes les quatre des usines de produits chimiques inorganiques et d'engrais. Elles ont émis chacune entre 0,1 et 6,4 kg de HCBD dans les eaux en 2001.

### 8.2.5.2 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). [Braun et al., 2003]

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. [Remillon, 2003]

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 part marginale provient de huit établissements de peinture. [DRIRE Rhône-Alpes, 2001]

---

<sup>52</sup> <http://www.eper.cec.eu.int/>.

### **8.3 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 [Tilman, 2003]. D'après l'EPA (1982), l'incinération permet de détruire l'HCBD à plus de 99,9 % [EPA, 1982 ; in Choudhary et al., 1994].

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.<sup>53</sup> Dans ce cas, les gaz de sortie du stripping sont ensuite incinérés [BREF Large Volume Organic Chemical Industry, 2003].

### **8.4 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.

### **8.5 REFERENCES**

#### **8.5.1 Experts et entreprises interrogés**

Atofina.

Eurochlor / European Chlorinated Solvent Association (ECSA).

Syndicat des producteurs de matières plastiques (SPMP).

Syndicat national du caoutchouc et des polymères (SNCP).

---

<sup>53</sup> <http://www.enviro.lu/Luxembourg/Es13.html?=&Depollution1.html>.



## 8.5.2 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, J.M., Hales, Y.N. (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<sup>ème</sup> 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.
- Eurochlor (2002). Eurochlor Risk Assessment for the Marine Environment - Hexachlorobutadiene. Eurochlor, OSPARCOM Region - North Sea.
- 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 (2002a). Guide achats chimie, parachimie, pharmacie 2002.
- Infochimie (2002b). Guide des fournisseurs, spécial usines chimiques. N° 440, juillet-août 2002.
- Orban, A. (2004). Le marché des solvants chlorés en 2003. European Chlorinated Solvent Association, *Solvents Digest*, juillet 2004 No.25.
- 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, P.Y., 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'Eurochlor : <http://www.eurochlor.org>.

## **9. HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES, HAP**

### **9.1 RESUME**

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques, ou HAP, sont synthétisés lors de la formation des énergies fossiles (pétrole, charbon) ou bien lors de la combustion incomplète de matières organiques (chauffage au fuel, feux de forêts, etc.). Ils sont donc rejetés dans l'environnement soit à partir de produits dérivés de combustibles fossiles (goudron, coke, créosotes utilisées pour la préservation du bois, dérivés du pétrole, etc.), soit suite à des combustions incomplètes.

Les rejets atmosphériques en France sont essentiellement dus à la combustion de bois et de charbon dans les secteurs résidentiel et tertiaire. D'autres rejets importants sont dus au transport automobile (surtout diesel) et à l'industrie (raffineries, dépôts d'hydrocarbures, cokerie et métallurgie, traitement des déchets, industrie du caoutchouc, chimie, etc.).

La présence dans les eaux est en grande partie provoquée par les mêmes sources, par le biais du ruissellement d'eaux en provenance de zones urbaines ou industrielles ou par celui de dépôts atmosphériques. D'autres sources de présence dans les eaux sont les rejets industriels directement dans les eaux, les huiles usagées, l'industrie du pétrole et ses à-côtés (fonctionnement normal de l'industrie mais également marée noire et dégazages) et le traitement du bois à partir de produits dérivés de combustibles fossiles (créosote).

Ces sources nombreuses et variées sont à l'origine d'une présence assez importante de HAP dans l'environnement, à la fois dans les eaux (surtout dans les sédiments et les matières en suspension) et dans les sols.

L'objectif de rejets anthropiques nuls semble extrêmement difficile à atteindre, au moins à court terme, notamment à cause de l'omniprésence et de l'importance des rejets. Les rejets atmosphériques liés au transport automobile ou au chauffage urbain semblent ainsi particulièrement difficiles à réduire. En outre les cokeries, même si elles appliquaient les meilleures techniques disponibles actuelles, resteraient significativement émettrices de HAP.

## 9.2 SITUATION PRESENTE

### 9.2.1 Définition et caractéristiques principales

#### 9.2.1.1 Définition

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques, ou HAP, sont des composés organiques issus de la fusion de cycles benzéniques. Le plus simple des HAP est le naphthalène (deux cycles) et le plus complexe est le coronène (sept cycles). Leur masse moléculaire varie de 166 à plus de 300 g.mol<sup>-1</sup>. Ils ont un point de fusion supérieur à 100 ° C et un point d'ébullition élevé (supérieur à 3 000 ° C) [Palayer et al., 1997]. Cette famille comprend de nombreux composés différents.

La décision n° 2455/2001/CE<sup>54</sup> a classé plusieurs HAP comme substances prioritaires. Cinq d'entre eux sont regroupés dans cette décision sous le terme générique de HAP : le benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(ghi)pérylène, le benzo(k)fluoranthène et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène.

*Tableau 37. Noms, formules et numéros CAS des cinq composés considérés par la décision n° 2455/2001/CE comme formant la famille des HAP*

Nom de la substance	Formule chimique	Numéro CAS	Groupe Borneff-6	Protocole POP	USEPA
Benzo(a)pyrène	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	50-32-8	Oui	Oui	Oui
Benzo(b)fluoranthène	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	205-99-2	Oui	Oui	Oui
Benzo(ghi)pérylène	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	191-24-2	Oui		Oui
Benzo(k)fluoranthène	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	207-08-9	Oui	Oui	Oui
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	193-39-5	Oui	Oui	Oui

Trois autres HAP sont également considérés comme substances prioritaires mais sont considérés séparément : l'anthracène (dangereuse prioritaire), le naphthalène et le fluoranthène. L'anthracène et le naphthalène sont traités dans des fiches séparées dans ce rapport.

<sup>54</sup> 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.

Tableau 38. Noms, formules et numéros CAS d'autres HAP

Nom de la substance	Formule chimique	Numéro CAS	Groupe Borneff-6	Protocole POP	USEPA
Acénaphène	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	83-32-9			Oui
Acénaphthylène	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	208-96-8			Oui
Anthracène <sup>55</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	120-12-7			Oui
Benz(a)anthracène	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	56-55-3			Oui
Chrysène	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	218-01-9			Oui
Coronène	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub>	191-07-1			
Dibenz(ah)anthracène	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	53-70-3			Oui
Fluoranthène	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	206-44-0	Oui		Oui
Fluorène	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	86-73-7			Oui
Naphtalène <sup>56</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	91-20-3			Oui
Phénanthrène	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	85-01-8			Oui
Pyrène	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	129-00-0			Oui

Le terme générique de HAP peut correspondre, suivant le contexte, à des composés différents. La décision n° 2455/2001/CE regroupe sous ce terme six substances, le protocole sur les POP de l'UNECE en regroupe quatre, le groupe Borneff 6 (qui sert de référence pour l'OMS et pour certains inventaires d'émission) en regroupe six et l'USEPA classe comme substances prioritaires 16 HAP.

#### 9.2.1.2 Remarque sur la mesure des HAP

La mesure des rejets de HAP ou des concentrations de HAP dans l'environnement est relativement difficile. En outre coexistent différents protocoles de mesures qui prennent en compte des groupes différents de HAP. Ces difficultés expliquent en partie la présence dans cette fiche de chiffres parfois contradictoires (le calcul des émissions de HAP par EPER et par le CITEPA par exemple).

Dans l'eau, les HAP sont généralement présents à l'état de 'traces', c'est-à-dire à des niveaux de concentration allant du nanogramme par litre à quelques dizaines de microgrammes par litre et leur concentration varie fortement dans le temps et dans l'espace. La mise en évidence d'une contamination de l'environnement par les HAP nécessite donc souvent la mise en œuvre de techniques analytiques performantes. Actuellement les normes AFNOR en vigueur<sup>57</sup> prévoient le dosage de six HAP par chromatographie liquide à haute performance et fluorimétrie. Parmi ces six HAP figurent le benzo(a)pyrène (le plus étudié pour sa toxicité) et le fluoranthène (le plus répandu dans l'environnement [Palayer et al., 1997]).

<sup>55</sup> Cette substance est traitée dans une fiche séparée.

<sup>56</sup> Cette substance est traitée dans une fiche séparée.

<sup>57</sup> NF X 43-025 (qualité de l'air – air ambiant – détermination des HAP) et NF X 43-294 (air des lieux de travail – échantillonnage et analyse des HAP).

## 9.2.2 Réglementation

### 9.2.2.1 Émissions et concentrations de HAP

De nombreux textes réglementaires concernent les HAP :

- La directive 96/61/CE (directive IPPC), la directive 2000/76/CE sur l'incinération des déchets et la directive 1999/31/CE sur la mise en décharge contrôlent toutes indirectement les émissions de HAP.
- La directive 98/83/CE relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine a fixé des valeurs limites dans l'eau potable pour le benzo(a)pyrène et pour la somme de quatre HAP<sup>58</sup> (0,10 µg/l pour cette somme de HAP).
- Le décret français du 3 janvier 1989 a fixé le seuil de potabilité de l'eau à 0,2 µg/l pour la somme de six HAP<sup>59</sup>.
- Le Protocole sur les polluants organiques persistants (POP) 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-cd)pyrène).
- Les HAP sont inclus dans l'annexe 2 de la stratégie OSPAR concernant les substances dangereuses.

### 9.2.2.2 Utilisation de créosote

En outre d'autres directives réglementent l'usage de la créosote, vecteur important de HAP dans l'environnement (voir plus loin) :

- La directive 2001/90/CE interdit l'utilisation de créosote pour le traitement du bois et la mise sur le marché de bois ainsi traité sauf pour quelques usages industriels (mais la concentration de benzo(a)pyrène doit être inférieure à 500 ppm). De toutes façons, les bois traités à la créosote ne peuvent être utilisés :
  - à l'intérieur de bâtiments, quelle que soit leur destination ;
  - dans les jouets ;
  - sur les terrains de jeu ;
  - dans les parcs, jardins ou autres lieux récréatifs publics situés en plein air en cas de risque de contact fréquent avec la peau ;
  - dans la fabrication de meubles de jardin, tels que les tables de camping ;
  - pour la confection, l'utilisation et le retraitement de conteneurs destinés à la culture, d'emballages pouvant entrer en contact avec des produits bruts, intermédiaires et/ou finis destinés à l'alimentation humaine et/ou animale, des autres matériels susceptibles de contaminer lesdits produits.
- La directive 98/8/CE (directive biocide) prescrit une évaluation de la préservation du bois.

---

<sup>58</sup> Il s'agit du benzo(b)fluoranthène, du benzo(k)fluoranthène, du benzo(ghi)pérylène et de l'indéno(1,2,3-cd)pyrène.

<sup>59</sup> Les six substances sont les suivantes : benzo(3,4)fluoranthène, benzo(11,12)fluoranthène, benzo(1,12)pérylène, benzo(3,4)pérylène, fluoranthène et indéno(1,2,3-cd)pyrène (décret du 3 janvier 1989, annexe 1-1 et 1-3).

### 9.2.2.3 Combustion domestique

- 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.
- Le protocole de l'UNECE sur les POP vise notamment les émissions de HAP provenant de la combustion domestique.

### 9.2.2.4 Autres

- Une proposition de directive européenne envisage de restreindre la commercialisation et l'utilisation des HAP dans l'industrie du caoutchouc (huiles de dilution et pneumatiques).<sup>60</sup>

## 9.2.3 Production et vente

La production de HAP est peu importante. Ils sont utilisés dans un nombre limité de produits, notamment des produits de teinture à des fins de recherche et d'analyse. Il est probable que les rejets de HAP liés à leur production et à leur utilisation directe soient marginaux par rapport à leurs rejets totaux [Holland et al., 2001].

En particulier le benzo(a)pyrène n'est produit qu'en très petite quantité, par distillation fractionnée de charbon bitumineux renfermant des hydrocarbures aromatiques polynucléaires (HSDB). Quant à l'indéno(1,2,3-cd)pyrène, présent dans les charbons bitumineux, il est enrichi par distillation puis extrait par une technique séparative adaptée (dissolution, extraction liquide-liquide) avant d'être purifié par chromatographie (INERIS 2003-2004).

## 9.2.4 Utilisations

### 9.2.4.1 Utilisations volontaires

Certains HAP sont utilisés comme intermédiaires : le naphthalène, 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 ; in Royal Haskoning, 2003a].

Plus particulièrement, le benzo(a)pyrène ne trouve actuellement aucune application dans l'industrie. Il entre dans la fabrication de produits étalons. Certains laboratoires d'analyse ou de toxicologie l'utilisent en très faible quantité [Palayer et al., 1997]. Excepté pour la recherche, il n'existe pas d'utilisation connue du benzo(b)fluoranthène ou de l'indéno(1,2,3-cd)pyrène. [INERIS 2003-2004]

### 9.2.4.2 Présence naturelle dans certains matériaux organiques

Certains HAP sont présents naturellement dans quelques matériaux organiques, notamment

---

<sup>60</sup> Proposition de directive du Parlement européen et du Conseil relative aux restrictions à la commercialisation et à l'utilisation de certains hydrocarbures aromatiques polynucléaires contenus dans les huiles de dilution et les pneumatiques (vingt-septième modification de la directive 76/769/CEE du Conseil), COM(2004) 98 final, 13 février 2004.

des dérivés du pétrole.

Tableau 39. Exemples de concentrations en benzo(a)pyrène dans certains matériaux organiques (Source : GTZ, 1995)

Goudron de houille	0,65 %
Goudron de routes	0,51-1 %
Brais de houille	1,25 % (valeur max.)
Huiles de trempe	0,045-0,35 %
Huile de moteur (fraîche)	0,008-0,27 mg/kg
Huile de moteur (usagée)	5,2-35 mg/kg
Gazole	0,026 mg/l
Essence	0,09-8,3 mg/kg
Pétrole brut (Koweït)	2,8 mg/kg
Pétrole brut (Libye)	1,32 mg/l
Pétrole brut (Venezuela)	1,66 mg/l
Pétrole brut (Golfe Persique)	0,40 mg/l

Les HAP font usage de biocides dans le goudron, la créosote et d'autres produits similaires utilisés pour protéger et préserver des matériaux (principalement le bois). Des composés HAP sont également inclus dans l'asphalte [OSPAR Commission, 2001a].

### 9.3 REJETS ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

#### 9.3.1 Sources évaporatives et sources thermiques de HAP

Les HAP sont synthétisés lors de la formation des énergies fossiles (pétrole, charbon) ou bien lors de la combustion incomplète de matières organiques (chauffage au fuel, feux de forêts, etc.). [Palayer et al., 1997] Leur synthèse lors de la formation des énergies fossiles explique leur présence dans le pétrole, le charbon et leurs produits dérivés.

Ils sont donc rejetés dans l'environnement soit à partir de produits dérivés de combustibles fossiles (goudron, coke, créosote, etc.), soit suite à des combustions incomplètes.

On peut distinguer deux types de rejets atmosphériques de HAP :

- Les sources évaporatives (utilisation de produits contenant du goudron de houille, préservation du bois avec de la créosote et du carboléum, utilisation du goudron pour les toits et les routes).
- Les sources thermiques (HAP dits pyrolytiques). Les rejets des sources thermiques proviennent de la combustion de combustibles solides (bois, tourbe et charbon), de carburants automobiles (diesel surtout) et de quelques procédés industriels [Holland et al., 2001].

Tableau 40. Émissions de benzo(a)pyrène liées à la combustion incomplète de matières fossiles (Source : GTZ, 1995)

Chauffage au charbon	100 µg/m <sup>3</sup>
Cokeries	13-35 µg/m <sup>3</sup>
Incinération de déchets	11 µg/m <sup>3</sup>
Gaz d'échappement de moteur diesel	5 µg/m <sup>3</sup>
Usine électrique alimentée au charbon	0,3 µg/m <sup>3</sup>
Usine électrique alimentée au gaz	0,1 µg/m <sup>3</sup>
Gaz d'échappement de moteurs à essence	48 µg/l carburant brûlé

Pendant les années 1990, les rejets des sources évaporatives ont diminué grâce à des restrictions sur l'usage et le contenu en HAP des matériaux [Holland et al., 2001].

### 9.3.2 Combustion domestique

Les émissions de polluants atmosphériques des appareils de combustion dépendent des conditions de la combustion, de la qualité des installations et de la composition du combustible. Plusieurs types de HAP se forment au cours de la combustion. La quantité de HAP émise par unité d'énergie produite varie de plusieurs ordres de grandeur entre les petites et les grandes unités de combustion (dans les grandes, il est plus facile d'obtenir de bonnes conditions de combustion et de mettre en place des systèmes de contrôle des fumées) [OSPAR Commission, 2001c].

Lors de la combustion, tous les types de HAP sont formés. Le profil des HAP dépend peu du combustible et de la technique de combustion utilisés. Généralement le phénanthrène est le composé dominant et représente environ 40 % des émissions totales de HAP. Le benzo(a)pyrène représente moins de 5 % des émissions de HAP.

Les émissions de particules et de HAP sont généralement plus élevées de plusieurs ordres de grandeur lors de la phase de démarrage du feu que lors de la période de combustion stationnaire.

Les émissions suivantes de HAP ont été mesurées :

Tableau 41. Quelques facteurs d'émission de HAP (Source : OSPAR Commission, 2001c)

	Émissions de HAP (en mg de HAP/MJ d'énergie consommée)
<b>Combustion de bois</b>	
Chaudière résidentielle de chauffage (11- 40 kW)	< 1 - 24 mg/MJ (16 PAH)
Chaudière résidentielle de chauffage, 'stoker screw' (23 kW)	0,1 - 17 mg/MJ (35 PAH)
Poêles à bois (environ 15 kW)	0,6 - 9 mg/MJ (26 PAH)
<b>Combustion de charbon</b>	
Chaudière résidentielle de chauffage, 'stoker screw' (23 kW)	~ 0,2 mg/MJ (35 PAH)



Les facteurs d'émission pour la combustion du charbon et du bois dans les petits poêles et les cheminées sont considérées généralement comme étant respectivement de l'ordre de 0,3 mg/kg (environ 0,2 mg/MJ) et 40 mg/kg (environ 3 mg/MJ) [OSPAR Commission, 2001c].

D'après Eurostat (1999), la consommation de bois pour la combustion domestique devrait s'élever en 2010 à 370 PJ [Holland et al., 2001]. D'après les scénarios énergétiques issus du modèle PRIMES, la combustion de biomasse dans le résidentiel et le secteur tertiaire s'élevait à 305 PJ en 1990 et à 315 PJ en 2000. La combustion de la biomasse en général et du bois en particulier est parfois promue comme moyen de réduire les émissions de gaz à effet de serre.

### 9.3.3 Utilisation de créosote

#### 9.3.3.1 Production et utilisation de créosote

Parmi les grandes familles de produits de préservation du bois, existent celle des produits issus de la distillation de la houille, les créosotes. Elles ont à la fois des propriétés biocides et des caractéristiques hydrofuges. Les HAP qu'elles contiennent sont particulièrement efficaces contre la pourriture [Rayzal et al., 1998].

Elles sont le plus souvent issues de la distillation de goudron de houille (le goudron de houille étant lui-même un sous-produit du traitement à haute température du charbon pour produire du coke ou du gaz) et parfois de la distillation d'autres produits, comme le bois. Les créosotes sont un mélange épais et huileux, leur couleur va de l'ambre au noir. Elles se composent d'un mélange de composés sélectionnés au moyen d'un intervalle de température de distillation. Le mélange est relativement complexe, riche notamment en hydrocarbures aromatiques polycycliques (naphtalène, fluorène, anthracène notamment). Ces substances sont plus ou moins actives et participent à la préservation du bois. La créosote est plutôt utilisée pour des bois soumis à des conditions difficiles. Il s'agit essentiellement de bois qui doivent supporter une humidité toujours supérieure à 20 % : bois horizontaux en extérieur (balcons, coursives...) et bois en contact avec le sol (poteaux téléphoniques, traverses de chemin de fer, clôtures, etc.) ou avec une source d'humidification prolongée ou permanente.<sup>61</sup> On traite le bois à la créosote en répandant celle-ci au pulvérisateur ou en plongeant le bois dans un bain de créosote ; le traitement peut aussi avoir lieu par une combinaison de procédés de mise sous vide et sous pression dans des réacteurs fermés.

#### 9.3.3.2 Utilisation et production de créosote en Europe

Depuis le 30 juin 2003, en application de la directive 2001/90/CE, l'utilisation de créosote ou de bois traité à la créosote est très fortement limitée. En outre la teneur maximale autorisée en benzo(a)pyrène a été divisée par dix, passant à 0,005 % en masse.<sup>62</sup>

En Europe, les quantités de HAP impliqués dans la production de 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 naphtalène, soit environ 27 200 tonnes pour le total des HAP, d'après l'International Programme on Chemical Safety, 1998) [Royal

<sup>61</sup> Page sur la préservation du bois du site Internet du Comité national pour le développement du bois (CNBD) : <http://www.bois-construction.org/>.

<sup>62</sup> Pour plus de détails, se reporter à la partie 'Réglementation'.

Haskoning, 2003a].

La consommation de créosotes en France a beaucoup baissé. De l'ordre de 30 000 à 40 000 t/an en 1960, elle était descendue à environ 10 000 t/an au milieu des années 1990 (essentiellement pour traiter les traverses de chemin de fer et certains poteaux de transport des lignes électriques aériennes) [Rayzal et al., 1998].

### 9.3.3.3 Utilisation de créosote en France

L'utilisation de créosote est fortement limitée par la réglementation. Par dérogation, quelques grands organismes peuvent encore en utiliser pour la préservation du bois :

- La SNCF utilise des créosotes lourdes (distillation entre 200 et 450 ° C) pour les traverses de chemin de fer [Rayzal, 1995]. Ces traverses sont traitées à la créosote par un établissement spécialisé de la SNCF. Cependant leur usage décroît au profit des traverses en béton : en effet elles ne sont plus utilisées que pour l'entretien de lignes traditionnelles existantes. Pour les lignes TGV et les lignes neuves, des traverses en béton sont utilisées. Cela limite donc l'utilisation de créosote.
- EDF utilise de la créosote pour les poteaux des lignes électriques (plus précisément pour les pieds de poteaux, la partie en contact avec le sol, en épicéa). EDF utilise des poteaux en bois ou en béton. Ces derniers servent pour les tensions élevées et pour l'ancrage des lignes basse tension (c'est-à-dire environ un poteau sur cinq, pour bien fixer la ligne). Les autres poteaux sont en bois, traité soit à la créosote, soit aux sels métalliques (environ 2/3 créosote et 1/3 sels métalliques). EDF achète le bois déjà traité et ne les retraits pas une fois en place.
- France Télécom utilise (ou a utilisé) des créosotes légères (distillation entre 170 et 400 ° C) pour les poteaux en bois utilisés comme support du réseau téléphonique [Rayzal, 1995].

D'après Rayzal (1998), les créosotes servent encore ponctuellement au traitement de certains équipements agricoles (piquets) ou d'ouvrages de génie civil (retenues de berge).

### 9.3.3.4 Traitement des bois créosotés en fin de vie

L'élimination des traverses en bois de la SNCF est effectuée par la société SIDENERGIE (département 46). Cette entreprise produit du charbon de bois domestique (agrée par le ministère de la Santé). Elle traite, en plus de déchets de scierie, 6 000 tonnes de bois par an (soit environ 100 000 traverses par an)<sup>63</sup>. Le traitement consiste en une valorisation matière par thermolyse. Les bois sont épurés de la créosote d'imprégnation et transformés en charbon végétal.<sup>64</sup>

Chaque année, quelques milliers de tonnes de poteaux EDF arrivent en fin de vie. Ils sont soit réemployés par des agriculteurs (pour être débités et servir de piquets de délimitation de parcelle par exemple), soit incinérés.

On estime à environ 300 000, le nombre de poteaux retirés annuellement du 'parc installé' de France Telecom. Afin de les protéger des agressions extérieures (intempéries, insectes), ces poteaux ont subi différents traitements chimiques qui sont, ou qui ont été pour l'essentiel, à base de sulfate de cuivre ou de CCA (Cuivre, Chrome, Arsenic) et de créosote. [Le Calvez, 1999]

<sup>63</sup> Source : ADEME ([http://www.ademe.fr/midi-pyrenees/a\\_1\\_13.html](http://www.ademe.fr/midi-pyrenees/a_1_13.html)).

<sup>64</sup> <http://www.recyclot.fr/etsivous.html>.

### 9.3.3.5 Émissions de HAP

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 [Royal Haskoning, 2003a].

Tableau 42. Proportion des créosotes en HAP (% en masse) [Source : Rayzal et al., 1998]

	Canada	Allemagne	
		Traverses	Poteaux
Naphtalène, méthylnaphtalène	17,5	22,9	27
Phénanthrène	10,2	25,8	23
Fluorène	5,1	14,1	16,2
Fluoranthène	9,9	7,4	6,1
Benzofluorène	-	6,5	6,1
Acénaphène	5,6	4,9	4,7
Pyrène	4,4	3,6	3,2
Autres	9,9		

Les émissions de HAP sont surtout dues :

- aux fuites des récipients et des réacteurs dans lesquels sont contenus la créosote et traités les bois,
- à l'évaporation des composés volatils de HAP du bois traité,
- à l'égouttage du bois traité.

Lorsque le bois est stocké à l'horizontale, les HAP migrent à travers le bois ce qui aboutit aussi à des émissions. Les quantités rejetées dépendent du type de créosote, du bois et des méthodes de préservation utilisées [OSPAR, 2001b].

Des HAP sont émis également lorsque des bois traités sont incinérés.

D'après Holland et al. (2001), on estime à 46 kg les émissions atmosphériques de B[a]P dues au traitement du bois avec du carboléum en 2010 en Europe.

Suite aux diverses applications du bois traité à la créosote, les HAP peuvent être émis par migration dans le bois, par évaporation et par lessivage dans le sol et dans les eaux de surface.

Dans le bois traité à la créosote, les composés de créosote ne sont pas liés aux fibres du bois mais elles migrent à l'intérieur de celui-ci. Au soleil, le bois peut transpirer : la créosote apparaît à sa surface. Cela arrive lorsque le bois est saturé en créosote ou lorsque la créosote contient une forte proportion de composés volatils. [Braunschweiler, 1996]

Une étude britannique a montré que les HAP dominants dans la fraction volatile du bois traité à la créosote étaient le phénanthrène, le fluorène et le pyrène, qui sont parmi les HAP les moins toxiques. D'après cette même étude les émissions atmosphériques de HAP dues au bois traité à la créosote étaient estimées au Royaume-Uni à environ 100 tonnes, c'est-à-dire dans le même ordre de grandeur que les émissions dues aux véhicules [Gevao et al., 1998].

Les fuites de créosote du bois vers le sol est un processus long. Une étude finlandaise estime que cela prend entre 5 et 10 ans. [Braunschweiler, 1996]

Les composés solubles dans l'eau de la créosote passent facilement dans les eaux. Des études ont montré que 70 à 80 % des HAP qui fuient dans les eaux et provenant de la créosote sont des naphthalènes et des composés à faible température d'ébullition, phénanthrène, acénaphène [OSPAR, 2001b].

Les micro-organismes sont susceptibles de dégrader biologiquement les HAP dans le sol. Les eaux de surface sont touchées par le lessivage des composés de la créosote solubles dans l'eau, tels que le phénanthrène, l'acénaphène et le dibenzofurane. Du fait de leur faculté d'adsorption sur les particules, ils s'accumulent aisément dans les sédiments [OSPAR, 2001b].

### 9.3.4 Production de coke

#### 9.3.4.1 Production et utilisation du coke

Le coke est obtenu dans des fours à coke, par chauffage à l'abri de l'air d'un certain type de charbon. Les composés volatils contenus dans le charbon sont ainsi éliminés par évaporation. Il est essentiellement utilisé dans la sidérurgie. Il remplit trois rôles principaux dans le haut-fourneau : il favorise la circulation des gaz montants (rôle perméabilisant), fournit la chaleur nécessaire à la poursuite de la réaction, assure la réduction et la carburation du fer. La plupart des cokeries produisent spécifiquement pour des usines de production de fer et d'acier et sont souvent situées sur le même site.

La production de coke a tendance à décliner en Europe. Le nombre de cokeries dans l'Europe des 15 est passé de 104 en 1981 à 42 en 2000 [Holland et al., 2001]. C'est dû essentiellement à une baisse de la demande d'acier et une restructuration dans la métallurgie : l'Europe produit moins de coke et en importe davantage, notamment en provenance de Chine. La hausse des importations de coke devrait se poursuivre pendant les prochaines années (Commission européenne, 2004).

En France, 4 552 tonnes de coke furent produites en 2002, contre 5 091 tonnes en 2001. 4 902 tonnes furent livrées à l'industrie sidérurgique en 2002 (Commission européenne, 2004).

#### 9.3.4.2 Émissions de HAP

D'après la Commission européenne (1996), une usine de production de coke rejette dans ses eaux usées environ 30 mg/l de HAP, soit environ 0,3 kg/tonne de coke. Le traitement des eaux permet de faire baisser cette concentration à 0,003 – 0,2 mg/l. Le facteur d'émission global dans les eaux est de l'ordre de 0,001 kg de HAP par tonne de coke [Commission européenne, 1996 ; in Royal Haskoning, 2003a].

L'OMS IPCS (1998) indique une teneur en B[b]F de 3,8 mg/kg dans des boues résiduelles provenant de la cokéfaction du charbon. (INERIS 2004)

Les émissions de benzo(a)pyrène sont surtout des émissions fugitives lors des opérations de chargement et d'enfournement. Les gaz de sortie de production contiennent également des HAP mais sont soumis à des traitements secondaires. Des émissions fugitives peuvent également se produire lors de la production au travers des joints des portes des fours. Elles sont difficiles à éviter complètement à cause des conditions d'opération (expansion et contraction fortes, pressions élevées à l'intérieur des fours) [Holland et al., 2001].

Le Royal Haskoning (2003a) estimait qu'en France, il y a avait sept usines de production de coke, avec une capacité de production de 7 500 kt/an et qu'elles émettaient 7,5 t/an de HAP dans l'eau. Cette estimation des émissions est sans doute à revoir à la baisse puisque

le nombre de cokerie et la production ont significativement baissé. D'après Holland et al. (2001), en France en 2010, huit usines produiront du coke. Leur production s'élèvera à 5 500 tonnes par an et elles émettront, en admettant qu'elles aient mis en place les MTD, 15 kg de benzo(a)pyrène par an.

### 9.3.5 Sidérurgie et métallurgie

Des HAP sont émis lors de la production de coke mais également lors de son utilisation dans l'industrie sidérurgique.

En pratique industrielle courante, un haut-fourneau consomme, par tonne de fonte, 1 700 kg de minerai aggloméré, 300 kg de coke, 150 kg de charbon et 40 m<sup>3</sup> d'oxygène.<sup>65</sup> La production mondiale d'acier est passée de 507 Mt en 1975 à 802 Mt en 2002.

Les émissions atmosphériques de HAP dans la sidérurgie peuvent aller de moins de 0,1 mg/t d'acier liquide pour la sidérurgie à l'oxygène à près de 1 000 mg/t d'acier liquide pour les installations d'agglomération.

Tableau 43. Émissions atmosphériques de HAP lors de la production de fer et d'acier  
(Source : BREF production sidérurgique, 2001)

Source d'émission	Émissions (en mg/t d'acier liquide)
Four à arc électrique	3,5-74 <sup>66</sup>
Sidérurgie à l'oxygène	0,08-0,16 <sup>66</sup>
Haut fourneau	Données non disponibles
Cokerie	50 – 500 <sup>66</sup>
Installation d'agglomération	115 – 915 <sup>66</sup>

La fusion de câbles de cuivre émet également des HAP. En effet la faible température de fusion (250 à 700 °C) rend la combustion incomplète, ce qui provoque l'émissions de HAP [United Nations Environment Programme, 2004].

Une autre source peut être importante dans certains et l'a sans doute été en France, la technique Söderberg dans l'industrie de l'aluminium de première fusion et les revêtements de coques des navires (au moins dans certaines régions). Cependant, d'après la fédération des métaux non ferreux, cette technique n'est plus utilisée en France depuis plusieurs années.

### 9.3.6 Raffinage de pétrole

L'OMS IPCS (1998) indique pour des raffineries de pétrole, une concentration de 1,3 g/m<sup>3</sup> de B[b]F dans les émissions gazeuses et une concentration pouvant atteindre 0,2 g/l dans les eaux rejetées (après traitement). (INERIS 2004)

<sup>65</sup> Yahoo ! Encyclopédie : [http://fr.encyclopedia.yahoo.com/articles/do/do\\_4383\\_p0.html](http://fr.encyclopedia.yahoo.com/articles/do/do_4383_p0.html).

<sup>66</sup> Les valeurs supérieures proviennent des installations les plus anciennes.

### 9.3.7 Transport automobile

Les carburants automobiles, particulièrement le diesel, contiennent des proportions significatives de HAP. Leur combustion est à l'origine de rejets de HAP. Les émissions de particules des véhicules diesel contiennent de fortes concentrations de HAP.

Le CITEPA estimait qu'en 1999 le transport était responsable de 5,5 % des émissions atmosphériques totales de HAP en France.

Tableau 44. Facteurs d'émission de HAP dues au transport routier (en µg/km) (Source : CORINAIR, 2004)

	Voitures et véhicules utilitaires légers				Poids lourds	GPL
	Essence		Diesel			
	Conventionnels	Euro I et +	DI	IDI		
Benzo(a)pyrène	0,48	0,32	0,63	2,85	0,90	0,01
Benzo(b)fluoranthène	0,88	0,36	0,60	3,30	5,45	
Benzo(ghi)pérylène	2,90	0,56	0,95	6,00	0,77	0,02
Benzo(k)fluoranthène	0,30	0,26	0,19	2,87	6,09	0,01
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	1,03	0,39	0,70	2,54	1,40	0,01

Les facteurs d'émission varient grandement en fonction de la substance considérée et du type de véhicules. Les véhicules légers diesel IDI sont les plus gros émetteurs.

### 9.3.8 Goudron de houille

#### 9.3.8.1 Utilisation des goudrons de houille

Le goudron de houille est obtenu par pyrolyse de la houille à des températures allant de 400 °C à 1 200 °C dans les cokeries et les usines à gaz. Il est constitué de fortes teneurs (de 20 à 50 %) en HAP (notamment naphtalène, phénanthrène, fluoranthène, pyrène, acénaphthène et anthracène) [Brazillet, 2001]. Les propriétés physico-chimiques des HAP recherchées telle leur plasticité à chaud sont corrélées avec leur capacité à devenir volatils et mobilisables.

Le goudron de houille a été abondamment utilisé, depuis la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle pour produire des enrobés bitumineux routiers. Son utilisation est actuellement en déclin, au profit de substituts d'origine pétrolière. La production de goudron de houille pour les applications en techniques routières est en constante régression et n'est plus que de quelques dizaines de milliers de tonnes par an.

Toutefois le goudron possède des propriétés de résistance aux solvants pétroliers (carburants et huiles). Il est donc encore utilisé dans les revêtements de sites particuliers (aéroports, parcs de stationnement d'engins agricoles ou de poids lourds, gares routières, aires de stations-service, revêtements de sols industriels, en particulier des sites pétrochimiques, aires d'autoroute, etc.). [Brazillet, 2001]

En 2000, la production de bitume en France atteignait environ 3 000 000 tonnes ; celle de goudron pour les techniques routières atteint 30 000 tonnes et continue à diminuer. [Brazillet, 2001] À l'heure actuelle, il ne reste qu'un seul producteur de goudron de houille en France.

### 9.3.8.2 Concentrations en HAP

D'après l'OMS IPCS (1998) on peut trouver dans l'asphalte des concentrations de benzo(b)fluoranthène élevées, pouvant atteindre 10 g/kg. (INERIS 2004)

*Tableau 45. Teneurs moyennes des constituants principaux du goudron (HAP seulement, pourcentages massiques) (Source : Gosselin, 2000 ; cité dans Brazillet, 2001)*

Naphtalène	10,0 %
Phénanthrène	4,5 %
Fluoranthène	3,0 %
Acénaphthylène	2,5 %
Pyrène	2,0 %
Fluorène	1,8 %
2-méthylnaphtalène	1,5 %
Anthracène	1,3 %
Chrysène	1,0 %
Indène	1,0 %

### 9.3.8.3 Émissions de HAP

Ces goudrons de houille sont susceptibles de rejeter des HAP notamment lors de leur fin de vie, qu'ils soient éliminés ou valorisés.

Les eaux de ruissellement peuvent mobiliser les HAP par le lessivage des revêtements routiers. Elles peuvent également emporter les particules atmosphériques chargées d'HAP déposées au sol. Cependant les avis semblent divisés à ce sujet. Ainsi Hugener et al. (1999) contestent l'importance du relargage par lessivage des revêtements dont l'appréciation aurait été exagérée. En effet, le liant et les HAP eux-mêmes sont faiblement solubles dans l'eau. En revanche, d'après Pépin (1998), des essais de percolation effectués sur des enrobés bitumineux concassés mettent en évidence un relargage significatif des HAP dans les premiers percolats.

L'impact sur l'environnement est tributaire des propriétés physico-chimiques des HAP considérés, de l'abrasion des revêtements superficiels enduits de goudron et du lessivage des goudrons pris dans la masse des enrobés. Cet impact est non négligeable, mais peut être ralenti par la faible solubilité des liants hydrocarbonés et des HAP dans l'eau, mais également par la structure fermée à faible porosité des chaussées. [Brazillet et al., 2001]

Des émissions de HAP peuvent également avoir lieu lors des traitements en fin de vie des déchets routiers. Ainsi, lors du recyclage à chaud par exemple, de faibles teneurs en goudron peuvent déjà conduire à des émissions atmosphériques de HAP qui atteignent des valeurs supérieures à la limite d'exposition admissible [Brazillet, 2001]. Toute augmentation de 12 °C de la température de traitement des enrobés provoque un doublement des émissions de substances nocives [Hugener, 1999].

## 9.3.9 Pneumatiques et caoutchouc

Les HAP peuvent être des constituants présents dans des huiles qui sont utilisées comme huiles de dilution dans la production de pneumatiques. L'huile de dilution est incorporée dans la matrice de caoutchouc et demeure incorporée dans le caoutchouc du pneu final. Par



conséquent, cette huile de dilution peut être également présente dans les débris de pneumatiques.<sup>67</sup>

Des HAP peuvent être émis lors de la production des pneumatiques, lors de leur utilisation ou lors de leur élimination.

D'après le Comité scientifique sur la toxicité, l'écotoxicité et l'environnement (CSTEE), les HAP contenus dans les pneumatiques ne contribuent que très marginalement à la présence de HAP dans l'environnement : il estime que l'usure des pneus est responsable de moins de 2 % des émissions anthropogéniques totales de benzo(a)pyrène. L'usure des pneus contribue à environ 1 % des concentrations totales de HAP dans les sédiments (ils représentent environ 4 % des émissions automobiles de HAP, elles-mêmes représentant environ 30 % de la concentration des sédiments en HAP). [CSTEE, 2003]

### 9.3.10 Bilan des rejets industriels

#### 9.3.10.1 Niveau national, données EPER

33 installations françaises sont répertoriées dans la base de données européenne EPER<sup>68</sup> comme gros émetteurs de HAP. Les installations les plus émettrices appartiennent aux secteurs du travail des métaux, de la raffinerie et de la chimie.

