

1,2-DICHLOROBENZENE

Dernière mise à jour : 23/03/2006

RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : jean-marc.brignon@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPE A LA REDACTION

E. MARTINEZ

1,2-DICHLOROBENZENE

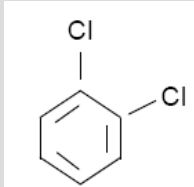
SOMMAIRE

1	Généralités	3
1.1	Définition et caractéristiques principales	3
1.2	Réglementations	4
2	Production et utilisations.....	6
2.1	Production et vente	6
2.2	Utilisations.....	8
2.3	Production non intentionnelle	10
3	Rejets et présence dans l'environnement	10
3.1	Comportement dans l'environnement	10
3.2	Présence dans l'environnement	11
3.3	Principales sources de rejet.....	13
3.4	Rejets industriels	14
3.5	Rejets liés à l'utilisation de produits	15
4	Possibilités de réduction des rejets.....	16
4.1	Produits de substitution.....	16
4.2	Réduction des émissions industrielles	17
5	Aspects économiques	18
5.1	Place de la substance dans l'économie française.....	18
5.2	Impact économique des mesures de réduction.....	18
6	Conclusions	19
7	Références.....	20
7.1	Entreprises, organismes et experts interrogés	20
7.2	Sites Internet consultés	20
7.3	Bibliographie	21

1,2-DICHLOROBENZENE

1 GENERALITES

1.1 Définition et caractéristiques principales

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
<p>1,2-Dichlorobenzène</p> <p>$C_6H_4Cl_2$</p> 	95-50-1	202-425-9	<p>ortho-dichlorobenzene</p> <p>o-Dichlorobenzène</p> <p>oDCB</p> <p>o-dichlorobenzol</p> <p>1,2-DCB</p> <p>2-dichlorobenzene</p>	Liquide incolore, odeur agréable

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

Selon l'INRS (2004), le 1,2-dichlorobenzène (1,2-DCB) se présente sous la forme d'un liquide incolore, d'odeur agréable détectable à une concentration dans l'air de 2 à 4 ppm. Il est pratiquement insoluble dans l'eau (0,013 g dans 100 g d'eau à 20 °C) et miscible dans de nombreux solvants organiques, notamment l'éthanol et l'oxyde de diéthyle. Il appartient à la famille des Composés Organo-Halogénés Volatils (C.O.H.V) et des dérivés halogénés des hydrocarbures.

Dans les conditions normales d'emploi, le 1,2-DCB est un composé relativement stable. Il ne se décompose qu'à température assez élevée avec formation de produits toxiques (chlorure d'hydrogène, dichlorure de carbone, monoxyde de carbone).

1,2-DICHLOROBENZENE

1.2 Réglementations

1.2.1 Législation européenne

Le 1,2-DCB est réglementé dans la Directive 2004/73/CE de la Commission du 29 avril 2004, 29^{ième} adaptation de la directive 67/548/CEE du Conseil qui concerne le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses.

La substance est ainsi classifiée :

Xn ; R22 : Nocif en cas d'ingestion

Xi ; R36/37/38 : Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau

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

Etiquetage :

Xn ; N

R : 22-36/37/38-50/53

S : (2-)23-60-61

L'Arrêté du 30 juin 2005 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses établit un objectif de réduction de 30 % en 2015 pour le 1,2-DCB par rapport aux émissions de référence en 1995 de 28 kg/j.

1.2.2 Législation nationale

L'arrêté ministériel du 2 février 1998 modifié, 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, impose une valeur limite de 4 mg/l en moyenne mensuelle dans les rejets dont le flux dépasse 10 g/j.

L'arrêté du 3 avril 2000 relatif à l'industrie papetière (JO du 17 avril 2000 p.9143) reprend les mêmes valeurs limites que l'arrêté du 2 février 1998.

D'après l'arrêté du 4 juin 2004 modifiant l'arrêté du 14 janvier 2000 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations classées soumises à déclaration sous la rubrique n°

1,2-DICHLOROBENZENE

2661 : transformation de polymères (matières plastiques, caoutchoucs, élastomères, résines et adhésifs synthétiques), si le flux horaire total, émis sous forme canalisée ou diffuse, des composés organiques visés à l'annexe III (dont fait partie l'1,2-DCB) [du présent arrêté] dépasse 0,1 kg/h, la valeur limite d'émission est de 20 mg/m³ en COV. Cette valeur limite s'applique à chaque rejet canalisé et à la somme massique des différents composés.

En application du décret 2005-378 du 20 avril 2005 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses, l'Arrêté du 20 avril 2005 établit une norme de qualité de 10 µg/l pour l'1,2-DCB dans les eaux de surface, les eaux de transition, les eaux marines intérieures et internationales.

Protection de l'environnement

Sa fabrication et son utilisation dans les installations classées pour la protection de l'environnement sont fortement réglementées¹, et concernent la liste des rubriques ci-après² :

- 1174 (fabrication d'organohalogénés, phosphorés, stanniques) ;
- 1175 (Emploi de liquides organohalogénés)
- 2661 (Transformation de polymères (matières plastiques, caoutchoucs, élastomères))

1.2.3 Autre législation

Le 1,2 DCB servant d'intermédiaire réactionnel dans la synthèse de produits phytosanitaires, toutes réglementations touchant ces produits ont un impact sur la production et les émissions de 1, 2 DCB. Or, le diuron a fait l'objet de dispositions réglementaires limitant son emploi (Avis au JO du 5 avril 2002). Par ailleurs, le linuron et le 3,4-dichloroaniline font partie de la liste des substances pertinentes pour le programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses. En revanche, selon l'arrêté du 25 avril 2003, l'incorporation du linuron dans les produits phytopharmaceutiques est autorisée. Les dichloronitrobenzènes sont sur la liste de substances en attente de statut parce qu'il n'y a pas à ce jour d'évaluation des risques disponible.

¹ Décret n°53-578 du 20 mai 1953 modifié relatif à la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement mise à jour par le Ministère de l'écologie et du développement durable « Nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement » (2002).

² La liste des rubriques mentionnées est indicative et ne se veut pas exhaustive.

1,2-DICHLOROBENZENE

2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

2.1 Production et vente

2.1.1 Fabrication

Selon l'ATSDR (2004), les chlorobenzènes sont produits par chloration directe suivant une méthode continue utilisant du benzène liquide combiné à du chlore gazeux en présence d'un catalyseur. Cette réaction produit un mélange d'isomères de chlorobenzène qui varie en fonction des degrés de chloration. Un rendement maximum de dichlorobenzène de 98% est possible dans un traitement dans lequel 2 molécules de chlore sont utilisées pour une molécule de benzène en présence de chlorure ferrique et monochlorure de soufre (IARC 1999). Les 1,2 - et 1,4 - DCB sont les principaux isomères formés ; les ratios dépendent du type de la catalyse. Le 1,3-DCB est également formé, mais en quantité beaucoup plus petite (Krishnamurti 2001). Les isomères du DCB sont typiquement séparés par cristallisation et distillation.

Selon Euro Chlor (1999), le degré de pureté du produit est > 99,8 %.

Impuretés :

- Chlorobenzène < 0,05 %
- p-dichlorobenzène < 0,1 %
- 1,2,4-trichlorobenzène < 0,1 %

2.1.2 Production

Selon Euro Chlor (1999), en 1988, 21 000 tonnes de 1,2-dichlorobenzène ont été produites en Europe avec une utilisation estimée à 24 000 tonnes en 88 et 91. En France, il y avait en 1988 deux producteurs : Atochem³ (Paris La Défense) et ESAR S.A⁴ (Paris). Selon le Syndicat des Halogènes et Dérivés (SHD) (communication personnelle), ces deux groupes ne produisent plus aujourd'hui de dichlorobenzène. L'usine ARKEMA de Jarrie a produit des chlorobenzènes (mono-, et di-) jusqu'en 2002. Il servait en particulier à la production d'herbicides et de fongicides (anti-mites...). Après études technico-économiques, le maintien des unités de productions et de transformations de chlorobenzène est apparu impossible. Ces unités ont donc été démantelées et la production de chlorobenzène n'est plus une activité du groupe

³ Aujourd'hui Arkema

⁴ Aujourd'hui, n'existe plus

1,2-DICHLOROBENZENE

ARKEMA. Les autres producteurs européens seraient l'Allemand Bayer AG⁵ et l'Italien EniChem⁶.

Selon ATSDR (2004), la production de 1,2-DCB aux Etats-Unis est passée de 24 700 tonnes en 1975 à 15 800 tonnes en 1993 (IARC 1999).

Le site américain de l'EPA (Inventory Update Rules, IUR)⁷ qui répertorie les inventaires des émissions déclarées par les industriels donne les chiffres de production de 1,2-DCB aux Etats Unis suivants :

Tableau 1 : Production de 1,2-Dichlorobenzène aux Etats Unis en tonnes (Source : IUR)

1986	1990	1994	1998	2002
4 500 - 23 000	23 000 - 45 000	4 500 - 23 000	23 000 - 45 000	4 500 - 23 000

Le site donne également les deux producteurs américains, PPG Industries Inc et Solutia Inc. D'après le tableau, on pourrait estimer que la production américaine est stable autour de 23 000 tonnes malgré le chiffre de 15 800 donné par ATSDR (2004) pour l'année 1993 et le taux de croissance annuel donné par CMR (1996) pour les Etats unis de 0,7 % entre 1986 et 1995.

La production mondiale en 1988 était de 55 000 tonnes (ATSDR, 2004). Selon l'OCDE (2001), en 1999 le 1,2-DCB a été produit à hauteur de 54 000 tonnes et était fabriqué par un petit nombre de producteurs. La production mondiale se partageait entre l'Europe de l'ouest (37%), les Etats-Unis (27%), le Brésil (6%), le Japon (24%) et d'autres pays d'Asie (6 %).

⁵ Aujourd'hui LANXESS (pour la partie des activités polymères) et continue à produire des chlorobenzènes (mono, le 1,2- et le 1,4-DCB)

⁶ Aujourd'hui ENI

⁷ <http://www.epa.gov/oppt/iur/iur02/index.htm>

1,2-DICHLOROBENZENE

Tableau 2 : Production de 1,2-Dichlorobenzène en 1999 (Source : OCDE)

Production	Monde	Europe de l'ouest	Etats-unis	Japon	Brésil	Autre Asie
Tonnes	54 000	19 980	14 580	12 960	3 240	3 240
%	100	37	27	24	6	6

La production mondiale en dix ans ne semble pas avoir bougé. La production européenne semble également se stabiliser autour d'un peu moins de 20 000 tonnes alors que celle des Etats-Unis semble également stable mais les chiffres sont moins certains (les sources d'information étant plus nombreuses), mais restent entre 15 000 et 25 000 tonnes. Le reste de la production mondiale serait issu des pays émergents.