Tableau 46. Émissions de HAP des installations IPPC en France en 2001 (en kg)  
(Source : extrait de la base de données EPER)

Installation	Ville	Secteur d'activité	Émissions (en kg/an)	
			Dans l'air	Dans l'eau (directes) (indirectes)
SAFET	Verneuil sur Avre	Travail du fer blanc (fabrication de fûts, tonnelets, boîtes, emballages métalliques)	65 000	
Usine chimique de l'Aubette	Berre l'Étang	Raffinerie	59 200	
PPG-Sipsy	Avrille	Chimie fine de synthèse, produits pharmaceutiques	24 900	
Testoutil	Bazas	Traitement et revêtement des métaux	20 000	
Péchiney	Saint-Jean de Maurienne	Métallurgie	2 470	
SGL Carbon	Passy	Sidérurgie (fabrique notamment des produits en graphite)	1 700	
Atofina (usine de Carling Saint-Avoid)	Saint-Avoid	Pétrochimie	1 420	

<sup>67</sup> Commission des communautés européennes (2004). Proposition de directive du Parlement européen et du Conseil relative aux restrictions à la commercialisation et à l'utilisation de certains hydrocarbures aromatiques polynucléaires contenus dans les huiles de dilution et les pneumatiques (vingt-septième modification de la directive 76/769/CEE du Conseil), COM(2004) 98 final.

<sup>68</sup> <http://www.eper.cec.eu.int>.



Tableau 47. Émissions de HAP des installations IPPC en France en 2001 (en kg) (suite)  
(Source : extrait de la base de données EPER)

Installation	Ville	Secteur d'activité	Émissions (en kg/an)	
			Dans l'air	Dans l'eau (directes) (indirectes)
Simorep & cie - SCS Michelin	Bassens	Industrie du caoutchouc (autorisation d'un dépôt de houille/coke de 1 000 tonnes)		1 100
REM (Rénovation d'emballages métalliques)	Bosc le Hard	Traitement de déchets métalliques	880	
Ucar SBC	La Léchère	Sidérurgie	550	
Couronnaise de raffinage	Petit Couronne	Raffinerie		465
Cofrablack	Ambès	Industrie du caoutchouc (et matières plastiques)	199	152
Ford	Blanquefort	Transmissions mécaniques automobiles		250
Bonmartin (la Nouvelle Société)	Domène	Métallurgie (fabrication de produits semi-finis en laiton)	199	
Centrale de Provence	Méyreuil	Grande installation de combustion	180	
Plate-forme Sobegi (groupe Atofina)	Mourenx	Plate-forme accueillant des usines de chimie fine, incinération de DIS		172
EDF-GDF services	Ajaccio	Grande installation de combustion	89	
Bonmaïs	Haut-Mauco	Agroalimentaire		77
Rhodia organique	Saint Fons	Chimie organique		55
Fonderies du bélier	Vérac	Sidérurgie		54
Cetraid	Anglet	Traitement des déchets		54
EDF centre de production thermique	Ambès	Grande installation de combustion		42
Astria	Bègles	Traitement des déchets		41
Sanofi Synthelabo	Ambarès et Lagrave	Industrie pharmaceutique		36
Rhodia silicones	Saint Fons			21
SIAP	Bassens	Traitement des déchets		17
Pena métaux	Mérignac	Traitement des déchets		11
Socogest (Novergie)	Cenon	Traitement des déchets		11
Exxonmobil Chemical France	Notre-Dame de Gravenchon	Raffinerie		10
Total	Feyzin	Raffinerie		8
Saint-Gobain PAM	Pont à Mousson	Sidérurgie (cokerie)		7
Cofal SAS	Morcenx	Traitement des déchets		6
<b>Total</b>			<b>176 787</b>	<b>2 411 178</b>

### 9.3.10.2 Rhône-Alpes

Les effluents des 168 entreprises de Rhône-Alpes ont été étudiés [DRIRE Rhône-Alpes, 2001]. Dans ceux-ci le flux de HAP s'élevait à 10 g/j en 1993 et 55 g/j en 1998 (13 établissements en rejetaient).

Tableau 48. Rejets industriels aqueux de HAP en Rhône-Alpes

Secteurs	Nombre d'établissements	Flux (en g/j)	
		1993	1998
Chimie-pétrochimie	47	9	53
Traitement de déchets - Régénération des solvants	5	-	0,33
Stations d'épuration	4		2
Textile	26	1,1	-
Tanneries	3	-	0,02
<b>Total</b>		<b>10,1</b>	<b>55,35</b>

### 9.3.10.3 Midi-Pyrénées

Lors d'une campagne de mesures effectuée en 1997 sur 90 établissements industriels de Midi-Pyrénées, il a été mesuré un flux total de HAP de 87,29 g/j, sur 13 établissements. Le ratio PEC/PNEC est supérieur à 1 pour les établissements suivants : Aluminium Pechiney (09), Aluminium Pechiney (65). Le flux journalier est compris entre 100 g et 1 kg pour les établissements suivants : Grande Paroisse (31) et AP Lanmazan (65) [DRIRE Midi-Pyrénées, 1998].

### 9.3.10.4 Poitou-Charentes

La DRIRE Poitou-Charentes a publié en 1997 un inventaire des rejets de micropolluants dans 27 établissements industriels de la région. Sur les 30 points de rejet examinés, un seul point est concerné par des rejets de HAP : il s'agit de Leroy Somer à Angoulême, fabricant d'entraînements électromécaniques et électroniques pour l'industrie et fabricant/concepteur d'alternateurs (concentration : 6 µg/l) [DRIRE Poitou-Charentes, 1998].

### 9.3.11 Rejets aqueux diffus

Thornton et al. (2001) ont mesuré des concentrations en HAP, liées à la circulation automobile, dans des eaux de ruissellement urbaines, de l'ordre de 2 à 3 mg/l. Ils ont également cherché à estimer les teneurs en HAP dans les eaux d'assainissement urbaines. Ils donnent pour la France des teneurs de l'ordre de 0,05 à 0,44 µg/l pour les influents et de 0,02 à 0,09 µg/l pour les effluents.

Blanchard et al. (2001) ont étudié les concentrations en HAP dans plusieurs stations d'épuration des eaux de la région parisienne (notamment celle d'Achères) en 1998 et 1999. La présence de HAP semble être majoritairement due aux ruissellements d'eaux urbaines (eux-mêmes chargés en HAP suite aux dépôts polluants des véhicules sur la chaussée) plutôt qu'aux dépôts atmosphériques.

### 9.3.12 Rejets par substance

La présence de benzo(b)fluoranthène dans l'environnement est uniquement anthropique, elle résulte de la combustion incomplète d'hydrocarbures ou de charbon. Le raffinage du pétrole, la cokéfaction du charbon et le trafic automobile constituent également des sources

d'exposition importantes.

L'indéno(1,2,3-cd)pyrène est présent naturellement dans les combustibles fossiles, les huiles brutes, les huiles de schiste, dans les feuilles de diverses espèces d'arbres (concentrations comprises entre 26 et 234 g/kg) [HSDB, 2000], dans les feuilles de tabac (18 à 38 g/kg) [HSDB, 2000], dans le terreau et le fumier de cheval (respectivement à des concentrations de l'ordre de 5 g/kg et 50 g/kg) [Verschueren, 1996]. Il a d'autre part été détecté dans les algues. (INERIS 2004)

À titre indicatif, Verschueren (1996) cite les teneurs suivantes pour l'indéno(1,2,3-cd)pyrène :

- essence (suivant l'indice d'octane) : 40 g/kg à 2,9 mg/kg ;
- huile moteur (suivant durée d'utilisation) : 0,03 mg/kg à 83 mg/kg ;
- goudron de houille : 8 g/kg ;
- gaz d'échappement de moteurs à essence : 11 à 87 g/m<sup>3</sup> ;
- fumées d'incinérateurs d'ordures ménagères : 1,8 pg/m<sup>3</sup> après tour de lavage et précipitateur électrostatique, 10 g/kg dans les résidus ;
- condensats d'échappement des moteurs à essence : 268 µg/g, 32 à 86 g/litre d'essence consommé ;
- fumée de cigarette : 4 ng/cigarette. (INERIS 2004)

### 9.3.13 Bilan des rejets et perspectives

#### 9.3.13.1 Bilan des rejets atmosphériques de HAP

Les émissions de HAP proviennent d'une grande diversité de sources.

Les rejets dans l'environnement sont principalement atmosphériques. Les HAP sont généralement associés à des particules mais peuvent également être présents dans la phase gazeuse. (INERIS 2003)

Bien que les sources présentant la plus grande importance varient selon les pays, les principales sources sont les suivantes :

- produits de préservation du bois (bois traité à la créosote) ;
- combustion incomplète de combustibles fossiles et de biomasse dans le secteur résidentiel (en particulier combustion domestique de bois) ;
- combustion incomplète de combustibles fossiles par les véhicules automobiles (surtout les véhicules diesel) ; les moteurs (particulièrement les moteurs diesels) rejettent des HAP généralement fixées sur les particules carbonées (fumées noires) ; cette pollution est accentuée par un mauvais entretien des véhicules et par l'absence de dispositif antipollution ;
- combustion incomplète de combustibles fossiles et de biomasse dans les autres installations fixes (en particulier les installations petites ou anciennes); incinérateurs d'ordures ménagères ;
- quelques procédés industriels : production de goudron et d'asphalte, production de coke, craquage catalytique du pétrole.

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) [OSPAR Commission, 2001a].

Bien que principalement anthropiques, les sources d'émission de HAP peuvent aussi être le fait de combustions naturelles (feux de forêt, activités volcaniques) [Palayer et al., 1997].

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 1999) et, dans une moindre mesure, par le transport routier, l'agriculture et l'industrie manufacturière. Les émissions du secteur résidentiel/tertiaire sont essentiellement dues à la combustion de bois et de charbon.

*Tableau 49. Rejets atmosphériques de HAP en France (en tonnes)  
(Source : CITEPA / CORALIE / format SECTEN [Fontelle et al., 2001])*

	1990	1999	
	Tonnes	Tonnes	%
Transformation énergie	2,5	1,3	0,07
Industrie manufacturière	2,9	17,3	0,91
Résidentiel / tertiaire	1 854	1 741	91,82
Agriculture/sylviculture	48,7	28,6	1,51
Transport routier	105,8	103,9	5,48
Autres transports <sup>69</sup>	1,1	1,1	0,06
Autres	15,5	3,4	0,18
<b>Total</b>	<b>2 054</b>	<b>1 896</b>	<b>100,00</b>

### 9.3.13.2 Bilan des rejets dans les eaux

Les sources principales de présence de HAP dans l'eau semblent être les suivantes :

- les eaux de ruissellement en milieu urbain (par temps de pluie, il s'agit d'une cause majeure de pollution des eaux de surface ; il s'agit notamment du ruissellement sur les voiries, contaminées par la circulation automobile) ;
- les effluents urbains par temps sec ;
- les huiles usagées (pollution diffuse, due à des rejets et des fuites + rejet liquide dans la nature d'environ 40 % des huiles de vidange, soit 50 000 t/an) ;
- les dépôts atmosphériques (en 2003 EMEP estimait que la déposition de benzo(a)pyrène en France s'est élevée à 8 450 kg en 2001, dont 6 500 kg (77 %) en provenance de France) ;
- les marées noires et dégazages.

D'autres sources sont les suivantes :

- les effluents industriels (pratiques à risques : utilisation de produits de pyrolyse comme le goudron de houille, la créosote, le brai et noir de fumée, l'huile anthracénique ; le lavage des gaz de combustion ; le refroidissement des charbons lors de la production de coke) ;
- les canalisations d'eau potable antérieures à 1949 ;
- les activités pétrolières (hors marées noires), telles que l'extraction, les pertes

<sup>69</sup> 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 1 000 mètres.

naturelles des gisements de pétrole et le raffinage [Palayer et al., 1997].

### 9.3.13.3 Évolution des rejets

Les émissions industrielles et commerciales de HAP devraient avoir beaucoup baissé en 2010. Des changements dans les produits demandés, notamment en ce qui concerne la préservation du bois, les toitures, le pavement des routes devraient réduire les émissions de HAP de ces activités à des niveaux insignifiants. La seule exception est le secteur des cokeries. Même en mettant en place les MTD, les émissions devraient rester significatives. D'après Holland (2001), il semble irréaliste d'envisager des réductions des émissions significatives au-delà des MTD, à moins de fermer des usines [Holland et al., 2001].

## 9.3.14 Présence dans l'environnement

La multiplicité des sources fait que les HAP sont présents dans l'air, dans l'eau et dans les sols.

### 9.3.14.1 Présence dans les eaux

La présence de HAP dans les eaux de surface provient notamment du dépôt de particules en suspension dans l'atmosphère, des rejets de lixiviation des aires de stockage de charbon, des effluents des usines de traitement du bois et autres industries, de l'utilisation de composts et de fertilisants. (INERIS 2003)

Dans l'eau, les HAP sont généralement présents à l'état de 'traces', c'est-à-dire à des niveaux de concentration allant du  $\text{ng.l}^{-1}$  à quelques dizaines de  $\mu\text{g.l}^{-1}$  [Palayer et al., 1997].

Le caractère lipophile des HAP se traduit par une tendance à se fixer sur les fractions organiques des matières en suspension (MES) et sédiments. Cela explique que la présence des HAP est très marquée sur les MES alors qu'elle n'est pas visible dans la phase aqueuse. [Remillon, 2003]

#### 9.3.14.1.1 Bassin Adour-Garonne

L'agence de l'eau Adour-Garonne a publié en 1997 un rapport de synthèse des campagnes de mesure effectuées entre 1992 et 1996 [Agence de l'eau Adour-Garonne, 1997]. Plusieurs stations sont contaminées, tant pour les sédiments que pour les matières en suspension (sur la Charente, sur la Dordogne, sur le Lot et sur la Garonne à l'aval de sa confluence avec le Lot). Sur ces stations, la contamination est durable avec un risque probable d'effets écotoxiques (valeurs supérieures à  $9 \mu\text{g/kg}$  de poids sec dans les sédiments).

La station la plus contaminée, pour les sédiments comme pour les MES est sur le Lot : on y a mesuré dans les sédiments des valeurs supérieures à  $1\,000 \mu\text{g/kg}$  de poids sec en 1996 pour cinq HAP sur six recherchés, dont le benzo(a)pyrène. L'origine des HAP sur le Lot pourrait être liée à des apports anciens dus à l'activité passée de la fonderie de Fumel (eau de lavage des gaz de fumée). Les HAP peuvent avoir été stockés dans les sédiments du Lot et constituer une pollution rémanente malgré l'arrêt de l'activité industrielle.

Les fortes teneurs mesurées sur la Charente à l'aval d'Angoulême pourraient être liées aux activités industrielles très présentes dans cette agglomération.

#### 9.3.14.1.2 Loire-Bretagne

Dans le bassin Loire-Bretagne, les concentrations en micropolluants organiques autres que les pesticides sont souvent associées aux agglomérations et à des sources de contamination

multiples comme certaines industries ou des activités de combustion et d'incinération : c'est le cas du benzo(a)pyrène dans l'Indre, le Loir et la Mayenne [RNDE, 1999].

#### 9.3.14.1.3 Rhin-Meuse

Dans le bassin Rhin-Meuse, les fortes contaminations en micropolluants organiques sont liées pour l'essentiel aux HAP et aux PCB. Ces substances sont détectées de manière quasi systématique dans les matières en suspension, confirmant le caractère ubiquitaire de ces polluants. Les fortes contaminations en HAP observées correspondent aux principaux apports connus, ponctuels (certaines activités industrielles) ou semi-diffus (zones urbanisées) [RNDE, 1999].

Dans le bassin Rhin-Meuse, pour la concentration en fluoranthène dans les matières en suspension, des dépassements significatifs du seuil retenu ont été mesurés, en particulier dans le bassin houiller [Remillon, 2003].

Pour les HAP en général, dans la phase aqueuse les valeurs sont généralement inférieures au seuil de détection. En revanche une forte présence des HAP a été constatée dans les matières en suspension [Remillon, 2003].

D'après Rémillon (2003), la famille des HAP est fortement produite dans le bassin, ce qui a plusieurs raisons :

- la présence d'industries chimique, pétrochimique et sidérurgique est à l'origine d'émissions significatives ;
- la forte pression du trafic automobile provoque des émissions atmosphériques qui se déposent ensuite sur les sols et les surfaces en eau. [Remillon, 2003]

#### 9.3.14.1.4 Rhône-Méditerranée-Corse

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.

#### 9.3.14.1.5 Seine-Normandie

Les HAP sont omniprésents sur l'ensemble du bassin Seine-Normandie notamment aux environs des grandes agglomérations urbaines, par exemple la région parisienne, l'Eure à l'aval de Chartres, le Loing à Montargis, la Vesle à l'aval de Reims ou encore les secteurs de Saint-Lô et Caen [RNDE, 1999]. Les analyses effectuées, entre 1991 et 1995, sur des sédiments du bassin ont permis d'observer des fréquences de détection variant pour les six HAP de la norme AFNOR de 33 % à 87 % [Palayer et al., 1997].

Des mesures, effectuées en 1996 sur les boues de 15 stations d'épuration du bassin Seine-Normandie (AESN, lab. Rouen 1996), ont permis de détecter (dans 100 % des cas) la présence des six HAP de la norme AFNOR. [Palayer et al., 1997]

### 9.3.14.2 Présence dans les sols

La base de données BASOL du Ministère chargé de l'Environnement recense 1 460 sites pollués qui sont actuellement en cours d'évaluation ou de travaux de réhabilitation (c'est-à-dire des sites dont la pollution est avérée et a entraîné l'engagement d'actions de la part des responsables). Sur ces sites, 185, soit 13 %, sont pollués notamment à cause de la présence de HAP dans les eaux superficielles et/ou souterraines. À ces sites s'en ajoutent 19 qui sont toujours en activité et qui doivent faire l'objet d'un diagnostic.

Tableau 50. Sites pollués, eaux superficielles et/ou souterraines polluées par les HAP  
(Source : BASOL<sup>70</sup>)

Origine de la pollution	Nombre de sites	%
Cokerie	18	8,87
Raffinerie, usines à gaz, goudrons	27	13,30
Dépôts d'hydrocarbures et stations services	34	16,75
<b>Total hydrocarbures</b>	<b>79</b>	<b>38,92</b>
Métaux	40	19,70
Déchets	21	10,34
Chimie	20	9,85
Peintures, teintures, cuir, traitement de surface	13	6,40
Bois	9	4,43
Autres	21	10,34
<b>Total</b>	<b>196</b>	<b>100,00</b>

Les pollutions sont majoritairement causées par des activités liées aux hydrocarbures, traitement ou dépôts (presque 40 %), et aux métaux (20 %).

### 9.3.15 Conclusion sur les rejets

Les HAP sont synthétisés lors de la formation des énergies fossiles (pétrole, charbon) ou bien lors de la combustion incomplète de matières organiques (chauffage au fuel, feux de forêts, etc.). Ils sont donc rejetés dans l'environnement soit à partir de produits dérivés de combustibles fossiles (goudron, coke, créosote, dérivés du pétrole, etc.), soit suite à des combustions incomplètes.

Les rejets atmosphériques en France sont essentiellement dus à la combustion de bois et de charbon dans les secteurs résidentiel et tertiaire. D'autres rejets importants sont dus au transport automobile (surtout diesel) et à l'industrie (raffineries, dépôts d'hydrocarbures, cokerie et métallurgie, traitement des déchets, industrie du caoutchouc, chimie, etc.).

La présence dans les eaux est en grande partie provoquée par les mêmes sources, par le biais du ruissellement d'eaux en provenance de zones urbaines ou industrielles ou par celui de dépôts atmosphériques. D'autres sources de présence dans les eaux sont les rejets industriels directement dans les eaux, les huiles usagées, l'industrie du pétrole et ses à-côtés (fonctionnement normal de l'industrie mais également marée noire et dégazages) et le traitement du bois à partir de produits dérivés de combustibles fossiles (créosote).

Ces sources nombreuses et variées sont à l'origine d'une présence assez importante de HAP dans l'environnement, à la fois dans les eaux (surtout dans les sédiments et les matières en suspension) et dans les sols.

<sup>70</sup> Consultation de la base de données le 11 juin 2004.

## 9.4 MOYENS POUR BAISSER LES REJETS

L'objectif de rejets anthropiques<sup>71</sup> nuls semble extrêmement difficile à atteindre, au moins à court terme à cause de l'omniprésence et de l'importance des rejets. Les rejets atmosphériques liés au transport automobile ou au chauffage urbain semblent particulièrement difficiles à réduire significativement.

Une étude menée dans la région du Rhin en France a toutefois 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].

### 9.4.1 Produits de substitution pour les pneumatiques

L'industrie pétrolière et celle du caoutchouc cherchent des substituts aux HAP dans les pneumatiques. D'après les compagnies pétrolières, il existe principalement deux huiles alternatives possibles : les MES (Mild Extract Solvate) et les TDAE (Treated Distillate Aromatic Extracts). Il n'est pas encore certain qu'ils puissent servir de substituts complets : d'une part la question de leur disponibilité se pose ; d'autre part il n'est pas certain qu'ils permettent d'atteindre les mêmes qualités en termes d'adhérence au sol.

Les membres de l'Association européenne de l'industrie du caoutchouc (BLIC) font des essais depuis 1996 avec des huiles sans HAP. Ils utilisent maintenant des huiles sans HAP pour plusieurs segments de marché (principalement les pneus de camion et les pneus neige pour voitures).

Les producteurs européens de pneus ont annoncé publiquement en juin 2003 qu'ils adoptaient une approche dictée par le principe de précaution. Ils se sont engagés à éliminer l'utilisation d'huiles de dilution riches en HAP. Cette substitution est complexe et ne sera pas achevée avant décembre 2009. [BLIC, 2004]

### 9.4.2 Réduction des émissions liées à l'utilisation de créosote

L'OSPAR (2001b) propose un certain nombre de mesures pour empêcher les émissions de HAP du bois traité à la créosote:

- restrictions imposées à l'utilisation du bois traité à la créosote, remplacement du bois traité à la créosote par d'autres matériaux, etc. ;
- interdiction du bois traité à la créosote dans les constructions en contact avec des eaux de surface et avec des eaux phréatiques ;
- utilisation de mélanges modifiés à la créosote ;
- contrôle de la qualité (par exemple, tests de lessivage) des matériaux traités à la créosote ;
- manutention des matériaux traités à la créosote et des déchets correspondants dans les conditions voulues (stockage dans des lieux secs, etc).

Remplacer le bois traditionnellement traité à la créosote par du bois traité avec des mélanges modérés contribuera à réduire les émissions de HAP mais le remplacement par du bois traité avec un mélange protecteur au Cu-Cr-As n'est peut-être pas nécessairement bénéfique du point de vue de l'environnement.

---

<sup>71</sup> L'objectif de rejets totaux nuls semble impossible, à cause de rejets naturels : feux de forêts et de végétation, diagenèse de la matière organique dans les sédiments.



L'enregistrement des volumes annuels de créosote achetés aux fins de la préservation du bois, ou l'enregistrement des volumes annuels des ventes de bois traité à la créosote pourrait peut-être être utile à la surveillance de l'efficacité des mesures de réduction des émissions de HAP. [OSPAR, 2001b]

Pour les déchets de bois traités à la créosote, le moyen le plus efficace de s'en débarrasser est sans doute la pyrolyse.

### 9.4.3 Goudron

Il existe des substituts au goudron pour fabriquer des enrobés bitumineux routiers. En Suisse ou aux Pays-Bas notamment, l'usage du goudron n'a plus cours [Brazillet, 2001].

### 9.4.4 Pollution automobile

La lutte contre les émissions de HAP par les véhicules automobiles est très liée à la réduction des émissions de polluants atmosphériques de ce secteur plus généralement (NO<sub>x</sub>, COV, SO<sub>2</sub>, CO, PM). Les mesures envisageables sont donc les mêmes que pour d'autres politiques visant les émissions du transport routier. Il peut s'agir de réduction des émissions unitaires des véhicules (carburants alternatifs, promotion des véhicules répondant à des normes Euro plus sévères, amélioration de l'efficacité énergétique, réduction du poids des véhicules) ou de mesures de réduction du nombre de véhicules.kilomètres (incitation au transfert modal, taxation de l'usage de la route, etc.). Ces mesures sont déjà étudiées dans d'autres cadres : mise en place de la directive Plafonds nationaux d'émission, Plans de déplacements urbains (PDU), Plans régionaux de la qualité de l'air (PRQA), Plan national santé environnement (PNSE), etc.

### 9.4.5 Chauffage domestique

Pour réduire les émissions de HAP provenant de la combustion domestique, il est possible de modifier quatre éléments [voir notamment OSPAR, 2001c] :

- Les appareils de combustion.
  - La taille (rendement nominal) des appareils de combustion doit impérativement correspondre à l'essentiel des besoins de production d'énergie, quoique les petits appareils de chauffage ménagers brûlant du combustible minéral conservent leur efficacité sur un large éventail de rendements.
  - Remplacement des vieux appareils de combustion par des appareils neufs à la combustion plus efficace.
  - Installation de réservoirs accumulateurs aux vieilles chaudières de manière à augmenter le rendement de la combustion.
  - Remplacement des appareils brûlant du bois ou du charbon par des appareils fonctionnant au mazout ou au gaz ou par d'autres dispositifs de production d'énergie, tels que des capteurs solaires.
- Le combustible.
  - Utilisation de combustible propre et sec (pas de brûlage de bois traité ou d'ordures ménagères). Du bois humide ou contenant des moisissures requiert plus d'énergie : la combustion perd environ 1 % en efficacité (à cause de l'énergie perdue à cause de l'évaporation) pour chaque 10 % de moisissure contenue dans le bois (Holland

et al., 2001).

- Utilisation d'un combustible d'une qualité et d'une taille homogène.
- Changement de combustible, passage au fioul, au gaz, etc.
- Le fonctionnement et l'entretien de la combustion des appareils.
  - Allumage rapide de l'appareil.
  - Chargement fréquent en combustible pour maintenir le rendement à son maximum.
  - Éviter de charger insuffisamment et de trop charger.
  - Aspiration de l'air réglé pour obtenir des conditions optimales à la combustion.
  - Nettoyage régulier de la cendre pour améliorer le flux d'air.
  - Éteindre le feu au lieu de le laisser mourir.
  - Ramonage régulier des cheminées et entretien/nettoyage régulier de l'appareil.
  - Dépôt en lieu sûr de la suie et de la cendre volante.
- Meilleure isolation thermique des locaux à chauffer.

Il est possible de réduire de 45 % les émissions de HAP en utilisant un poêle optimisé par rapport à un poêle ordinaire. Cette optimisation peut jouer sur l'isolation thermique pour permettre au poêle d'atteindre rapidement sa température optimale de fonctionnement, sur les quantités d'air en jeu, etc. [Holland et al., 2001]

Des techniques plus avancées permettent de réduire encore davantage les émissions de HAP : certaines installations de combustion de bois gèrent automatiquement l'arrivée de combustibles, sous la forme de granules de bois. Ces technologies risquent toutefois de pénétrer le marché lentement, si elles le pénètrent [Holland et al., 2001].

Administrativement les mesures envisageables sont les suivantes :

- Information et sensibilisation des populations (bonnes pratiques).
- Incitations fiscales ou autres à la mise en place d'installations plus performantes (subventions aux appareils de chauffage certifiés, accord négocié avec les fabricants ou les importateurs, etc.).
- Interdiction de la combustion domestique, tout particulièrement dans les zones fortement polluées et peuplées (par exemple création de zones de contrôle des fumées, dans lesquelles seuls des combustibles et des appareils n'émettant pas de fumée, conformes à certaines normes, peuvent être utilisés).

Le monoxyde de carbone (CO) est un indicateur de l'efficacité de la combustion et est aussi un paramètre des processus de combustion. Les réglementations nationales du Danemark, de l'Allemagne, de la Norvège et de la Suède comportent des dispositions différentes, interdisant le brûlage de certains matériaux ou indiquant des plafonds d'émission de CO, de particules ou de carbone organique à l'état gazeux en fonction de diverses unités, par exemple de combustible consommé ou de gaz émis.

La pénétration des nouveaux poêles en 2010 devraient atteindre 20 et 60 % dans l'Europe des 21 [Holland et al., 2001].

## 9.4.6 Limitation des rejets industriels

### 9.4.6.1 Techniques de traitement dans les effluents aqueux industriels (et urbains)

Un traitement épuratoire des rejets aqueux met généralement en jeu trois processus majeurs d'élimination des polluants organiques, dont les HAP (Marchand, 1989) :

- l'élimination par adsorption sur les matières en suspension (MES) au stade de la décantation primaire et sur les boues activées ;
- l'élimination par entraînement gazeux durant l'aération prolongée du traitement biologique secondaire ;
- l'élimination par dégradation bactérienne durant le traitement biologique secondaire.

Compte tenu du fait qu'en milieu aqueux les HAP présentent une très forte affinité pour les MES, il est possible de calquer leur taux d'abattement sur celui des MES.

Pour les MES, la simple décantation primaire permet un taux d'abattement moyen d'environ 50 %. Les rendements d'épuration les plus importants (98 %) sont observés dans les stations pratiquant un traitement biologique secondaire.

D'après le Royal Haskoning (2003b), les meilleures techniques disponibles pour éliminer les HAP des eaux usées sont les suivantes :

- séparation de l'huile et de l'eau avec un cyclone, de la micro filtration ou un séparateur API (American Petroleum Institute), lorsque l'on peut s'attendre à de grandes quantités de pétrole libre ou d'hydrocarbures ; sinon on peut utiliser comme alternative l'intercepteur à plaques parallèles et l'intercepteur à plaque ondulée ;
- micro filtration, media filtration granulaire ou flottaison des gaz ;
- traitement biologique.

Pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine, les techniques de clarification sont efficaces mais pas toujours suffisantes. Les HAP résiduels sont alors éliminés par les procédés suivants :

- l'ozonation (conditions habituelles d'utilisation : de 1 à 4 mg/l pour un temps de contact allant de 4 à 10 mn) ;
- l'adsorption sur charbon actif en poudre (CAP) ou en grain (CAG) ;
- les procédés d'oxydation avancée. [Agence de l'eau Loire-Bretagne, 1996 ; in Palayer et al., 1997]

### 9.4.6.2 Production de coke

Le BREF concernant la production sidérurgique (2001) décrit les MTD pour éliminer les HAP des eaux usées.

Un traitement biologique des eaux résiduaires avec nitrification/dénitrification intégrées permet notamment d'obtenir des rejets de HAP (6 Borneff) inférieurs à 0,05 mg/l (concentration basée sur un débit spécifique d'eaux résiduaires de 0,4 m<sup>3</sup>/t de coke).

Lorsque les eaux rejetées contiennent du goudron, cela peut poser des problèmes au niveau du traitement biologique des eaux usées. En particulier la présence de HAP dans le goudron peut poser problème dans la mesure où les HAP peuvent avoir un effet toxique sur les micro-organismes dans la boue activée et sont relativement difficiles à dégrader. Il est donc conseillé de retirer le goudron des eaux usées avant le traitement biologique de l'eau.

Il peut être retiré grâce à l'ajout de produits chimiques coagulants puis par la séparation des précipités au moyen d'une des techniques suivantes :

- sédimentation gravitationnelle suivie d'une filtration ;
- centrifugation des eaux de charbon suivie par une filtration ;
- flottaison suivie par une filtration.

Un tel traitement permet de retirer l'essentiel du goudron des eaux usées. [BREF sidérurgie, 2001]

Un autre moyen de retirer le goudron est d'utiliser un filtre tambour rotatif sous vide recouvert de poudre de bois. Ce système permet de diminuer la concentration en HAP avant le traitement biologique. Cependant le filtre à poudre de bois a été remplacé en 1998 par une filtration dans le sable qui atteint le même taux d'élimination des HAP. [BREF sidérurgie, 2001]

D'après Holland (2001), même en appliquant les MTD, les cokeries continueraient à émettre des quantités significatives de benzo(a)pyrène. On ne connaît malheureusement pas de techniques plus performantes que les MTD pour limiter les émissions de HAP des cokeries.

Les autres solutions théoriquement envisageables sont :

- de délocaliser la production de coke (dans des zones faiblement peuplées) [c'est surtout valable pour éviter trop de rejets atmosphériques près des habitations, éviter des points chauds ; pour les rejets dans l'eau c'est sans doute moins pertinent] ;
- d'interdire la production de coke et d'en importer [Holland et al., 2001], ce qui n'est pas une solution réellement acceptable d'un point de vue économique.
- Bref, il ne semble actuellement pas exister de solution simple au problème de la pollution en HAP par les cokeries.

## 9.5 ASPECTS ECONOMIQUES

### 9.5.1 Éléments sur certains secteurs économiques concernés

#### 9.5.1.1 Production et utilisation de créosote en France

En France, seule l'entreprise VFT France<sup>72</sup> (filiale de Rütgers VFT) vend de la créosote. Une usine à Forbach<sup>73</sup>, qui en vendait également, semble avoir fermé. La Société Technique de Découpe ALPI S.A.S<sup>74</sup> semble utiliser de la créosote (Source : Kompass UK).

---

<sup>72</sup> Immeuble Le Nerval / Parc d'activité du bord des eaux / BP3 / 62251 Henin Beaumont Cedex / 03 21 08 19 80.

<sup>73</sup> Route de Marienau / 57600 Forbach / 03 87 84 99 01.

<sup>74</sup> 'GVio - Parc du Mandinet' / 1-3, Rue des Campanules / 77185 LOGNES / Tél. : 01 64 27 60 84 / Fax : 01 64 67 79 59 ; 03 23 66 57 96.

On compte aujourd'hui au maximum une dizaine d'autoclaves d'imprégnation de bois à la créosote en France.

### 9.5.1.2 Les cokeries et l'industrie sidérurgique en France

#### 9.5.1.2.1 Production de coke en France

Il existe, semble-t-il, actuellement cinq cokeries en France.

En France, les cokeries minières appartiennent à Charbonnages de France. Cette entreprise en possédait encore deux en 2002 : Drocourt, fermée en mars 2002 et Carling (en Alsace), qui doit fermer mi-2005. Le groupe a prévu d'avoir cessé toute opération fin 2007. En 2002 le groupe a produit 961 kt de coke (dont 927 à Carling), contre 1 341 kt en 2001.

Les autres cokeries françaises sont une cokerie indépendante et trois cokeries sidérurgiques.

*Tableau 51. Cokeries en France*

Entreprise	Ville	Production
Charbonnages de France	Carling (57)	927 kt en 2002 <sup>75</sup>
Sollac Méditerranée (groupe Arcelor)	Fos-sur-Mer (13)	1 500 kt/an
Sollac Atlantique (groupe Arcelor)	Dunkerque (59)	
Saint-Gobain	Pont-à-Mousson (54)	
Sollac Lorraine (groupe Arcelor)	Seremange (57)	600 kt de capacité de production

#### 9.5.1.2.2 Industrie sidérurgique

Arcelor est le premier producteur mondial d'acier (44 Mt d'acier produit en 2003). La France est le 11<sup>ème</sup> pays producteur d'acier (19,8 Mt d'acier produit en 2003 et 1,8 Mt d'exportations nettes) et le 5<sup>ème</sup> producteur européen, derrière la Russie, l'Allemagne, l'Ukraine et l'Italie. La France emploie 37 000 personnes en 2003 dans l'industrie sidérurgique (contre 105 000 en 1980) (International iron & steel Institute, 2004).

### 9.5.1.3 Goudron

Actuellement, le seul fabricant de goudron de houille en France est HGD (Houille Goudron et Dérivés). Il s'agit d'une concentration des groupes Elf Atochem S.A. et Rütgers VfT S.A depuis juillet 1994. Les unités de production sont essentiellement localisées à Marienau (57). La production de goudron de houille de cette société n'est pas remise en question par la fermeture définitive des mines à l'échéance 2005. Elle est principalement destinée au marché des électrodes. Sur l'ensemble de la production annuelle 2001, seulement 30 000 tonnes ont été orientées vers le marché de la construction routière. Les goudrons et brais de houille participent alors à la fabrication d'enrobés spéciaux, protection anti-kérosène, et à l'élaboration de fluxant.

<sup>75</sup> Arrêt des activités en 2005.

## **9.5.2 Éléments de coûts pour certains moyens de réduire les émissions**

### **9.5.2.1 Combustion domestique**

D'après l'expérience du TNO-MEP, le coût supplémentaire dû à l'optimisation d'un poêle est de l'ordre de 10 à 15 %. En considérant un coût de production moyen de 500 €, cela représente un coût supplémentaire de 70 € par poêle. Cela n'entraîne a priori pas d'augmentation des coûts de maintenance ou des consommations d'énergie [Holland et al., 2001].

Remplacer les cheminées ouvertes par des poêles coûte environ 500 € par poêle [Holland et al., 2001].

### **9.5.2.2 Pollution automobile**

Les émissions unitaires de polluants atmosphériques du transport routier ont été beaucoup réduites depuis plusieurs décennies. Les réduire davantage, notamment celles de HAP, atteint des coûts à la quantité de polluant non émis très élevés. Il est de ce fait nécessaire d'étudier les politiques de réduction supplémentaires dans un cadre multi-polluants, mêlant de préférence pollution atmosphérique et effet de serre [Brignon et al., 2002].

## **9.6 REFERENCES**

### **9.6.1 Personnes interrogées**

Fédération des chambres syndicales des minerais, minéraux industriels et métaux non ferreux.

Centre technique du bois et de l'ameublement (Philippe Marchal, Gérard de Roubaix)

SFP (Syndicat de la préservation du bois).

France Peintures.

EDF.

SNCF.

### **9.6.2 Bibliographie**

#### **9.6.2.1 Législation européenne**

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

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

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

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

Directive n° 2001/90/CE de la Commission du 26 octobre 2001 portant septième adaptation au progrès technique (créosote) 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 de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses.

Directive 98/8/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 février 1998 concernant la mise sur le marché des produits biocides.

Proposition de directive du Parlement européen et du Conseil relative aux restrictions à la commercialisation et à l'utilisation de certains hydrocarbures aromatiques polynucléaires contenus dans les huiles de dilution et les pneumatiques (vingt-septième modification de la directive 76/769/CEE du Conseil), COM(2004) 98 final, 13 février 2004.

### 9.6.2.2 Autres

Agence de l'eau Adour-Garonne (1997). Les micropolluants organiques et métalliques dans le bassin Adour-Garonne - Rapport de synthèse des campagnes de mesures 1992 à 1996. Agence de l'eau Adour-Garonne, Conseil régional d'Aquitaine, conseil régional Midi-Pyrénées.

Blanchard, M., Teil, M.J., Ollivon, D., Garban, B., Chestérikoff, C., Chevreuril, M. (2001). Origin and distribution of polyaromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in urban effluents to wastewater treatment plants of the Paris area (France). *Water Resources*, Vol. 35, No. 15, pp. 3679–3687.

BLIC (2004). Replacement of highly aromatic oils in tyres - Frequently asked questions. European Association of the Rubber Industry.

Braunschweiler, H. (1996). Kreosoottiljy puunsuojakemikaalina. Arvio ympäristövaikutuksista. Finnish Environment Institute. Cité dans : OSPAR, 2001b.

Brazillet, C., Domas, J. (2001). Caractérisation des déchets - Le goudron dans les déchets du réseau routier : Étude bibliographique, méthodes de caractérisation rapides. INERIS.

Brignon, J.M., Soleille, S. (2002). Préparation de la mise en œuvre de la directive 2001/81/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2001 fixant des plafonds d'émission nationaux pour certains polluants atmosphériques - Étude de mesures économiques et structurelles pour réduire les émissions de NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, COV et NH<sub>3</sub>. INERIS, Rapport d'étude DRC – 02 – 25587 / rapport\_optinec\_f.doc.

Collet, S. (2000). Facteurs d'émission - Émissions de dioxines, de furanes et d'autres polluants liées à la combustion de bois naturels et adjuvantés. INERIS, Rapport d'étude DRC-n°00/60-MAPA-SCo-25420.