2.2 Utilisations

Selon l'EPA, la plus importante utilisation du 1,2-dichlorobenzène est son emploi comme intermédiaire chimique dans la fabrication de substances chimiques agricoles, en premier lieu les herbicides. Ainsi, le 1,2-dichlorobenzène est utilisé pour fabriquer le 3,4-dichloronitrobenzène qui est la substance intermédiaire pour la production du 3,4-dichloroaniline. Selon Euro Chlor (1999), sur les 24 000 tonnes de 1,2-dichlorobenzène utilisées en Europe en 1991, 87,5 % serait utilisé dans la production du 3,4-dichloronitrobenzène (soit 21 000 tonnes). Dans ces conditions, on retrouve le 1,2-DCB dans les impuretés du 3,4-dichloroaniline à hauteur de 0,2 % pour une pureté du produit de 95 %. Le 3,4-dichloroaniline sert à la fabrication d'herbicides (Ineris, 2005) dont le diuron (consommation estimée en France à environ 340 tonnes en 2003) et le linuron (consommation estimée en France à environ 200 tonnes en 2003) ; à la fabrication de produits bactéricides (trichlorocarbanilide) et pour la fabrication de teintures azoïques pour les polyester. Ces herbicides et notamment le diuron représentent des substances non négligeables dans la liste des pesticides produits et autorisés en France. D'ailleurs, selon la campagne de surveillance sur les cours d'eau en 2002 en France (données issues de la BNDE-OIEau et du 6^{ème} bilan IFEN « les pesticides dans les eaux » de septembre 2004), du linuron et des dichloroanilines auraient été détectés. Pourtant, l'utilisation de certains de ces produits est réglementée.

Le 1,2 DCB est également utilisé comme solvant dans la production du diisocyanate de toluène (TDI) par phosgénation de chlorhydrates de diamines de toluène (EC, 2002, p.329). Selon Euro Chlor (1999), cet usage ne représenterait que 2,5 % de l'usage total des 24 000 tonnes de 1,2-DCB produites en 1991 en Europe. Le TDI est une substance importante dans la fabrication du polyuréthane (pour le plastique, peinture pour les meubles et les voitures). En

1,2-DICHLOROBENZENE

1991, la capacité mondiale de production de TDI était de 940 000 tonnes. En 2001, elle était en Europe de 540 000 tonnes par an avec des usines de fabrication en Belgique, Allemagne, France et Italie (Bref LVOC, 2004). En France, le producteur était en 1998 Rhodia sur les sites la Madeleine et Pont de Claix avec une capacité de production estimée à 120 000 tonnes. Le site de la Madeleine n'existe plus d'après les informations récoltées sur internet⁸. En revanche, la capacité de production française ne semble pas avoir changé.

Les autres usages du 1,2-DCB sont en tant que solvant pour la cire, la gomme, la résine, les peintures, vernis, nettoyage à sec des tissus, insecticides pour les mites, la fabrication de colorants ; comme liquide réfrigérant, désodorisant, décapant ; dans l'industrie automobile et du métal comme solvant pour retirer le carbone et dégraisser des parties en métal (Meek et al., 1994a). Le 1,2-DCB peut encore être utilisé comme solvant porteur dans le secteur du textile. En 1998, moins de 100 tonnes de 1,2-dichlorobenzène étaient importées en Australie. Son principal usage en Australie est l'emploi comme solvant avec environ 86 % utilisés dans le secteur de la laine. Plusieurs produits listés dans le Danish Product Register contiennent du 1,2-dichlorobenzène comme des lubrifiants des additifs, et des agents nettoyants.

Tableau 3 : Utilisations principales du 1,2-DCB en tonnes et % en Europe

Source Euro Chlor	1988		1991	
	tonnes	%	tonnes	%
Production de 3,4-dichloronitrobenzène	20 000	95,2 %	21 000	87,5 %
Solvant dans la production de TDI	500	2,4 %	600	2,5 %
Solvant pour d'autres procédés	500	2,4 %	400	1,7 %
Autres usages			2 000	8,3 %
Total	21 000	100 %	24 000	100 %

L'OCDE (2001), indique que 67 % de la production mondiale de 1,2-DCB serait utilisé dans la synthèse de produits chimiques, 11 % en tant que solvant (dont 7 % pour le procédé TDI) et 22 % pour d'autres applications. (Bayer AG Leverkusen, personal communication, September 2001).

⁸ http://www.grenoble-isere.com/fonctions/doc_aepi/chimie02.pdf et le site <http://www.ville-lamadeleine.fr/budget.php3>

1,2-DICHLOROBENZENE

Néanmoins, la Société Française de Chimie (SFC) indique qu'au cours des 20 dernières années, les consommations de solvants chlorés ont fortement diminué. D'ailleurs, selon le Syndicat des Halogènes et Dérivés (SHD) (communication personnelle), les chlorobenzènes ne seraient soit plus utilisés en tant que tels, soit seulement en petites quantités sous forme de solvants et peut être pour fabriquer des répulsifs antimites (notamment le 1,4-DCB).

2.3 Production non intentionnelle

Le 1,2-dichlorobenzène est présent à moins de 0,01 % selon la Commission européenne (2000) dans le 1,4-dichlorobenzène.

3 REJETS ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1 Comportement dans l'environnement

Il n'y a pas de sources naturelles connues de 1,2-DCB. Selon Chlorine Online, le 1,2-DCB est essentiellement émis dans l'environnement vers l'atmosphère et l'hydrosphère. La détection des dichlorobenzènes dans les eaux pluviales suggère qu'il est possible qu'il y ait un dépôt atmosphérique par l'intermédiaire du lavage (Ligocki et al. 1985). Selon les types de sols, on suppose également que les DCB sont modérément mobiles dans les sols. On s'attend à ce qu'ils se volatilisent des eaux de surface et des sols vers l'atmosphère.