Commission of the European Communities (2004). The market for solid fuels in the Community in 2002 and 2003. Commission of the European Communities, Commission staff working paper.

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.

CSTEE (2003). Opinion of the Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE) on "Questions to the CSTEE relating to scientific evidence of risk to health and the environment from polycyclic aromatic hydrocarbons in extender oils and tyres". European Commission, C7/GF/csteeop/PAHs/12-131103 D(03).

GTZ (Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit) (1995). Manuel sur

l'environnement - Documentation pour l'étude et l'évaluation des effets sur l'environnement. Ministère fédéral allemand de la Coopération économique et du Développement (BMZ).

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 Poitou-Charentes (1998). Inventaire des rejets de micropolluants dans 27 établissements industriels de la région Poitou-Charentes (février 1996- août 1998) - Enquête 132 substances. DRIRE Poitou-Charentes.

DRIRE Rhône-Alpes (2001). 2<sup>ème</sup> 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.

EMEP (2003). Transboundary pollution by HM and POPs. EMEP, MSC-E Note 6/2003.

European Commission (2001). Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) - Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries.

European Commission (2001). Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) - Best Available Techniques Reference Document on the Production of Iron and Steel.

European Commission (1996). Study on the Technical and Economical aspects of Measures to Reduce the Pollution from the Industrial Emissions of Cokeries. CEC Study Contract B6612-90-692900. ISBN 92-827-5517-7. Cité dans : Royal Haskoning, 2003a.

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

Gevao, B., Jones, K.C. (1998). Kinetics and potential significance of polycyclic aromatic hydrocarbon desorption from creosote-treated wood. *Environmental Science & Technology*. **32** (5), 640-646.

Gosselin, C. (2000). Extraction de produits aromatiques des goudrons de houille. *Techniques de l'Ingénieur*. Vol. **JP**, pp 1-10.

Holland, M.R., Jones, H.H., Berdowski, J., Bleeker, A., Visschedijk, A.J.H. (2001). Economic Evaluation of Air Quality Targets for PAHs. AEA Technology/TNO, Final report for European Commission DG Environment.

HSDB, (Hazardous Substances Data Bank)

Hugener, M., Deschwanden, H., Bühler (1999). Le recyclage conforme aux exigences de l'environnement des revêtements routiers contenant du goudron, EMPE, IMP, ERTEC S.A.

INERIS (2003-2004). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Pour les substances suivantes : benzo(a)pyrène, acénaphène, fluorène, fluoranthène, benzo(b)fluoranthène, dibenzo(ah)anthracène, phénanthrène, indéno(1,2,3-cd)pyrène.

International Iron and Steel Institute (2004). Steel Statistical Yearbook 2003. International Iron and Steel Institute, Committee on Economic Studies.

Le Calvez, J.P. (1999). Étude sur les poteaux bois. INERIS, rapport d'étude n° INERIS-1999-DVF-JLe/JLe-22700/R01 ; effectué pour France Télécom, Direction des relations extérieures, Délégation à l'environnement.

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



OSPAR Commission (2001b). Best Environmental Practice for the Prevention or Reduction of Releases of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from the Use of Creosote Treated Timber. OSPAR Commission, Best Available Techniques (BAT) and Best Environmental Practice (BEP) Series.

OSPAR Commission (2001c). Best Environmental Practice for the Reduction or Prevention of Emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Domestic Combustion Appliances. OSPAR Commission, Best Available Techniques (BAT) and Best Environmental Practice (BEP) Series.

OSPAR Commission (2002). Emissions and Discharges of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Primary Aluminium Electrolysis, Soederberg Technology. OSPAR Commission, Hazardous Substances Series.

Palayer, J., Degardin, P., Lohest, P., Mourey, V., Pereira-Ramos, L. (1997). Le point sur... Les Hydrocarbures aromatiques polycycliques. Agence de l'eau Seine-Normandie, direction de la recherche et des études sur l'agriculture et les milieux, service environnement.

Pépin, G. (1998). Caractérisation des déchets - Essais de percolation sur deux déchets bitumineux. INERIS.

Rayzal, M., Deroubaix, G. (1998). La pollution des sols liés aux activités de préservation du bois. ADEME, Direction de l'industrie.

Rayzal, M. (1995). Etude sur le relargage de substances à partir de bois traités dans des conditions pratiques d'intempéries. CTBA, Convention ADEME / CTBA n° 3.01.0009.

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.

RNDE (1999). Les micropolluants dans les cours d'eau français, 3 années d'observations (1995 à 1997) - Document détaillé.

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

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

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

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

Sully, J., Hill, N. (2004). Joint EMEP/CORINAIR Atmospheric Emission Inventory Guidebook - 3rd Edition - September 2004 Update. European Environment Agency, CORINAIR - The Core Inventory of Air Emissions in Europe.

Thornton, I., Butler, D., Docx, P., Hession, M., Makropoulos, C., McMullen, M. et al. (2001). Pollutants in urban waste water and sewage sludge. ICON, ICConsultants, Ltd., London, For Directorate General Environment.

United Nations Environment Programme (2004). Guidelines on Best Available Techniques (BAT) and Guidance on Best Environmental Practice (BEP) relevant to the provisions of Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention - Draft. UNEP/POPS/EGB.3/2, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants POPs.

## 10. NAPHTALENE

---

### 10.1 RESUME

Le naphthalène appartient à la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Comme eux, il est synthétisé lors de la formation des énergies fossiles (pétrole, charbon) ou bien lors de la combustion incomplète de matières organiques (chauffage au fuel, feux de forêts, etc.). Il est donc rejeté dans l'environnement soit à partir de produits dérivés de combustibles fossiles (goudron, coke, créosotes utilisées pour la préservation du bois, dérivés du pétrole, etc.), soit suite à des combustions incomplètes (combustion dans le secteur résidentiel principalement).<sup>76</sup>

Le naphthalène connaît en outre un certain nombre d'usages qui lui sont propres. Il peut ainsi être utilisé comme insecticide (antimites sous la forme de boules de naphthaline) ou comme intermédiaire chimique dans la production de produits variés : produits destinés au tannage du cuir, plastifiants, teintures, résines, produits pharmaceutiques, désinfectants, etc

La quasi-totalité du naphthalène rejeté dans l'environnement l'est dans l'atmosphère. Les concentrations de naphthalène dans l'eau, les sédiments et les sols ont tendance à être relativement faibles, sauf dans la proximité immédiate des sources ponctuelles de rejets.

Des substituts existent à différents usages du naphthalène, notamment la production d'anhydride phtalique, mais ils ne semblent pas toujours disposer des mêmes qualités.

Comme pour l'ensemble des HAP, l'objectif de rejets anthropiques nuls en 2015 semble extrêmement difficile à atteindre. Certes les émissions industrielles ont tendance à diminuer et des produits de substitution se développent. Cependant d'autres types de rejets, principalement les émissions atmosphériques liées au transport automobile ou au chauffage urbain sont beaucoup plus diffus, difficilement contrôlables et semblent particulièrement difficiles à réduire à court terme. Il semble que l'utilisation des boules de naphthaline comme antimites représente également une source non négligeable.

---

<sup>76</sup> Pour plus de détails, on peut se reporter à la fiche sur les HAP dans ce rapport.

## 10.2 SITUATION PRESENTE

### 10.2.1 Définition et caractéristiques principales

Le naphthalène est un HAP comportant deux noyaux benzéniques. Sa formule chimique est  $C_{10}H_8$ .

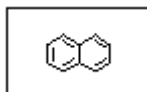


Figure 6. Formule du naphthalène

Son numéro CAS est le 91-20-3.

Il représente 8 % de la charge de goudron à distiller. Il se présente, en fonction de son degré de purification, sous forme technique ou purifiée. (Commission européenne, 1994)

### 10.2.2 Réglementation

Plusieurs textes réglementaires européens concernent les HAP, directement ou indirectement (notamment la directive 96/61/CE, dite directive IPPC, la directive 2000/76/CE sur l'incinération des déchets, la directive 1999/31/CE sur la mise en décharge et la directive 98/83/CE) mais pas le naphthalène en particulier. Pour plus de détails, on peut se reporter à la fiche sur les HAP.

L'arrêté national du 2 février 1998 impose une valeur limite de 1,5 mg/l en moyenne mensuelle dans les rejets dont le flux dépasse 1 g/j.

### 10.2.3 Production et vente

Le naphthalène est un constituant du goudron de houille (11 %) et du pétrole brut (1,3 %) (Merck Index, 1996) [Donohue, 2003]. Il peut donc être obtenu à partir de ces deux produits par distillation fractionnée<sup>77</sup>. La distillation du goudron est le moyen de production le plus répandu. La fraction la plus riche en naphthalène (fraction moyenne) est refroidie et le naphthalène cristallisé recueilli est raffiné par un traitement à l'acide sulfurique, à l'hydroxyde de sodium et à l'eau, suivi de sublimation ou d'une seconde distillation fractionnée [Donohue, 2003].

Depuis 1960, la production à partir du pétrole par désalkylation des méthyl-naphthalènes en présence d'hydrogène à haute température et à haute pression est devenue également un procédé de production industriel [El-Masri et al., 2003]. Ce mode de production permet d'obtenir du naphthalène pur à 99 %. Aux États-Unis, la plus grande partie du naphthalène est obtenue à partir de pétrole (EPA 1982d; Hughes et al. 1985) [El-Masri et al., 2003].

En Europe, plusieurs entreprises produisent du naphthalène, pour un total d'environ 200 000 tonnes par an. 25 % de cette production est exportée [CSTEE, 2001].

En France la production annuelle de naphthalène est sans doute de l'ordre de 15 000 tonnes.

<sup>77</sup> La distillation fractionnée est un procédé consistant à chauffer un liquide jusqu'à ce que ses constituants les plus volatils passent en phase gazeuse ; la vapeur est alors refroidie pour récupérer les constituants par condensation ; différents constituants vont se vaporiser à des points d'ébullition différents, ce qui permet de les séparer.

## 10.2.4 Utilisations

### 10.2.4.1 HAP

Les HAP sont principalement utilisés comme biocides dans le goudron, la créosote et d'autres produits similaires utilisés pour protéger et préserver des matériaux (bois notamment). Ils sont également présents dans des huiles de dilution utilisées pour la production de pneumatiques. Des composés HAP sont également inclus dans l'asphalte et dans de nombreux autres dérivés de combustibles fossiles. Pour plus de détails, on peut se reporter à la fiche sur les HAP.

### 10.2.4.2 Naphtalène

D'après l'agence de l'environnement d'Angleterre et du Pays de Galles (1999), l'utilisation totale de naphtalène 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. [Corden, 2000]

Le naphtalène dans ses différentes qualités constitue l'une des matières premières de divers produits de chimie organique. On peut distinguer trois principales applications industrielles du naphtalène :

- fabrication d'anhydride phtalique ;
- production de naphtalène sulfonate ;
- créosotes (et sels) (diluants des produits de protection du bois).

Parmi les principales utilisations du naphtalène et de ses dérivés (notamment les trois sus-nommés) on peut recenser les suivantes :

- insecticide et fongicide [Remillon, 2003], notamment répulsif pour les mites (boules de naphthaline) ;
- produits destinés au tannage du cuir ;
- plastifiants, teintures, résines ;
- produits pharmaceutiques, désinfectants ;
- préservation du bois.

### 10.2.4.3 Fabrication d'anhydride phtalique

La principale application du naphtalène est la synthèse de l'anhydride phtalique, intermédiaire de chimie organique utilisé pour la production de plastifiants phtalates, de résines, de phtaléines, de teintures, de produits pharmaceutiques, de répulsifs pour insectes, etc. (U.S. EPA, 1998a). Cette utilisation représentait plus de 60 % de la consommation de naphtalène aux États-Unis dans les années 1990 (CEH, 1997) [Donohue, 2003].

Le naphtalène utilisé pour la fabrication de l'anhydride phtalique est en grande partie supplanté par l'orthoxylyène, matière première d'origine pétrochimique. La production d'orthoxylyène s'est élevée en 1993 à environ 465 kt, celle de naphtalène à 60 kt. (Commission européenne, 1994)

### 10.2.4.4 Production de naphtalènes sulfonates

Certains naphtalènes (naphtalènes 78,5 et 79) peuvent être destinés à la production de naphtalènes sulfonates et leurs dérivés. Ce sont des agents tensio-actifs utilisés comme

dispersants ou agents mouillants en peinture, teinture et formulation de papier d'emballage [Donohue, 2003]. Ils sont utilisés principalement dans les secteurs du papier et du béton, mais également dans les industries des pesticides et du cuir.

#### 10.2.4.5 Créosotes (et sels)

Le naphthalène est également utilisé pour la préservation du bois (créosote). 17 000 t/an de phénanthrène et de naphthalène sont contenues dans la créosote utilisée en Europe. [IPCS, 1998 ; in Royal Haskoning, 2003c]

#### 10.2.4.6 'Crystalline naphthalene'

Le naphthalène ('crystalline naphthalene') est également employé directement comme antimites (sous la forme de 'boules de naphthaline') [Palayer et al., 1997]. Aux États-Unis, environ 5,5 kt de naphthalène furent utilisées à cet usage en 1989 (CEH 1993; HSDB 1995) et entre 6,8 et 7,3 kt en 1994 (CEH 1993) [El-Masri et al., 2003].

Le naphthalène a également été utilisé comme déodorant dans des produits hygiéniques (Haggerty 1956) [El-Masri et al., 2003].

#### 10.2.4.7 Composés du naphthalène

Le 1-méthyl-naphthalène est utilisé dans la synthèse de l'acide 1-méthyl-naphthoïque et, dans une moindre mesure, comme agent de teinture et comme substance de test pour déterminer la capacité d'ignition des carburants diesel.

Le 2-méthyl-naphthalène est utilisé dans la production de vitamine K par oxydation en 2-méthyl-1,4-naphthoquinone, qui peut ensuite réagir pour donner du phytoménadione (vitamine K). Il peut également être chloré et oxydé pour former des teintures et être utilisé, en petites quantités, sous forme sulfonaté, dans l'industrie du textile (GDCH 1992) [El-Masri et al., 2003].

#### 10.2.4.8 Utilisations historiques

Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, le naphthalène était utilisé en médecine comme antiseptique, expectorant et antiparasites (helminthes) (Grant 1986; Lezenius 1902). Il était couramment administré pour des maladies gastro-intestinales et, en application cutanée, pour des problèmes de peau (Lezenius 1902) [Donohue, 2003].

#### 10.2.4.9 Consommations

La consommation de naphthalène pour la production d'anhydride phtalique et de naphthalènes sulfonates devrait augmenter à cause d'une hausse de la demande pour ces produits [El-Masri et al., 2003].

### 10.2.5 Rejets et présence dans l'environnement

#### 10.2.5.1 Principales voies de rejet

D'après Donohue (2003), les rejets de naphthalène dans l'environnement ont lieu à plus de 90 % vers l'atmosphère. Environ 5 % ont lieu vers l'eau et à peu près 2,7 % vers les sols.

Les principales sources de naphthalène dans l'environnement sont la combustion du bois et de combustibles fossiles et la sublimation du naphthalène utilisé dans les antimites (boules

de naphthaline). Des quantités plus faibles parviennent dans les eaux à cause des effluents des procédés de production et de distillation du goudron de houille (environ 10 % des rejets totaux) et moins de 1 % des rejets proviennent des pertes lors de la production de naphthalène (EPA 1982). L'industrie du goudron de houille est aussi la source de rejets diffus de naphthalène vers les sols. [El-Masri et al., 2003]

#### 10.2.5.2 Rejets dans l'air

La quasi-totalité du naphthalène rejeté dans l'environnement l'est dans l'atmosphère (92,2 %). La principale source est la combustion domestique de bois et de combustibles fossiles (EPA 1982). D'autres sources domestiques incluent la vaporisation de boules de naphthaline et la fumée de tabac. D'après l'EPA (1982), la vaporisation de boules de naphthaline représente la deuxième source la plus importante. Dans la mesure où il se volatilise à température ambiante, presque tout le naphthalène dans les répulsifs antimites est rejeté dans l'air. Ainsi, en 1989 aux États-Unis, plus de 5 kt de naphthalène furent émis à cause de l'utilisation de boules de naphthaline [El-Masri et al., 2003]. La fumée d'une cigarette américaine sans filtre contient 2,8 µg de naphthalène et 1,2 µg de 1-méthyl-naphthalène (Schmeltz et al. 1976) [El-Masri et al., 2003]. Le transport routier émet des HAP et notamment du naphthalène. Le naphthalène peut également être rejeté lors de la production et de la distillation du goudron de houille, des procédés d'aération dans les stations d'épuration des eaux et lors de l'utilisation de naphthalène au cours de production chimique (ATSDR, 1995) [Donohue, 2003].

Tableau 52. Facteurs d'émission de naphthalène due au transport routier (en µg/km)  
(Source : CORINAIR, 2004)

	Voitures et véhicules utilitaires légers				Poids lourds	GPL
	Essence		Diesel			
	Conventionnels	Euro I et plus	DI	IDI		
Naphtalène	11,20	610,19	2100	650,5	56,66	40,28

#### 10.2.5.3 Rejets dans l'eau

Environ 5 % des rejets de naphthalène se font vers l'eau (EPA 1982d), essentiellement à cause des procédés de production et de distillation de goudron de houille (ATSDR, 1995). D'autres sources de rejets vers les eaux sont les effluents des installations de préservation du bois et les marées noires. Plus de la moitié de ces rejets se font vers les eaux de surface (ATSDR, 1995) [Donohue, 2003].

En 2001 aux États-Unis, environ 20 tonnes de naphthalène (soit à peu près 1,7 % des rejets totaux dans l'environnement) furent rejetées vers les eaux de surface en provenance de sites industriels (TRI01 2003). Plus de 70 tonnes supplémentaires furent rejetées souterrainement [El-Masri et al., 2003].

La DRIRE Rhône-Alpes (2001) a étudié les flux des substances présents dans les effluents des 168 entreprises de la région. Dans ces effluents, les flux de naphthalène étaient de 215 g/j en 1993 et de 172 g/j en 1998 (29 établissements). Des dépassements des valeurs guides ont été constatés pour l'installation Stepan Europe Voreppe (rejets en station d'épuration urbaine, département 38, chimie).

Tableau 53. Rejets industriels de naphthalène dans la région Rhône-Alpes

Secteur	Nombre d'établissements	Flux (en g/j)	
		1993	1998
Chimie - pétrochimie	47	214	168
Traitement de surface	54	1,25	-
Stations d'épuration	4		2
Peintures	8	-	0,52
Textile	26	0,33	-
Tanneries	3	-	1,47
<b>Total</b>		<b>215,58</b>	<b>171,99</b>

#### 10.2.5.4 Présence dans les eaux

Les concentrations de naphthalène dans l'eau, les sédiments et les sols ont tendance à être relativement faibles, sauf dans la proximité immédiate des sources ponctuelles de rejets, tels les sites de déchets chimiques [El-Masri et al., 2003].

Le naphthalène est éliminé des eaux de surface assez rapidement, essentiellement par volatilisation. Sa demi-vie est de l'ordre de 4,2 à 7,3 heures. Une petite proportion (moins de 10 %) est associée à de la matière organique et se fixe dans les sédiments. Le naphthalène restant dans la colonne d'eau est dégradé par photolyse (demi-vie de 71 heures) et/ou par des procédés de biodégradation (demi-vie très variable dépendant de la concentration en naphthalène, l'apport en nutriments et la température de l'eau) [Donohue, 2003].

Une étude de l'agence de l'eau Rhin-Meuse (2003) a évalué la présence de naphthalène dans différents compartiments aqueux. Le naphthalène est produit dans le bassin par l'industrie. Cette substance est également émise par le trafic routier. Pour les matières en suspension, hormis deux points de mesure supérieurs à 250 µg/kg, tous les points sont inférieurs au seuil de détection [Remillon, 2003].

### 10.3 MOYENS POUR BAISSER LES REJETS

L'objectif de rejets anthropiques nuls semble extrêmement difficile à atteindre, au moins à court terme à cause de l'omniprésence et de l'importance des rejets. Les rejets atmosphériques liés au transport automobile ou au chauffage urbain semblent particulièrement difficiles.

#### 10.3.1 Produits de substitution

D'après la Commission européenne (1994), l'orthoxyène, produit issu de la pétrochimie, est un substitut au naphthalène, en tant que matière première de l'anhydride phtalique. Il représente environ 92 % de la satisfaction des besoins, contre 8 % pour le naphthalène carbochimique.

Dans les industries du béton et du papier il existe théoriquement des substituts aux naphthalènes sulfonates. Cette substituabilité reste toutefois imparfaite notamment pour la

fabrication du béton, soumise aux spécifications formulées par l'industrie du bâtiment, réticente à l'utilisation des mélamine-sulfonates dont certains effets secondaires ont été constatés. [Commission européenne, 1994]

### **10.3.2 Modalités d'usage : Stockage et utilisation du naphthalène**

L'INRS (1987) propose plusieurs mesures pour limiter les émissions de naphthalène lors du stockage de celui-ci :

- Compte tenu de son inflammation, stocker le produit, surtout si on le garde à l'état liquide, dans des locaux frais et bien ventilés, à l'abri de toute source d'ignition et à l'écart des matières inflammables et des oxydants.
- Prévenir toute accumulation d'électricité statique (mise à la terre). Il y a d'ailleurs lieu de souligner que, vu la faible conductivité électrique du naphthalène, le fait d'agiter la substance peut engendrer la formation de charges électrostatiques.
- Des appareils de protection respiratoire isolants autonomes seront prévus à proximité des locaux pour les interventions d'urgence [INRS, 1987 ; cité dans Palayer et al., 1997].

### **10.3.3 Meilleures techniques disponibles pour limitation les rejets aqueux**

Les meilleures techniques disponibles (MTD) pour éliminer les rejets de naphthalène sont l'oxydation par air humide et l'élimination biologique à l'azote [JRC, 2002 ; in Royal Haskoning, 2003c].

## **10.4 ASPECTS ECONOMIQUES**

### **10.4.1 Production de naphthalène aux États-Unis**

Le volume de naphthalène produit aux États-Unis a fortement baissé, d'un pic de 409 kt en 1968 à 101 kt en 1994. Plus récemment la capacité de production est restée relativement stable. Elle était estimée à 97,7 kt en 2002 (Hughes et al. 1985; Mason 1995; SRI 2002) [El-Masri et al., 2003]. En 2002 les importations de naphthalène s'élevaient à 3,6 kt et les exportations à 17 kt [El-Masri et al., 2003].

Actuellement trois entreprises produisent du naphthalène aux États-Unis : Advanced Aromatics, Koch Industries et Koppers Industries. En outre Koppers Industries produit du 1-méthyl-naphthalène, Flint Hills Resources produit du 2-méthyl-naphthalène et Crowley Chemical Company produit du 1-méthyl-naphthalène/2-méthyl-naphthalène (mélange d'isomères) (SRI 2002) [El-Masri et al., 2003].

En 1996, la consommation de naphthalène aux États-Unis s'est élevée à 108 kt (CEH, 2000) [Donohue, 2003].



### 10.4.2 Production de naphthalène en Europe

En 1994 la Commission européenne a publié une étude préalable à la création par Elf Atochem et Rütgers d'une filiale commune, HGD S.A., spécialisé dans la production de goudron de houille et de ses dérivés.

En Europe les opérateurs suivants sont actifs sur le marché du naphthalène : HGD (Elf-Atochem) en France, Rütgers en Allemagne et en Belgique, Cindu aux Pays Bas, CCI en Italie, Nalon et Bilbaina en Espagne, Bitmac en Grande Bretagne, Voest en Autriche, Tarco au Danemark. Chaque distillateur vend sur son marché national et dans les autres pays de l'espace économique européen. Ainsi Elf-Atochem a réalisé 85 % de ses ventes dans des pays de l'Espace économique européen autres que la France, à savoir principalement l'Italie et le Royaume Uni. Rütgers a effectué une partie de ses ventes en France, en Italie et en Suisse. Le producteur espagnol Nalon commercialise ses différents types de naphthalène en Italie, en France, en Allemagne, au Royaume-Uni. Cindu, producteur aux Pays Bas vend son naphthalène en Italie, en France, en Allemagne, au Royaume-Uni. Le marché géographique des différentes qualités de naphthalène doit donc être considéré comme ouest-européen. (Commission européenne, 1994)

En ce qui concerne le naphthalène et l'orthoxyène utilisés pour la fabrication de l'anhydride phtalique, les parts de marché additionnées des deux groupes, Elf Atochem et Rütgers, en 1993, (dans l'espace économique européen) étaient comprises entre 5 et 10 %.

Dans le sous-segment du naphthalène pour naphthalènes sulfonates utilisés dans les secteurs du papier et du béton, les deux entreprises détenaient une part de marché combinée comprise entre 40 et 45 %. Plusieurs autres acteurs sont actifs dans ce segment, à savoir CCI (entre 10 et 15 % de parts de marché), Nalon (entre 10 et 15 %), Cindu (entre 5 et 10 %) et Voest (entre 5 et 10 %). De plus, Bitmac et Tarco, à l'époque peu présents dans ce sous-segment, disposaient, compte tenu de leur capacité de distillation, des moyens de développer leur activité dans l'hypothèse d'un accroissement de la demande.

Enfin, pour le naphthalène destiné à la production de créosote, les parts de marché additionnées des deux groupes étaient comprises entre 5 et 10 %. (Commission européenne, 1994)

### 10.4.3 Entreprises produisant et fournissant du naphthalène en France

En France, un site produit du naphthalène, environ 15 000 tonnes par an : Rütgers Chemicals VFT France.<sup>78</sup> Son chiffre d'affaires est de l'ordre de 45 M€ et son effectif est d'environ 80 personnes.<sup>79</sup>

On compte neuf autres sites de production en Europe [Rütgers Chemicals, 2002 ; in Royal Haskoning, 2003c].

Actuellement, le seul fabricant de goudron de houille en France est HGD (Houille Goudron et Dérivés). Il s'agit d'une concentration des groupes Elf Atochem S.A. et Rütgers VFT S.A depuis juillet 1994. Les unités de production sont essentiellement localisées à Marienau (57). (INERIS 2001, déchets goudron)

Elf Atochem possédait à Vendin-le-Vieil (62) des unités de purification de naphthalène et de production de liants routiers. À partir de juillet 1994, elles travaillaient exclusivement pour

<sup>78</sup> Adresse : Parc d'activités de Forbach-Ouest / Rue Jacques Callot B.P. 70184 / F-57603 Forbach-Cedex. Tél. : 03 87 84 99 01. Fax : 03 87 88 46 11.

<sup>79</sup> Source : <http://www.interregion.com/FicheInfo?IdCli=38206&Ouv=IR&Lan=FR>.

HGD. Le naphthalène et les liants routiers constituaient une part minime de l'activité de cette entreprise ; ses produits majeurs étaient les brais et les huiles pour noir de carbone. (Commission européenne, 1994) Cette usine de Vendin-le-Vieil a arrêté toutes ses activités industrielles en 1997. (Site Internet Atofina)

Le principal fournisseur de naphthaline en France est sans doute Alfa Aesar Johnson Matthey, entreprise allemande qui n'a, a priori, pas de site de production en France.

SVPC (Société versaillaise de produits chimiques) est un fournisseur de Fournisseur de 1,3,6-naphthalène trisulfonate de sodium et d'autres dérivés du naphthalène (naphthalène trisulfonate de sodium, acide naphthalène, etc.)

On compte en France plusieurs autres fournisseurs d'acide naphthalène :

- SOCHIBO (acide 1-naphthalène borique) ([www.sochibo.com](http://www.sochibo.com)) ;
- Bayer produits chimiques (acide 1,5-naphthalène disulfonique) ;
- Creachim (acide naphthalène sulfonique et acide naphthalène disulfonique) ;
- Bascom France, filiale de BASF (acide naphthalène sulfonique et dérivés) ([www.bascom.fr](http://www.bascom.fr)). Elle fournit notamment du Nekal BX (diisobutyl naphthalène sulfonate de soude), un tensio-actif anionique utilisé dans l'industrie phytosanitaire, du TAMOL (produits de condensation de naphthalène et formaldéhyde), dispersants pour charges minérales (craie, talc, pigments, etc.).

## 10.5 REFERENCES

Agence de l'eau Adour-Garonne (1997). Les micropolluants organiques et métalliques dans le bassin Adour-Garonne - Rapport de synthèse des campagnes de mesures 1992 à 1996, Agence de l'eau Adour-Garonne, Conseil régional d'Aquitaine, conseil régional Midi-Pyrénées.

Commission des communautés européennes (1994). Décision 6(1)b. Cas n° IV/M.442 - Elf Atochem/Rütgers. Règlement (CEE) n° 4064/89 sur les concentrations, Article 6, paragraphe 1, point b) non-opposition, date: 29/07/1994.

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.

CSTEE (Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment) (2001). Opinion on the results of the Risk Assessment of: Naphthalene. European Commission, C2/JCD/csteep/Naphthalene/HH/09012002/D(02).

Donohue, J.M. (2003). Health Effects Support Document for Naphthalene, EPA.

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<sup>ème</sup> 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.

El-Masri, H., Mumtaz, M., Todd, G.D., McClure, P., Singh, M. (2003). Draft Toxicological Profile for Naphthalene, 1-Methylnaphthalene, and 2-Methylnaphthalene, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR).

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

INERIS (2003). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Naphtalène.

INRS (1987). Fiche toxicologique INRS n°204.

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

OSPAR Commission (2001b). Best Environmental Practice for the Prevention or Reduction of Releases of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from the Use of Creosote Treated Timber, OSPAR Commission, Best Available Techniques (BAT) and Best Environmental Practice (BEP) Series.

Palayer, J., Degardin, P., Lohest, P., Mourey, V., Pereira-Ramos, L. (1997). Le point sur... Les Hydrocarbures aromatiques polycycliques, Agence de l'eau Seine-Normandie, Direction de la recherche et des études sur l'agriculture et les milieux, service environnement.

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.

RNDE (1999). Les micropolluants dans les cours d'eau français, 3 années d'observations (1995 à 1997) - Document détaillé.

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

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

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

## 11. NONYLPHENOLS ET LEURS ETHOXYLATES

---

### 11.1 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.

## 11.2 SITUATION PRESENTE

### 11.2.1 Définition et caractéristiques principales

#### 11.2.1.1 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 7. 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.

#### 11.2.1.2 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.

### 11.2.2 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 2003<sup>80</sup>) :

- 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) ;

<sup>80</sup> 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).

- 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.

### **11.2.3 Production et vente de nonylphénols**

#### **11.2.3.1 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 Sasol<sup>81</sup>).

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.

#### **11.2.3.2 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.

#### **11.2.3.3 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.

### **11.2.4 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.

#### **11.2.4.1 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

---

<sup>81</sup> Site Internet de Sasol ([www.sasol.com](http://www.sasol.com)), consulté en décembre 2003.

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.

Un premier est situé à Lavéra (Bouches du Rhône). Ce site appartient au groupe Huntsman et produirait environ 50 000 t/an d'éthoxylates (ce chiffre est probablement 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).

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

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. Par ailleurs, ce site est en fait surtout acheteur d'éthoxylates de nonylphénols qui sont ensuite incorporés dans des préparations.

#### 11.2.4.2 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.

#### 11.2.4.3 Fabrication de certaines matières plastiques

Les nonylphénols interviennent, dans la fabrication des matières plastiques spécifiques suivantes : résines formophénoliques, trinonylphénol phosphite (TNPP), résines époxy, autres résines.

##### 11.2.4.3.1 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.

#### 11.2.4.3.2 Trinonylphénol phosphite (TNPP)

Le TNPP est un additif qui colore et améliore les performances de certains plastiques courants comme par exemple le PVC. 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 mais qu'il y ait une activité de transformation. Celle-ci ne mettrait en jeu que des quantités limitées de nonylphénols.

#### 11.2.4.3.3 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.

## 11.2.5 Utilisation des éthoxylates de nonylphénol

### 11.2.5.1 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.

#### 11.2.5.2 Polymères en émulsion / peintures

Les éthoxylates de nonylphénols interviennent dans la fabrication de nombreuses autres matières plastiques que celles citées au paragraphe 11.2.4.3 ('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, ESBR (caoutchouc styrène-butadiène), ENBR, 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). En France, l'usine BASF de « La Wantzenau » produit 80 000 t/an d'ESBR (soit 10 % de la production européenne) en émulsion dans des éthoxylates de nonylphénols.

#### 11.2.5.3 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'agriculture<sup>82</sup> recensent plusieurs substances actives contenant des produits à base de nonylphénols, autorisées en France :

- 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 peut 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 maître glacier nouveau » de Johnson Diversey. Ce dérivé du nonylphénol n'est a priori pas visé par la directive 2003/53/CE mais peut 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 peut 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.

#### 11.2.5.4 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

---

<sup>82</sup> <http://e-phy.agriculture.gouv.fr/wiphy>.

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).

#### 11.2.5.5 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.

#### 11.2.5.6 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 11.2.5.1 ('Production / formulation et de produits destinés à divers secteurs industriels').

Les éthoxylates de nonylphénols ont été mis en évidence dans des produits de déverglaçage pour avions aux États-Unis (Environmental Science and Technology, 2003). Ils pourraient également être présents en Europe et il n'est pas clair si la directive 2003/53/CE vise ou non cet emploi.

#### 11.2.5.7 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.

#### 11.2.5.8 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.

#### 11.2.5.9 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.

#### 11.2.5.10 Travail des métaux

Les éthoxylates de nonylphénols sont utilisés dans des fluides pour le travail des métaux. Nous n'avons pu obtenir d'informations plus spécifiques que celles données dans la rubrique « nettoyage industriel ».

#### 11.2.5.11 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 devait être en voie d'abandon dès 1995 dans les pays signataires de la Convention OSPAR (dont la France), en vertu de la Recommandation PARCOM 92/8. Un rapport sur la mise en œuvre de cette mesure (OSPAR, 2000) montre que la présence des nonylphénols a très fortement chuté dans la plupart des pays, mais qu'une présence marginale est encore probable. Cet usage est également récemment interdit 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.

#### 11.2.5.12 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.

### 11.2.6 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 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 54. 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 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).

## 11.3 POSSIBILITES TECHNIQUES DE REDUCTION DES REJETS

### 11.3.1 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.

### 11.3.2 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.

### 11.3.3 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.

#### 11.3.3.1 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<sup>e</sup> 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 oxoalcools.

#### 11.3.3.2 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 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.

#### 11.3.3.3 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.

#### 11.3.3.4 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).

#### 11.3.3.5 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.

#### 11.3.3.6 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.



## 11.4 ASPECTS ECONOMIQUES

### 11.4.1 Coûts de remplacement

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 substitués.

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.

### 11.4.2 Données sur les secteurs 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.

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

#### 11.4.2.2 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.

#### 11.4.2.3 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.

#### 11.4.2.4 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).

#### 11.4.2.5 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.
- 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).

### 11.5 CONCLUSION

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

Tableau 55. Tableau récapitulatif pour les nonylphénols

Activité	Importance des rejets eau en France <sup>83</sup>	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	?	?	?
Industrie photographique	X	Non	?	?	?
Génie civil	XX	Non	?	?	?
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

<sup>83</sup> 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.

## 11.6 REFERENCES

### 11.6.1 Bibliographie

ACTA. 2004. Index phytosanitaire, 40<sup>e</sup> édition.

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

Environmental Science & Technology, October 1, 2003, volume 37, number 19, pp. 345A-346 Endocrine Disrupter Found in Aircraft Deicer by Erickson, Britt E.

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, Overview assessment of the implementation of parcom recommendation 92/8 on nonylphenol/nonylphenol-ethoxylates (np/npe)

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

### **11.6.2 Organismes et sociétés contactés**

Akzo Nobel

Arnaud

ASPA

Bascom

BASF

Bostik Findlay

Brabant chimie

Brenntag

Centre technique du cuir

Chabbert

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.

## **12. PENTACHLOROBENZENE**

---

---

### **12.1 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.

## 12.2 SITUATION PRESENTE

### 12.2.1 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.

### 12.2.2 Réglementation

Absence de réglementation spécifique.

### 12.2.3 Production et vente

#### 12.2.3.1 Production en France

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

#### 12.2.3.2 Distribution en France

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

### 12.2.4 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.

### 12.2.5 Rejets et présence dans l'environnement

#### 12.2.5.1 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).

#### 12.2.5.2 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.

#### 12.2.5.3 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 France<sup>84</sup>. Ce serait aussi un contaminant potentiel d'autres substances organochlorées parfois courantes comme le trichloréthylène ou le perchloréthylène mais nous n'avons pas pu obtenir une confirmation concrète de cette information bibliographique.

#### 12.2.5.4 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.

#### 12.2.5.5 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.

### 12.3 MOYENS POUR BAISSER LES REJETS

Absence d'information.

### 12.4 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

---

<sup>84</sup> On peut se reporter à la fiche sur l'hexachlorobenzène dans ce rapport.



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.

## 12.5 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).

## 13. PENTACHLOROPHÉNOL

---

### 13.1 RESUME

Le pentachlorophénol est un fongicide organohalogéné, qui a été très largement utilisé dans le monde, en Europe et en France, pour la préservation du bois, des textiles et du cuir.

Son usage a fait l'objet de fortes restrictions en Europe. Il n'est plus produit en France et n'est plus utilisé en France que pour des activités bien particulières, avec notamment le traitement de textiles utilisés par l'armée ou comme bâches dans le transport de marchandises.

Son usage sera totalement restreint en Europe après 2008. Après cette date, quelques difficultés résiduelles pour parvenir à une suppression totale des rejets pourraient encore subsister :

- présence de PCP dans du bois, des produits textiles ou du cuir importés depuis des pays n'en ayant pas banni l'usage
- rejets de PCP par des matériaux ayant été anciennement traités au PCP

Concernant l'usage actuel pour les textiles militaires et les bâches, dont la terminaison est prévue pour 2008, la profession estime ne pas disposer aujourd'hui des produits de substitution adéquats. Il y a donc un risque que le problème lié à ce cas particulier ne soit réglé qu'après 2008.

Si le PCP a été remplacé quasiment intégralement, il faut tout de même souligner que la majorité des substituts se caractérisent pas leur forte toxicité pour les organismes aquatiques.

## 13.2 SITUATION PRESENTE

### 13.2.1 Définition et caractéristiques principales

Le pentachlorophénol ou PCP [CAS 87-86-5] est un fongicide organohalogéné, dont la formule développée est la suivante :

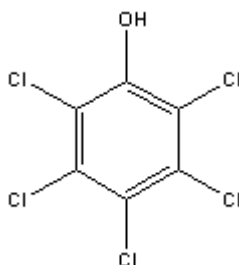


Figure 8. Formule du pentachlorophénol

Il se présente aux conditions ambiantes sous la forme d'un solide, sous forme de cristaux, de grains ou de paillettes.

Sont étroitement apparentées au PCP les deux molécules suivantes :

- son sel le pentachlorophénate de sodium<sup>85</sup> ( $C_6ClNaO$  – NaPCP) ou encore le NaPCP, qui se dégrade directement en PCP dans l'environnement [CAS 131-52-2] ;
- son ester, le laurate de pentachlorophényl (ou PCPL), qui peut se transformer lentement en PCP ionisé dans l'environnement par hydrolyse et qui contient de toute façon du PCP en tant qu'impureté (de l'ordre de 1 %).

Puisque le NaPCP et le PCPL sont susceptibles de se transformer en PCP, nous examinons également dans ce document leurs sources d'émission et les moyens de les réduire.

Le PCP utilisé industriellement contient en fait de l'ordre de 85 % de PCP, les autres composés étant un grand nombre d'impuretés, principalement du tétrachlorophénol, et parmi d'autres de l'hexachlorobenzène (autre substance dangereuse prioritaire de la DCE), des polychlorodibenzo-p-dioxines et des polychlorodibenzofuranes.

### 13.2.2 Réglementation

#### 13.2.2.1 Classification

N ; R50-53

Carc.3; R40 T+; R26 T; R24/25 Xi; R36/37/38

#### 13.2.2.2 Restrictions d'usage

Interdit dans les produits pour le grand public depuis 1992 (IEP, 2002).

<sup>85</sup> Une source bibliographique (IEP, 2002) signale l'existence du pentachlorophénate de potassium [CAS 7778-73-6] dans l'industrie du cuir, mais ce produit semble extrêmement marginal. Existente également des pentachlorophénate de méthylmercure [CAS 5902-76-1], de zinc [CAS 117-97-5], de cuivre, et le déhydroabiétylamine pentachlorophénate [CAS 35109-57-0], un ancien pesticide dont l'usage semble totalement abandonné dans le monde.

L'usage du PCP comme produit phytosanitaire n'est plus autorisé depuis 2003 (ACTA, 2004).

Les réglementations européennes ont progressivement mais très fortement réduit les possibilités d'usage du PCP et de ses sels et esters. (Directive 91/173/CE puis Directive 99/51/CE).

Actuellement, le seul usage autorisé est un usage professionnel, uniquement dans les cas suivants :

- traitement du bois, en extérieur et pour des matériaux n'étant pas en contact avec des produits alimentaires ou n'ayant pas d'usage agricole
- imprégnation de fibres et de textiles lourds qui ne sont pas destinés à l'habillement, l'ameublement ou la décoration
- à titre exceptionnel, la restauration, dans des monuments historiques, de bois de charpentes ou de maçonneries menacées par certains types de pourritures.

De plus cette autorisation est une mesure dérogatoire qui bénéficie à la France, l'Irlande, le Portugal, l'Espagne et le Royaume-Uni, et qui expire fin 2008.

Ainsi, à partir de 2009, le PCP, ses sels et ses esters ne devront plus être présents à des concentrations supérieures à 0,1 % dans toute préparation mise sur le marché.

Les pays signataires de la Convention OSPAR se sont engagés collectivement à demander à l'UE qu'elle bannisse à partir de 2008 l'importation de produits contenant des PCP. Si cette mesure était prise, il n'y aurait plus théoriquement de rejets possibles dans les milieux aquatiques de l'UE autres que ceux résultant des apports atmosphériques et des PCP déjà présents dans les matériaux et les milieux en Europe.

### **13.2.3 Production**

Il n'y a pas de production de PCP ni de NaPCP en Europe depuis 1992.

Il n'y a pas de production de PCPL en France (mais ce composé serait encore produit en Europe par un site d'estérification du PCP en Grande-Bretagne). Le PCP a été produit en France dans les années 1980 par Rhône-Poulenc en région lyonnaise (FAO/UNEP, 1996).

### **13.2.4 Usages actuels**

Les importations de PCP en France ont été de 126 tonnes en 1996, soit un tiers des importations totales dans l'UE. (OSPAR, 2001)

Les importations de NaPCP en France en 1996 ont atteint entre 5 et 10 tonnes soit entre 10 et 20 % du total des importations pour l'UE.

Des données d'exportation vers l'Europe par deux producteurs européens à des dates plus récentes, suggèrent que ces quantités ont du fortement baisser depuis (OSPAR, 2001).

Plusieurs sources indiquent un usage déclinant, certaines évoquent un abandon qui n'est pas cependant vérifié.

Les usages qui subsistent éventuellement à l'heure actuelle sont les suivants :

#### 13.2.4.1 Traitement du bois contre la coloration de l'aubier causée par des champignons (traitement « anti-bleu »)

Ces attaques causent une coloration bleu-verte du bois qui diminue sa valeur commerciale.

Le bois de pin dans les Landes est ou a été traité avec du NaPCP (produit commercial « ALBAPIN »). Le NaPCP était utilisé pour protéger le bois pour palettes jetables, le bois pour construction, le bois pour clôtures, mais ces usages auraient été abandonnés aujourd'hui. (OSPAR, 2001).

Le pentachlorophénol était encore utilisé en 1994 (au plus 100 t) mais en très fort déclin depuis plus d'une vingtaine d'années (ADEME, 1998)

Ces usages auraient représenté au plus 2 tonnes de PCP dans toute l'UE entre 1994 et 1996 (IEP, 2002) et (OKOPOL, 2003).

On peut conclure, avec (Chanrion) que le PCP n'est plus utilisé pour la préservation du bois en France.

#### 13.2.4.2 Traitement de maçonneries et de bois dégradés dans des bâtiments historiques et culturels

Il n'a pas été possible de rassembler des informations dans le cadre de cette étude.

#### 13.2.4.3 Protection des textiles

Le PCPL pourrait encore être utilisé en protection des textiles dans un contexte d'emploi militaire (tentes, bâches), ou pour des bâches de poids lourds en France.(OSPAR, 2001). Cette utilisation, notamment pour les articles militaires, est confirmée par l'Union des Industries Textiles.

#### 13.2.4.4 Conservateur/désinfectant

Un distributeur de produits chimiques français proposait le pentachlorophénol dans sa gamme « détergence » en 2003, mais a cessé la distribution en 2004.

### 13.2.5 Utilisations passées

#### 13.2.5.1 Protection des peaux dans l'industrie de la tannerie

A priori le PCP ne serait plus que très peu utilisé en Europe, voire abandonné (Commission européenne, 2003a)

#### 13.2.5.2 Pesticide, herbicide

Le PCP a été utilisé comme biocide dans des circuits d'eau industriels (UNECE, 2003).

#### 13.2.5.3 Usage domestique pour la préservation du bois dans les intérieurs

Si des particuliers détiennent toujours des stocks d'anciens produits, des rejets restent encore possible (également via la mise en décharge de matériaux ayant été traité avec du PCP).

#### 13.2.5.4 Peintures anti-fouling

Le PCP a été un composant de peintures marines « anti-fouling » (OKOPOL, 2003)

#### 13.2.5.5 Huiles minérales

Le PCP a été utilisé comme additif dans des huiles minérales pour moteurs au moins jusque dans les années 1980 en Europe (UNEP, 2004).

### 13.2.6 Rejets indirects

#### 13.2.6.1 Utilisation et lavage de textiles traités au PCPL

Le processus de dégradation du PCPL en PCP est très long et peut prendre une voire plusieurs dizaines d'années. Ce type de rejets est certainement faible mais se prolonger longtemps après l'interdiction du PCPL qui interviendra en 2008.

#### 13.2.6.2 Ruissellement sur des matériaux en bois

Ruissellement sur des matériaux en bois ayant été traités (sur site : bâtiments, traverses de voies ferrées, poteaux, etc. ou matériaux dans des décharges)

#### 13.2.6.3 Utilisation ou finissage de produits importés

Utilisation ou finissage (tannage, teinture notamment) de produits importés (cuirs, textiles, bois) provenant de pays n'ayant pas interdit l'emploi du PCP et de ses dérivés. L'interdiction d'importations de tels articles traités au PCP n'est envisagée qu'au delà de 2008 et elle serait de toute façon difficile à contrôler, comme le montre l'exemple de l'Allemagne qui a déjà procédé à une telle interdiction (OSPAR, 2001).

Notamment, selon les représentants de la profession textile en France, le PCP serait utilisé comme conservateur du coton durant son transport depuis les zones de production. Le traitement du coton en France peut donc occasionner des rejets de PCP dans les eaux. L'emploi qu PCP pour la préservation du coton et le fait que le PCP est ensuite rejeté lors de sa transformation est également attesté dans (UNEP, 2004) (car il s'agit aussi d'une source de dioxines et furannes).

Il existe un label écologique européen pour le linge de lit et les t-shirts, qui exige que le pentachlorophénol et ses composés ne peuvent pas entrer dans le cycle de vie du produit avant son utilisation

Le problème se poserait particulièrement pour le coton (Commission européenne, 2003b)

Les pays suivants hors UE ont totalement banni son usage : Inde<sup>86</sup>, Indonésie, Nouvelle-Zélande. En revanche le produit reste autorisé en Chine, pour les textiles et pour le traitement anti-germinatif et antifongique du bois.

#### 13.2.6.4 Production d'acier

Des émissions de PCP liées à la production d'acier sont attestées dans (Commission européenne, 2001). Une entreprise française figure en effet dans le registre EPER avec des émissions de PCP, mais après consultation de cette entreprise, il semble qu'il s'agisse d'une confusion avec les phénols lors de la saisie.

---

<sup>86</sup> Discutable, les sources d'information consultées ne sont pas en accord entre elles pour ce pays.

#### 13.2.6.5 Incinération de déchets

Le PCP peut être émis lors de l'incinération de déchets contenant des produits chlorés, notamment du PVC (UNECE, 2003)

#### 13.2.6.6 Métabolisation d'autres molécules organochlorées

Une source diffuse peut être la métabolisation d'autres molécules organochlorées (lindane, hexachlorobenzène, pentachlorobenzène, pentachloronitrobenzène) en PCP par des végétaux contaminés.

#### 13.2.6.7 Déposition atmosphérique

L'importance du transport atmosphérique à longue distance en tant que source de PCP n'est pas connue actuellement. En l'absence de source locale de contamination, il pourrait s'agir d'un facteur non négligeable en termes de présence dans les milieux aquatiques à l'état de traces.

##### 13.2.6.7.1 Sources naturelles

Les feux de forêts et la combustion du bois en foyer domestique, seraient une source d'émission atmosphérique de PCP (OSPAR, 2001).

##### 13.2.6.7.2 Autres

Une étude suédoise a mis en évidence au début des années 90 du PCP présent comme impureté dans de la soude (UNEP, 2004).

### 13.2.7 Pollutions historiques

Il y a eu plusieurs milliers d'installations utilisant le PCP en France depuis 1950, dans de nombreuses régions françaises. Dans le passé, toutes les précautions n'étaient pas prises pour éviter des fuites accidentelles ou chroniques vers les sols et les eaux souterraines des solutions de traitement et des eaux de lessivage des bois traités.

Des études finlandaises et canadiennes ont montré des teneurs en PCP atteignant des concentrations élevées dans les sols (1 000 voire 10 000 mg/kg)

### 13.2.8 Données sur la présence dans des rejets et dans les milieux aquatiques

#### 13.2.8.1 Présence dans les rejets

Le registre européen des émissions EPER ne signale pas d'émissions dans l'eau pour les installations IPPC en France, ni en Europe, et un seul site émettant des PCP dans l'air, situé en France, mais il s'agit probablement d'une erreur (cf. le paragraphe 13.2.6.4, 'Production d'acier').

Le registre EPER ne couvre cependant pas certaines des installations pouvant émettre des PCP, comme celles traitant du bois.

Les émissions atmosphériques de NaPCP dues au traitement du bois en France en 1997 auraient été de 350 kg (OSPAR).

Dans le cadre de l'action nationale de « recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées » du MEDD, le pentachlorophénol est

recherché dans les rejets d'un grand nombre d'installations en France. Les premiers résultats disponibles en France semblent indiquer que les rejets sont très faibles (total de 0,58 g/j en 2004 pour la Région Champagne-Ardenne).

#### 13.2.8.2 Présence dans les eaux de surface et les sédiments

Il n'a pas été possible de mener une étude complète sur la présence de pentachlorophénol dans les eaux en France. Cependant, des recherches sur les plus grands cours d'eau du bassin Rhin-Meuse montrent que le PCP n'y est pas détecté.

### 13.3 MOYENS POUR DIMINUER LES REJETS

#### 13.3.1 Produits de substitution

##### 13.3.1.1 Traitement du bois

- créosote,
- CCA (chrome, cuivre, arsenic),
- coco ammonium chloride,
- chlorure de benzalkonium,
- dichlofluanide,
- propiconazole,
- autres...

##### 13.3.1.2 Tannerie

- thiobenzothiazoles,
- p-chlorometacrésol,
- méthylène bis-thiocyanate,
- isothiazolone.

##### 13.3.1.3 Tannerie et textiles banals

D'après (UNEP, 2004), le PCP a été remplacé en Allemagne par les produits suivants :

- o-phénylphénol (oPP; CAS No. 90-43-7),
- 4-chloro-3-méthylphénol (CMK; CAS No. 59-50-7),
- 2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one (OIT, CAS No. 26530-26-1).

Ces composés ne sont pas tous sans effets néfastes sur l'environnement.

##### 13.3.1.4 Protection des textiles spéciaux (militaires, bâches de transport)

Selon la profession textile, les produits de substitution n'offrent pas des performances comparables (durée de vie très inférieure) et sont plus chers : il y a donc une difficulté potentielle dans ce domaine.



### 13.3.2 Techniques alternatives

Lutte contre la coloration du bois : séchage dans un four, pratiqué dans les pays nordiques. (OSPAR)

Couverture et imperméabilisation des aires de traitement et de stockage du bois.

#### 13.3.2.1 Traitement des rejets dans l'industrie chimique

D'après le BREF sur les produits chimiques de base, les concentrations de PCP dans les rejets de l'industrie chimique, après traitement, associées à l'emploi des MTD, sont inférieures à 1 µg/l (Commission européenne, 2002).

### 13.3.3 Bilan environnemental et sanitaire des alternatives

#### 13.3.3.1 Traitement du bois

Certaines des alternatives évoquées ci-dessus présentent de façon évidente des inconvénients majeurs qui font douter qu'ils constitueraient une solution durable :

- Créosote : source de HAP (notamment contient en assez fortes proportion naphthalène, phénanthrène, anthracène), qui est également une substance dangereuse prioritaire de la DCE.<sup>87</sup>
- Dichlofluanide : classé très toxique pour les organismes aquatiques.
- Propiconazole : également très toxique pour les organismes aquatiques (R50-53)
- Isothiazolone : également très toxique pour les organismes aquatiques (R50-53)

#### 13.3.3.2 Traitement du cuir :

Le p-chlorométacrésol et les thiobenzothiazoles sont des produits fortement toxiques (Commission européenne, 2003a)

#### 13.3.3.3 Tannerie et textiles

L'o-phénylphénol et le 4-chloro-3-méthylphénol sont classés R50 (très toxiques pour les organismes aquatiques).

On constate donc dans l'ensemble que le plupart des substituts sont très toxiques pour les organismes aquatiques.

## 13.4 CONCLUSION

L'usage du pentachlorophénol a fait l'objet de fortes restrictions en Europe. Il n'est plus produit en France et n'est plus utilisé en France que pour des activités bien particulières, avec notamment le traitement de textiles utilisés par l'armée ou comme bâches dans le transport de marchandises.

Son usage sera totalement restreint en Europe après 2008. Après cette date, quelques

---

<sup>87</sup> On peut se reporter à la fiche correspondante dans le présent rapport.

difficultés résiduelles pour parvenir à une suppression totale des rejets pourraient encore subsister :

- présence de PCP dans du bois, des produits textiles ou du cuir importés depuis des pays n'en ayant pas banni l'usage ;
- rejets de PCP par des matériaux ayant été anciennement traités au PCP

Concernant l'usage actuel pour les textiles militaires et les bâches, dont la terminaison est prévue pour 2008, la profession estime ne pas disposer aujourd'hui des produits de substitution adéquats. Il y a donc un risque que le problème lié à ce cas particulier ne soit réglé qu'après 2008.

Si le PCP a été remplacé quasiment intégralement, il faut tout de même souligner que la majorité des substituts se caractérisent pas leur forte toxicité pour les organismes aquatiques.

## **13.5 REFERENCES**

### **13.5.1 Experts et industriels interrogés**

Agences de l'eau

Auvert et Duval

Centre technique du bois et de l'ameublement

Fédération française de l'acier

KJ Quinn

Union des industries textiles

Univar

### **13.5.2 Bibliographie**

ACTA, 2004, Index phytosanitaire

ADEME, 1998, Pollution des sols liée aux activités de préservation du bois. Coll. : Connaître pour agir - Avril 1998 - 21x29,7 - 104 p.

Chanrion, Emballages en bois, Techniques de l'Ingénieur.

Commission européenne, 2001, Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Iron and Steel.

Commission européenne, 2002, Reference Document on Best Available Techniques for the Large Volume Organic Chemical Industry.

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

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

FAO/UNEP, 1996, Decision guidance documents, Pentachlorophenol, Joint FAO/UNEP programme for the operation of prior informed consent

IEP (Institute of Environmental Protection), 2002, Preliminary Risk Profile,

Pentachlorophenol, prepared for the POPs Expert Group under the Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution.

OKOPOL, 2003 substitution of hazardous chemicals in products and processes, Report for the Commission of the European Communities.

OSPAR Commission, 2001, Pentachlorophenol, OSPAR Priority Substances Series

UNECE, 2003, Health Risks of Persistent Organic Pollutants from Long-Range Transboundary Air Pollution, Chapter 1 – Pentachlorophenols.

UNEP, 2004, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants - Guidelines on Best Available Techniques (BAT) and Guidance on Best Environmental Practice (BEP) relevant to the provisions of Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention Draft Report.

[http://www.pops.int/documents/meetings/bat\\_bep/3rd\\_session/EGB\\_3\\_2/EGB3\\_2\\_TheGuide.pdf](http://www.pops.int/documents/meetings/bat_bep/3rd_session/EGB_3_2/EGB3_2_TheGuide.pdf).

## 14. PENTABROMODIPHENYLETHERS, PBDE

---

### 14.1 RESUME

Les pentabromodiphényléthers (pentaBDE) sont des retardateurs de flamme bromés, de la famille des polybromodiphényléthers (polyBDE), qui comprend d'autres retardateurs de flamme.

L'usage des pentaBDE, qui a été assez répandu par le passé comme retardateur de flamme dans les mousses polyuréthanes principalement, semble aujourd'hui totalement abandonné en France. Un décret vient d'interdire son utilisation, qui aura donc cessé avant 2015.

Cependant, des rejets dans l'environnement pourraient encore se produire pour une durée impossible à évaluer, pour les raisons suivantes :

- le pentaBDE pourrait être un des sous-produits de dégradations en chaîne dans l'environnement d'autres polyBDE encore employés comme le décaBDE.
- Il y a encore en France des matériaux qui ont été traités au pentaBDE et qui pourraient en rejeter au cours de leur fin de vie.
- Le pentaBDE est encore présent dans des articles importés (plastiques, textiles, etc.)

La principale mesure qui pourrait contribuer à baisser ces rejets résiduels serait de réduire la présence de pentaBDE dans les articles importés.

## 14.2 SITUATION PRESENTE

### 14.2.1 Définition et caractéristiques principales

#### 14.2.1.1 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 :

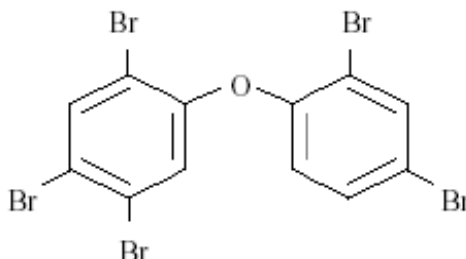


Figure 9. Formule des pentabromodiphényléthers

La formule développée représentée sur la figure 9 est celle du 2,2',4,4',5-pentaBDE. C'est un des 46 congénères du pentaBDE.

Le classement du pentaBDE est le suivant :

- pour la santé humaine : Xn ; R48/21/22 – 64
- pour l'environnement : N ; R50/53

#### 14.2.1.2 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. Il y a un total de 209 isomères dans la famille des polyBDE.

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 décaBDE). Les polybromodiphényléthers autres que le pentaBDE peuvent couramment représenter plus de 30 % du poids du produit commercial.

Les solutions commerciales de pentaBDE sont en fait elles-mêmes un mélange de pentaBDE et d'autres polyBDE et, dans ces appellations commerciales, la distinction entre pentaBDE et polyBDE n'est pas toujours clairement faite.

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 décaBDE) dans l'environnement (Rahman, 2001). Les solutions d'octoBDE et de décaBDE pourraient donc être une source indirecte de la présence de pentaBDE dans les ressources en eau. À noter également que d'autres composés (notamment les heptaBDE, d'après JRC, 2003) sont très présents dans les solutions commerciales d'octoBDE, ce qui peut causer une production indirecte de pentaBDE via l'emploi de solutions commerciales d'octoPBDE. Cependant, la contribution de la dégradation des octoBDE et décaBDE aux niveaux environnementaux de pentaBDE actuels est jugée négligeable par (Peltola, 2000). La dégradation de décaBDE en polyBDE divers dans l'environnement est clairement attestée mais la nature des polyBDE formés et leur importance relative reste mal connue (JRC, 2002).

Le composition typique des solutions commerciales de pentaBDE, octaBDE et décaBDE est résumée sur la figure 10, extraite de (Peltola, 2000).

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.

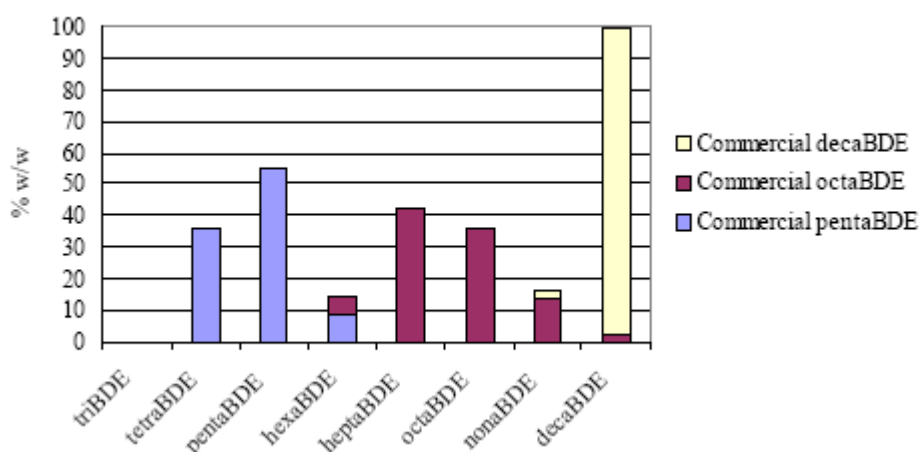


Figure 10. Composition typique (en poids) des solutions commerciales de pentaBDE, octaBDE et décaBDE.

### 14.2.2 Réglementation

La directive 2003/11/CE<sup>88</sup> 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'octoBDE. Ces dispositions sont applicables à compter du 14 août 2004. On peut donc penser qu'en 2015 elles auront pleinement produit leurs effets.

<sup>88</sup> 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, octobromodiphényléther).

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

Par ailleurs, la directive « WEEE<sup>89</sup> » (2002/95/EC) prévoit d'interdire la mise sur le marché de tout matériel électrique et électronique contenant des polyBDE à compter du 1<sup>er</sup> juillet 2006.

Des discussions sont en cours pour inscrire le pentaBDE et l'octoBDE dans la liste des produits interdits ou restreints au titre du Protocole d'Aarhus de la Convention de Genève sur la pollution transfrontière.

En France, le décret n° 2004-1227 du 17 novembre 2004 relatif aux conditions de mise sur le marché et d'emploi de l'arsenic et de ses composés, du colorant bleu, du pentabromodiphényléther et de l'octobromodiphényléther et modifiant le décret n° 92-1074 du 2 octobre 1992, stipule que :

- Le diphényléther, dérivé pentabromé et le diphényléther, dérivé octabromé, ne peuvent pas être mis sur le marché ou utilisés en tant que substances ou composants de substances ou de préparations à des concentrations supérieures à 0,1 % en masse.
- Il est également interdit de mettre sur le marché des produits manufacturés ou éléments de produits manufacturés agissant comme retardateurs de flammes contenant ces substances à des concentrations supérieures à 0,1 % en masse.
- Pour ce qui concerne le diphényléther, dérivé pentabromé, des systèmes d'évacuation d'urgence pour les avions, les restrictions de mise sur le marché sont applicables à partir du 1<sup>er</sup> avril 2006.

### 14.2.3 Production et vente

#### 14.2.3.1 Production en France

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

Les octoBDE et décaBDE ne le sont pas non plus (Dungey, 2001).

#### 14.2.3.2 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).

### 14.2.4 Utilisations

#### 14.2.4.1 Utilisation des pentaBDE

Les pentaBDE pourraient représenter environ 10 % de l'ensemble des polyBDE utilisés en Europe (JRC, 2001).

##### 14.2.4.1.1 Production des polyuréthanes

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

---

<sup>89</sup> Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)

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 (PUR) sont des matières plastiques obtenues par réaction d'addition de 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, d'appuie-tête de voitures, 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 d'après (RPA, 2000) pour des PUR dans les cas suivants :

- applications des mousses PUR dans les voitures : appui-tête, tapis de voitures, mais cet usage devrait rapidement disparaître selon le rapport ;
- meubles (dont matelas « cot mattress ») ;
- petites pièces en élastomère PUR rigide.

D'après (JRC, 2001), 300 tonnes par an seraient utilisées en Europe et un total de 1 100 tonnes (y compris ces 300 tonnes) serait apporté dans les matériaux existant dans l'UE (15) chaque année.

Cependant, le syndicat national des plastiques alvéolaires (SNPA), qui regroupe les principaux fabricants de mousses souples en France, nous a indiqué que les pentaBDE ne sont plus utilisés. Leur interdiction récente de mise sur le marché en France est cohérente avec cette information.

Il est de toute façon clair que l'usage des pentaBDE est au moins en forte décroissance. Ce fait est confirmé par l'évolution des niveaux de concentration de pentaBDE dans l'environnement, qui sont en baisse depuis la fin des années 90 en Europe (Peltola, 2000).

#### 14.2.4.1.2 Autres usages

D'autres usages, très marginaux, demandent à être confirmés : dans les résines époxy et les phénoplastes (dans des applications électriques et électroniques). Ces usages devraient de toute façon cesser au plus tard à compter de 2006 en vertu de la directive WEEE et de l'interdiction de mise sur le marché en France de novembre 2004.



### 14.2.5 Quelques éléments sur l'utilisation des octoBDE et décaBDE

L'octoBDE était utilisé comme retardateur de flamme dans l'ABS. Il représenterait environ 15 % des polyBDE utilisés dans l'UE-15 (Dungey 2001). Sa mise sur le marché et son emploi en France ont été interdits en 2004.

Le décaBDE serait principalement utilisés dans le polystyrène résistant aux chocs et dans des produits ignifuges dans des textiles servant au rembourrage. (Santé Canada, 2004). Il représenterait 75 % des polyBDE utilisés dans l'UE (15) (Dungey, 2001). 7500 tonnes en ont été consommées en 1999 en Europe d'après (Environnement Canada, 2004)

Compte tenu de l'interdiction du pentaBDE et de l'octoBDE en France, il est possible que l'utilisation de décaBDE progresse.

### 14.2.6 Rejets et présence dans l'environnement

#### 14.2.6.1 Rejets lors de phases de production

Sans objet en France.

#### 14.2.6.2 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.

#### 14.2.6.3 Apports indirects

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

Dépôts secs et humides de rejets atmosphériques : les principales sources de rejets atmosphériques ponctuels sont les usines de production des pentaBDE (mais situées aux USA, en Israël et au Japon selon (Peltola, 2000)), de fabrication et de transformation des polymères, les usines d'incinération des déchets ménagers, de recyclage des métaux ou d'autres matériaux contenant des pentaBDE.

Rejets lors du cycle de vie des polymères contenant des pentaBDE.

Apports liés à l'importation de produits étrangers contenant des pentaBDE (notamment des matériels électroniques provenant d'Asie, des textiles, etc.).

Ces apports indirects seraient la principale voie d'entrée de pentaBDE dans l'UE via des matériaux (70 % environ, d'après les chiffres cités dans (JRC, 2001)). Il est actuellement très difficile et cher de mesurer le pentaBDE dans des produits finis : il est donc difficile de contrôler et de limiter l'entrée sur le territoire de l'UE de produits importés contenant des pentaBDE.

Enfin, l'utilisation d'autres polyBDE, et notamment du décaBDE (qui demeure le seul polyBDE autorisé dans un grand nombre de pays désormais), peut conduire par des dégradations en chaîne dans l'environnement à la formation de divers polyBDE dont du pentaBDE.

## 14.3 MOYENS POUR BAISSER LES REJETS

### 14.3.1 Techniques de traitement dans les effluents industriels

Les émissions atmosphériques liées au recyclage ou à l'incinération de certains matériaux contenant des pentaBDE peuvent être réduites lorsque les rejets sont efficacement filtrés.

### 14.3.2 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).

#### 14.3.2.1 Substitution des pentaBDE dans les mousses polyuréthanes

La substitution du pentaBDE est probablement quasi totalement réalisée en France, d'après les informations communiquées par la profession. Nous donnons tout de même ci-après des informations sur la nature des produits de substitution aux polyBDE dans les mousses.

La mesure la plus simple peut consister à supprimer les polyBDE en augmentant la densité de la mousse.

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 pentaBDE, des polyBDE ou d'autres produits bromés.

Plus de précisions sont données dans l'étude RPA de 2000, qui indique que, de façon spécifique aux pentaBDE pour les polyuréthanes, seuls deux substituts semblent possibles : TBBE (tétrabromobenzoate) et TCPP (tri(2-chloroisopropyl)phosphate).

Le tableau suivant, extrait de (Peltola, 2001) est une comparaison rapide de ces alternatives au pentaBDE dans les mousses polyuréthanes :

Tableau 56. Alternatives au pentaBDE (Source : Peltola, 2001)

	PentaBDE	TCP	TBBE
<u>Performance technique</u>			
Pour les applications dans le domaine automobile	Convenable	Convenable dans la plupart des cas	Convenable
Pour les applications dans les meubles	Convenable	Convenable, sauf pour des mousses dans phosphore	Convenable
Pour les PUR en dehors des mousses	Convenable	Inconnue	Convenable
<u>Caractéristiques environnementales</u>			
Devenir dans l'environnement	Se lie fortement à la matière organique	Se lie beaucoup moins que le pentaBDE à la matière organique	Moins susceptible de se lier à la matière organique que le pentaBDE
Toxicité aiguë	Très toxique pour les organismes aquatiques	Toxique pour les organismes aquatiques	Moins toxique pour l'homme que pentaBDE, mais très toxique pour les organismes aquatiques
Toxicité pour la reproduction	Très toxique	Dangereux	Inconnue
Biodégradation	N'est pas rapidement ('readily') biodégradable	N'est pas rapidement ('readily') biodégradable	N'est pas rapidement ('readily') biodégradable
Bioaccumulation	Elevée	Faible ou inexistante	Inconnue, probablement intermédiaire entre TCP et pentaBDE
Classement	N ; R50/53 Xn ; R48/21/22-64	Non classé	R50/53

On constate que ces deux substituts posent encore de sérieux problèmes. On trouve dans (Danish EPA, 1999) l'identité d'autres candidats substituts non halogénés :

- polyphosphates d'aluminium ;
- phosphore rouge ;
- mélanine.

Il faut signaler qu'il peut y avoir d'autres possibilités de substitution acceptables pour les mousses PUR que celles qui sont rapportées ici.

D'autres retardateurs de flamme que le pentaBDE ont été utilisés pour les mousses PUR depuis longtemps : en 1995, les organobromés représentaient en valeur 50 % des retardateurs de flamme utilisés pour ces mousses (RPA, 2000).

#### 14.4 ASPECTS ECONOMIQUES

Le marché des organobromés en France représentait 60 millions d'euros en 1995, soit environ 20 % du marché de l'UE (16 % pour l'ensemble des retardateurs de flamme). C'était le second marché de l'UE, peu après celui de l'Allemagne. En 1995, la France était le premier consommateur de polyBDE (2 500 tonnes soit 31 % de la consommation de l'UE) (RPA 2000).

Le marché du pentaBDE en France était un marché au volume financier assez faible, ce qui permet de penser que, compte tenu de la disponibilité d'alternatives, l'impact économique de la substitution du PBDE a été faible. Les estimations faites dans (RPA, 2000) vont dans ce sens.

#### 14.5 CONCLUSION

L'usage des pentaBDE, qui a été assez répandu par le passé comme retardateur de flamme dans les mousses polyuréthanes principalement, semble aujourd'hui totalement abandonné en France. Un décret vient d'interdire son utilisation, qui aura donc cessé avant 2015.

Cependant, des rejets dans l'environnement pourraient encore se produire pour une durée impossible à évaluer, pour les raisons suivantes :

- le pentaBDE pourrait être un des sous-produits de dégradations en chaîne dans l'environnement d'autres polyBDE encore employés comme le décaBDE.
- Il y a encore en France des matériaux qui ont été traités au pentaBDE et qui pourraient en rejeter au cours de leur fin de vie,
- Le pentaBDE est encore présent dans des articles importés (plastiques, textiles,...)

La principale mesure qui pourrait contribuer à baisser ces rejets résiduels serait de réduire la présence de pentaBDE dans les articles importés.

#### 14.6 REFERENCES

Danish EPA, 1999, Brominated Flame Retardants. Substance Flow Analysis and Assessment of Alternatives

Dungey S, 2001, Environmental risk assessment of octa- and decabromodiphenyl ether, in "Abstracts Brominated Flame Retardants 2001"  
([http://www.bfr2004.com/BFR2001\\_del1.pdf](http://www.bfr2004.com/BFR2001_del1.pdf))

Environnement Canada, 2004, Rapport d'évaluation environnementale préalable des polybromodiphényléthers (PBDE), Loi canadienne sur la protection de l'environnement de 1999

JRC. 2001. European Union Risk Assessment Report, Diphenylether, Pentabromo deriv.

JRC. 2002. European Union Risk Assessment Report, Bis(pentabromodiphenyl)ether.

JRC. 2003. European Union Risk Assessment Report, Diphenylether, Octabromo deriv.

OSPAR Commission. 2001. Certain Polybrominated flame retardants – Polybrominated diphenylethers, Polybrominated biphenyls, Hexabromo Cyclododecane, Ospar Priority Substances Series.

Peltola et al. 2000, Pentabromodiphenyl ether as a global POP, Finnish Environment Institute

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.

Santé Canada, 2004, Polybromodiphenyléthers, Rapport d'évaluation préalable - Santé.

Troitzsch, J. 2002. Flame retardants, trends and innovation. *KU Kunststoffe plast europe*, vol. **92**, pp. 18-20.

## 15. PLOMB

---

---

### 15.1 RESUME

Depuis que les carburants automobiles ne contiennent plus de plomb (ce qui a permis de diviser les émissions atmosphériques de plomb en France par plus de 20 en une quinzaine d'années), les principales sources de rejet de plomb dans l'environnement sont liées à l'industrie : industrie des métaux, production de batteries au plomb, verreries, traitement des déchets.

L'usage principal du plomb est pour les batteries automobiles. Les autres usages sont généralement fortement réglementés et en déclin (substitution). L'utilisation pour les batteries est au contraire en croissance et le plomb ne semble pas avoir de substituts intéressants. Toutefois si ces batteries sont produites de façon propre et si elles sont recyclées intégralement, il semble possible d'avoir des rejets nuls pour cette activité. Il est donc nécessaire d'accroître au maximum les taux de recyclage des batteries plomb-acide.

Dans l'industrie du verre, les techniques de recyclage doivent être perfectionnées pour réduire la présence de plomb dans le calcin. Dans l'industrie des métaux, il est sans doute nécessaire d'être particulièrement attentifs aux rejets diffus.

Les émissions de plomb ont été très significativement réduites pendant les dernières années et devraient continuer à diminuer. Il semble cependant impossible d'obtenir des rejets nuls d'ici 2015 : la diversité des sources d'émission et la non substituabilité du plomb pour une de ses principales applications (batteries automobiles au plomb) rendent très difficile la suppression totale des rejets à court terme. Des mesures existent cependant pour s'approcher au maximum de cet objectif, notamment en ce qui concerne l'efficacité du recyclage de divers produits (verre, batteries au plomb) et la captation et le traitement des rejets de certains secteurs industriels (industrie des métaux).

## 15.2 SITUATION PRESENTE

### 15.2.1 Définition et caractéristiques principales

Son numéro CAS est le 7439-92-1.

### 15.2.2 Réglementation

#### 15.2.2.1 Classification

- Le plomb fait partie des métaux lourds du Protocole métaux lourds de l'UNECE.
- Le plomb est sur la liste de l'OSPAR des produits chimiques sur lesquels il est nécessaire d'agir en priorité depuis 1998. Cela signifie que l'objectif est d'arrêter en 2020 les émissions et les pertes de ce métal. Le plomb est également inclus dans l'annexe 2 de la stratégie OSPAR concernant les substances dangereuses.
- Le plomb est répertorié par la Commission européenne comme substance dangereuse, au sens de la directive 67/548/CEE.

#### 15.2.2.2 Restrictions d'usage

##### 15.2.2.2.1 Batteries au plomb

La décision de la Commission 200/532/CE a classé les batteries au plomb comme déchets dangereux<sup>90</sup>.

Les batteries contenant plus de 0,4 % de plomb (en poids) sont concernées par la directive 91/157/CEE relative aux piles et accumulateurs contenant certaines matières dangereuses. Cette directive prescrit notamment aux États membres :

- de prendre des mesures appropriées pour que ces batteries usagées soient collectées séparément en vue de leur valorisation ou de leur élimination ;
- d'établir des programmes en vue de réduire leur teneur en plomb, de promouvoir la mise sur le marché de batteries contenant moins de plomb, de réduire progressivement la quantité de batteries dans les ordures ménagères, de promouvoir la recherche sur la réduction de la teneur en plomb dans les accumulateurs ainsi que sur les systèmes de recyclage, d'éliminer séparément les batteries au plomb.

La directive 93/86/CE vise, entre autres, ces mêmes batteries et impose l'apposition d'un marquage clair indiquant qu'elles contiennent du plomb. Certaines dispositions sont actualisées par la directive 98/101/CE. Ces directives ont été transcrites en droit français par les décrets n° 97-1328, 99-374 et 99-1171. En outre, l'arrêté du 26 juin 2001 impose aux entreprises de déclarer la fabrication, l'importation, la distribution, la valorisation et l'élimination d'accumulateurs.

##### 15.2.2.2.2 Équipements électriques et électroniques

La directive 2002/95/CE relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques prescrit aux États membres de veiller à ce que, à compter du 1<sup>er</sup> juillet 2006, les nouveaux équipements électriques et

---

<sup>90</sup> Cette décision a été transcrite en droit français par le décret n° 2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets.

électroniques mis sur le marché ne contiennent pas de plomb.

De nombreuses utilisations sont exclues de cette interdiction :

- le plomb dans le verre des tubes cathodiques, des composants électroniques et des tubes fluorescents ;
- le plomb en tant qu'élément d'alliage dans l'acier contenant jusqu'à 0,35 % de plomb en poids, dans l'aluminium contenant jusqu'à 0,4 % de plomb en poids et dans les alliages de cuivre contenant jusqu'à 4 % de plomb en poids ;
- le plomb dans les soudures à haute température de fusion (c'est-à-dire des alliages étain-plomb contenant plus de 85 % de plomb) ;
- le plomb dans les soudures pour les serveurs, les systèmes de stockage et de matrices de stockage (exemption accordée jusqu'en 2010) ;
- le plomb dans les soudures pour les équipements d'infrastructure de réseaux destinés à la commutation, la signalisation, la transmission ainsi qu'à la gestion de réseaux dans le domaine des télécommunications ;
- le plomb dans les composants électroniques en céramique (par exemple les dispositifs piézo-électriques).