La répartition du 1,2-dichlorobenzène dans les différents compartiments de l'environnement est selon le calcul Mackay level I (Mackay & Patterson, 1990) :

- Air 97,5 % et demi-vie de 24-38 jours (Eurochlor)
- Eau 1,8 % et demi-vie de 4,3 à 120,9 heures
- Sol 0,37 % et demi-vie de 13,2 jours (ATSDR)
- Sédiment 0,35 %

Selon Inchem, les Chlorobenzènes sont éliminés de l'environnement principalement par des mécanismes biologiques. Ils sont considérés comme modérément persistants dans l'eau, l'air et les sédiments. Leur temps de résidence dans les rivières est de un jour, et de 100 jours dans l'eau souterraine. Dans l'air les réactions chimiques et photolytiques sont les voies prédominantes pour la dégradation des chlorobenzènes avec des temps de résidence qui varient de 13 à 116 jours pour les dichlorobenzènes. Selon l'ATSDR (2004), dans les conditions normales avec un sol non stérilisé, exposé à la lumière du soleil et ouvert à l'air, pendant les 35 premiers jours, 79,9 % du 1,2-DCB, 85,1 % du 1,3-DCB, et 70,5 % du 1,4-DCB sont éliminés avec des valeurs de demi-vie de 13,2 ; 12,4 ; et 17,4 jours, respectivement.

1,2-DICHLOROBENZENE

3.2 Présence dans l'environnement

Selon l'ATSDR (2004), aux Etats-Unis, le niveau des dichlorobenzènes dans l'air extérieur est généralement de 0,01 à 0,1 ppb pour le 1,2-DCB et de 0,001 à 0,1 ppb pour le 1,3-DCB. En revanche, ces substances ne se retrouvent pas beaucoup dans l'air intérieur car elles sont peu utilisées dans les produits domestiques, contrairement au 1,4-DCB.

Aux Etats Unis, des échantillons d'eaux souterraines ont révélé la présence des dichlorobenzènes dont les concentrations étaient de 0,09 à 1,56 ppb pour le 1,2-DCB ; 0,08 à 8,95 ppb pour le 1,3-DCB et de 0,08 à 10,71 ppb pour le 1,4-DCB.

En Europe, les concentrations documentées de 1,2-dichlorobenzène dans les eaux de rivières dépassent rarement 0,5 µg/L. Selon l'OCDE (2001), le tableau ci-dessous résume les données environnementales contrôlées qui ont été publiées dans la littérature. Ces données dépendent beaucoup de l'environnement auquel elles se rapportent.

1,2-DICHLOROBENZENE

Tableau 4 : Données contrôlées sur la présence du 1,2-dichlorobenzène dans l'environnement.

REFERENCE	LIEU	MOYEN	CONCENTRATION
BUA (1990)	Le Rhin	Sédiments	<5-227 µg/g
	Le fleuve Niagara	particules suspendues	75-110 µg/g
	Europe et Etats-unis	Eaux de pluie	0.03-110 ng/L
Oliver (1984)	Lac Ontario (près du fleuve Niagara)	Sédiment	27 ng/g
	Lac Ontario (bassin central)	Sédiment	19 ng/g
	Lac Ontario (bassin de l'est)	Sédiment	20 ng/g
	Hamilton Harbour	Sédiment	5.7 ng/g
Pereira <i>et al</i> (1988)	Le fleuve Calcasieu et Bayou d'Inde (USA)	Biote	0.08 µg/g
		Biote	0.26 µg/g
		Biote	0.06 µg/g
Ligocki <i>et al</i> (1985)	Portland (Oregon, USA)	Eaux de pluie	0.00013-0.00062 µg/L
		Phase en gaz atmosphérique	0.0033-0.01 µg/L
Oliver & Nicol (1982)	Grand River USA	Eaux de surface	<0.001-0.03 µg/L
	Lac Erie	Sédiment	1-4 ng/g
		Biote	1 ng/g
	Lac Huron	Sédiment	<5-56 ng/g
		Biote	1 ng/g
		Eaux de surface	<0.001 µg/g
	Lac Ontario	Sédiment	4-27 ng/g
		Biote 6 ⁺ yrs	1 ng/g
		Biote 4 ⁺ yrs	1 ng/g
		Sédiment 0-1 cm	14 ng/g
		Sédiment 1-2 cm	16 ng/g
		Sédiment 2-3 cm	19 ng/g
		Sédiment 3-4 cm	16 ng/g

1,2-DICHLOROBENZENE

	Sédiment 4-5 cm	26 ng/g
	Sédiment 5-6 cm	13 ng/g
	Sédiment 6-7 cm	2 ng/g
	Sédiment 7-8cm	<5 ng/g
	Eaux de surface	0.002-0.007 µg/L
Lac Supérieur	Sédiment	<5-1 ng/g
	Biote 6 ans	0.3 ng/g

3.3 Principales sources de rejet

Selon Euro Chlor (1999), les émissions mondiales dans l'eau et dans l'air représentaient respectivement 14,4 et 20,5 tonnes en 1995. Ces émissions sont dues pour l'essentiel aux pertes par volatilisation se produisant au cours de l'utilisation de 1,2-dichlorobenzène dans les différentes applications industrielles, en particulier lorsqu'il est utilisé en tant que solvant ou dégraissant et qu'il ne subit donc pas de transformation. Pour limiter ces rejets, les modes de fabrication font intervenir des systèmes fermés, mais ces émissions ne peuvent pas être totalement évitées.