#### 15.2.2.2.3 Véhicules

La directive 2000/53/CE relative aux véhicules hors d'usage interdit l'utilisation de plomb dans les véhicules placés sur le marché après le 1<sup>er</sup> juillet 2003 (article 4.2.a). De nombreuses exceptions sont toutefois prévues, la principale étant l'usage dans les batteries. Les usages encore autorisés concernent :

- Le plomb comme élément d'alliage :
  - acier contenant jusqu'à 0,35 % de plomb en poids ;
  - aluminium contenant jusqu'à 0,4 % de plomb en poids) ;
  - l'aluminium (pour jantes, pièces de moteur et manettes d'ouverture de fenêtres) contenant jusqu'à 4 % de plomb en poids ;
  - les alliages de cuivre contenant jusqu'à 4 % de plomb en poids ;
  - coussinets et pistons en plomb/bronze.
- Certains usages du plomb et de ses composés dans les composants :
  - batteries ;
  - revêtement intérieur des réservoirs d'essence ;
  - amortisseurs ;
  - agents de vulcanisation pour circuits sous haute pression ou tuyaux pour carburant ;
  - stabilisant de peintures protectrices ;
  - soudures dans les plaquettes à circuits électroniques et autres applications.

La Commission a prévu de modifier régulièrement cette liste d'exemption, en fonction des progrès techniques et scientifiques et d'en supprimer certains points si l'utilisation du plomb est évitable (article 4.2.b). Dans ce cadre, la Commission évaluera en priorité les applications suivantes : plomb comme élément d'alliage dans l'aluminium des jantes, des pièces de moteur et des manettes d'ouverture de fenêtres ; plomb dans les batteries ; plomb dans les masses d'équilibrage ; composants électriques contenant du plomb, insérés dans une matrice en verre ou en céramique.



#### 15.2.2.2.4 Additifs dans l'essence

Conformément à la directive 98/70/CE concernant la qualité de l'essence et des carburants diesel, la vente d'essence plombée est interdite sur le territoire des pays de l'Union européenne depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2000.<sup>91</sup>

#### 15.2.2.2.5 Peintures au plomb

Les peintures au plomb ont été progressivement interdites en France depuis 1915. L'interdiction de mise sur le marché n'est effective que depuis le 1<sup>er</sup> février 1993 [Guillot, 2003]. Le décret n° 2003-1254 du 23 décembre 2003 relatif à la prévention du risque chimique et modifiant le code du travail interdit dans tous les travaux de peinture l'emploi de la céruse (hydrocarbonate de plomb), du sulfate de plomb et de toute préparation renfermant l'une de ces substances.

#### 15.2.2.2.6 Canalisations

En France, l'usage du plomb pour les canalisations est interdit depuis 1995. Le code de la santé publique (article R1321-51) interdit la mise en place de canalisations en plomb ou de tout élément en plomb dans les installations de distribution d'eau destinée à la consommation humaine (décret n° 2003-462 du 21 mai 2003 relatif aux dispositions réglementaires des parties I, II et III du code de la santé publique).

L'arrêté du 10 juin 1996 relatif à l'interdiction d'emploi de certaines brasures (soudures des canalisations et tuyauteries) interdit d'utiliser des matériaux de brasure contenant du plomb pour les installations fixes de production, de traitement et de distribution des eaux destinées à la consommation humaine.

Le décret n° 2001-1220 interdit la mise en place de canalisations en plomb ou de tout élément en plomb dans les installations de distribution d'eau destinée à la consommation humaine.

#### 15.2.2.2.7 Autres

Le règlement 3279/92 du Conseil interdit les capsules en plomb pour les récipients contenant du vin, à partir du 1<sup>er</sup> janvier 1993.

Il existe également des limitations à l'usage de produits de soudure contenant du plomb pour les boîtes de conserve et à celui de plomb dans les ustensiles de cuisine en céramique [OCDE, 1993].

### 15.2.2.3 Présence dans les milieux

La directive 1999/30/CE fixe la valeur limite de concentration de plomb dans l'air ambiant à 0,5 µg/m<sup>3</sup>.

Le décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine a fixé des limites de concentration en plomb dans les eaux destinées à la consommation humaine :

- 25 µg/l du 25 décembre 2003 au 25 décembre 2013 ;
- 10 µg/l à partir du 25 décembre 2013.

#### 15.2.2.4 Valeurs limites d'émission

La réglementation française des installations classées pour la protection de

---

<sup>91</sup> Un État membre pouvait demander une dérogation et autoriser la vente d'essence plombée sur son territoire jusqu'au 1<sup>er</sup> janvier 2005.

l'environnement (ICPE) inclut pour de nombreux secteurs d'activité des valeurs limites d'émission pour le plomb dans les rejets industriels [Soleille, 2004].

#### 15.2.2.4.1 Cas général, métallurgie

L'arrêté du 2 février 1998, dit 'arrêté intégré', qui concerne notamment la métallurgie, prévoit des valeurs limites d'émission pour le plomb. La valeur limite de concentration dans les rejets atmosphériques est de  $1 \text{ mg/m}^3$  si le flux horaire total de plomb et de ses composés dépasse  $10 \text{ g/h}$  (arrêté du 15 février 2000, article 1<sup>er</sup>). Pour les rejets dans l'eau la valeur limite est de  $0,5 \text{ mg/l}$  si le rejet dépasse  $5 \text{ g/j}$ .

#### 15.2.2.4.2 Verreries

L'arrêté du 12 mars 2003 relatif à l'industrie du verre et de la fibre minérale fixe des valeurs limites d'émission pour le plomb. Pour les rejets atmosphériques, si le flux horaire total de plomb et de ses composés dépasse  $5 \text{ g/h}$ , la valeur limite de concentration de rejet de plomb est de  $3 \text{ mg/Nm}^3$  pour la fabrication des verres de télévision (cônes et écrans) et de  $1 \text{ mg/Nm}^3$  dans les autres cas. Pour les rejets aqueux, la valeur limite de concentration en plomb est de  $0,5 \text{ mg/l}$  (ou  $1 \text{ mg/l}$  pour les installations dont l'arrêté d'autorisation est antérieur à la publication de l'arrêté du 12 mars 2003).

#### 15.2.2.4.3 Incinération des déchets

L'arrêté du 20 septembre 2002 relatif à l'incinération des déchets, dangereux et non dangereux, fixe à  $0,2 \text{ mg/l}$  la valeur limite d'émission de plomb dans les rejets aqueux. Pour les rejets atmosphériques, il prescrit une valeur limite d'émission de  $0,5 \text{ mg/Nm}^3$  pour une dizaine de métaux, dont le plomb.

#### 15.2.2.4.4 Autres secteurs

Les arrêtés du 20 juin 2002 et du 30 juillet 2003 prescrivent une VLE de  $1 \text{ mg/Nm}^3$  pour les rejets atmosphériques de plomb des installations de combustion (de puissance supérieure à  $20 \text{ MW}$ ) consommant des combustibles solides et liquides. Pour les rejets aqueux, ils fixent une VLE de  $0,5 \text{ mg/l}$  pour les installations existantes (arrêté du 30 juillet 2003) et de  $0,1 \text{ mg/l}$  pour les installations nouvelles (arrêté du 20 juin 2002).

Pour les rejets atmosphériques, les arrêtés ministériels pour les cimenteries incluent des VLE pour un ensemble de métaux lourds comprenant le plomb ( $0,5 \text{ mg/m}^3$  pour la somme de 14 métaux). Pour les rejets aqueux des cimenteries qui co-incinèrent des déchets, l'arrêté du 20 septembre 2002 prescrit une VLE de  $0,2 \text{ mg/l}$  (contre  $0,5$  dans l'arrêté du 10 octobre 1996).

### 15.2.2.5 Normes

Il existe des normes AFNOR concernant le plomb et certains de ses usages : la norme NF EN 12659 pour le plomb et les alliages en plomb, la norme NF EN 12 588 pour les feuilles de plomb laminées pour le bâtiment.

## 15.3 PRODUCTION ET UTILISATION

### 15.3.1 Production et vente

En 1999, la France a importé 115 kt de minerai de plomb (elle est le deuxième importateur mondial, derrière le Japon) et 67 kt de plomb métal. Elle a exporté 76 kt de plomb métal [Thornton et al., 2001].

*Tableau 57. Production de plomb en France et en Europe  
(Source : Lead Development Association International, 2004 pour le nombre de producteurs ; International Lead and Zinc Study Group, 2004, pour les chiffres de production)*

	France	Europe des 15
Producteurs de plomb primaire	0	6
Recycleurs de plomb	4	26
Producteurs de feuilles de plomb	1	18
Fabricants de batteries au plomb	9	49
Producteurs d'oxyde de plomb	1	7
Producteurs de stabilisants au plomb	0	17
Producteurs de cristal	6	22
<b>Total</b>	<b>21</b>	<b>145</b>
Plomb raffiné produit en 2002 (kilotonnes)	203	1 466
Dont :		
- Plomb recyclé en 2002 (kilotonnes)	121	991
- Plomb primaire produit en 2002 (kilotonnes)	82	475

Environ 60 % du plomb consommé en Europe et en France provient du recyclage.

La production de plomb à partir de minerai est de plus en plus minoritaire, au profit de la récupération de plomb à partir de déchets et tout spécialement de batteries au plomb.

Les accumulateurs au plomb (et acide) sont cassés mécaniquement. L'acide des accumulateurs est récupéré et neutralisé. Le plomb est fondu et réutilisé dans de nouveaux accumulateurs. Le boîtier en matière plastique (généralement du polypropylène) est transformé en granulats utilisés dans la construction automobile [ULC, 2003].

D'après l'ADEME (2003), en 2002, en France, 176 000 tonnes d'accumulateurs au plomb ont été collectées et 228 000 tonnes ont été traitées. Leur traitement a permis de recycler 105 kt de composés métalliques et plomb métal, 12 kt de polypropylène et 9 kt d'électrolyte.

### 15.3.2 Utilisations industrielles

La demande mondiale de plomb est passée de 4,5 Mt en 1970 [OCDE, 1993] à 6,7 Mt en 2003 [ILZSG, 2004, site Internet], soit une augmentation de 49 %.

Le plomb dispose de propriétés intéressantes, flexibilité, résistance à la corrosion et à certains rayonnements, densité élevée, qui le rendent utile pour des usages variés. Ainsi sa flexibilité et sa température de fusion peu élevée le rendent facile à travailler. Sa capacité

de résistance à la corrosion le fait utiliser comme matériau étanche dans le bâtiment (feuilles de plomb pour les toitures, peintures au plomb) et pour des équipements en contact avec des acides (batteries plomb-acide, production d'acides). Sa densité élevée lui permet d'être une protection efficace contre les radiations ou le bruit. [Tukker, 2001]

Le plomb peut également être utilisé sous forme d'oxydes : PbO (litharge) ou Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (minium).

Les principales applications du plomb sont les suivantes :

- batteries plomb-acide (application très majoritaire) ;
- pigments et autres composés (notamment des stabilisants dans certains plastiques et caoutchoucs) ;
- produits laminés et extrudés (feuilles de plomb), utilisés majoritairement dans le secteur de la construction, notamment pour les toits ;
- munitions ;
- alliages, principalement les alliages étain-plomb (soudure), surtout dans l'industrie électronique ;
- verres et céramiques ;
- peintures ;
- gaines de câbles.

*Tableau 58. Principaux usages du plomb dans les pays de l'OCDE (chiffres de production) en 1990 (Source : OECD, 1993 ; in Tukker, 2001), dans l'Union européenne en 1998 et en France en 1998 (Source : ILZSG, 2000 ; in Royal Haskoning, 2003), en kilotonnes de plomb*

Usages	Pays de l'OCDE, 1990		Union européenne, 1998		France, 1998	
	Kt	%	Kt	%	Kt	%
<b><u>Batteries</u></b>	<b><u>2 120</u></b>	<b><u>63,20</u></b>	<b><u>919</u></b>	<b><u>58</u></b>	<b><u>196</u></b>	<b><u>73</u></b>
SLI (batteries automobiles)	1 644	49,01				
Batteries de traction	293	8,73				
Industrielles	165	4,92				
Particuliers	18	0,54				
<b><u>Produits laminés et extrudés</u></b>	<b><u>302</u></b>	<b><u>9,01</u></b>	<b><u>233</u></b>	<b><u>15</u></b>	<b><u>18</u></b>	<b><u>7</u></b>
Matériaux de construction	243	7,24				
Matériaux anti-radiations	30	0,88				
Applications chimiques	15	0,44				
Matériaux d'insonorisation	8	0,23				
Capsules de bouteilles de vin	6	0,18				
Canalisations	1	0,03				
Tuyaux pliants	0	0,00				

Tableau 59. Principaux usages du plomb dans les pays de l'OCDE (chiffres de production) en 1990 (Source : OECD, 1993 ; in Tukker, 2001), dans l'Union européenne en 1998 et en France en 1998 (Source : ILZSG, 2000 ; in Royal Haskoning, 2003], en kilotonnes de plomb (suite)

Usages	Pays de l'OCDE, 1990		Union européenne, 1998		France, 1998	
	Kt	%	Kt	%	Kt	%
<b>Pigments et autres composés</b>			<b>193</b>	<b>12</b>	<b>18</b>	<b>7</b>
<u>Pigments pour verre</u>	<u>224</u>	<u>6,68</u>				
Tube cathodique	145	4,32				
Cristal	55	1,64				
Verres spéciaux / optiques	14	0,42				
Ampoules	10	0,30				
<u>Autres pigments et composés</u>	<u>139</u>	<u>4,14</u>				
Additifs pour plastiques	84	2,50				
Émaux	33	0,98				
Peintures	16	0,48				
Céramiques	6	0,18				
<b>Munitions</b>	<b>100</b>	<b>2,97</b>	<b>59</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>3</b>
'Sporting shot'	81	2,40				
'Steel malding shot'	19	0,57				
<b>Alliages</b>			<b>32</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>2</b>
<u>Soudure</u>	<u>80</u>	<u>2,38</u>				
Électronique	47	1,40				
Plomberie	12	0,36				
Radiateurs automobiles	9	0,27				
Carrosserie automobile	8	0,24				
Boîtes de conserve	4	0,12				
<u>Autres alliages</u>	<u>38</u>	<u>1,13</u>				
Laiton et bronze	23	0,69				
'Bearings and bushings'	8	0,24				
Placage	7	0,21				
<b>Gaines de câbles</b>	<b>154</b>	<b>4,58</b>	<b>35</b>	<b>2</b>	<b>16</b>	<b>5</b>
<b>Additifs pour essence</b>	<b>72</b>	<b>2,15</b>	<b>38</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>Divers</b>	<b>126</b>	<b>3,76</b>	<b>65</b>	<b>4</b>	<b>12</b>	<b>5</b>
Métaux d'imprimerie	7	0,19				
Poids d'équilibrage des roues	35	1,04				
Produits coulés divers	68	2,02				
<b>Total</b>	<b>3 355</b>		<b>1574</b>		<b>270</b>	

### 15.3.2.1 Batteries plomb-acide

Les batteries plomb-acide contiennent du plomb, des composés du plomb et de l'acide pour accumulateurs (acide sulfurique), le tout contenu dans un boîtier en plastique. Les plaques positives des accumulateurs sont constituées d'une grille en alliage de plomb sur laquelle est déposée du dioxyde de plomb (PbO<sub>2</sub>) [Vignes et al., 1998]. La composition moyenne (en masse) des batteries plomb-acide est la suivante :

- sulfate de plomb : 24,5 % ;
- alliage de plomb : 21 % ;
- oxyde de plomb : 16 % ;
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 24 % ;
- polypropylène : 7,7 % ;
- PVC : 3,8 % [Vignes et al., 1998].

Il s'agit de l'usage dominant du plomb (près de 75 % en France, près de 60 % en Europe) et sa part est en constante augmentation : dans le monde, la part du plomb utilisé pour les batteries est passée de 28 % en 1960 à 75 % en 1999 [ILZSG, 2001 ; in Royal Haskoning, 2003]. Elles sont principalement destinées aux automobiles et aux motos (batteries de démarrage, ou batteries 'starter lighting and ignition' (SLI) ; 77 % du plomb utilisé pour les batteries dans l'OCDE en 1990). Cela représente en France 9 millions de batteries pour le démarrage, dont 3,2 millions en premier équipement et le reste en remplacement de batteries usagées [Vignes et al., 1998].

Les batteries plomb-acide peuvent également servir de batteries de traction pour les véhicules électriques (14 %), comme batteries d'urgence, en appoint du réseau électrique (dans les hôpitaux et les télécommunications notamment) (8 %) et, très minoritairement, comme batteries portables pour les particuliers.

En dix ans, la durée de vie des batteries SLI a été multipliée par deux (de trois à quatre ans en moyenne, actuellement) et la quantité de plomb utilisé a diminué de 12 à 8 kg. Les batteries pour usage 'stationnaire' sont conçues pour durer 25 ans [Vignes et al., 1998].

Entre 1993 et 1998, la consommation de plomb pour les batteries est passée de 155,8 kt à 199 kt en France (+ 28 %) et de 743 kt à 919 kt en Europe de l'Ouest (+ 24 %). Cette augmentation (plus importante pour les batteries SLI que pour les autres types de batteries) devrait continuer dans les prochaines années. [ILZSG, 2000 ; Tukker, 2001]

En 2002, d'après l'ADEME (2003), plus de 7 millions d'accumulateurs au plomb ont été mis sur le marché en France (contre 6 millions en 2000 et 10 millions en 2001), ce qui représente plus de 96 000 tonnes d'accumulateurs. Les accumulateurs au plomb représentent 93 % en nombre et 96 % en tonnage des accumulateurs de plus de 1 kg mis sur le marché en France [ADEME, 2003].

### 15.3.2.2 Produits laminés et extrudés

Ces produits laminés et extrudés servent essentiellement de matériaux de construction, notamment pour les toitures, comme accessoires de couverture (souches de cheminées, chenaux, recouvrement de balcons, 10 000 t/an), pour l'entretien et la rénovation des monuments historiques (environ 2 000 tonnes de plomb par an en France), comme protection contre l'humidité ou comme matelas anti-vibrations [Vignes et al., 1998]. Ils peuvent également servir de protection contre les radiations, de matériau d'insonorisation, particulièrement pour les basses fréquences.

Entre 1991 et 1997, la consommation de feuilles de plomb est passée de 16 kt à 15,8 kt en France et de 185 kt à 194 kt en Europe. Il est prévu que la demande européenne augmente dans les prochaines années, à cause de la croissance de la population et de la demande croissante de logement qui découle. Le stock de plomb dans les bâtiments est estimé croître de 0,3 % par an. [ILZSG, 1999 ; Tukker, 2001]

Parmi les autres produits laminés et extrudés, certains ont vu leur consommation décliner fortement (canalisations, capsules de bouteilles de vin, applications chimiques), notamment suite à des contraintes réglementaires (canalisations, capsules de bouteilles de vin), alors que d'autres ont connu une relative stabilité de leur demande (matériaux d'insonorisation, protection anti-radiations). [Tukker, 2001]

#### 15.3.2.3 Gains de câbles

Le plomb a été utilisé pour les câbles sous-marins et souterrains, haute tension ou de télécommunications, car il est parfaitement imperméable aux liquides. Cependant des produits de substitution, tels le polyéthylène et le PVC, peuvent parfois remplacer le plomb. Actuellement le plomb est principalement utilisé pour les câbles sous-marins, usage pour lequel il est encore supérieur à ses concurrents.

Entre 1965 et 1990, la consommation de plomb dans l'Europe des 15 est passée de 109 kt à 0 kt pour les câbles terrestres et est restée à peu près constante, aux alentours de 58 kt, pour les câbles sous-marins. Cette demande pour les câbles sous-marins est supposée à peu près stationnaire dans les années à venir [OCDE, 1993 ; Tukker, 2001].

#### 15.3.2.4 Plomb à munition

80 % du plomb pour munition sert à produire des munitions et 20 % sont utilisés dans certains alliages d'acier pour améliorer l'usinabilité de l'acier.

Entre 1993 et 1998, la production de plomb pour munition est passée de 7,9 kt à 7,5 kt en France et de 53 à 58 kt dans l'Europe des 15. On estime que cette production devrait rester constante dans les années à venir [ILZSG, 2000 ; Tukker, 2001].

#### 15.3.2.5 Alliages

Les alliages au plomb (principalement la litharge, PbO, et le minium, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ont différents usages :

- produits de soudure, très utilisés dans l'industrie de l'électronique, principalement pour établir des connexions électriques sur des circuits imprimés (d'après Lohse et al. (2003), les produits de soudure utilisés pour les circuits imprimés contiennent généralement 63 % d'étain et 37 % de plomb) ;
- produits de soudure utilisés dans l'industrie automobile, les boîtes de conserve et la plomberie ;
- alliages à base de plomb (associé à de l'étain le plus souvent, parfois à de l'antimoine également) utilisés comme revêtement pour le fer et l'acier pour les protéger de la corrosion ;
- produits en laiton et en bronze, pour réduire les frottements et l'usure dans certains types de machines.

Entre 1993 et 1998, la consommation de plomb pour fabriquer des alliages est passée de 4,2 à 4,4 kt en France et de 36,9 à 32,1 kt dans l'Europe des 15. À plus long terme, entre 1970 et 1990, la consommation de plomb pour fabriquer des alliages dans les pays de

l'OCDE est passée de plus de 80 kt à un peu plus de 30 kt. À part l'électronique, la plupart des applications diminuent. [ILZSG, 2000 ; OCDE, 1993 ; Tukker et al., 2001]

### 15.3.2.6 Verres

Le numéro atomique élevé du plomb en fait le meilleur élément pouvant entrer dans la composition de verres de protection contre les rayonnements (X et nucléaires).

Ainsi le plomb est utilisé dans les tubes cathodiques pour son exceptionnel pouvoir d'absorption des rayonnements ionisants, en vue de protéger le téléspectateur. L'ampoule de verre d'un tube cathodique est composée d'un écran (partie visible) et d'un cône (prolongement arrière caché dans le téléviseur) ; le plomb n'est présent que dans la composition du verre des cônes. L'oxyde de plomb (PbO) représente entre 22 et 23 % du verre des cônes, soit environ 7 % du tube cathodique. [Fédération des chambres syndicales de l'industrie du verre] Cela correspond environ à 1 kg de plomb par téléviseur couleur [Vignes et al., 1998].

Le plomb entre également dans la composition de verres anti-radiations. Ainsi, l'usine de retraitement des combustibles irradiés de La Hague utilise plus de 200 fenêtres de verre au plomb (jusqu'à 80 % de PbO). Les fenêtres sont formées par des dalles de verre collées les unes aux autres. L'épaisseur peut atteindre 1,2 mètres et la masse plusieurs tonnes [Vignes et al., 1998].

L'oxyde de plomb peut remplacer en majeure partie l'oxyde de calcium pour produire du cristal. Ce type de verre comprend entre 25 et 30 % d'oxyde de plomb. Cette formulation donne au verre une densité et un indice réfringent élevés<sup>92</sup>, d'où une sonorité et une brillance excellentes et une forte capacité à être travaillé. La production de cristal en France est sans doute de l'ordre d'une centaine de tonnes par jour [Fédération des chambres syndicales de l'industrie du verre].

Une autre utilisation du plomb dans l'industrie du verre est pour la production de fibres optiques qui sont constituées d'une peau en verre ordinaire (indice de réfraction de 1,5) et d'un cœur en verre au plomb (50 % de PbO) d'indice 1,62 [Vignes et al., 1998].

Entre les années 1970 et 2000, la consommation de plomb dans l'industrie du verre est restée à peu près stable pour la plupart des applications, sauf la consommation pour la production de tubes cathodiques qui a à peu près doublé. L'introduction des écrans plats devrait maintenant provoquer une baisse de cet usage. Les autres applications devraient continuer à rester stables [Tukker, 2001].

### 15.3.2.7 Stabilisants de PVC

Du plomb est parfois ajouté au PVC pour réduire la dégradation causée par la chaleur et les rayons ultraviolets pendant la production et l'usage de ces plastiques. Ce plomb est souvent utilisé sous forme d'oxyde (litharge). Il est surtout utilisé dans les produits PVC rigides (qui contiennent alors environ 1 % d'oxyde de plomb [Vignes et al., 1998]) lorsque ceux-ci sont destinés à des emplois durables, dans le bâtiment notamment : cadres de fenêtres (8 % des applications de PVC) et tuyaux (33 % des applications du PVC). [Tukker, 2001]

Cette application a diminué de 70 % dans les années 1970 [OCDE, 1993] et a été relativement stable ensuite. L'industrie du PVC envisage de réduire encore sa consommation de plomb, si bien que Tukker (2001) estime que cet usage aura sans doute pratiquement disparu en 2010.

---

<sup>92</sup> L'oxyde de plomb augmente l'indice de réfraction des verres : cet indice peut ainsi passer de 1,5 à 1,8.



D'après l'ESPA (European Stabilisers Producers Association), en 2000, environ 170 kt de stabilisants sont utilisés annuellement en Europe. 71 % de ces stabilisants sont à base de plomb.<sup>93</sup>

#### 15.3.2.8 Émaux et céramiques

Le plomb sert à donner une finition lisse et anti-rayures à divers produits céramiques. Pour ce faire, il est souvent employé sous forme de minium ( $Pb_3O_4$ ). Utilisé dans les glaçures, il sert d'opacifiant en formant un silicate. Cette application décline lentement, suite à des changements technologiques [Tukker, 2001]. Au début des années 1990, de 70 à 90 % de l'oxyde utilisé dans ce secteur était employé à la fabrication de carrelages (en 1991, 59 g de  $PbO/m^2$ ) [Vignes et al., 1998].

#### 15.3.2.9 Métallurgie

Il existe diverses applications du plomb en métallurgie :

- De fines couches de plomb peuvent être plaquées par électrolyse sur des pièces en acier pour les protéger contre la corrosion.
- Galvanisation. Une couche de plomb fondu est utilisée dans le fond d'un bain de zinc fondu pour aider à la séparation des impuretés lorsqu'une couche de zinc est appliquée à l'acier.
- Des bains de plomb fondu sont également utilisés lors des procédés de recuit pour refroidir les produits en acier lors de leur fabrication.

#### 15.3.2.10 Divers

Il existe d'autres usages, relativement moins importants, du plomb :

- quilles de bateau ;
- équilibrage des roues de véhicules ;
- balance de pesée ;
- poids de volet ;
- matériel de pêche ;
- métal d'imprimerie (alliages plomb-étain-antimoine) ;

Dans l'ensemble la consommation de plomb pour ces usages est relativement stable, même si certaines applications sont en croissance (la demande pour équilibrer des roues de véhicules croît avec la demande de véhicules) et d'autres en baisse (métaux d'imprimerie) [Tukker, 2001].

### 15.3.3 Production accidentelle

Certains procédés de production industriels utilisent des matières premières contenant des quantités importantes de plomb.

L'industrie du métal (hors production de plomb) utilise des minerais ou des matières de recyclage qui contiennent du plomb. Ainsi l'usine Umicore d'Auby (59) est un des plus grands émetteurs industriels de plomb dans l'eau en France. Cette usine produit du zinc et

---

<sup>93</sup> Site Internet de l'ESPA (<http://www.stabilisers.org/breakdown.htm>).

le plomb n'est qu'un contaminant des matières premières, il n'est pas utilisé lors des phases de production. L'entreprise cherche à récupérer ce plomb pour l'envoyer dans d'autres usines du groupe mais une partie de ce métal est émis dans les eaux.

L'industrie du verre utilise des matières de recyclage contenant du plomb également.

### 15.3.4 Usages historiques

#### 15.3.4.1 Additifs dans l'essence

Les additifs de plomb dans l'essence (sous forme de plomb tétra éthyle ou de plomb tétra méthyle) ont longtemps été une des principales applications du plomb. Cependant cet usage a été progressivement banni en Europe. En France, la vente d'essence plombée est interdite depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2000.

#### 15.3.4.2 Canalisations

L'utilisation de canalisations en plomb ne se fait plus depuis des années en France. Cependant, certaines canalisations existantes sont encore en plomb, ce qui peut constituer une source d'émissions dans l'environnement.

#### 15.3.4.3 Peintures

Le minium ( $Pb_3O_4$ ) a été utilisé comme peinture antirouille. Des pigments de couleur étaient élaborés à partir différents composés de plomb : pigments jaunes (chromate :  $PbCrO_4$  entrant dans la fabrication de la peinture des anciennes bandes jaunes routières) ou rouges (molybdate :  $PbMoO_4$ ) [Vignes et al., 1998]. Ces pigments ne sont plus utilisés. Les peintures au plomb (céruse<sup>94</sup>) ont été interdites progressivement. En France, l'interdiction de mise sur le marché est effective depuis février 1993.

## 15.4 REJETS ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

### 15.4.1 Principales sources de rejet

#### 15.4.1.1 Principales sources de rejet dans l'eau

Les principales sources de plomb dans l'eau sont les suivantes :

- les retombées atmosphériques (les émissions atmosphériques proviennent majoritairement de l'industrie, notamment du secteur des métaux) ;
- les rejets aqueux de l'industrie des métaux ;
- les eaux usées domestiques ;
- l'épandage des boues ;
- les autres rejets aqueux industriels.

---

<sup>94</sup> Le céruse est un champignon obtenu par oxydation du plomb.

Moolenaar, (1998) [in Tukker et al., 2001] estiment que dans l'Europe des 15, le taux de déposition atmosphérique de plomb est de l'ordre de 33,1 g/ha.an. Cela représente des dépôts de plomb sur le territoire français (55 millions d'hectares) de 1,8 kt par an. D'après Tukker et al. (2001), les dépôts atmosphériques de plomb sur les surfaces agricoles dans l'Europe des 15 s'élèvent à 1 279 t/an.

D'après EMEP (2003), la déposition de plomb en France baisse régulièrement depuis le début des années 1990, passant de presque 5 kg/km<sup>2</sup>.an en 1990 à moins de 1 kg/km<sup>2</sup>.an en 2001.

#### 15.4.1.2 Principales sources de rejet dans l'air

Tableau 60. Émissions atmosphériques de plomb en France métropolitaine (en tonnes)  
(Source : CITEPA – Fontelle et al., 2004)

Année	Transformation énergie	Industrie manufacturière	Résidentiel / tertiaire	Agriculture / sylviculture	Transport routier	Autres transports	TOTAL
1990	55,2	218	47,5	8,4	3 887	48,5	4 264
1991	59,9	209	48,9	5,6	2 500	40,7	2 864
1992	63,2	200	42,9	3,8	1 736	34,9	2 081
1993	62,3	189	41,7	3,3	1 497	33,2	1 826
1994	58,2	190	35,5	3,0	1 306	32,7	1 626
1995	51,2	183	35,6	2,4	1 143	30,9	1 446
1996	49,3	179	37,4	2,2	976	28,6	1 272
1997	34,9	176	33,3	1,9	847	28,4	1 121
1998	28,9	180	34,5	1,5	736	27,0	1 008
1999	27,2	166	32,2	1,1	523	26,3	776
2000	25,1	166	28,0	0,2	7,2	20,5	247
2001	21,0	151	29,0	0,2	0	19,0	220
2002	21,4	151	26,1	0,2	0	18,3	217
2003	21,4	127	26,1	0,2	0	18,1	193

Les émissions atmosphériques de plomb ont énormément baissé depuis le début des années 1990 (division par 22 entre 1990 et 2003), essentiellement grâce à la suppression du plomb dans l'essence. En effet cette source de plomb s'élevait en 1990 à près de 3 900 tonnes de plomb, soit 91 % des émissions atmosphériques totales de plomb. Depuis 2001, ces émissions de plomb dues aux carburants routiers sont nulles. Les émissions de plomb, hors celles dues à l'essence, sont passées de 378 t en 1990 à 193 t en 2003, soit une baisse d'environ 50 %.

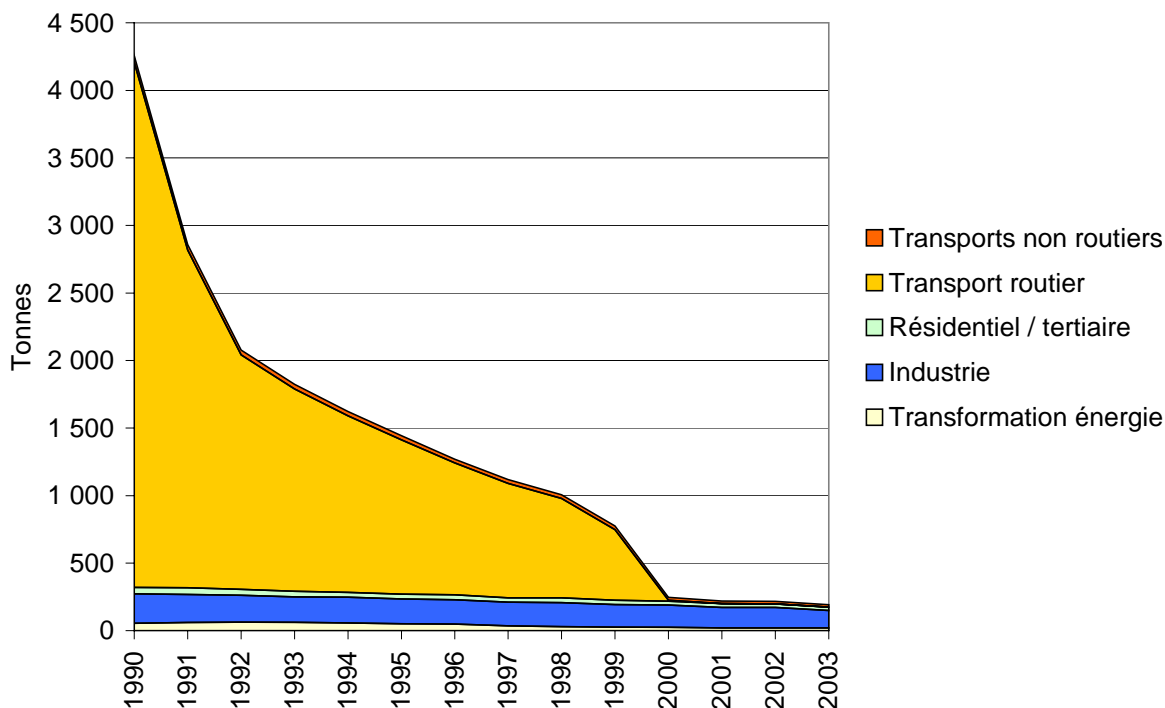


Figure 11. Évolution des émissions atmosphériques de plomb en France, par secteur, entre 1990 et 2003 (en tonnes) (Source : CITEPA)

Actuellement, le secteur le plus émetteur est celui de l'industrie manufacturière, responsable de plus de la moitié des émissions. Trois autres secteurs se partagent l'essentiel du reste des émissions : résidentiel/tertiaire, production et transformation d'énergie, transports non routiers.

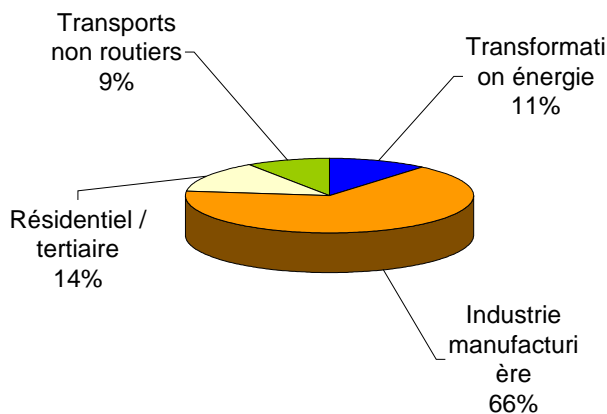


Figure 12. répartition des émissions atmosphériques de plomb en France en 2003 (Source : CITEPA – Fontelle et al., 2004)

## 15.4.2 Rejets industriels

### 15.4.2.1 Rejets industriels dans les eaux

#### 15.4.2.1.1 Niveau sectoriel

Les rejets industriels de plomb dans les eaux proviennent essentiellement de l'industrie du métal, du traitement de surfaces métalliques et de la production de plomb. Ensuite viennent les verreries, qui rejettent une partie du plomb contenu dans leurs matières premières, et la production de batteries au plomb.

Tableau 61. Rejets industriels de plomb dans l'eau en France en 2001 (kg/an) (Source : EPER)

Secteur d'activité	Émissions directes	Émissions indirectes	Total	%
Industrie du métal – Hors plomb	21 307	0	21 307	52,9
Traitement de surface	4 371	612	4 983	12,4
Industrie du métal - Production de plomb	4 000	0	4 000	9,9
Ciment, verre, chaux	3 326	110	3 436	8,5
Fabrication de batteries au plomb	835	1 410	2 245	5,6
Chimie et parachimie	1 999	0	1 999	5,0
Agroalimentaire	219	907	1 126	2,8
Déchets	285	255	540	1,3
Grandes installations de combustion	226	39	265	0,7
Papier	174	85	258	0,6
Raffinerie	150	0	150	0,4
<b>Total</b>			<b>40 309</b>	

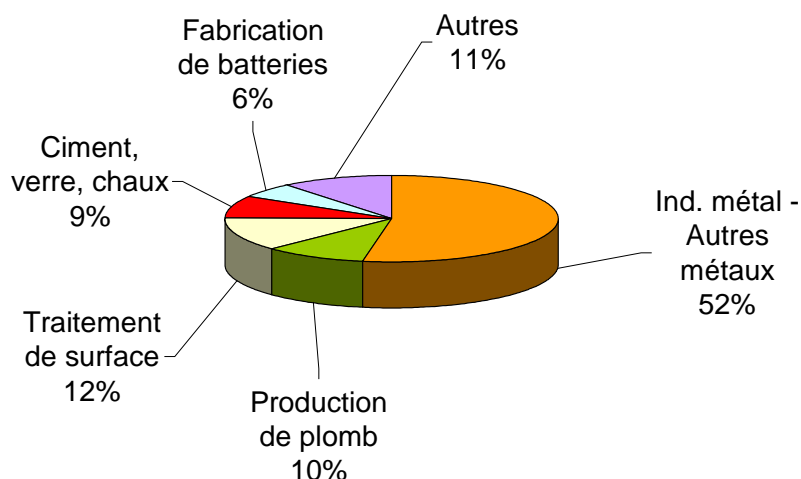


Figure 13. Émissions industrielles de plomb dans les eaux en France pour l'année 2001, rejets directs et indirects (source : EPER)

15.4.2.1.2 Niveau des installations

Si l'on en croit la base de données EPER, les installations industrielles les plus émettrices de plomb dans l'eau appartiennent à des secteurs relativement variés : métallurgie, fabrication production contenant du plomb (tubes cathodiques et batteries) mais également mine de potasse. On peut noter que sur ces six sites les plus émetteurs, deux ont fermé récemment.

*Tableau 62. Installations industrielles les plus émettrices de plomb dans l'eau (rejets directs et indirects) en 2001 et leurs émissions de plomb dans l'eau (en kg)  
(Source : EPER)*

Installation	Commune	Secteur d'activité	Émissions en 2001
Aluminium Péchiney (groupe Alcan)	Gardanne (13)	Aluminium	19 000 <sup>95</sup>
Metaleurop Nord (groupe Metaleurop) <i>Usine fermée depuis 2002</i>	Noyelles Godault (62)	Plomb 1 <sup>ère</sup> fusion	4 000
LG Philips Displays France	Dreux (28)	Fabrication de tubes cathodiques	3 540
CEAC (groupe Exide)	Lille (59)	Fabrication de batteries au plomb	2 150
Mines de potasse d'Alsace (MDPA) (groupe Entreprise minière et chimique) <i>Activités arrêtées depuis 2002</i>	Wittelsheim (68)	Extraction de potasse	2 130
Umicore France	Auby (59)	Zinc	1 710

15.4.2.1.3 Résultats régionaux

Lors d'une campagne de mesures effectuée en 1997 sur 90 établissements industriels de Midi-Pyrénées, il a été mesuré un flux total de plomb de 2,55 kg/j, sur 53 établissements. Un dépassement des normes de rejet pour le plomb a été constaté pour une seule installation, celui des Peintures Lauragais à Colomiers (31), fabriquant des peintures. Son flux journalier de plomb était supérieur à 1 kg [DRIRE Midi-Pyrénées, 1998]. Cette entreprise a arrêté de produire des peintures contenant du plomb depuis plus d'un an.