Au cours de ces différents processus industriels, le 1,2-dichlorobenzène peut également être rejeté dans les effluents aqueux des usines (eaux de rinçage...). Ces rejets représentent la source principale de pollution de l'eau.

Selon l'ATSDR (2004), du 1,2- et 1,3-DCB sont également rejetés dans l'environnement quand les gens utilisent des produits qui contiennent ces substances et notamment des herbicides. Les fabricants de 1,4-DCB produisent aussi involontairement du 1,2-DCB en tant que sous produit. Le 1,2-DCB est souvent dans ce cas rejeté dans l'environnement.

Enfin, des rejets indirects dans l'environnement sont possibles pendant :

- Le déversement de boues d'épuration en mer ou l'épandage de boues sur les sols
- la dégradation métabolique de lindane
- la dégradation biotique et abiotique des benzènes plus fortement chlorés.

Ces quantités ne sont pas quantifiables et sont supposées faibles. Selon une étude d'Environnement Canada (2003), les chlorobenzènes peuvent pénétrer dans le sol superficiel à la suite de déversements, de l'épandage de boues d'égout et de dépôts atmosphériques provenant de sources industrielles locales et éloignées. Par ailleurs, la déchloration biologique en anaérobie de l'hexachlorobenzène (ou lindane) dans les boues d'épuration conduit in fine à la formation des dichlorobenzènes (le 1,2-, 1,3- et 1,4-) (ATSDR, 2002).

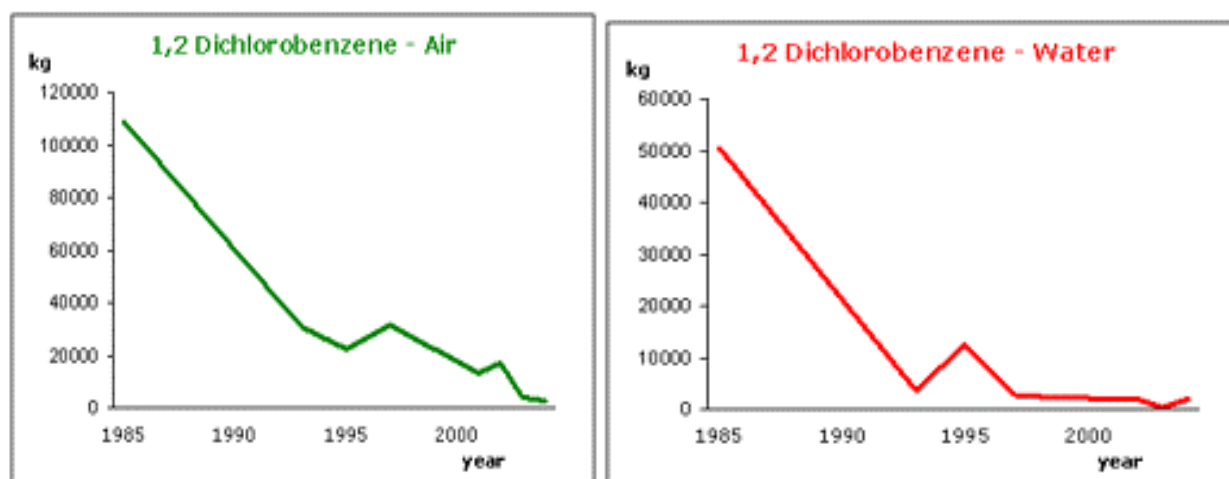
1,2-DICHLOROBENZENE

3.4 Rejets industriels

Selon l'ATSDR (2004), le 1,2-DCB est déversé dans les eaux usées industrielles lors de sa production et de son utilisation, mais il pourrait également être rejeté lors de la production du 1,4-DCB en tant que sous produit.

Euro Chlor rapporte les émissions de 1,2-dichlorobenzène (Euro Chlor, 1999) par les industriels européens dans l'air et dans l'eau.

Figure : Emissions industrielles de 1,2-DCB (en kg) dans l'eau et dans l'air (Euro Chlor, 1999)⁹



Ces graphiques confirment l'importance des rejets atmosphériques du 1,2-dichlorobenzène, puisque les quantités émises dans l'air sont 2 fois plus grandes que celles émises dans l'eau. Néanmoins, entre 1985 et 2004, on observe une réduction de ~99% (en masse) des quantités rejetées dans l'eau et ~93% de celles rejetées dans l'air (Euro Chlor, 1999).

⁹ <http://www.eurochlor.org/COCEM>

1,2-DICHLOROBENZENE

Des informations sur l'exposition au 1,2-DCB dans un site de production et un site de transformation sont données par le plus gros producteur en Allemagne. En 2000, 83,5 kilogrammes de 1,2-dichlorobenzène ont été émis dans l'atmosphère par le site. Les eaux usées des installations de production et de transformation sont traitées par une station d'épuration biologique. Le contrôle des effluents de la station a montré que toutes les valeurs de janvier 2000 à mai 2001 pour le 1,2-dichlorobenzène étaient égales ou inférieures à 2 µg/l, à l'exception d'une donnée dont la valeur était de 17 µg/l (Bayer AG Leverkusen, communication personnelle, septembre 2001).