La DRIRE Poitou-Charentes a publié en 1997 un inventaire des rejets de micropolluants dans 27 établissements industriels de la région. Sur les 30 points de rejet examiné, 11 points sont concernés par des rejets de plomb, totalisant un flux de 122,4 g/j. [DRIRE Poitou-Charentes, 1998].

Les effluents des 168 entreprises de Rhône-Alpes ont été étudiés en 1993 et 1998 [DRIRE Rhône-Alpes, 2001]. Cela permet d'étudier les évolutions des rejets des différents secteurs d'activité. On peut ainsi constater que des secteurs très émetteurs en 1993 ont vu leurs rejets de plomb baisser significativement en cinq ans : ainsi les rejets aqueux de plomb du

<sup>95</sup> Les rejets de l'usine de Gardanne sont particuliers car ils sont constitués de résidus inertes issus du traitement de la bauxite et déversés en mer dans la fosse Cassidaigne. Au total, ils représentent environ 328 700 t/an de matière sèche (dont 93 200 t/an de fer). Un comité scientifique de suivi considère que les rejets sont satisfaisants eu égard à la protection de l'environnement, malgré leur niveau élevé [DRIRE PACA, 2002].

secteur de la chimie et de la pétrochimie ont été divisés par trois (passant de 20 352 g/j en 1993 à 6 868 g/j en 1998) ; ceux provenant du traitement des déchets par 6,3 (passant de 1 051 g/j en 1993 à 167 g/j en 1998) et ceux provenant de la fabrication de peintures par 23 (passant de 163 g/j en 1993 à 7 g/j en 1998).

#### 15.4.2.2 Rejets industriels atmosphériques

##### 15.4.2.2.1 Niveau sectoriel

Les rejets industriels de plomb dans l'atmosphère ont des origines similaires aux rejets aqueux. Ils proviennent essentiellement de l'industrie du métal, plus particulièrement de l'industrie de l'acier et de la production de plomb. Ensuite viennent les verreries, qui rejettent une partie du plomb contenu dans leurs matières premières. L'industrie raffinage, qui rejette certaines impuretés des combustibles fossiles traités, et l'incinération des déchets sont également des sources non négligeables.

Tableau 63. Rejets industriels de plomb dans l'air en France en 2001 (kg/an)  
(Source : EPER)

Secteur industriel	Émissions	%
Sidérurgie	89 946	64,1
Ciment, verre, chaux	19 107	13,6
Production de plomb	18 501	13,2
Raffinerie	4 450	3,2
Déchets	2 940	2,1
Fabrication de batteries	1 566	1,1
Grandes installations de combustion	1 080	0,8
Traitement de surface	1 080	0,8
Industrie du métal – Hors plomb	731	0,5
Production de carbone ou graphite	729	0,5
Chimie et parachimie	264	0,2
<b>Total</b>	<b>140 394</b>	

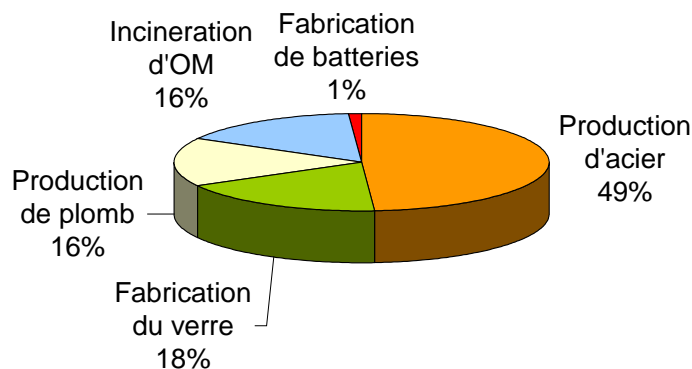


Figure 14. Les principaux secteurs industriels émettant du plomb dans l'air en 2002 en France (Source : Barbay, 2004)

15.4.2.2.2 Niveau des installations

Si l'on en croit la base de données EPER, les installations industrielles les plus émettrices de plomb dans l'air appartiennent presque toutes à l'industrie métallurgique, à part une raffinerie et une installation de production de plomb (qui a cessé ses activités en 2002).

Tableau 64. Installations industrielles les plus émettrices de plomb dans l'air en 2001 et leurs atmosphériques émissions de plomb (en kg) (Source : EPER)

Installation	Commune	Secteur d'activité	Émissions en 2001
Sollac Méditerranée (groupe Arcelor)	Fos-sur-mer (13)	Sidérurgie	18 800
Metaleurop Nord (groupe Metaleurop) <i>Usine fermée depuis 2002</i>	Noyelles Godault (62)	Plomb 1 <sup>ère</sup> fusion	16 900
Sollac Atlantique (groupe Arcelor)	Dunkerque (59)	Sidérurgie	15 300
Sollac (groupe Arcelor)	Rombas (57)	Sidérurgie	9 700
Ugine (groupe Arcelor)	Laudun (30)	Sidérurgie	8 260
SAM (Société des aciers d'armature pour béton)	Neuves Maisons (54)	Sidérurgie	7 060
Ispat Unimétal (groupe Ispat)	Amneville (57)	Sidérurgie	6 520
Arcelor Packaging International (groupe Arcelor)	Florange (57)	Sidérurgie	5 780
Ugitech (groupe Arcelor)	Imphy (58)	Sidérurgie	5 440
Total	Gonfreville l'Orcher (76)	Raffinerie	4 450
Sollac Lorraine (groupe Arcelor)	Florange (57)	Sidérurgie	4 030
ADA (Aciérie de l'Atlantique) (groupe Arcelor)	Boucau (64)	Sidérurgie	3 230

15.4.2.3 Production de plomb

D'après la base de données EPER, les installations de production de plomb sont responsables en France de 10 % des émissions industrielles aqueuses de plomb et de 13 % des émissions industrielles atmosphériques.

D'après [Pacyna, 1996 ; in Royal Haskoning, 2003], les émissions atmosphériques de plomb dues à l'industrie de production de plomb en France étaient de 710 tonnes en 1975, de 911 tonnes en 1985 et de 337 tonnes en 2000. Eurometaux estiment ces chiffres largement surestimés et évaluent les émissions atmosphériques de plomb dues à l'industrie de production de plomb en France à moins de 30 tonnes en 1999.[Royal Haskoning, 2003] D'après EPER, en 2002, elles étaient supérieures à 18 tonnes.

Lors des opérations de fusion du plomb, les meilleures techniques disponibles (MTD) permettent d'obtenir des émissions atmosphériques de plomb inférieures à 40 g/t lors de la fusion primaire et inférieures à 10 g par tonne de plomb produit lors de la fusion secondaire. Des émissions significativement plus basses sont atteintes couramment par de nombreux sites. Certaines entreprises font part d'émissions atmosphériques de plomb en



provenance de fours secondaires de moins de 3 g/t. [Eurometaux ; cité dans Royal Haskoning, 2003]

#### 15.4.2.4 Sidérurgie

La production d'acier est le secteur industriel qui rejette le plus de plomb, à la fois dans l'eau et dans l'air.

Dans les aciéries électriques, l'expérience montre que seulement 1 % du plomb émis est le fait de rejets canalisés, c'est-à-dire des émissions des cheminées. 99 % sont dus aux émissions diffuses, qui ne sont ni traitées, ni captées. La situation est similaire pour la métallurgie [Bouillot, 2003].

Durant le processus d'agglomération, le plomb se transforme en PbO-PbCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub> et probablement aussi en PbCl<sub>4</sub>. Ces composés sont relativement volatils et entrent dans la phase gazeuse. Ils atteignent des concentrations élevées dans les gaz de sortie, avant traitement jusqu'à 70 mg Pb/Nm<sup>3</sup>, avec 2 100 Nm<sup>3</sup>/t aggloméré, 150 g Pb/t aggloméré. L'efficacité des précipitateurs électrostatiques communs n'est pas très élevée pour les particules très fines. De ce fait d'importantes émissions de plomb se produisent, de l'ordre du gramme de plomb par tonne d'aggloméré [BREF iron and steel, 2001, p35] (entre 0,04 et 7 grammes de plomb par tonne d'acier liquide, dans cinq installations européennes d'agglomération).

La technologie des hauts fourneaux utilise des minerais de bonne qualité. Tout élément contenu dans le minerai en plus du fer se retrouve dans le métal chaud, dans les déchets ou se volatilise et se dépose à différents endroits du haut fourneau. C'est tout spécialement le cas du zinc et du plomb, qui atteignent le haut fourneau dans les minerais de fer ou dans les sous-produits recyclés. On retire le plomb et le zinc du haut fourneau en maintenant la température au centre de celui-ci à plus de 400°C [BREF iron and steel, 2001, p205].

Des émissions de plomb ont lieu pendant la fabrication d'acier plombé, lorsque le plomb est ajouté à l'acier liquide. Les gaz de sortie sont en principe traités dans un filtre à manche pour limiter la teneur en poussières à moins de 5 mg/Nm<sup>3</sup>. Mais un tel filtre n'est pas étanche aux gaz ce qui occasionne d'importantes émissions fugitives qui ne sont généralement ni collectées ni traitées. [BREF iron and steel, p264]

Dans certains types d'usines, on utilise des laveurs pour réduire les émissions atmosphériques, ce qui transfère la pollution de l'air vers l'eau. L'eau en provenance des scrubbers contient notamment du plomb. Ces eaux sont généralement recyclées et traitées avant d'être rejetées. [BREF iron and steel, 2001, p294]

#### 15.4.2.5 Industrie des métaux ferreux

L'industrie des métaux ferreux peut également émettre du plomb, tout spécialement lors du tréfilage, opération par laquelle le fil machine et le fil sont étirés dans des cônes percés de section inférieure. En effet d'après le BREF métaux non ferreux (2001), parmi les principales incidences environnementales du tréfilage, on compte les émissions et les déchets plombés issus des bains au plomb. Ces bains sont utilisés dans le recuit continu et le patentage.

Le plomb peut être émis dans les déchets (entre 1 et 15 kg/t dans le cas du recuit continu et entre 1 et 10 kg/t pour le patentage), dans l'air (entre moins de 0,02 et 1 mg/Nm<sup>3</sup> pour le patentage) et dans l'eau (entre 2 et 20 mg/l dans le débordement d'eau de trempe). [BREF métaux ferreux, 2001, p13]

Les métaux utilisables pour le revêtement par trempage à chaud (opération pendant laquelle la tôle ou le fil sont passés en continu dans un métal fondu ; cela donne lieu à une réaction d'alliage entre les deux métaux, assurant ainsi une bonne liaison entre le revêtement et le substrat) sont ceux qui ont un point de fusion suffisamment bas pour éviter tout changement thermique dans le produit métallique, notamment le plomb [BREF métaux ferreux, 2001, p15]. Cependant le zinc constitue la grande majorité des revêtements appliqués au trempage à chaud en continu et les revêtements d'aluminium ou plomb-étain ne représentent que des parts minimales.

#### 15.4.2.6 Fabrication de batteries au plomb

D'après la base de données EPER, les sites de fabrication de batteries au plomb sont responsables de 6 % des émissions industrielles aqueuses de plomb et de 1 % des émissions industrielles atmosphériques de plomb.

#### 15.4.2.7 Verreries

D'après le BREF glass (2001), les émissions atmosphériques de plomb de l'industrie du verre peuvent avoir les sources suivantes :

- impuretés contenues dans certaines matières premières, calcin de verre recyclé et combustibles ;
- plomb utilisé dans les fondants et les agents colorants dans l'industrie des frites ;
- plomb utilisé dans certains verres spéciaux.

Quant aux émissions aqueuses de plomb, elles proviennent essentiellement de certains processus de production de verres spéciaux ou de frites.

D'après le BREF verrerie, du plomb peut être contenu dans les émissions atmosphériques des fours à verre. Ces émissions dépendent fortement de qualité et de la quantité de verre recyclé utilisé. Le plomb des émissions des verreries est celui qui se trouve dans le verre. Cette présence est essentiellement due au recyclage : on réintègre dans la matière première des éléments étrangers au verre, notamment des capsules de bouteilles (faites en plomb jusqu'au années 1980) ; on réintroduit également les verres riches en plomb (cristal, verres dits électroniques comme le verre des écrans). Actuellement le verre d'emballage, notamment le verre creux, contient 200 ppm de plomb [Bouillot, 2003].

Les émissions de plomb dépendent également du combustible utilisé (fioul ou autre) et de l'ajout ou non de plomb dans le produit. La réduction des émissions de métaux lourds est souvent une des raisons principales pour installer des équipements de dépoussiérage des fumées [BREF verrerie, p175]. Les émissions atmosphériques de plomb lors de la production de cristal peuvent s'élever à 700 mg/Nm<sup>3</sup> [BREF verrerie, p105]. Elles peuvent s'élever à 4 mg/Nm<sup>3</sup> lors de la production de verre d'emballage et à 1 mg/Nm<sup>3</sup> lors de la production de verre plat.

Le polissage et le lissage des verres télévision produisent des flux aqueux pouvant contenir du plomb. En général les solides sont retirés et le liquide recyclé autant que possible mais une partie est tout de même rejetée. [BREF verrerie, p136]

#### 15.4.2.8 Fabrication de PVC

D'après [Kapteijns, 1997, cité dans RH2003], aux Pays-Bas, lorsque l'industrie du PVC utilise 1 500 tonnes de composés de plomb comme stabilisants, 700 kg de plomb sont émis.

### 15.4.3 Rejets liés à l'utilisation des produits

#### 15.4.3.1 Batteries

Les émissions de plomb lors de l'utilisation des batteries sont sans doute très faibles. En fin de vie elles sont très majoritairement recyclées (à plus de 90 % en France).

D'après une étude d'Arthur Andersen pour le compte de l'ADEME (2003), les flux annuels de batteries usagés en provenance de France étaient les suivants : 120 000 tonnes de batteries de démarrage, 25 000 tonnes de batteries industrielles de traction et 15 000 tonnes de batteries industrielles stationnaires. Le taux de collecte des batteries de démarrage était estimé à 85 % en 1999 [ADEME, 2003]. Il est sans doute plus élevé pour les batteries industrielles. Même si le taux de recyclage est bon, les batteries non recyclées représentent des tonnages importants. Si l'on prend par exemple l'hypothèse, plutôt optimiste, que les batteries industrielles sont recyclées à 100 % et celles de démarrage à 95 %, environ 6 000 tonnes de batteries ne sont pas récupérées. Cela représente quelques 2 500 tonnes de plomb qui sont traitées avec les ordures ménagères, soit mises en décharge, soit incinérées. Une partie risque d'être émise lors de l'incinération ou par écoulement pour le plomb mis en décharge ou contenu dans les déchets utilisés pour l'industrie du bâtiment.

Tukker (2001) a estimé les émissions dues à la fin de vie des batteries au plomb dans l'Europe des 15 :

- 30 tonnes en 2000 et 40 tonnes en 2015 d'émissions atmosphériques dues à l'incinération des déchets ;
- 16 tonnes en 2000 et 29 tonnes en 2015 d'émissions de plomb dans les sols en provenance des décharges (la hausse est due à l'augmentation du stock de plomb dans les décharges).

#### 15.4.3.2 Feuilles de plomb

Les feuilles de plomb utilisées dans la construction peuvent causer des émissions de plomb soit pendant leur utilisation, par corrosion, soit après destruction des bâtiments, si une partie du plomb n'est pas recyclé. D'après l'Association des industries européennes de feuilles de plomb, les feuilles de plomb des toits sont recyclées à plus de 95 % [ELSIA, 2001 ; in Royal Haskoning 2003].

Dans la littérature, la lente corrosion des feuilles de plomb est estimée à 5 g/m<sup>2</sup>, ce qui représente un facteur d'émission annuel d'environ 0,008 % du stock de plomb. Tukker et al. (2001) estiment que les émissions atmosphériques dues aux feuilles de plomb dans l'Europe des 15 sont l'ordre de 10 kt/an en 2000 et de 20 kt/an en 2015 et que les émissions vers le sol sont de 11 kt/an en 2000 et 17 kt/an en 2015.

Cependant, d'après Eurométaux, le chiffre de 5 g/m<sup>2</sup> est surestimé pour au moins deux raisons :

- la composition de l'eau de pluie a beaucoup évolué durant les dernières décennies, ce qui a sans doute réduit son pouvoir corrosif ;

- ce chiffre a été estimé à partir de feuilles de plomb neuves ; or les feuilles de plomb exposées à l'air plusieurs années forment une patine protectrice [Eurometaux ; cité dans Royal Haskoning, 2003].

#### 15.4.3.3 Canalisations

Le plomb des canalisations est une source de plomb dans l'eau encore non négligeable même si les canalisations neuves ne sont plus en plomb depuis des années. En effet en France une quantité relativement importante est encore présente dans les réseaux d'eaux. Dans le réseau public de distribution, les canalisations en plomb ont été progressivement remplacées mais les canalisations de raccordement (c'est-à-dire entre le réseau public et les compteurs individuels et/ou généraux) posées avant 1948 sont encore pour partie en plomb : on compte près de 4 millions de branchements en plomb soit plus du tiers du nombre de branchements existants. De même, pour les tuyauteries intérieures des immeubles, même si les canalisations en plomb ont été progressivement abandonnées après 1948 au profit d'autres matériaux (acier galvanisé, cuivre, polyéthylène, PVC), les soudures de raccordement et certaines tuyauteries en PVC peuvent contenir du plomb : on estime aujourd'hui que 10 millions de logements, plutôt construits avant 1949, sont encore équipés de tuyauteries en plomb [ANAH, 2003].

Tukker et al. (2001) ont calculé la corrosion de plomb des canalisations d'eau, pour l'Europe des 15 (en extrapolant des calculs réalisés pour les Pays-Bas), à 280 tonnes en 2000 et à 240 tonnes en 2015. En principe, les canalisations en plomb sont retirées avant la destruction des bâtiments et recyclées.

#### 15.4.3.4 Pigments et stabilisants

Les verres contenant du plomb n'en émettent a priori pas pendant leur phase d'utilisation. En revanche, ils peuvent libérer le plomb qu'ils contiennent en fin de vie, qu'ils soient mis en décharge, incinérés ou recyclés. Ainsi les émissions de plomb des verreries sont essentiellement dues au plomb contenues dans leur matière première, constituée en partie de verre recyclé.

D'après l'ESPA (European Stabiliser Producers Association), les stabilisants au plomb utilisés dans le PVC sont pris dans la matrice de PVC ce qui rend leurs fuites dans l'environnement insignifiantes.<sup>96</sup> Comme pour le verre, c'est plutôt en fin de vie que le PVC est susceptible de relâcher le plomb qu'il contient. Pour l'instant le PVC est peu recyclé.

D'après Tukker et al. (2001), dans l'Europe des 15, les émissions de plomb dues à l'utilisation de pigments et stabilisants s'élèvent en 2000 à 40 tonnes dans l'air (incinération) et à 310 tonnes dans les sols (fuite des décharges) et s'élèveront en 2015 à 40 tonnes dans l'air et à 480 tonnes dans les sols.

#### 15.4.3.5 Alliages

Encore une fois les émissions dues à l'utilisation d'alliages sont a priori négligeables pendant leur utilisation et ne sont significatives qu'après leur fin de vie. Le plomb des soudures dans les automobiles et dans l'électronique est généralement recyclé [Eurometaux in Royal Haskoning, 2003]. Le fort taux en plomb dans les alliages pour les soudures des circuits imprimés, par exemple, peut contaminer en fin de vie le plastique de ces circuits et

---

<sup>96</sup> Site Internet de l'ESPA (<http://www.stabilisers.org/LEAD.htm>).

rendre leur recyclage plus difficile [Lohse et al., 2003].

D'après Tukker et al. (2001), dans l'Europe des 15, les émissions de plomb dues à l'utilisation d'alliages s'élèvent en 2000 à 10 tonnes dans l'air (incinération) et à 6 tonnes dans les sols (fuite des décharges) et s'élèveront en 2015 à 10 tonnes dans l'air et à 11 tonnes dans les sols.

#### 15.4.3.6 Munitions

Les munitions finissent le plus souvent abandonnées dans la nature, notamment dans des zones humides où des oiseaux sont chassés. Même s'il ne s'agit pas de l'usage principal du plomb, les munitions constituent une source de plomb pour les sols, par corrosion, relativement importante dans la mesure où la majeure partie du plomb est rejetée dans l'environnement et n'est pas récupérée et recyclée.

En France cela représente des émissions de plomb dans les sols de quelques tonnes par an.

Le plomb est également utilisé dans des matériaux pyrotechniques.

#### 15.4.3.7 Gainés de câbles

Les gainés de câble peuvent émettre du plomb lors de leur utilisation, par corrosion, ou en fin de vie. Les câbles sont parfois recyclés mais pas toujours, surtout s'ils sont difficiles à récupérer. Lorsqu'ils le sont, c'est davantage pour leur contenu en cuivre que pour leur teneur en plomb. [Tukker, 2001] Leur taux de recyclage est estimé à environ 50 % [Royal Haskoning, 2003].

### 15.4.4 Rejets liés aux déchets

Tukker et al. (2001) ont essayé d'estimer la quantité de plomb arrivant dans les décharges et les incinérateurs de l'Europe des 15, en 2000 et 2015 notamment, en fonction de l'usage initial du plomb.

Tableau 65. Estimation des quantités de plomb arrivant dans les décharges et les incinérateurs dans l'Europe des 15 en 2000 et 2015 (en kilotonnes)  
(Source : Tukker et al., 2001)

	Décharges		Incinérateurs	
	2000	2015	2000	2015
<b>Batteries</b>	<b>32</b>	<b>34</b>	<b>8</b>	<b>11</b>
<b>Produits extrudés</b>				
Feuilles de plomb	16	16	4	5
Canalisations	-	-	-	-
Autres produits extrudés	4	3	1	1
<b>Pigments et composés</b>				
Stabilisants de PVC	8	6	2	2
Émaux et céramiques	33	23	8	8
Tubes cathodiques	58	30	14	10
Autres verres	43	34	11	11
<b>Alliages</b>	<b>13</b>	<b>11</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Divers</b>	<b>26</b>	<b>24</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
<b>Total</b>	<b>233</b>	<b>181</b>	<b>58</b>	<b>60</b>

Ces quantités de plomb sont sources d'émissions dans les eaux de lixiviation des décharges et dans les gaz de sortie et les résidus solides des incinérateurs. Tukker et al. (2001) estiment que ces déchets contenant du plomb sont responsables dans l'Europe des 15, en 2000, de l'émission de 120 tonnes de plomb dans l'air et de 360 tonnes dans les sols.

Toutefois, d'après LDAI, on ne trouve pas de plomb (et plus généralement pas de métaux lourds) de matière significative dans les fuites des déchets domestiques mis en décharge [Royal Haskoning, 2003].

L'incinération de déchets contenant du plomb peut provoquer des émissions de ce métal. Les émissions atmosphériques des incinérateurs sont en principe traitées. Les cendres sont généralement soit ré-utilisées, soit mises en décharge. D'après Bouillot (2003), le plomb émis par l'incinération des déchets est principalement celui contenu dans les poussières.

Le recyclage du fer et de l'acier des véhicules conduit à des émissions de plomb de l'ordre de 0,4 g de plomb par véhicule dans l'air et de 0,002 g dans l'eau. [Independent Consultants, 2000 ; in Royal Haskoning, 2003]

La concentration en plomb des eaux usées domestiques est généralement inférieure à 0,1 mg/l et celle des eaux usées industrielles à 13 mg/l [Wilderer et al., 1997 ; in Thornton, 2001].

Annema et al. (1995 ; in Tukker et al., 2001) ont estimé qu'aux Pays-Bas, le plomb contenu dans les boues de station d'épuration en 1990 provenait de la corrosion du plomb des feuilles de plomb utilisées dans le bâtiment (58 %), des émissions industrielles (8 %), de la corrosion du plomb des canalisations d'eau (4 %), des excréments et de l'urine (4 %), de la déposition atmosphérique (essence, 4 % ; autres, 4 %) et d'autres sources non identifiées (17 %). Cette répartition a sans doute évolué depuis 1990 et varie probablement d'un pays à l'autre.

#### **15.4.5 Rejets aqueux liés aux transports (ruissellement)**

D'après [Legret et al., 1999 ; in Thornton, 2001] le transport routier est encore responsable d'émissions de plomb, même si l'essence est généralement sans plomb, principalement à cause des revêtements de frein.

D'après Thornton et al. (2001), les valeurs moyennes d'écoulement de plomb dans les réseaux d'eaux usées sont de près de 500 µg/l en provenance des toits et d'environ 130 µg/l en provenance des rues. Faller (2000), quant à lui estime à 6 mg/l la concentration en plomb dans les écoulements d'eaux de pluie [Royal Haskoning, 2003].

#### **15.4.6 Production accidentelle**

Le plomb peut également être un contaminant d'autres produits et être émis sans être utilisé directement. Ainsi des engrais au phosphate ou des combustibles fossiles (charbon notamment) peuvent contenir du plomb à cause de la présence naturelle de ce métal dans certains minerais et substances.

D'autres contaminations peuvent être d'origine anthropique : boues de stations d'épuration, cendres et résidus provenant de l'incinération de déchets et de l'industrie de l'acier. Tous ces produits peuvent être réutilisés, notamment dans l'agriculture (boues de station d'épuration, fumier), le bâtiment (utilisation des cendres dans le béton et autres matériaux de construction) ou la construction de routes (utilisation de résidus d'incinération). [Tukker et al., 2001]

##### **15.4.6.1 Agriculture**

Le plomb contenu dans le fumier est le résultat du cycle biologique de l'agriculture. Il est introduit dans le secteur agricole par l'usage d'engrais, la déposition atmosphérique et par l'épandage de boues de stations d'épuration et de compost. À cause du fonctionnement en circuit fermé de la boucle herbe-bétail-fumier-herbe, la concentration du plomb dans le fumier augmente lentement. [Tukker, 2001]

##### **15.4.6.2 Sources naturelles**

Le plomb peut être rejeté par quelques sources naturelles. Les émissions de plomb par les volcans sont estimées entre 540 et 6 000 tonnes/an. [Independent Consultants, 2000 ; in Royal Haskoning, 2003] Une autre source naturelle provient de l'érosion du sol, contenant entre 50 et 75 mg de plomb par kg de sol. Dans les régions agricoles modernes, où le sol est nu la plus grande partie de l'année, cela peut conduire à des émissions importantes. [Eurométaux ; in Royal Haskoning, 2003]

Ces sources naturelles ne sont pas négligeables, surtout si l'interdiction du plomb dans l'essence se généralise. En effet, d'après Weiss et al. (1999), les émissions atmosphériques mondiales naturelles de plomb sont de l'ordre de 12 kt/an, les émissions anthropiques de l'ordre de 332 kt/an mais dont 248 kt proviennent du plomb contenu dans l'essence.

*Tableau 66. Émissions atmosphériques naturelles de plomb et comparaison avec les émissions anthropiques (en kt/an)*  
(Source : Nriagu et al., 1988 ; Nriagu, 1989 ; cité dans Weiss et al., 1999)

Source	Émissions (en kt/an)	
<b>Sources naturelles</b>	Érosion du sol	0,3 – 7,5
	Particules marines	0 – 2,8
	Volcans	0,5 – 6,0
	Feux de forêts	0,1 – 3,8
	Procédés biogéniques	0 – 3,4
	<b>Total</b>	<b>0,9 – 23,5</b>
<b>Sources anthropiques</b>	Plomb dans l'essence	248
	Autres	40,7 – 128,0
	<b>Total</b>	<b>288,7 – 376,0</b>

#### 15.4.7 Pollutions historiques

La présence actuelle du plomb dans l'environnement est en grande partie l'héritage du passé. Elle est en effet due principalement :

- aux carburants automobiles ;
- aux mines de plomb ;
- aux décharges ;
- au retraitement des batteries, des accumulateurs et d'autres produits contenant du plomb ;
- aux canalisations en plomb ;
- aux peintures contenant du plomb [Descotes, 2003].

#### 15.4.8 Présence dans l'environnement

D'après RNDE (1999), suite à trois années (1995-1997) d'observations des micropolluants dans les cours d'eau français, une soixantaine de stations ont été déclassées à cause d'une présence excessive de plomb : deux dans le bassin Adour-Garonne, 35 dans le bassin Artois-Picardie, quatre dans le bassin Loire-Bretagne, sept dans le bassin Rhin-Meuse, trois dans le bassin Rhône-Méditerranée-Corse et quatorze dans le bassin Seine-Normandie. Ces pollutions des eaux au plomb sont dues dans 24 cas aux rejets d'agglomérations et dans 21 cas à des rejets industriels (les autres pollutions sont d'origine indéfinie).



## 15.5 MOYENS POUR BAISSER LES REJETS

### 15.5.1 Produits de substitution

#### 15.5.1.1 Cristal

Des travaux de recherches sont poursuivis depuis des années pour savoir si le plomb entrant dans la composition du cristal pourrait être substitué par un autre composé. Hadeland Glassverk, par exemple, essaie depuis longtemps de supprimer le plomb de son cristal [OCDE, 2000]. Pour l'instant, ces travaux ne donnent pas satisfaction dans l'obtention simultanée des caractéristiques de brillance, de réfraction et de densité. Ainsi, d'après le BREF verreries, l'oxyde de plomb peut être remplacé, en partie ou totalement, par des oxydes de baryum, de zinc ou de potassium. Cela donne ce que l'on appelle du cristallin. Celui-ci a cependant une densité et une brillance moindre que le cristal. [BREF verreries, 2001] Les solutions les moins éloignées utilisent des composés dont les gisements sont limités en volume par rapport au besoin (baryum, bismuth) et pour lesquels il n'existe pas à ce jour d'étude de toxicologie. Les solutions évoquées ne sont pas non plus acceptables au niveau économique car ces matières premières sont très chères. [Fédération des chambres syndicales de l'industrie du verre]

#### 15.5.1.2 Autres

Pour grand nombre des usages du plomb il existe des produits de substitution possibles. Nous pouvons en citer ici quelques exemples :

- Stabilisants pour PVC et autres pigments.  
Des produits de substitution existent également pour les stabilisants pour PVC, les pigments et agents séchants dans les peintures et les laques [Bjornstad, 1992 ; in Royal Haskoning, 2003]. D'après Corden (2000), des stabilisants calcium/zinc peuvent dans certains cas remplacer le plomb mais à un coût plus élevé et, pour certaines applications, avec une efficacité réduite.
- Alliages pour soudure.  
En ce qui concerne les alliages utilisés pour les soudures des circuits imprimés, divers substituts ont été développés et introduits sur le marché : alliages d'étain avec de l'argent, du cuivre et/ou du bismuth. Ils occasionnent toutefois un surcoût, notamment dû à des modifications du procédé de soudure. La mise en œuvre de la directive 2002/95/CE relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques va sans doute accélérer l'adoption de ces produits de substitution [Lohse et al., 2003].
- Production de laiton.  
Arsaco, Globe développe un alliage sans plomb (sélénide de bismuth) pour remplacer le plomb dans le laiton. Cela permet de fabriquer des robinets et autres jointures de plomberie sans plomb. Jusqu'à maintenant cela a conduit à une augmentation des ventes [OCDE, 2000].
- Munitions  
Arsaco, Globe développe et a breveté un procédé pour fabriquer des munitions (pour la chasse aux oiseaux aquatiques) où le plomb est remplacé par du 'bismuth tin' [OCDE, 2000].

- Autres.  
Des produits de substitution existent également pour certaines applications pour les matériaux de construction, certaines gaines de câble, le verre, les quilles de bateaux, etc. [Bjornstad, 1992 ; in Royal Haskoning, 2003].

En revanche, d'après Eurometaux (2000), il n'existe pas véritablement de produit de substitution convenable pour les batteries plomb-acide utilisées dans les voitures et comme générateurs électriques d'urgence (notamment dans les hôpitaux). Corden (2000) estime que l'utilisation comme protection anti-radiations devrait également perdurer encore de nombreuses années.

Il ne semble pas y avoir non plus de substitut pour le plomb utilisé pour les tubes cathodiques. C'est la raison pour laquelle la directive européenne 2002/95/EC du 27 janvier 2003, qui prévoit le bannissement du plomb dans les produits électroniques à partir du 1<sup>er</sup> juillet 2006, accorde dans son annexe 1 une dérogation pour les verres pour tubes cathodiques.

### 15.5.2 Réduction des émissions industrielles

La réduction des émissions de métaux lourds, et notamment de plomb, dans les émissions industrielles vers l'eau ou l'air est une question abondamment étudiée, notamment dans les BREF. Ainsi, les BREF suivants donnent des valeurs d'émission associées aux meilleures techniques disponibles pour le plomb :

- BREF Grandes installations de combustion (eau, < 0,1 mg/l) ;
- BREF verreries (eau, < 0,5 mg/l) ;
- BREF métaux ferreux ;
- BREF sidérurgie.

Des émissions ont forcément lieu au cours d'un certain nombre de procédés. On peut donner ici quelques mesures générales visant à réduire la quantité de métaux dans les effluents :

- traitement des gaz de sortie pour retirer les poussières et les gaz acides ;
- collecte et traitement des effluents liquides pour retirer les métaux dissous ou en suspension. [Thornton et al., 2001]

#### 15.5.2.1 Industrie des métaux

D'après Bouillot (2003), l'essentiel des émissions de plomb en provenance des aciéries électriques et de l'industrie de la métallurgie des métaux ferreux et non ferreux est causé par les émissions diffuses. Il est donc nécessaire de faire d'importants efforts pour capturer celles-ci, pour ensuite les traiter.

Les usines modernes ont fait beaucoup de progrès en ce qui concerne les émissions. Le haut fourneau traditionnel est une source d'émissions beaucoup plus importantes que les nouveaux procédés de fusion des minerais de plomb single-stage. Le haut fourneau Kivcet, qui est un exemple de ces single-stage smelting furnace est considérée par les inspecteurs de la pollution britanniques comme MTD pour traiter les concentrés de plomb [UK HMIP, 1993 ; in Thornton et al., 2001].

En France, Penox à Rieux (60), qui produit des oxydes de plomb, traite toutes les eaux du site, eaux pluviales comprises. L'objectif est de réduire la concentration en plomb dans les eaux après traitement à moins de 0,5 mg/l [OCDE, 2000]. Cette société a fortement réduit ses rejets aqueux et atmosphérique de plomb depuis quelques années. Pour les rejets atmosphériques la mise en place de filtration secondaire (investissement d'environ 45 k€) a permis de faire passer les rejets de plomb de 0,7 mg/m<sup>3</sup> en moyenne à des niveaux indétectables (le seuil de détection étant de 0,01 mg/m<sup>3</sup>). Pour les rejets aqueux (constitués essentiellement d'eaux pluviales et un peu d'eaux de lavage), la construction d'une nouvelle station d'épuration (un nouveau bassin de réception des eaux pour passer de 100 m<sup>3</sup> de capacité à 400 m<sup>3</sup>, cuve de coagulation, cuve de floculation, nouveau décanteur, dispositif de mise en marche automatique de la station) pour des investissements s'élevant à 100 k€ devrait permettre d'obtenir des concentrations comprises entre 0,1 et 0,2 mg/l de plomb (contre entre 0,6 mg/l et 1 mg/l avant les travaux).

#### 15.5.2.1.1 Sidérurgie

Les principales émissions dues à l'industrie de l'acier proviennent des installations d'agglomération. Les taux d'efficacité des électrofiltres habituels ne sont pas très élevés pour les particules très fines. De ce fait des émissions importantes de plomb (de l'ordre du gramme de plomb par tonne d'aggloméré) se produisent. Les concentrations de plomb dans l'air ambiant autour des installations d'agglomération restent importantes même si elles sont réduites grâce à l'ajout d'équipements d'épuration humide des gaz à haute efficacité après les électrofiltres communs. [UA-OÖ, 1998 ; in BREF sidérurgie, p35)

Dans le cas des installations d'agglomération, le BREF sidérurgie cite notamment comme MTD les techniques ou combinaisons de techniques suivantes :

- Dépoussiérage des effluents gazeux par :
  - précipitation électrostatique avancée (ESP) (ESP à électrode mobile, système d'épuration à impulsions, précipitation électrostatique à haute tension) ;
  - ou précipitation électrostatique, plus filtre en tissu ;
  - ou pré-dépoussiérage (ESP ou cyclones par exemple) associé à une épuration par voie humide à haute pression.

L'emploi de ces techniques permet d'abaisser l'empoussièrément des rejets en dessous de 50 mg/Nm<sup>3</sup> dans les conditions normales de fonctionnement. En cas d'utilisation d'un filtre en tissu, ces rejets sont de 10 à 20 mg/Nm<sup>3</sup>.

- Recirculation des gaz résiduaux, lorsqu'elle n'affecte significativement ni la qualité ni la productivité de l'aggloméré, par :
  - recirculation d'une partie des gaz résiduaux à partir de toute la surface de la bande d'agglomération ;
  - ou recirculation des gaz résiduaux par section.

Plus spécialement pour minimiser les rejets de métaux lourds, le BREF propose les MTD suivantes :

- emploi de systèmes d'épuration fine par voie humide en vue d'éliminer les chlorures de métaux lourds solubles dans l'eau (principalement de plomb), avec une efficacité supérieure à 90 %, ou d'un filtre à manche avec addition de chaux ;
- mise en décharge contrôlée (enrobage hermétique, collecte et traitement des lixiviats)

des poussières provenant du dernier étage du séparateur électrostatique au lieu de les recycler vers la bande d'agglomération, éventuellement après extraction de l'eau suivie d'une précipitation des métaux lourds, afin de réduire autant que possible les quantités à mettre en décharge.

Enfin, pour minimiser les quantités de déchets solides, le BREF considère les techniques suivantes comme MTD par ordre de priorité décroissant :

- minimisation de la production de déchets ;
- recyclage sélectif vers le procédé d'agglomération ;
- en cas d'obstacle à toute réutilisation interne, on visera à une réutilisation extérieure ;
- si aucune réutilisation n'est possible, la seule option est la mise en décharge contrôlée associée au principe de minimalisation.

Les effluents aqueux peuvent contenir du plomb en cas d'utilisation d'eau de rinçage ou d'un système de traitement des gaz résiduaires par voie humide. Dans ces cas, l'effluent liquide doit être traité par précipitation des métaux lourds, neutralisation et filtration sur sable. On peut ainsi atteindre des concentrations en métaux lourds (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) inférieures à 0,1 mg/l.

#### 15.5.2.1.2 Métaux non ferreux

D'après le BREF sur l'industrie des métaux non ferreux, l'usage de filtres à manches ou d'un épurateur sec à l'alumine permet d'atteindre des rejets de poussière compris entre 1 et 5 mg/Nm<sup>3</sup>, celui d'électrofiltre humide ou de filtre céramique permet d'atteindre des rejets de poussière inférieurs à 5 mg/Nm<sup>3</sup>. Ces poussières peuvent contenir entre 30 et 50 % de plomb pour les opérations de fusion directe, entre 20 et 55 % pour les procédés secondaires et entre 14 et 83 % pour le raffinage du plomb (p402). Ces chiffres d'émission concernent les émissions captées uniquement.