L'inventaire des substances toxiques dans les rejets aqueux de la DRIRE Champagne Ardenne mené en 2002-2003 sur 115 établissements montre que le 1,2 et le 1,3-DCB sont exclusivement rejetés dans les eaux par le secteur du traitement des textiles. Cela représente pour l'ensemble de la région, un rejet total de 1,42 g/j pour le 1,2-DCB et de 7 g/j pour le 1,3-DCB.

D'après un rapport de l'inspecteur des installations classées de la DRIRE Alsace, Les bilans annuels de pollution réalisés ces dernières années font apparaître que l'établissement de traitement des eaux industrielles Huningue STEIH est un émetteur important de Composés Organiques Volatils (COV) de l'ordre de 100 t/an, en particulier de 1,2-dichlorobenzène. En 2003, la quantité de 1,2-dichlorobenzène rejeté dans l'atmosphère s'élevait à 61 tonnes. La Société de traitement des Eaux industrielles de Huningue a pour objectif de traiter les effluents provenant des sites CIBA S.C., CLARIANT Huningue S.A., TFL France et NOVARTIS Bâle, NOVARTIS Pharma et NOVARTIS santé animale.

La Société CLARIANT HUNINGUE, implantée à Huningue, est spécialisée dans la production de pigments organiques, de colorants solubles, de colorants textiles, de substances actives pour l'industrie pharmaceutique et d'additifs. Selon une communication personnelle, la société CLARIANT se fournit en Italie pour le 1,2-DCB auprès du groupe TESSENDERLO.

3.5 Rejets liés à l'utilisation de produits

Selon l'ATSDR 2004, contrairement au 1,4-dichlorobenzène, le 1,2- DCB n'est pas largement utilisé comme produit domestique ou de consommation. Il est plutôt rejeté dans l'air lors de son utilisation pour la fabrication des herbicides, ou d'autres produits contenant cet isomère ou dans les émissions des sites de déchets dangereux ou d'incinérateurs. Une autre source significative de rejet pour le 1,2- DCB est liée au fait qu'il est un sous produit de la production du 1,4 - DCB.

Selon ATSDR (2004), les concentrations de 1,2-, 1,3-, et 1,4-DCB dans les émissions des incinérateurs de déchets urbains étaient de $2,32 \times 10^{-6}$, $2,44 \times 10^{-6}$, et $5,92 \times 10^{-5}$ ppm,

1,2-DICHLOROBENZENE

respectivement (Jay and Stieglitz 1995). Les DCBs ont été détectés dans les émissions des équipements municipaux de compostage de déchets solides à des concentrations de $1,16 \times 10^{-4}$ ppm pour le 1,2-DCB, $2,32 \times 10^{-4}$ ppm pour le 1,3-DCB, et $1,04 \times 10^{-2}$ ppm pour le 1,4-DCB (ATSDR, 2004).

Selon l'ATSDR (2004), dans une étude conduite en Angleterre, Wang et Jones (1994b) ont analysé le chlorobenzène contenu dans les boues d'épuration collectées par 12 installations d'épuration. La plupart des installations d'épurations analysées reçoivent des effluents urbains et industriels et la totalité des sites utilisent une épuration primaire. Le 1,2-DCB et le 1,4-DCB sont détectés dans 100 % des échantillons testés. Le 1,3-DCB est détecté dans 75 % des cas. Les concentrations de 1,2-DCB varient de 71,3 à 4 110 µg/kg (ppb) pour les boues sèches et de 3,57 à 152 ppb pour les poids humides. Pour le 1,2-DCB, les concentrations moyenne et médiane pour les 12 sites étaient respectivement de 877 et 237 ppb (poids sec). A l'exception des mono chlorobenzènes, le 1,2-DCB a la concentration la plus élevée parmi les chlorobenzènes dans les boues industrielles en raison de l'utilisation industrielle du 1,2-DCB comme solvant, nettoyeur, dégraisseur, brillant et désodorisant.

4 POSSIBILITES DE REDUCTION DES REJETS

4.1 Produits de substitution

En tant que produit intermédiaire dans la fabrication d'herbicides, via le 3,4-dichloronitrobenzène, essentiellement le diuron et le linuron, il est possible de trouver une grande variété de substituts à ces pesticides.

Par exemple, selon l'index ACTA (2004), le diuron utilisé surtout dans la vigne et certains arbres fruitiers, connaît d'une dizaine à une trentaine de substituts selon son usage et peut être par exemple remplacé par le diquat, l'aminotriazole ou le pendiméthalin pour la vigne ou des mélanges de paraquat et de diquat dans le traitement de certains arbres fruitiers (poirier, pommier, etc.)

Le linuron connaît de quatre à une trentaine de substituts selon son usage. On peut sélectionner, par exemple, le métribuzine pour l'asperge et les pommes de terre, le clomazone pour les carottes, le diquat pour le tournesol, le trifluraline pour le soja et le pendiméthalin pour les poireaux.

Dans ses utilisations comme solvants, de nombreux autres solvants existent et notamment pour les colorants et peintures, les solvants non chlorés.

Il a tendance à être remplacé par les éthers d'acide carboxylique et des dérivés d'alkylphthalimides dans l'industrie textile (EC 2003, p 537).