*Tableau 67. Techniques de traitement des poussières et métaux en fonction de la phase du procédé (Source : BREF métaux non ferreux)*

Phase du procédé	Méthode de traitement
Manutention et stockage des matières	Application des pratiques correctes pour les stockages, manutentions et transferts ; captage des poussières et filtres à manches si nécessaire
Broyage, séchage	Conduite du procédé ; captage des gaz et filtres à manches
Frittage/grillage, première fusion, affinage au vent, affinage au feu	Captage des gaz, épuration des gaz par filtres à manches, récupération de chaleur
Traitement des scories	Captage des gaz, refroidissement et filtres à manches
Affinage par chaleur	Captage des gaz filtre à manches
Graphitisation, cuisson d'électrodes	Captage des gaz, condensation et électrofiltres, postcombustion ou épurateur alumine et filtre à manches
Production de métal en poudre, seconde fusion et coulée	Captage des gaz et filtre à manches

D'après le BREF, l'emploi de MTD doit permettre de rejeter dans les eaux moins de 0,05 mg de plomb par litre (page xvi). Les systèmes de traitement des eaux usées maximiseront l'élimination des métaux s'ils utilisent la sédimentation et au besoin la filtration.

L'usine Aluminium Péchiney de Gardanne (13) a une façon originale de traiter ses rejets solides d'oxyde de plomb : elle les envoie par pipe line, avec les autres résidus solides provenant de la bauxite, dans une fosse marine profonde 2 500 mètres, à 7 km des côtes.

#### 15.5.2.1.3 Métaux ferreux

D'après le BREF Métaux ferreux (p257), les principales bonnes pratiques pour les bains au plomb sont les suivantes :

- maintenir une couche protectrice ou couverture sur le bain au plomb pour minimiser les pertes de plomb par oxydation et réduire drastiquement les pertes énergétiques du bain de plomb ;
- éviter la formation de poussière lorsque l'on retire les impuretés du bain au plomb ;
- garder les conteneurs contenant des déchets contaminés au plomb dans un endroit séparé et protéger cet endroit de la pluie et du vent ;
- minimiser les pertes par entraînement du plomb avec le fil.

Ces bonnes pratiques permettent d'utiliser au bain de plomb tout en émettant moins de 5 mg de plomb/Nm<sup>3</sup>.

Ce BREF liste également des MTD pour d'autres procédés spécifiques :

- pour le recuit en continu des fils à bas carbone et le patentage, diverses MTD permettent d'émettre moins de 5 mg de plomb/Nm<sup>3</sup> (p14) :
  - mesures de bon entretien concernant les bains au plomb (voir plus haut) ;
  - stocker séparément les déchets contenant du plomb et les protéger de la pluie et du vent ;
  - recycler les déchets contenant du plomb vers l'industrie des métaux non ferreux ;
  - faire fonctionner les bains de trempe en circuit fermé ;
- pour le revêtement par trempage à chaud en continu les MTD (traitement des eaux résiduaires avec une combinaison d'opérations de sédimentation, de filtration et/ou de flottation / précipitation / floculation) permettent d'émettre moins de 0,5 milligramme de plomb par litre.
- pour le revêtement de fil, les MTD (traitement des effluents aqueux par un traitement physico-chimique (neutralisation, floculation, etc.)) permettent également d'émettre moins de 0,5 mg de plomb/l.

#### 15.5.2.2 Fabrication de batteries

On peut trouver sur le site Internet de la DRIRE PACA un exemple de programme d'investissements destinés à réduire la pollution causée par un fabricant de batteries au plomb. Ainsi l'autorisation du 30 juillet 2001 accordée à la Société des Accumulateurs Clément pour augmenter la capacité de sa fonderie s'accompagne d'un programme d'investissements exigé par la DRIRE, pour mieux limiter l'impact de cette usine sur son environnement. Il s'élevait à 1,2 M€ (pour limiter à la fois les risques accidentels et la

pollution chronique). Le réseau des eaux de procédé et les installations de détoxification des rejets aqueux ont été entièrement revus et sont opérationnels, pour un investissement d'environ 500 000 €

D'ici fin 2003 les points suivants devaient notamment être améliorés :

- mise en circuit fermé des eaux de refroidissement par mise en place de groupes froids ;
- traitement des effluents gazeux des ateliers de charge ;
- mise en place d'un bassin de récupération d'eaux 'incendie' de 480 m<sup>3</sup>.

Tous ces investissements, demandés par les services de l'État, devraient permettre de réduire notablement les risques d'accident liés à cette activité et de mieux protéger l'environnement, en particulier le Rieu, cours d'eau qui passe derrière l'usine.<sup>97</sup>

### 15.5.2.3 Verre

#### 15.5.2.3.1 Amélioration du recyclage

Les émissions de plomb des verreries proviennent essentiellement du plomb contenu dans la matière première. Celui-ci est dû à la présence de plomb dans certains types de verre (cristal ou verre TV notamment). Il est donc important d'améliorer la collecte sélective du verre pour éviter la réintroduction de verres à forte teneur en plomb dans la matière première.

Des techniques d'extraction du plomb (et d'autres métaux ferreux ou non ferreux) existent, par exemple en utilisant des machines à courants de Foucault. Le tri du verre collecté se fait en plusieurs étapes. Plusieurs procédés permettent de retirer du verre les bouchons, les papiers et matières organiques et tout ce qui est métallique. Les objets métalliques pénètrent dans un champ magnétique alternatif d'une grande intensité, qui génère des courants de Foucault par induction magnétique. Ces courants produisent une force qui repousse les objets métalliques, alors que le verre, non magnétisable, est réceptionné par ailleurs. Les phénomènes physiques liés à la séparation des métaux non ferreux permettent de maintenir séparées les fractions d'aluminium et celles de plomb ; ils garantissent une récupération pratiquement propre de chaque famille de métaux.

L'entreprise Solover, par exemple, pratique le « démélange » du verre, c'est-à-dire le tri par couleur du verre mélangé pour en extraire le verre blanc. Cela lui permet d'avoir dans ses verres des teneurs en plomb de 2 ppm, alors que le seuil admis est de 30 ppm. L'investissement nécessité par cette installation (hors ligne) s'élève à 7,62 M€ C'est la société autrichienne Binder qui a fourni l'essentiel de l'équipement : machines de tri optoélectronique, système de dépistage et d'élimination. Leur installation est à même de traiter 180 000 tonnes annuelles de calcin. Malheureusement, en l'état actuel des choses, elle tourne très au-dessous de ses capacités : à peine 70 000 tonnes en 2003. Le coût de ce type de traitement à partir de calcin ménager (21 à 23 €/la tonne) est en cause, même s'il permet de retirer environ 20 % de calcin blanc et plus de 70 % de calcin de couleurs mélangées. En effet, les verriers ne payent habituellement que 14 € la tonne de calcin mélangé.<sup>98</sup>

Les centres de traitement Ipaq utilisent également des séparateurs à courant de Foucault pour isoler les objets métalliques ferreux ou non ferreux qui polluent le verre de collecte et

<sup>97</sup> Article daté du 18 septembre 2001 sur le site Internet de la DRIRE PACA (<http://www.paca.drire.gouv.fr/publications/environnement/chroniques/2001/clement.htm>).

<sup>98</sup> « Tri optique du verre: Solover experte du 'démélange' » (20/07/2004) sur [www.dechetcom.com](http://www.dechetcom.com).

soulèvent des problèmes considérables au moment de la fusion du calcin chez le verrier. Leur dispositif permet de séparer des particules d'aluminium de moins de 5 mm, la taille maximale recommandée des débris étant de 40 mm.<sup>99</sup>

#### 15.5.2.3.2 Autres mesures pour réduire les émissions aqueuses

En France, l'usine qui produit des tubes cathodiques a déjà mis en place un certain nombre de moyens de traitement du plomb dans ses rejets. Ainsi les fumées du four produisant des cônes sont traitées par un filtre à manches. Le rendement d'épuration est de 99,99 % et les poussières récupérées sont intégralement recyclées en boucle fermée. Les eaux de polissage subissent un traitement physico-chimique dont le rendement est de 99,8 % et il n'y a pas de problèmes de plomb dans les eaux rejetées. [Fédération des chambres syndicales de l'industrie du verre]

Le BREF verreries identifie un certain nombre de techniques pour réduire la présence de plomb dans les effluents aqueux :

- traitements physico-chimiques (tamisage, écumage, décantation, centrifugation, filtration) ;
- traitement biologique (boues activées, biofiltration, neutralisation, aération, précipitation, coagulation et floculation) (p13).

Ainsi, lorsque le verre (verre domestique) est trempé dans une solution d'acide, il a une couche de sulfate de plomb à sa surface. Elle est retirée avec de l'eau chaude mais celle-ci devient acide et contient du sulfate de plomb soluble. Cet effluent peut être traité avec une combinaison de techniques chimiques et physiques : on fait réagir le sulfate de plomb pour faire précipiter le plomb (par exemple avec du carbonate de calcium pour obtenir du carbonate de plomb). Ces précipités de plomb peuvent être retirés, généralement par coagulation et floculation, puis par une séparation physique. (p244)

Ces techniques permettent d'atteindre une concentration en plomb inférieur à 0,5 mg/l dans le cas général et plutôt inférieure à 1 mg/l pour certains procédés de production de verre domestique utilisant des quantités significatives de plomb (p20).

#### 15.5.2.3.3 Autres mesures pour réduire les émissions atmosphériques des fours

Dans ce secteur on considère généralement que la MTD pour réduire les émissions de poussières des fours est un système d'électrofiltre ou de filtre à manches, conjugué au besoin à un système d'épuration des gaz acides par voie sèche ou semi-sèche. Le niveau d'émission de poussières que l'on peut obtenir par l'application de ces techniques est compris entre 5 et 30 mg/Nm<sup>3</sup>, ce qui équivaut en général à moins de 0,1 kg/tonne de verre fondu. Les valeurs situées dans le bas de la fourchette seront en général obtenues par l'emploi de filtres à manches. »

En ce qui concerne plus spécialement les émissions de métaux, la MTD est une sélection des matières premières, afin de minimiser les émissions, combinée s'il y a lieu à une épuration des gaz acides. Cela permet d'atteindre des concentrations en métaux inférieures à 5 mg/Nm<sup>3</sup>. Cependant, pour la production de cristal, atteindre de telles concentrations requiert généralement d'utiliser des filtres à manche ou des électrofiltres à haute efficacité (p 266).

En France, la mise en place de filtres d'ici fin 2008 pour le verre d'emballage, conformément à l'arrêté du 12 mars 2003, devrait permettre de réduire les émissions

---

<sup>99</sup> Interview de Bernard Favory, Directeur général des centres de traitement Ipaq, sur [www.dechetcom.com](http://www.dechetcom.com) (03/11/2000).

atmosphériques à moins de 1 mg/Nm<sup>3</sup>. [Fédération des chambres syndicales de l'industrie du verre]

#### 15.5.2.4 Autres

##### 15.5.2.4.1 Incinération des déchets

D'après J.M. Bouillot (2003), la voie d'amélioration passe par la réduction des émissions de poussière, puisque le plomb émis par les incinérateurs se trouve essentiellement dans les poussières.

Le BREF incinération des déchets propose des meilleures techniques disponibles qui permettent de diminuer les émissions de plomb de 33 % (p436) : traitement des résidus de contrôle de la pollution de l'air et l'extraction acide (procédé FLUWA).

Les cendres volantes qui proviennent des émissions des incinérateurs sont généralement enfouies. La société japonaise, Sumitomo Metal Mining propose un procédé de recyclage de ces cendres. Le traitement consiste à chauffer les cendres à une température moyenne de 1000 degrés Celsius dans un four à calciner. En conséquence, les métaux lourds contenus sont volatilisés et les dioxines éliminées. De plus, après le refroidissement, il est désormais possible de récupérer du chlorure de plomb.<sup>100</sup>

##### 15.5.2.4.2 Ciment et chaux

Des MTD pour réduire les émissions de plomb des fours sont notamment :

- baisser la température des gaz de sortie ;
- adsorption sur charbon activé.

##### 15.5.2.4.3 BREF GIC

Une méthode efficace pour réduire les émissions de certains métaux est la mise en place de systèmes désulfuration des gaz de sortie avec des laveurs humides ('wet scrubber FGD'), mais la chaux utilisée peut être une source importante de certains métaux (notamment de plomb). (p148)

Des systèmes ont été conçus spécifiquement pour réduire certains métaux des gaz de sortie (plomb notamment), initialement pour les incinérateurs de déchets : charbon actif ou systèmes de filtration à coke.

### 15.5.3 Utilisation des batteries

La mise en place de bonnes pratiques (entretien régulier, contrôle régulier du niveau d'eau de la batterie) permet de limiter fortement les émissions de plomb lors de la production et de l'utilisation des batteries.

Actuellement les batteries au plomb sont recyclées en très grand nombre. C'est notamment dû au fait que le plomb a une valeur marchande relativement élevée, ce qui rend sa récupération rentable. Cela peut évoluer avec les fluctuations du marché du plomb. D'après le BREF métaux non ferreux, les batteries étaient recyclées à 90 % en Europe en 1994.

En Italie, la mise en place d'un consortium italien à but non lucratif regroupant l'industrie des batteries et les responsables environnementaux du gouvernement, le COBAT, a permis

---

<sup>100</sup> « Technologie: Traitement des cendres volantes » (14/01/2003) sur [www.dechetcom](http://www.dechetcom).



d'améliorer les performances de la collecte des batteries au plomb usagées. Ainsi le taux de collecte des batteries au plomb usagées dépasse actuellement les 96 %, ce qui situe l'Italie au niveau des pays scandinaves, c'est-à-dire parmi les meilleurs de la classe européenne. Entre 1992 et 2002, le parc automobile italien s'est accru de l'ordre de 19 % et le volume total de collecte des batteries au plomb a progressé de 38 %, tandis que le volume de la collecte par habitant a enregistré une progression de près de 35 %.<sup>101</sup>

## 15.6 ASPECTS ECONOMIQUES

### 15.6.1 Le plomb dans l'économie française

#### 15.6.1.1 Prix du plomb

En 2003, le prix du plomb a atteint son plus niveau depuis six ans. Entre janvier 1999 et juillet 2004, le prix du plomb sur les marchés mondiaux a évolué entre 410 et 940 \$/t. Il a connu une forte augmentation pendant les derniers mois, passant de moins de 500 \$/t en août 2003 à plus de 900 \$/t en juillet 2004, soit une augmentation de près de 90 % en un an.

#### 15.6.1.2 Importance du plomb dans l'économie française

Tableau 68. Données économiques (2003) sur les entreprises de 20 personnes et plus dans les secteurs d'activité où le plomb est important (Source : MINEFI)

Secteurs d'activité	Nombre d'entreprises	Effectif salarié au 31/12/2003	Chiffre d'affaires H.T. (M€)	Exportations (M€)	Investissements (M€)
Production et première transformation du plomb	12	1 640	517	226	25
Fabrication d'accumulateurs et de piles électriques	12	5 167	796	361	35

Au milieu des années 1990, Metaleurop (France, Allemagne) était un des premiers producteurs mondiaux de plomb (n° 2) avec plus de 300 000 tonnes, soit 10 % du marché occidental [Vignes et al., 1998]. Son chiffre d'affaires s'élevait à 650 M€ dont 300 M€ pour la France. Pour le plomb, son chiffre d'affaires s'élevait à 197 M€. L'entreprise employait 3 354 personnes [Vignes et al., 1998]. En 2001 le CA de Metaleurop s'est élevé à 649,5 M€ dont 33 % pour le plomb (soit 214 M€).<sup>102</sup> cependant, la situation de cette entreprise s'est dégradée depuis (fermeture de sites notamment).

D'après Lead Development Association International (2004), le nombre de personnes employées directement en Europe des 15 dans la production primaire de plomb ou dans le recyclage du plomb est d'environ 3 500.

<sup>101</sup> [www.dechetcom.com](http://www.dechetcom.com), 29/07/2003.

<sup>102</sup> Site Internet Metaleurop ([http://www.metaleurop.fr/menu3\\_eco/repartitionCA/frameset\\_repartitionCA.html](http://www.metaleurop.fr/menu3_eco/repartitionCA/frameset_repartitionCA.html)).

D'après Thorax et al. (2001), le chiffre d'affaires du marché mondial des batteries automobiles en 1999 est compris entre 6 et 10 milliards de dollars et celui des batteries de secours est d'environ 2,85 milliards de dollars. Le nombre de personnes employées dans l'extraction, la fusion et le raffinage du plomb sont de l'ordre de 70 000 à 90 000, auxquelles s'ajoutent environ 2 000 travaillant dans la production d'oxydes de plomb. La fabrication de batteries emploie entre 60 000 et 70 000 personnes. Le minerai de plomb est actuellement produit par quantité de 4 Mt de concentré par an, contenant 3,1 Mt de plomb. Cette production avait en 1998 une valeur totale de 2,2 G\$. En 1998, 6 Mt de plomb furent raffinées, pour une valeur de presque 4 milliards de dollars. D'après ILZSG (1999b), le chiffre d'affaires mondial annuel des opérations d'extraction, de fusion et de raffinage du plomb s'élève à environ 15 milliards de dollars.

### 15.6.1.3 Batteries automobiles

Le plomb représente environ 1/5 du prix d'une batterie [Vignes et al., 1998. Si on estime à 9 millions le nombre de batteries automobiles vendues chaque année en France et à 100 € le prix moyen d'une batterie, le chiffre d'affaire annuel du plomb contenu dans les batteries automobiles est de l'ordre de 180 M€

## 15.6.2 Sites produisant, recyclant ou utilisant du plomb en France

### 15.6.2.1 Production de plomb et recyclage des batteries

L'industrie du plomb (production de plomb et récupération du plomb) en France a connu d'importantes restructurations depuis une dizaine d'années :

- fermeture de sites (la plus médiatisée a été celle de Metaleurop Nord à Noyelles-Godault en janvier 2002) ;
- après la faillite de sa filiale Metaleurop Nord, Metaleurop SA a été mis en redressement judiciaire en octobre 2003 ; le groupe est très endetté et n'emploie plus en France que quelques dizaines de personnes réparties sur une dizaine de sites ;
- concentrations (achat d'APSM par la STCM en juin 2002 ; achat du premier producteur français de batteries au plomb, la CEAC, par Exide en 1995) ;
- diminution de la production primaire de plomb au profit de la récupération de plomb par recyclage des batteries.

Les principaux producteurs de plomb et recycleurs de batteries au plomb en France sont actuellement les suivants :

- La Société de traitement chimique des métaux (STCM).<sup>103</sup>  
La STCM emploie 95 personnes et possède deux sites en France : Toulouse (31) et Bazoches-les-Gallerandes (45). En outre la STCM contrôle depuis juin 2002 APSM (Affinerie de Pont Sainte Maxence), ex CEAC, à Pont Sainte Maxence – Brenouille (60), qui emploie 60 personnes. Ces trois sites totalisent une capacité d'environ 85 000 tonnes. L'activité de la STCM consiste à traiter des produits en fin de vie qui

---

<sup>103</sup> Filiale française du groupe Eco-Bat Technologies. Avec une capacité de production de plus de 700 000 tonnes, ce groupe est leader mondial.

contiennent du plomb pour les transformer en plomb pur ou en alliages de plomb que ses clients utiliseront pour fabriquer de nouveaux produits. L'approvisionnement de la STCM est principalement constitué de batteries usagées collectées sur le marché français.<sup>104</sup>

- Métal Blanc, à Bourg Fidèle (08) recycle également les batteries au plomb. Cette usine fait de l'affinage de plomb et produit du plomb raffiné et des alliages pour batteries. En 1999 sa production s'est élevée à 23 000 tonnes. Elle emploie une cinquantaine de personnes.
- C2P, filiale de Metaleurop située à Villefranche-sur-Saône (69), spécialisée dans la récupération des batteries au plomb. Elle a une capacité annuelle de 12 000 tonnes. [Vignes et al., 1998] Après l'arrêt du four de fusion de plomb secondaire de Villefranche, d'une capacité de 40 000 tonnes, cette unité de plomb secondaire devient un centre de collecte et de cassage de batteries pour compléter le réseau d'alimentation des fours primaires.

En outre trois sites réalisent le broyage préliminaire à l'élimination des batteries au plomb : Lifmetal (Ile-de-France), Metaleurop (Rhône) et Guy Dauphin Environnement (Calvados) [ADEME, 2003].

#### 15.6.2.2 Production d'oxydes de plomb

Metaleurop, plus précisément sa filiale Penox (ex Penarroja Oxide)<sup>105</sup> a produit, en 1996, plus de 100 000 tonnes d'oxydes de plomb et est le n°1 mondial [Vignes et al., 1998]. Penox est un des principaux producteurs d'oxydes de plomb destinés à diverses industries : batteries, cristallerie, pigments pour les peintures chimiques, tubes cathodiques de télévision, stabilisants pour les plastiques.<sup>106</sup> En 1998, l'usine de production d'oxyde de plomb de Penox avait une capacité de production annuelle d'environ 65 700 tonnes. La production se composait essentiellement de minium (25 000 t/an), de litharge (20 000 t/an) et de mélange d'oxyde et de poudre de plomb, à hauteur de 20 000 t/an. 50 personnes travaillaient sur le site. [Laboratoire de Référence d'Analyse des Risques, 1998]

#### 15.6.2.3 Batteries au plomb

En France, les principaux producteurs de batteries sont les suivants :

- Exide Europe, n°1 français (53 % du marché) et européen (40 % du marché). C'est un groupe américain qui, en 1995, a acheté le n°1 français, la Compagnie européenne d'accumulateurs (CEAC). CEAC fabrique et commercialise trois lignes principales de produits : les batteries automobiles, les batteries de traction, les batteries stationnaires. En 1996, en Europe, le chiffre d'affaires d'Exide s'est élevé à 1,2 G€; ses effectifs étaient de 10 000 personnes. Il produisait, en 1996, 12 millions de batteries/an, sous les marques Exide, Fulmen et Tudor. Il dispose de deux usines en France (Auxerre et Nanterre). D'après le site Internet d'Exide, une voiture sur deux est équipée d'une batterie du groupe Exide.

<sup>104</sup> Site Internet de la STCM (<http://www.stc-metaux.com/qui.php>).

<sup>105</sup> Adresse : 44, Quai de l'Oise ; 60870 Rieux. Tél. : 03 44 66 45 00. Fax.: 03 44 72 78 72 (usine) ou 03 44 72 30 64 (siège social).

<sup>106</sup> « Production d'oxyde de plomb pour batterie », sur le site Internet de Metalindustrie (<http://worldserver.oleane.com/metalindustrie/plomb/fr/>).

- Enersys.  
D'après son site Internet, il s'agit du plus grand fabricant européen de batteries au plomb. Il produit des batteries stationnaires (alimentation de secours pour les télécommunications, UPS), des batteries de traction et des chargeurs. Il dispose de deux sites en France : Brebières, usine d'assemblage de chargeurs de traction et Arras (62), usine de production de batteries de traction.<sup>107</sup> L'usine d'Arras appartient en fait à Motive Power Hawker, filiale d'Enersys.
- La Compagnie française d'électrochimie (CFEC).  
Elle est détenue depuis 1994 par Autosil, groupe portugais. Elle a 771 salariés, une usine à Outarville (45). Elle commercialise ses batteries sous la marque Steco. En 1994, il s'agissait du deuxième plus grand producteur français de batteries, derrière la CEAC.
- Varta-Bosch (Allemagne).  
Il s'agit du n°2 européen, qui détient 25 % du marché [Vignes et al., 1998]. Il a un site de production en France : VB Autobatterie au Grand Quevilly (76). Varta Automotive est une filiale de Johnson Controls Inc. (États-Unis), le plus grand fabricant mondial de batteries automobiles. Varta Automotive est constituée principalement de VB Autobatterie, détenue à 80 % par Johnson Controls et à 20 % par Robert Bosch.<sup>108</sup>
- Société des Accumulateurs Clément.  
Elle exploite depuis 1948 une fonderie de plomb et un atelier de montage de batteries à Piolenc (84). Cet établissement emploie 47 personnes et fabrique 150 000 batteries par an (objectif de production : 250 000 batteries). Il a su préserver sa part de marché de la batterie de rechange (2 %) en se spécialisant dans les petites séries.
- Accumulateurs Huitric.  
Ils disposent d'un site de production à Maule (78).
- Delphi France.  
Il dispose d'un site à Sarreguemines, qui est la seule unité de production de batteries automobile de Delphi en Europe. Ce site emploie 440 salariés et produit cinq millions de batterie par an.

#### 15.6.2.4 Produits laminés et extrudés

En France l'entreprise D'Huart Industrie (Marseille, 13) fabrique des demi-produits en plomb et alliage tels que tôles et feuilles laminées, extrudés (fils, tubes, tuyaux, etc.), pièces de fonderie injectées ou coulées par gravité. Elle fabrique également des produits de chaudronnerie de plomb et des ensembles complets en plomb pour la chimie ou la protection contre les rayonnements. En 1999, sa production s'est élevée à 7 100 tonnes et son effectif à 46 personnes.

#### 15.6.2.5 Verre

Une seule usine en France produit des tubes cathodiques : celle de LG Philips Displays à Dreux (28). Elle ne produit pas elle-même le verre au plomb employé. La principale source d'émissions de plomb est l'opération de polissage du verre au plomb pour fabriquer le cône

---

<sup>107</sup> Site Internet d'Enersys-Hawker

(<http://www.enersys-hawker.com/customerservice/manufacturing.asp?lang=f>).

<sup>108</sup> Site Internet de Varta

(<http://www.varta-automotive.com/eng/index2.php?p=1&s=1&content=unternehmen/automotive.html>).

du tube cathodique.

#### 15.6.2.6 Alliages

Les Établissements Eugène Budin et ses fils (Aubervilliers, 93) fabriquent tous types d'alliages à base d'étain et de plomb, d'alliages pour électronique, de plomb et de pâtes à souder et à étamer. Ils retraitent également des déchets étain/plomb. Leur filiale S.N.E. Berger, située au même endroit, fait de l'étamage à façon, notamment de plomb. L'effectif total de l'entreprise s'élève à environ 20 personnes.

#### 15.6.2.7 Producteur de pigments

En France, l'usine d'Ecka Granules Poudmet (groupe Eckart) produit notamment des poudres et pigment de plomb. Située à Bailleval (60), elle a une capacité totale de production de 6 000 tonnes et emploie 70 personnes.

#### 15.6.2.8 Divers

L'entreprise Le plomb français (filiale du groupe Eco-Bat Technologies), dont l'usine est située à Estrées-Saint-Denis (60) fait de l'affinage de plomb, fabrique des lingots de plomb doux et affinés, des laminés, des tuyaux, des anodes, des grenailles et des produits de soudure plomb-étain. En 1999 leur production s'est élevée à 15 000 tonnes et ils employaient une quarantaine de personnes.

### 15.6.3 Impact économique des mesures de réduction

#### 15.6.3.1 Recyclage

En France, le coût de recyclage d'une petite batterie plomb-acide (batterie portable) entrant dans une usine de recyclage est estimé à 1 000 €t.

Les revenus du recyclage (essentiellement la vente du plomb récupéré et également celle des plastiques) sont généralement suffisants pour couvrir tous les coûts de collecte et de traitement des batteries. Cela dépend toutefois beaucoup du prix du plomb qui peut varier significativement au fil des ans [BIO intelligent service, 2003].

La vente du plomb des batteries automobiles usagées permettait, pendant la période 1995-1999, de gagner entre 265 et 350 €par tonne. Les coûts totaux de collecte et de recyclage de ces batteries varient pour leur part entre 270 et 350 €par tonne. Les revenus nets sont donc compris entre - 7 €et + 93 €par tonne [BIO intelligent service, 2003].

## 15.7 CONCLUSION

Depuis que les carburants automobiles ne contiennent plus de plomb (ce qui a permis de diviser les émissions atmosphériques de plomb en France par plus de 20 en une quinzaine d'années), les principales sources de rejet de plomb dans l'environnement sont liées à l'industrie : industrie des métaux, production de batteries au plomb, verreries, traitement des déchets.

L'usage principal du plomb est pour les batteries automobiles. Les autres usages sont généralement fortement réglementés et en déclin (substitution). L'utilisation pour les

batteries est au contraire en croissance et le plomb ne semble pas avoir de substituts intéressants. Il semble toutefois possible d'avoir des rejets nuls en produisant ces batteries de façon propre et en les recyclant intégralement.

## 15.8 REFERENCES

### 15.8.1 Entreprises, organismes et experts interrogés

Lauragais peintures.

Penox (60), responsable sécurité environnement.

SNPE.

Usine Umicore France d'Auby (59).

Usine Aluminium Péchiney de Gardanne (13), service environnement.

Usine de la Société de traitement chimique des métaux (STCM) de Bazoches-les-Gallerandes (45).

Usine de LG Philips Displays France à Dreux (28).

Comité environnement de la Fédération des chambres syndicales de l'industrie du verre.

### 15.8.2 Sites Internet

<http://www.eper.cec.eu.int/> (EPER, European Pollutant Emission Register)

#### 15.8.2.1 Organismes

<http://www.stabilisers.org> (European Stabiliser Producers Association)

<http://www.sfc.fr> (Société française de chimie)

<http://www.eurometaux.org> (Eurometaux)

[www.dechetcom.com](http://www.dechetcom.com) (Portail d'information sur la collecte, la récupération et le recyclage des déchets)

<http://data.mineraux-et-metaux.org/> (Fédération des chambres syndicales des minerais, minéraux industriels et métaux non ferreux)

#### 15.8.2.2 Entreprises

<http://www.stc-metaux.com> (Société de traitement chimique des métaux (STCM))

<http://www.enersys-hawker.com> (Hawker)

<http://www.varta-automotive.com> (Varta)

<http://www.autosil.pt> (Autosil)

<http://www.metaleurop.fr> (Metaleurop)

<http://www.delphi.com/> (Delphi)

### 15.8.3 Bibliographie

#### 15.8.3.1 Législation européenne

##### 15.8.3.1.1 Directives

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.

Directive 2000/53/CE du Parlement européen et du Conseil du 18 septembre 2000 relative aux véhicules hors d'usage.

Directive 1999/30/CE du Conseil du 22 avril 1999 relative à la fixation de valeurs limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant.

Directive 98/101/CE de la Commission du 22 décembre 1998 portant adaptation au progrès technique de la directive 91/157/CEE du Conseil relative aux piles et accumulateurs contenant certaines matières dangereuses.

Directive 98/70/CE du Parlement européen et du Conseil du 13 octobre 1998 concernant la qualité de l'essence et des carburants diesel et modifiant la directive 93/12/CEE du Conseil.

Directive 93/86/CEE de la Commission du 4 octobre 1993 portant adaptation au progrès technique de la directive 91/157/CEE du Conseil relative aux piles et accumulateurs contenant certaines matières dangereuses.

Directive 91/157/CEE du Conseil, du 18 mars 1991, relative aux piles et accumulateurs contenant certaines matières dangereuses.

##### 15.8.3.1.2 Autres

Décision de la Commission du 3 mai 2000 remplaçant la décision 94/3/CE établissant une liste de déchets en application de l'article 1<sup>er</sup>, point a), de la directive 75/442/CEE du Conseil relative aux déchets et la décision 94/904/CE du Conseil établissant une liste de déchets dangereux en application de l'article 1<sup>er</sup>, paragraphe 4, de la directive 91/689/CEE du Conseil relative aux déchets dangereux.

Règlement (CEE) n° 3279/92 du Conseil, du 9 novembre 1992, modifiant le règlement (CEE) n° 1601/91 établissant les règles générales relatives à la définition, à la désignation et à la présentation des vins aromatisés, des boissons aromatisées à base de vin et des cocktails aromatisés de produits viti-vinicoles.

#### 15.8.3.2 Législation française

##### 15.8.3.2.1 Arrêtés

Arrêté du 30 juillet 2003 relatif aux chaudières présentes dans des installations existantes de combustion d'une puissance supérieure à 20 MWth.

Arrêté du 12 mars 2003 relatif à l'industrie du verre et de la fibre minérale.

Arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux.

Arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux.

Arrêté du 20 juin 2002 relatif aux chaudières présentes dans une installation nouvelle ou modifiée d'une puissance supérieure à 20 MWth.

Arrêté du 26 juin 2001 relatif à la communication des informations concernant la mise sur le marché, la collecte, la valorisation et l'élimination des piles et accumulateurs.

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.

Arrêté du 10 juin 1996 relatif à l'interdiction d'emploi des brasures contenant des additions de plomb dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eaux destinées à la consommation humaine.

#### 15.8.3.2.2 Décrets

Décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles.

Décret n° 99-1171 du 29 décembre 1999 modifiant le décret n° 99-374 du 12 mai 1999 relatif à la mise sur le marché des piles et accumulateurs et à leur élimination.

Décret n° 99-374 du 12 mai 1999 relatif à la mise sur le marché des piles et accumulateurs et à leur élimination.

Décret n° 97-1328 du 30 décembre 1997 relatif à la mise sur le marché des piles et accumulateurs contenant certaines matières dangereuses et à leur élimination.

#### 15.8.3.3 Documents BREF

European IPPC Bureau (2003). Integrated Pollution Prevention and Control – Draft Reference Document on Best Available Techniques for Waste Incineration. (Draft May 2003) European Commission, Institute for Prospective Technological Studies.

European IPPC Bureau (2001). Integrated Pollution Prevention and Control – Reference Document on Best Available Techniques in the Glass Manufacturing Industry. European Commission, Institute for Prospective Technological Studies.

European IPPC Bureau (2001). Integrated Pollution Prevention and Control - Best Available Techniques Reference Document on the Production of Iron and Steel. European Commission, Institute for Prospective Technological Studies.

European IPPC Bureau (2001). Integrated Pollution Prevention and Control – Reference Document on Best Available Techniques in the Ferrous Metals Processing Industry. European Commission, Institute for Prospective Technological Studies.

European IPPC Bureau (2001). Integrated Pollution Prevention and Control – Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries. European Commission, Institute for Prospective Technological Studies.

Les BREF, ou projets de BREF, sont disponibles sur le site Internet du Bureau européen IPPC, à l'adresse suivante : <http://eippcb.jrc.es/> (dans la rubrique 'Activities').

Le site Internet « Aida (la réglementation des installations classées pour la protection de l'environnement) » (<http://aida.ineris.fr/bref/>) propose la traduction des résumés des BREF et celle du texte intégral de quelques-uns.

#### 15.8.3.4 Autres

ADEME (2003). Observatoire des piles et accumulateurs : La situation en 2002 - Rapport sur la mise en œuvre des dispositions réglementaires relatives aux piles et accumulateurs. ADEME.



- ANAH (2003). Le Plomb dans l'eau. Agence nationale pour l'amélioration de l'habitat.
- Barbay, D. (2004). Les Installations classées et les rejets en plomb. DRIRE Haute Normandie.
- Bouillot, J.M. (2003). Situation en région Rhône-Alpes et actions de réduction. *Techniques, Sciences, Méthodes*, n°1 (janvier 2004), pp. 46-49.
- 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.
- Descotes, J. (2003). Actualisation du risque saturnin : toxicologie du plomb, épidémiologie et voies d'exposition. *Techniques, Sciences, Méthodes*, n°1 (janvier 2004), pp. 40-45.
- EMEP (2003). Transboundary pollution by HM and POPs. EMEP, MSC-E Note 6/2003.
- Fontelle, J.P., Serveau, L., Allemand, N., Chang, J.P., Oudart, B., Audoux, N. et al. (2004). Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France – Séries sectorielles et analyses étendues - Rapport d'inventaire national – SECTEN. CITEPA.
- Guillot, L. (2003). Les peintures au plomb : réglementation et obligation des acteurs. *Techniques, Sciences, Méthodes*. n°1 (janvier 2004), pp. 50-53.
- Laboratoire de Référence d'Analyse des Risques (1998). Analyse critique de l'étude des dangers d'un nouvel atelier de production de phosphite de plomb. INERIS, rapport d'étude n° INERIS - LACP - 1998 - 36FB48.
- Lead Development Association International (2004). Questionnaire for industry sectors (non-ferrous metal industry) assessing economic impacts of control measures for Priority Substances (PS) including Priority Hazardous Substances (PHS) and Priority Substances under review - Response of Lead Development Association International. European Commission, DG Environment.
- Lohse, J., Wirts, M., Ahrens, A., Heitmann, K., Lundie, S., Lißner, L., Wagner, A. (2003). Substitution of hazardous chemicals in products and processes. Ökopol GmbH / Kooperationsstelle Hamburg, Report compiled for the DG Environment of the Commission of the European Communities.
- OECD (2000). Lead Risk Management Activities in OECD Member Countries (1993 to 1998). OECD, Environmental Health and Safety Publications - Series on Risk Management - No. 12 - ENV/JM/MONO(2000)1/.
- OECD (1993). Risk Reduction Monograph No. 1: Lead - Background and National Experience with Reducing Risk. OECD Environment Directorate, OCDE/GD(93)67.
- Pacyna, J.M. (1996) Emission inventories for heavy metals and persistent organic pollutants in Europe. In: Report and proceedings of the workshop on the assessment of EMEP activities concerning heavy metals and persistent organic pollutants and their further development, Moscow, 24-26 September. Geneva, World Meteorological Organization (WMO/GAW no. 117). In Royal Haskoning, 2003.
- RNDE (1999). Les micropolluants dans les cours d'eau français, 3 années d'observations (1995 à 1997) - Document détaillé. Réseau national des données sur l'eau.
- Roche, M., Toyne, P. 2004. Green lead—oxymoron or sustainable development for the lead–acid battery industry? *Journal of Power Sources*, **133** (2004) 3–7.
- Royal Haskoning (2003). Fact sheets on production, use and release of priority substances in the WFD Royal Haskoning - Lead, Final version. Royal Haskoning.
- Soleille, S. (2004). Installations IPPC en France et valeurs limites d'émission. INERIS, Rapport DRC/MECO - 2004 – 45991.

- Thornton, I., Rautiu, R., Brush, M. (2001). Lead - The facts. IC Consultants Ltd.
- Tukker, A., Buijst, H., van Oers, L., van der Voet, E. (2001). Risks to Health and the Environment Related to the Use of Lead in Products. TNO, report STB-01-39 (Final).
- ULC (Union luxembourgeoise des consommateurs) (2003). « Piles, batteries et accumulateurs », *de Konsument*, 11/2003 ; disponible sur le site Internet de l'ULC : <http://www.ulc.lu/>.
- Vignes, J.L., André, G., Kapala, F. (1998). Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux – 7<sup>ème</sup> édition : 1997-98. Société Française de Chimie ; disponible sur le site Internet de la Société française de chimie (<http://www.sfc.fr/>).
- Weiss, D., Shotyck, W., Kempf, O. (1999). Archives of Atmospheric Lead Pollution. Natur Wissenchaften.

## 16. TRIBUTYLETAIN, TBT

---

### 16.1 RESUME

Le tributylétain (TBT) et ses composés appartiennent à la famille des produits organostanniques.

Cette substance a été très largement utilisée comme biocide dans les peintures « antifouling » pour la coque des navires et des matériels immergés et, dans une moindre mesure, comme produit de préservation du bois.

Aujourd'hui, elle est bannie par tous les grands fabricants de peinture, mais des petits producteurs pourraient encore les utiliser.

L'utilisation de peintures contenant des TBT est interdite dans l'union européenne et est en voie d'interdiction par l'Organisation maritime internationale.

L'emploi du TBT est donc en forte décroissance et, à terme, seuls certains emplois en tant que biocide dans des domaines particuliers pourraient subsister.

Malgré cet baisse des quantités utilisées, le TBT reste présent en général à de faibles quantités (de l'ordre du  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) dans les sédiments de fleuves et des côtes françaises.

À l'horizon 2015, la suppression des rejets exigée par la DCE semble possible, en raison du nombre très réduit d'acteurs encore concernés et de la disponibilité d'alternatives dont les prix devraient baisser. Des difficultés résiduelles pourraient uniquement subsister (du type anciens stocks de peintures, biocides importés, bateaux non entretenus, etc.). La présence de TBT en tant qu'impureté dans le MBT et le DBT pourrait enfin être une source de rejets, faible en chiffres absolus, mais prenant de l'importance relative à l'horizon 2015 en raison de la décroissance des rejets liés à une utilisation directe.

## 16.2 SITUATION PRESENTE

### 16.2.1 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 (BTCl), 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 dégradé dans les eaux par action microbologique 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 dans l'environnement sont le dibutylétain (DBT) et le monobutylétain (MBT). Ces deux substances sont elles aussi toxiques mais leur toxicité est moindre que celle du TBT.

### 16.2.2 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.<sup>109</sup>

Leur classement toxicologique et écotoxicologique est le suivant :

T ; R25-48/23/25 Xn ; R21 Xi ; R36/38

N ; R50-53

---

<sup>109</sup> OSPAR Strategy with regard to Hazardous Substances, Annex 2 : List of Chemicals for Priority Action. Ref 1998-16.

### 16.2.2.1 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<sup>er</sup> janvier 2003 ;
- l'élimination des composés organostanniques de tous les navires, à partir du 1<sup>er</sup> 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).

### 16.2.2.2 Réglementation européenne

- Le règlement n° 782/2003<sup>110</sup> interdit, à compter du 1<sup>er</sup> 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<sup>er</sup> juillet 2008, l'élimination de ces composés (sauf si un revêtement formant barrière en 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/CE<sup>111</sup> 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.
- La Directive 1998/81/CE<sup>112</sup> sur les produits biocides et le règlement 2032/2003<sup>113</sup> impliquent que tous les usages biocides des composés de TBT autres que la préservation du bois sont interdits à compter de 2006

---

<sup>110</sup> Règlement n° 782/2003 du Parlement européen et du Conseil du 14 avril 2003 interdisant les composés organostanniques sur les navires.

<sup>111</sup> 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.

<sup>112</sup> Directive du Parlement européen et du Conseil n° 98/8/CE du 16/02/98 concernant la mise sur le marché des produits biocides

<sup>113</sup> Règlement (CE) No 2032/2003 de la Commission du 4 novembre 2003 concernant la seconde phase du programme de travail de dix ans visé à l'article 16, paragraphe 2, de la directive 98/8/CE du Parlement européen et du Conseil concernant la mise sur le marché des produits biocides, et modifiant le règlement (CE) no 1896/2000

### 16.2.2.3 Réglementation française

- Le décret n° 2003-879<sup>114</sup>, relatif aux paraffines chlorées à chaîne courte et aux 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 Internet du ministère de la Défense).

### 16.2.2.4 Valeurs limites de rejet

L'arrêté du 2 février 1998, dit 'arrêté intégré'<sup>115</sup> 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 en flux 0,5 g/j.

## 16.2.3 Production et vente

### 16.2.3.1 Production en France

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

Le tributylétain serait également produit dans des sites néerlandais (RPA, 2003) et américains (ATSDR, 2003) de la société Arkema.

### 16.2.3.2 Importations, exportations et distribution en France

Aucune donnée quantitative n'a pu être obtenue.

### 16.2.3.3 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

---

<sup>114</sup> 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.

<sup>115</sup> 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

étaient estimées respectivement à 70 % et 20 % à la fin des années 1980 (Royal Haskoning, 2003). Or ces deux usages ont maintenant disparu en France.

## 16.2.4 Utilisations

### 16.2.4.1 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 que nous avons contacté, 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 et que des usages régionaux entraînant localement des rejets et des concentrations significatives sont encore possibles. Néanmoins, à compter du 1<sup>er</sup> 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 largement utilisés jusqu'au début des années 1990 dans les produits de préservation du bois. Depuis au moins huit ans, le tributylétain a quasiment totalement disparu de ces produits, qu'il s'agisse de produits certifiés (CTBP+) ou non certifiés. Le dernier producteur européens de biocides comportant du TBT a informé en 2003 la Commission Européenne qu'il allait se retirer du marché (RPA, 2003).

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

### 16.2.4.2 Autres usages

Des composés du tributylétain pourrait servir (Université de Pau, 2001) (RPA, 2003) :

- 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, en milieu hospitalier, etc.
- comme répulsif pour rongeurs ;
- comme anti-parasitaire dans la brasserie et la maçonnerie.
- dans certains produits grands publics (oreillers anti-allergéniques, aérosols pour les pieds, ...)

Les contacts pris dans ces domaines n'ont en général pas permis de confirmer ou d'infirmer ces informations. Ces emplois de TBT comme biocide, même s'ils étaient avérés, ne concernent vraisemblablement qu'un nombre limité d'entreprises, et de toute

façon sont condamnés à disparaître en vertu de la réglementation européenne et de son anticipation par les fabricants de biocides.

Concernant les textiles courants, leur présence dans ces produits pourrait provenir de l'emploi des organostanniques comme biocides pour les fibres textiles, mais les entreprises de ce secteur ont, au moins aux Pays-Bas abandonné les organostanniques depuis. (RIVM, 2000).

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.

Le TBT serait utilisé dans certaines synthèses de produits pharmaceutiques (RPA, 2003), la fabrication de certaines mousses polyuréthanes.

Une 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 en 2003 par le MEDD (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.

Enfin, l'Agence Danoise de l'Environnement a mis en évidence des teneurs en TBT de l'ordre du mg/kg dans des produits de grande consommation en PVC (MILJØ-KEMI, 2001). D'autres composés organostanniques (MBT, DBT) sont bien connus pour être utilisés comme additifs dans le PVC. Ces TBT proviennent donc probablement d'impuretés dans ces composés ([www.tinstabilizers.org](http://www.tinstabilizers.org)).

## **16.2.5 Rejets et présence dans l'environnement**

### **16.2.5.1 Rejets lors de phases de production**

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

### **16.2.5.2 Rejets lors de l'utilisation de produits**

Les données sont peu nombreuses. Le flux de TBT rejeté en Champagne-Ardenne mesuré en 2003 par une entreprise de métallurgie est de 0,01 g/jour.



Tableau 69. 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

#### 16.2.5.3 Rejets indirects

Le TBT est une impureté d'autres composés organostanniques, comme le MBT et le DBT à des concentrations inférieures à 1%. Ces derniers sont largement utilisés dans l'industrie, en particulier en tant que stabilisants dans les PVC. Il pourrait s'agir d'une source de rejets, faible en chiffres absolus, mais prenant de l'importance relative à l'horizon 2015 en raison de la décroissance des rejets liés à une utilisation directe.

#### 16.2.5.4 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<sup>er</sup> 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 ou du moins en forte baisse. 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, les secteurs qui les utilisent, comme l'aquaculture, ne seront plus source de TBT à l'horizon 2015.

#### 16.2.5.5 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 70. Mesures de TBT dans les sédiments des zones portuaires françaises

Localisation	Tributylétain (ng.kg <sup>-1</sup> 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 71. 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 72. 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

Plusieurs études citées dans (OMS, 1999), indiquent que les teneurs en TBT dans l'environnement aquatique sont en décroissance.

### 16.3 MOYENS POUR BAISSER LES REJETS

#### 16.3.1 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 % (Commission européenne, 2001).

#### 16.3.2 Produits de substitution

##### 16.3.2.1 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.

Les biocides alternatifs présentent également des risques. La solution de long terme (revêtements sans biocide) existe mais son surcoût est élevé et elle n'a pu gagner quelques part de marché que sur le segment des bateaux de loisirs pour l'instant. (Okopol, 2003)

(Okopol, 2003) propose une synthèse des alternatives disponibles, de leurs avantages et de leurs inconvénients, à partir de plusieurs études européennes, que nous reproduisons (avec quelques modifications) ci-après :

Tableau 73. Alternatives au tributylétain (Source : Okopol, 2003)

Source d'information	Description de l'alternative	de Avantages (d'après la source citée)	la Inconvénients (d'après la source citée)
<i>Autres biocides</i>			
IE	Peintures au Cuivre conventionnelles		Risque de corrosion des coques en Aluminium Risque de rejets de cuivre
IE	Peintures ablatives au Cuivre ( ?)	Efficacité pendant cinq ans	Pour les coques en aluminium, un revêtement anti-corrosion est nécessaire
IE	Couche de cuivre métallique	Efficacité vérifiée Résistant aux rayures	Doit être appliqué par un personnel spécialisé Prix élevé
IE	Spray de cuivre métallique	Applicable sur les coques en aluminium Revendique une efficacité sur dix ans	Du personnel spécialisé peut être nécessaire Un traitement spécifique peut être nécessaire
IE	Thiocyanate de cuivre	Applicables sur coques en aluminium	Plutôt pour les bateaux de loisirs Moins efficace (ne prévient pas la formation de biofilm)
IE	5-hydroxytétracycline mono-hydrochloride	Ce traitement aurait une durée de vie deux fois plus longue que les peintures courantes Efficace contre le biofilm	Peut être lixivié rapidement de certaines peintures
IE	Peintures aux oxydes de zinc	Peuvent être appliquées par des particuliers Utilisables sur des coques en Aluminium Efficacité vérifiée par un organisme indépendant	N'est pas efficace contre tous les types de fouling
<i>Couvertures non-adhésives, sans biocides</i>			
OMI	Couverture non-adhésives	Peut être enlevée facilement Efficace dès 50 nœuds	Difficile à réparer si endommagée
IE/WWF	Couverture en silicone		Réservé aux bateaux ayant une vitesse élevée Application par des professionnels Cher
IE	Peintures téflon/cuivre	Peut être appliquée par des particuliers	Présence de cuivre Nettoyage préliminaire de la coque nécessaire Pour les bateaux de loisirs, à renouveler chaque saison
IE	Cire de téflon		Protection temporaire, à renouveler régulièrement Eau douce uniquement

Tableau 74. Alternatives au tributylétain (Source : Okopol, 2003) (suite)

Source d'information	Description de l'alternative	de Avantages (d'après la source citée)	la Inconvénients (d'après la source citée)
WWF	Cire paraffine/polyuréthane	Absence de données	Absence de données
OMI	Couverture en relief	Efficace	Augmente la résistance à l'eau du navire
<i>Couvertures à base de fibre</i>			
WWF	Couverture de fibre sur support en résine époxy		Inefficace vis-à-vis des algues
<i>Polymères auto-polissant</i>			
WWF	Polymères autopolissants		Inefficace si la vitesse du bateau est trop faible
<i>Autres solutions</i>			
IE	Procédés acoustiques	Efficace	Non adapté aux coques béton, La coque doit être périodiquement nettoyée Installation par des professionnels
IE/ OMI	Procédés électriques	Efficace	Non adapté aux coques béton, La coque doit être périodiquement nettoyée Installation par des professionnels
OMI	Nettoyage	Très efficace	Risque de corrosion

Légende :

IE = Irish EPA

WWF = Performance of biocide-free antifouling paints – Trials on deep-sea going vessels, WWF 2001.

OMI = Anti-fouling systems moving towards the non-toxic solution, in : Focus on IMO, April 1999

### 16.3.2.2 Catalyseur dans la production de substances pour le cuir

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

## 16.4 ASPECTS ECONOMIQUES

### 16.4.1 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.

Les peintures sans TBT seraient 2 à 6 fois plus chères, sauf en ce qui concerne les alternatives au cuivre (Okopol, 2003). Ce surcoût est appelé à baisser au fur et à mesure que les alternatives prendront des parts de marché. Ces parts de marché restent encore assez faibles car les alternatives n'ont pas encore prouvé leur durabilité et leur efficacité sur le terrain, si ce n'est par des simulations.

#### **16.4.2 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.

### **16.5 CONCLUSIONS**

À l'horizon 2015, la suppression des rejets exigée par la DCE semble possible, en raison du nombre très réduit d'acteurs encore concernés et de la disponibilités d'alternatives dont le prix encore élevé devrait baisser. Des difficultés résiduelles pourraient uniquement subsister (du type anciens stocks de peintures, biocides importés, bateaux non entretenus, etc.).

La présence de TBT en tant qu'impureté dans le MBT et le DBT pourrait être une source de rejets, faible en chiffres absolus, mais prenant de l'importance relative à l'horizon 2015 en raison de la décroissance des rejets liés à une utilisation directe.

Au delà de la question du TBT, la plupart des alternatives à base de biocides pourraient continuer à poser des problèmes environnementaux.

### **16.6 REFERENCES**

#### **16.6.1 Liste des entreprises et organismes consultés**

Agences de l'eau

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

## 16.6.2 Bibliographie

ATSDR, 2003, Draft Toxicological Profile For Tin And Compounds.

Commission européenne, 2001 Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment / Management Systems in the Chemical Sector.

Documents consultables sur le site de l'IFREMER ([www.ifremer.fr](http://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.

MILJØ-KEMI, Survey No. 1 2001. Phthalates and organic tin compounds in PVC products, report for Danish EPA, <http://www.mst.dk/chemi/01080100.htm>.

OKOPOL, 2003, Substitution of hazardous chemicals in products and processes, Report for the Commission of the European Communities.

OMS, 1999, Concise International Chemical Assessment Document 14 TRIBUTYLTIN OXIDE

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

RIVM, 2000, Health Risk Assessment for Organotins in Textiles, RIVM Report 613350 002.

RPA, 2003, Revised assessment of the risks to health and the environment associated with the use of organostannic compounds (excluding use of antifouling paints), Final report (draft), prepared for the European Commission and funded by ETINSA.

Sites Internet de grands fabricants de peintures marines :

- [www.sigmacoatings.com](http://www.sigmacoatings.com) ;
- [www.jotun.com](http://www.jotun.com).

[www.tinstabilizers.org](http://www.tinstabilizers.org) (site Internet des fabricants américains de stabilisants à l'étain)

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.

## 17. TRICHLOROBENZÈNES, TCB

---

### 17.1 RESUME

Les trichlorobenzènes ne sont plus produits en France. Il reste encore deux, peut-être trois, producteurs importants de ces produits en Europe. Ils exportent hors d'Europe environ 80 % de leur production.

Les trichlorobenzènes sont encore utilisés, principalement comme intermédiaire chimique (particulièrement pour certains herbicides, des benzènes plus chlorés, pigments et teintures), comme solvant de procédé, comme lubrifiant et comme additif. La production et la consommation de ces substances ont respectivement baissé de 64 % et de 81 % entre 1983 et 1995 en Europe occidentale.

Les rejets de ces substances ont également beaucoup diminué depuis le début des années 1980, notamment grâce à l'arrêt de leur utilisation comme fluide diélectrique.

De nombreux substituts aux TCB semblent exister. Ils ne sont toutefois pas forcément toujours préférables aux TCB d'un point de vue environnemental. En outre, pour certains usages des TCB (fabrication de pesticides, industrie pharmaceutique), il ne semble pas exister encore de substituts viables.

Les diverses sources de TCB sont variées et, prises individuellement, émettrices de quantités relativement faibles de TCB. Il est sans doute possible d'atteindre des rejets négligeables d'ici 2015. L'obtention d'émissions nulles d'ici à 2015 est toutefois rendue délicate à cause de la difficulté d'identifier clairement les responsables des rejets de TCB. D'après l'Agence de protection de l'environnement, une mesure radicale comme l'interdiction d'utiliser des produits contenant des TCB pourrait permettre d'atteindre cet objectif à un coût raisonnable.



## 17.2 SITUATION PRESENTE

### 17.2.1 Définition et caractéristiques principales

On distingue plusieurs isomères de 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). Ils ont pour formule chimique  $C_6H_3Cl_3$ .

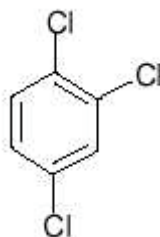


Figure 15. Formule développée du 1,2,4-trichlorobenzène

### 17.2.2 Réglementation

Le trichlorobenzène est couvert par plusieurs textes réglementaires :

- l'annexe I de la directive 67/548/CEE impose que le TCB soit étiqueté comme nocif (Xn) par voie orale (R22) et irritant pour la peau (R38) ; la classification environnementale est dangereux pour l'environnement (N), très toxique pour les organismes aquatiques et pouvant causer des effets adverses à long terme sur l'environnement aquatique (R50/R53) ;
- la directive 90/415/CEE fixe des valeurs limites d'émission de TCB dans l'eau, applicables à partir du 1<sup>er</sup> janvier 1995 :
  - 0,5 gramme par tonne de capacité de production pour la production de chlorobenzène au moyen de la chloration directe du benzène (et 0,05 mg/l) ;
  - 10 grammes par tonne de capacité de production pour la production de TCB par pyrolyse de HCH (et 1 mg/l) ;
- cette directive fixe également un objectif de qualité des eaux de surface à 0,4 µg/l ;
- la directive 1999/13/CE sur les composés organiques volatils (VOC) ;
- la directive 86/280/CEE 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). [Corden, 2000]

### 17.2.3 Production et vente

Actuellement le TCB commercial est du 1,2,4-TCB pur à 99,8 %. Précédemment le TCB commercial était un mélange de deux isomères : entre 80 et 100 % de 1,2,4-TCB et entre 0 et 20 % de 1,2,3-TCB. Le 1,3,5-TCB n'est que très faiblement utilisé (environ 200 tonnes par an en Europe), en tant qu'intermédiaire. [Eurochlor, 2002]

Les TCB sont obtenus par chloration directe du benzène, en même temps que des dichlorobenzènes. Ils peuvent également être obtenus lors de la production de lindane. En

effet le lindane est le  $\gamma$ -isomère de l'hexachlorocyclohexane (HCH). Or le HCH brut contient seulement 20 % de cet isomère. Les 80 % restants (isomères  $\alpha$ ,  $\beta$ , etc.) sont pyrolysés avec formation de TCB et d'acide chlorhydrique, qui sont récupérés. [Eurochlor, 2002]

D'après Corden (2000), on répertoriait deux producteurs de 1,2,4-TCB dans l'Union européenne qui en produisaient 7 000 tonnes par an en 1994-1995 : Bayer (en Allemagne) et Rhodia (en Belgique). D'après ces deux producteurs, entre 70 % et 90 % de la production était exportée (80 % en moyenne). [Hansen et al., 2003] 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 sont exportés hors de l'Union européenne. [Corden, 2000]

## 17.2.4 utilisations

### 17.2.4.1 Utilisateurs intentionnels

D'après Eurochlor (2002), le 1,2,3-TCB et le 1,2,4-trichlorobenzène sont utilisés en tant qu'intermédiaire dans divers produits de chimie fine, particulièrement pour certains herbicides, pigments et teintures. Ils sont également utilisés comme agents de teinture et comme solvants de procédés. L'Europe a cessé d'utiliser les TCB comme solvants dans les fluides diélectriques (application qui fut importante). Le 1,2,3 TCB est en outre utilisé comme intermédiaire dans la production de pesticides (production de 2,3,4-trichloronitrobenzène).

À cause des importantes exportations, seules 1 400 tonnes par an de 1,2,4-TCB étaient utilisées dans l'Union européenne en 1994-1995. Les principales utilisations étaient les suivantes :

- comme intermédiaire chimique, particulièrement pour certains herbicides, des benzènes plus chlorés, pigments et teintures (1 100 tonnes par an, soit 79 % de l'utilisation totale) ;
- comme solvant de procédé (200 tonnes par an, 14 % du total) ; d'après le principal utilisateur, cet usage du 1,2,4-TCB a été arrêté en 1997 dans son usine ;
- comme solvant, lubrifiant et additif (100 tonnes, 7 % du total) ;
- comme agent de teinture dans l'industrie du textile (1,4 tonnes, 0,1 %) ; le CSTE (Scientific Committee for Toxicity, Ecotoxicity, and the Environment), s'appuyant sur des données des industriels, affirme que cette substance n'est plus utilisée dans l'industrie du textile dans l'Union européenne ;
- en outre, du 1,2,4-TCB est encore présent dans les équipements électriques existants, comme fluide diélectrique, solvant, moyen de transfert de chaleur ; une évaluation pessimiste estimait que la quantité de TCB liée à ces applications dans l'Union européenne s'élevait à 5 000 tonnes. [Danish Environmental Protection Agency, 2002]

L'Agence danoise de protection de l'environnement (2002) liste également les utilisations suivantes, sans doute d'importance mineure, et pour lesquels les quantités employées ne sont pas connues :

- fluide de travail des métaux ;
- peinture anticorrosion et produits de maintenance ;
- inhibiteur de corrosion dans des sprays ;

- additif pour la production d'isolant à haute performance pour des câbles ;
- produit de mélange pour certaines substances utilisées pour les bains de plomb/étain.

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. [Corden, 2000]

*Tableau 75. Production et utilisation du TCB en Europe occidentale entre 1983 et 1995 (en tonnes) (Source : Srour, 1989 et 1996 ; in Hansen et al., 2003)*

Années	1983	1988	1993	1995
Production	17 000	14 000	9 000	6 000
Importations	500	-	-	-
Exportations	7 000	7 000	5 000	3 500
Consommation	9 500	7 000	3 700	1 800
Dont :				
Fluides diélectriques	1 500	1 200	500	-
Solvants	3 300	3 500	1 400	-
Fabrication de tétrachlorobenzènes	3 000	-	-	-
- Dichlorophénols	400	-	-	-
- Aclonifen	-	1 000	1 500	1 500
- Trichloroaniline	200	250	300	300

#### 17.2.4.2 Production non intentionnelle

Le TCB est également formé lors de la combustion de substances organiques en présence de chlore (incinération de déchets, PVC et autres substances organiques) et lors de la production du lindane [Eurochlor, 2002].

### 17.2.5 Rejets et présence dans l'environnement

#### 17.2.5.1 Rejets

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. Les émissions dans l'eau ont été réduites de 97 % entre 1985 et 1997 [Eurochlor, 2002].

L'Agence danoise de protection de l'environnement (2002) estime les émissions totales de TCB en Europe à environ 16 tonnes par an.

D'après l'Agence danoise de protection de l'environnement (2002), il semblerait que les principales sources de 1,2,4-TCB en Europe soient :

- la production et l'utilisation du 1,2,4-TCB ;
- les fluides diélectriques ;
- la biodégradation et la photo dégradation du HCB, du lindane et de ses isomères ;

- les émissions des décharges et des sites contaminés.

En comparaison de ces sources, les émissions dues aux procédés de combustion ou à certaines usines de production de papier sont sans doute d'importance mineure. Dans la mesure où certaines réglementations actuelles demandent la destruction du PCB et d'autres composés chlorés dans les fluides diélectriques des équipements électriques, ces émissions sont en train de diminuer. [Danish Environmental Protection Agency, 2002]

La base de données EPER<sup>116</sup> répertorie deux installations comme émettrices de TCB dans l'Union européenne en 2001, mais aucune en France. Ces deux usines, situées en Allemagne, produisent des produits de chimie inorganique et des engrais. Elles ont émis chacune entre 30 et 40 kg de TCB dans l'air en 2001.

#### 17.2.5.2 Rejets industriels

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 proviennent à plus de 99 % des 47 établissements du secteur de la chimie/pétrochimie (notamment de l'usine Atofina de Jarrige 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. [DRIRE Rhône-Alpes, 2001]

En Midi-Pyrénées, la pelleterie (tannerie) Rial à Briatexte (81) émettait 305 g/j de 1,2,4-TCB en 1997 (PEC/PNEC > 1) [DRIRE Midi-Pyrénées, 1998].

#### 17.2.5.3 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 (la valeur de percentile de 90 %, ou le double de la valeur du percentile de 50 %, est inférieure 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. [Braun et al., 2003]

Les concentrations de fond dans les grandes rivières de France et d'autres pays européens (Allemagne, Pays-Bas et Royaume-Uni) sont généralement inférieures à 0,4 µg/l. [Eurochlor, 2002]

En 1995, deux études ont mesuré la concentration en TCB dans la Seine : l'Agence de bassin a trouvé une concentration inférieure à 0,4 µg/l à Honfleur (1996) ; la base de données COMMPS fait part d'une concentration inférieure à 0,02 µg/l dans l'estuaire (1998) [Eurochlor, 2002].

Lors d'une campagne de mesure dans les eaux du Rhône (1993-1997), on a observé un résultat positif sur 153 échantillons. Le seuil de détection était de 1 ou de 10 µg/l. Pour les matières en suspension et les sédiments, il y avait six résultats positifs sur 153. Le seuil de détection variait entre 10 et 100 µg/kg. La concentration moyenne était de 5,1 µg/kg dans

---

<sup>116</sup> <http://www.eper.cec.eu.int>.

les sédiments et de 34,3 µg/kg dans les matières en suspension. [Banque nationale de l'eau, 1998 ; in Hansen et al., 2003]

Lors d'une campagne de mesure dans le Rhin et la Meuse en 1997, les concentrations en 1,2,4-TCB étaient inférieures au seuil de détection (0,02 µg/l) pour les 88 mesures. Une autre campagne de mesure dans le Rhin et la Meuse (1992-1996) a permis d'estimer que la concentration moyenne de 1,2,4-TCB était de 3,4 µg/kg dans les sédiments et de 8,2 µg/kg (poids sec) dans la matière en suspension. [Agence de l'eau Rhin-Meuse, 1998 ; in Hansen et al., 2003].

### 17.3 MOYENS POUR BAISSER LES REJETS

Des mesures de différents types peuvent être prises pour limiter les rejets de TCB :

- interdiction totale ou partielle ;
- taxation ;
- communication, étiquetage ;
- réduction de la quantité de TCB dans les rejets industriels.

Ce produit n'étant pas produit en France, pour réduire les émissions de TCB dans ce pays, il faut viser l'utilisation et non la production de TCB.

#### 17.3.1 Interdiction

D'après Bayer et Rhodia, il n'existe pas de substitut au 1,2,4-TCB pour la production de pesticide. Actuellement, la production de pesticide avec du 1,2,4-TCB a lieu aux États-Unis. [Danish Environmental Protection Agency, 2002]

L'Agence danoise de protection de l'environnement (2002), recommande une interdiction de tous les usages ouverts et des importations de produits contenant du 1,2,4-TCB. Elle estime en effet que l'effet des émissions de TCB dues aux usages ouverts est assez élevé et que l'impact économique sur l'industrie est probablement modéré.

#### 17.3.2 Produits de substitution

D'après les principaux producteurs, de nombreux substituts au TCB comme agent de teinture existent : biphenyl (CAS no 92-52-4), n-butyl-phthalamide (CAS n° 1515-72-6), esters d'acide o-crésotinique (par exemple le méthylester d'acide 2-hydroxy-3-méthylbenzoïque, CAS n° 23287-26-5), alkylbenzènes en C3 et C4, diméthylphthalate, 2-méthyl-naphtalène, etc. Parmi ces produits, certains ont des impacts sur l'environnement et la santé qui les rendent sans doute inappropriés pour se substituer au TCB : biphenyl, certains alkylbenzènes en C3 et C4 ; d'autres sont encore trop peu connus pour que l'on puisse déterminer s'ils peuvent convenablement remplacer le TCB : n-butyl-phthalamide, 2-méthyl-naphtalène, esters d'acide o-crésotinique. [Danish Environmental Protection Agency, 2002]

Le principal producteur de TCB recommande de remplacer le 1,2,4-TCB comme solvant de procédé par du nitrobenzène [Danish Environmental Protection Agency, 2002].

Il est sans doute difficile de trouver des substituts pour le trichlorobenzène utilisé dans l'industrie pharmaceutique. [Corden, 2000]

## 17.4 ASPECTS ECONOMIQUES

### 17.4.1 Coûts d'une interdiction du TCB

Sur la base d'expériences danoises, l'Agence danoise de protection de l'environnement (2002), estime que le coût moyen de reformulation d'une recette est inférieur à 15 000 €. Cela comprend le développement d'une nouvelle formule, une phase de test et la certification du nouveau produit. L'Agence estime qu'au total un maximum de 50 recettes devraient être reformulées et re-certifiées en cas d'interdiction du 1,2,4-TCB. Les coûts maxima de reformulation peuvent être estimés à 750 000 €. À ces coûts, il est possible que s'ajoutent notamment des coûts liés au fait que les produits remplaçant le TCB sont susceptibles d'être plus chers (actuellement le TCB est relativement peu cher).

## 17.5 REFERENCES

EPER (European Pollutant Emission Register) : <http://www.eper.cec.eu.int>.

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.

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.

Danish Environmental Protection Agency (2002). 1,2,4-trichlorobenzene. Chemicals Stakeholder, Seventh Meeting 12<sup>th</sup> March 2002.

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<sup>ème</sup> 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.

Eurochlor (2002). Eurochlor Risk Assessment for the Marine Environment - 1,2,4-Trichlorobenzene. Eurochlor, OSPARCOM Region - North Sea.

Hansen, B.G., Munn, S.J., Luotamo, M., Musset, C., Pakalin, S., de Bruijn, J. et al. (2003). European Union Risk Assessment Report - 1,2,4-trichlorobenzene. Joint Research Center, European Chemicals Bureau, Existing substances, 2nd Priority List, Volume: 26.

INERIS (2003). Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques – Trichlorobenzènes. Version n°2-1/décembre 2003, INERIS-DRC-01-25590-ETSC-APi/SD N°00df296.

## CONCLUSION

---

La suppression de tout rejet dans les milieux aquatiques des substances prioritaires (dangereuses) étudiées ici sera plus ou moins facile en fonction des composés.

Pour certaines des substances dangereuses prioritaires, les difficultés à respecter les objectifs de la Directive-Cadre sur l'Eau seront probablement nulles ou réduites :

- 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.
- **L'Hexachlorobenzène** et **l'Hexachlorobutadiène** ne sont actuellement plus 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 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.
- Le **Pentachlorophénol** est un fongicide organohalogéné, qui a été très largement utilisé dans le Monde, en Europe et en France, pour la préservation du bois, des textiles et du cuir. Son usage a fait l'objet de fortes restrictions en Europe. Il n'est plus produit en France, et n'est plus utilisé en France que pour des activités bien particulières, avec notamment le traitement de textiles utilisés par l'armée ou comme bâches dans le transport de marchandises. Son usage sera totalement restreint en Europe après 2008. Concernant l'usage actuel pour les textiles militaires et les bâches la profession estime ne pas disposer aujourd'hui des produits de substitution adéquats. Il y a donc un risque que le problème lié à ce cas particulier ne soit réglé qu'après 2008.
- Les **Pentabromodiphényléthers** (PentaBDE) sont des retardateurs de flamme bromés, de la famille des Polybromodiphényléthers (PolyBDE), qui comprend d'autres retardateurs de flamme. L'usage des PentaBDE, qui a été assez répandu par le passé comme retardateur de flamme dans les mousses polyuréthanes principalement, semble aujourd'hui totalement abandonné en France. Un décret vient d'interdire leur utilisation, qui aura donc cessé avant 2015. Cependant, de faibles rejets dans l'environnement pourraient encore se produire pour une durée impossible à évaluer, en raison des usages passés, et du fait de la présence de PentaBDE dans des produits importés. Enfin il est possible que d'autres PolyBDE encore utilisés se transforment partiellement en PentaBDE dans l'environnement.
- Le **Tributylétain** (TBT) a été très largement utilisé comme biocide dans les peintures « antifouling » pour la coque des navires et des matériels immergés, et dans une moindre mesure comme produit de préservation du bois. Aujourd'hui, il est banni par tous les grands fabricants de peinture, mais des petits producteurs pourraient encore l'utiliser. L'utilisation de peintures contenant des TBT est interdite dans l'UE, et est en voie d'interdiction par l'Organisation Maritime Internationale. L'emploi du TBT est donc en forte décroissance, et à terme seuls certains emplois en tant que biocide dans des domaines particuliers pourraient subsister. A l'horizon 2015, la perspective « zéro

rejet » ne semble pas devoir poser de difficultés économiques, en raison du nombre très réduit d'acteurs encore concernés, et de la disponibilité d'alternatives dont les prix devraient baisser. Des difficultés résiduelles pourraient uniquement subsister (du type anciens stocks de peintures, biocides importés, bateaux non entretenus,...)

Pour d'autres substances dangereuses prioritaires, la substitution ou l'élimination des rejets est en bonne voie, mais soit le processus est lent et encore incertain, soit certains usages particuliers semblent plus difficiles à maîtriser :

- Le **Di(2-éthylhexyl)phthalate (DEHP)**, encore appelé dioctylphthalate (DOP), est utilisé majoritairement comme plastifiant du polychlorure de vinyle (PVC). Son usage dans certains jouets et articles de puériculture est actuellement interdit en Europe (décision 2003/819/CE). Aisé à transformer 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.
- 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 semblent disponibles, à un coût supportable, mais la profession ne paraît pas encore avoir cherché dans son ensemble à les adopter. Pour la production de polymères en émulsion, les nonylphénols semblent encore largement utilisés, et leur substitution peu étudiée. Des données manquent pour un certain nombre de secteurs, notamment celui de la métallurgie.

Enfin, pour les dernières des substances dangereuses prioritaires étudiées, une grande variété des usages, des difficultés à trouver des substituts acceptables, ou encore une impossibilité de réduire à court ou moyen terme des apports diffus importants font penser que l'objectif de la DCE de rejets nuls en 2015 est extrêmement difficile voire impossible à atteindre :

- L'usage du **Cadmium** est en décroissance continue, et il a été interdit ou son emploi a été restreint par la réglementation européenne dans plusieurs applications importantes (équipements électriques et électroniques, coloration et stabilisation de certains produits, traitement de surface de produits métalliques. Actuellement, un usage important pour les accumulateurs industriels demeure, et pourrait encore perdurer assez longtemps. Les rejets diffus semblent constituer la première voie d'apport de Cadmium dans les milieux aquatiques, et leur importance par rapport aux rejets ponctuels devrait augmenter dans le futur. Parmi ces sources diffuses de Cadmium, l'emploi d'engrais phosphatés dans l'agriculture, les dépôts atmosphériques, les sources diffuses de combustion (résidentielles, feux de déchets,...) seront très difficiles à réduire. Malgré



un déclin des utilisations intentionnelles, les apports de cadmium dans les milieux aquatiques vont perdurer longtemps, en raison de la difficulté de supprimer le cadmium dans certaines applications particulières, et surtout en raison de la présence d'apports diffus très importants qui ne pourront pas être supprimés à l'échéance 2015.

- Les **hydrocarbures aromatiques polycycliques**, ou **HAP**, sont synthétisés lors de la formation des énergies fossiles ou bien lors de la combustion incomplète de matières organiques. La présence de HAP dans les eaux en France est en grande partie provoquée par le ruissellement d'eaux en provenance de zones urbaines ou industrielles ou par celui de dépôts atmosphériques. Ces émissions atmosphériques sont essentiellement dues à la combustion de bois et de charbon dans les secteurs résidentiel et tertiaire, au transport automobile (surtout diesel) et à l'industrie (raffineries, dépôts d'hydrocarbures, cokerie et métallurgie, traitement des déchets, industrie du caoutchouc, chimie, etc.). D'autres sources de présence dans les eaux sont les rejets industriels directement dans les eaux, les huiles usagées, l'industrie du pétrole et ses à-côtés (fonctionnement normal de l'industrie mais également marée noire et dégazages) et le traitement du bois à partir de produits dérivés de combustibles fossiles (créosote). L'objectif de rejets anthropiques nuls semble extrêmement difficile à atteindre, au moins à court terme, notamment à cause de l'omniprésence et de l'importance des rejets. Les rejets atmosphériques liés au transport automobile ou au chauffage urbain semblent ainsi particulièrement difficiles à réduire. En outre les cokeries, même si elles appliquaient les meilleures techniques disponibles actuelles, resteraient significativement émettrices de HAP.
- Pour l'**anthracène**, comme pour l'ensemble des HAP, l'objectif de rejets anthropiques nuls en 2015 semble extrêmement difficile à atteindre. En effet, même si les émissions industrielles sont peu importantes et en forte décroissance, d'autres types de rejets, principalement les émissions atmosphériques liées au transport automobile ou au chauffage urbain sont beaucoup plus diffus, difficilement contrôlables et semblent particulièrement difficiles à réduire à court terme.
- La situation est également similaire pour le **naphtalène**. Il semble en outre que l'utilisation des boules de naphthaline comme antimites représente également une source non négligeable.
- Les émissions de **plomb** ont été très significativement réduites pendant les dernières années, suite à la suppression du plomb dans les carburants automobiles. Elles devraient continuer à diminuer. Il semble cependant impossible d'obtenir des rejets nuls d'ici 2015 : la diversité des sources d'émission et la non substituabilité du plomb pour une de ses principales applications (batteries automobiles au plomb) rendent très difficile la suppression totale des rejets à court terme. Des mesures existent cependant pour s'approcher au maximum de cet objectif, notamment en ce qui concerne l'efficacité du recyclage de divers produits (amélioration de la sélectivité des processus de recyclage du verre, augmentation du taux de recyclage des batteries au plomb) et la captation et le traitement des rejets de certains secteurs industriels (industrie des métaux).

Par ailleurs, pour les substances prioritaires non-dangereuses étudiées, la situation est la suivante :

- Le **Benzène** est une des molécules qui sont à la base de la chimie organique, et c'est donc un intermédiaire pour une très grande gamme de produits organiques de base. Son

importance tient également au fait qu'il est un additif pour les carburants automobiles. La réduction des émissions atmosphériques liées aux carburants, déjà bien entamée, va se poursuivre dans le futur, via les normes européennes sur les carburants et les stations-services. Par contre, concernant les rejets directs dans les milieux aquatiques, le benzène est significativement dégradé dans les stations d'épuration industrielles des raffineries et des sites pétrochimiques concernés, mais il n'y a pas de traitement spécifique mis en place. Les performances exactes et les marges de progression des traitements actuels ne sont pas connues. Pour certains rejets isolés de benzène, liés par exemple à l'industrie pharmaceutique, il n'y aurait pas de possibilité de substitution. Pour le benzène, qui n'est pas une substance dangereuse prioritaire, l'objectif de la DCE est une baisse continue des rejets : une telle baisse jusqu'en 2015 ne paraît pas assurée.

- Le **Dichlorométhane** est un des solvants chlorés les plus importants, de par les quantités employées et de par l'étendue de ses applications. Il est fabriqué en France, et utilisé principalement dans les domaines de l'industrie pharmaceutique (30% des volumes utilisés), du décapage de peintures (20% des volumes utilisés), comme propulseur dans les aérosols (10% des volumes utilisés), et dans des colles et adhésifs industriels (10% des volumes utilisés). Son utilisation est en décroissance régulière mais lente depuis la fin des années 1990. Pour la plupart des usages (décapage, colles, propulseur), il y a des produits de substitution possibles. Cependant ils présentent pour certains des inconvénients en termes d'efficacité (par exemple, action plus lente pour les décapants alternatifs), de coût, et leurs avantages sanitaires et environnementaux ne sont pas clairs pour plusieurs d'entre eux. Par contre, dans l'industrie chimique et pharmaceutique, la disponibilité d'alternatives semble avoir été peu étudiée, et n'est pas acquise. La substitution passerait par une réorganisation majeure pour certains acteurs de l'industrie du chlore. Les impacts économiques pourraient être localement négatifs et significatifs en termes de pertes de chiffres d'affaires et d'emploi. Des impacts positifs pourraient par contre être enregistrés pour les acteurs produisant des alternatives au DCM et dépendant moins des solvants chlorés. Une poursuite de la baisse des rejets de DCM jusqu'en 2015 (objectif de la DCE pour cette substance qui n'est pas sur la liste des dangereuses prioritaires) est possible mais n'est pas assurée sans politique ciblée de substitutions.

Quelles que soient les substances considérées, les informations que nous avons collectées sont assez parcellaires, que ce soit à propos de la production et de l'utilisation des substances, des moyens de ne plus les émettre et des coûts associés, etc. Les données présentées dans ce rapport sont le plus souvent plus qualitatives que quantitatives. Des consultations plus approfondies des principaux acteurs 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.