1,2-DICHLOROBENZENE

4.2 Réduction des émissions industrielles

Les composés halogénés peuvent être éliminés par incinération à condition d'être mélangés avec d'autres déchets compatibles ou des carburants, de sorte que le mélange contienne moins de 30% d'halogènes et que la valeur calorifique soit de 7000 à 9000 BTU/lb. L'injection liquide, le four rotatoire, et les incinérateurs à lit fluidisé sont typiquement employés pour détruire les déchets liquides halogénés. Les températures d'au moins 1100 à 1200 °C et de temps de séjour de plus de 2 secondes sont exigés pour la destruction des hydrocarbures aromatiques halogénés (USEPA, 1985)

Le 1,2-DCB est un candidat potentiel pour l'incinération en four rotatoire, avec une température ambiante de 820 à 1 600 °C, et un temps de séjour en secondes. Il est également candidat potentiel pour l'incinération par injection liquide, avec une température ambiante de 650 à 1 600 °C, et un temps de séjour de 0,1 à 2 secondes. (USEPA; 1981).

Les résultats d'une étude donnent une réduction de 70 % du 1,2-DCB par lavage de l'air avec l'usage d'eaux usées domestiques à flux continu (USEPA; 1982).

Lorsqu'il est utilisé en tant que solvant lors de procédés de fabrication, le 1,2-dichlorobenzène peut être régénéré par distillation.

Dans les stations d'épuration, Il est difficile de trouver un procédé de traitement spécifique adapté aux chlorobenzènes. De plus, la décomposition de composés organiques halogénés par des traitements biochimiques peut poser quelques problèmes. Elle est parfois difficile ou impossible pour les micro-organismes et la concentration des effluents doit rester la plus stable et la plus basse possible. Pour résoudre ces problèmes on peut effectuer des traitements primaires, soit avec du charbon actif, soit par un procédé thermochimique (oxydation à haute température et basse pression) (Dilla, W., *et al.*, 1995). Dans ce dernier cas, on peut également utiliser des catalyseurs qui vont aider à la réaction d'oxydation. Dans le cas du charbon actif, plusieurs sources (Lenntech¹⁰, chemviron Carbon, correspondance personnelle) indiquent que le chlorobenzène présente une très grande probabilité d'être efficacement adsorbé sur le charbon actif.

Enfin, le 1,2-DCB, s'il est rejeté dans les sols lors de la production du 1,4-DCB, peut être récupéré et vendu ou incinéré pour être éliminé.

¹⁰ <http://www.lenntech.com/fran%C3%A7ais/adsorption.htm>

1,2-DICHLOROBENZENE

Sur les sites industriels pratiquant la phosgénation des diamines de toluène (fabrication du TDI), des traces d'1,2-DCB peuvent se retrouver dans les eaux usées. Les rejets peuvent être traités biologiquement ou incinérés, permettant ainsi de neutraliser les effluents halogénés (Bref LVOC, 2004, p.337). En se reportant à des mesures faites en Allemagne, les résidus d'1,2-DCB après un traitement biologique sont inférieurs à 1 g/tonne de TDI.

5 ASPECTS ECONOMIQUES

5.1 Place de la substance dans l'économie française

La place du 1,2-DCB dans l'économie française dépend beaucoup de la production du 3,4-dichloronitrobenzène dont il est le produit intermédiaire et qui représente autour de 90 % de son usage. Or, aucune information ne semble disponible sur la production de 3,4-dichloronitrobenzène en France.

Utilisé en tant que solvant, en supposant une utilisation européenne autour de 1000 tonnes¹¹, on peut considérer la quantité consommée de 1,2-DCB négligeable en France. La consommation globale française de solvants halogénés est de 29 000 tonnes dont les quatre majeurs sont le dichlorométhane (46 %), le perchloroéthylène (38 %), le trichloroéthylène (15 %) et le chlorobenzène (1 %) (INRS, 2005).

5.2 Impact économique des mesures de réduction

On peut estimer le coût de la réduction des émissions de COV par les industriels en étudiant le marché de la lutte contre les Composés Organiques Volatils. Celui-ci a été estimé à 32,4 M€ en 2004, en augmentation de 20% par rapport à 2003. Il devrait encore continuer à augmenter de 20% en 2005, pour atteindre 38,8 M€ (Actu® environnement, 2005).

Les coûts de traitements des COV sont très variables en fonction des techniques. Le tableau ci-dessous indique quelques coûts¹² (Source : EC, 2001):

Procédé	installation	exploitation
---------	--------------	--------------

¹¹ 7 fois moins que l'utilisation comme solvant du chlorobenzène (Euro Chlor, 1999b) lui-même ne représentant qu'une consommation de 350 tonnes en France en tant que solvant (INRS 2005)

¹² Voir également le paragraphe sur le traitements des effluents gazeux.

1,2-DICHLOROBENZENE

Séparation membranaire	300000€ (200 Nm ³ /h)	60000€/an
Condensation	500000€ (1000 Nm ³ /h) pour une installation de cryogénéisation	
Adsorption	240 m€ pour 1000 Nm ³ /h avec régénération des charbons	1000€ par tonne de charbon
Lavage des gaz	Très variable en fonction du traitement : de 600 à 33500\$	
Biofiltration	5000-20000€	200€ par m ³ de produits filtrant
Lavage des gaz avec action biologiques	5000-15000€	
Lavage des gaz avec lit bactérien	5000-20000€	
Oxydation thermique	Entre 10000 et 50000€ selon les technologies	>25000€ pour les combustion simple sans récupération de chaleur
Oxydation catalytique	10000-80000€	3000-21000€ pour la technique non régénératrice
Torchère	8300-560000€ en fonction des dimension de la torchère	Jusqu'à 36000€

De même, selon les industriels interrogés, le coût de la régénération et de la réutilisation des solvants est aujourd'hui plus faible que le coût d'achat d'un solvant neuf auquel il faut ajouter le coût de la destruction après utilisation.

6 CONCLUSIONS

Le 1,2-dichlorobenzène est un composé aromatique halogéné volatil. Il est utilisé essentiellement pour la synthèse du 3,4-dinitrochlorobenzène, et comme solvant. Les émissions de 1,2-dichlorobenzène se font avant tout vers l'atmosphère, et sont dues aux rejets industriels des usines de production ou d'utilisation.

En France, selon le Syndicat des halogènes et dérivés (SHC), les chlorobenzènes ne seraient plus produits et s'ils sont utilisés, ils le sont en petites quantités comme solvant ou pour la fabrication de répulsifs antimites.

1,2-DICHLOROBENZENE

7 REFERENCES

7.1 Entreprises, organismes et experts interrogés

ARKEMA

CHEMVIRON CARBON

CLARIANT Huningue

SYNDICAT DES HALOGENES ET DERIVES (SHD)

7.2 Sites Internet consultés

http://www.ademe.fr/partenaires/agrice/publications/documents_francais/CP1.pdf

<http://admi.net/jo/index.phtml>

<http://aida.ineris.fr/>

<http://www.alsace.drire.gouv.fr/Environnement/acteiic/682004/0820STEIHR.htm>

<http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>

<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp90.pdf>

http://www.arkemagroup.com/arkema/FR/home/d_home.cfm

<http://www.clariant.de/e2wportal/fr/internet.nsf/vwWebPagesByID/1D298E7F87C5486AC1256FEF003601C5>

<http://chimie.ineris.fr/fr/index.php>

http://www.ec.gc.ca/substances/ese/fre/pesip/assessment/LSIP1_chlorobenzenes_followup.pdf

<http://ecb.jrc.it/>

<http://eippcb.jrc.es/>

<http://www.epa.gov/oppt/iur/iur02/index.htm>

<http://www.epa.gov/triexplorer/>

<http://www.eni.it/>

<http://www.eurochlor.org/12dichlorobenzene>

<http://www.eurochlor.org/COCEM>

<http://www.gpoaccess.gov/>

1,2-DICHLOROBENZENE

<http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad60.htm>

<http://www.industrie.gouv.fr/sessi/>

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

http://www.grenoble-isere.com/functions/doc_aepi/chimie02.pdf

<http://www.lanxess.com/lcs/en/>

<http://www.lenntech.com/fran%C3%A7ais/adsorption.htm>

http://www.mrw.interscience.wiley.com/kirk/kirk_search_fs.html

<http://www.osha.gov/index.html>

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

<http://toxnet.nlm.nih.gov/>

<http://www.ville-lamadeleine.fr/budget.php3>

7.3 Bibliographie

ACTA, Association de Coordination Technique Agricole, 2004. Index phytosanitaire, 40^{ème} édition, 804p.

ALCIMED, 2002, Analyse des marchés potentiels des agro-solvants et recommandations pour la conduite du programme AGRICE, ALCIMED Chemtechnologies.

ATSDR (2004), Toxicological profile for Dichlorobenzenes, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta.

ATSDR, Toxicological profile for Hexachlorobenzene, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, 2002

BUA, 1990, *o*-Dichlorobenzene (1,2-Dichlorobenzene), BUA Report 53 (September 1990), Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart, S. Hirzel, 1993.

Cicads, Concise International Chemical Assessment Document 60, Chlorobenzene other than hexachlorobenzene : environnementale aspects, 2004.

CMR, 1996, Chemical profile. *o*-dichlorobenzene. Chemical Market Reporter. September 09, 1999.

Commission européenne, Directive 76/464/CEE du 4 mai 1976 concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la Communauté.

Commission européenne, Directive 2001/59/CE de la Commission du 6 août 2001 portant vingt-huitième adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE du Conseil

1,2-DICHLOROBENZENE

concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses.

Commission européenne, Directive 2004/73/CE de la Commission du 29 avril 2004, 29^{ième} adaptation de la directive 67/548/CEE du Conseil qui concerne le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses.

DILLA, W., Dillenburg, H., Ploenissen, E., Sell, M. *et al.*, 1995, Process for treating waste water containing chlorinated organic compounds from production of epichlorohydrin, 9p, Patent N° US : 5 393 428, United States.

DRIRE Alsace, rapport de l'inspecteur des installations classées, Société STEIH à HUNINGUE, 2004.

EC, 2001. Best available techniques in common waste water and waste gas treatment / management systems in the chemical sector.

EC (2002), 'Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry. February 2002'. European Commission.

EC (2003), 'Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry. European Commission.

Environnement Canada, 2003, Rapport de suivi sur cinq substances de la LSIP1 pour lesquelles les renseignements permettant d'en arriver à une conclusion au sujet de leur danger pour l'environnement étaient insuffisants : 1,2-dichlorobenzène, 1,4-dichlorobenzène, Trichlorobenzènes, Tétrachlorobenzènes, Pentachlorobenzène, décembre 2003

EPA, 2002, Inventory Update Rule (IUR). Toxic Substances Control Act (TSCA) Inventory Update Database. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency.

Euro Chlor, 1999. Euro Chlor Risk Assessment for the Marine Environment, OSPARCOM Region - North Sea : 1,2-Dichlorobenzene. 28p.

Euro Chlor, 1999b. Euro Chlor Risk Assessment for the Marine Environment, OSPARCOM Region - North Sea : Monochlorobenzene. 30p.

IARC, 1999, IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Some chemicals that cause tumours of the kidney or urinary bladder in rodents and some other substances-Dichlorobenzenes, Lyon, France: International Agency for Research on Cancer.

INERIS, 2005. Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : 3,4-Dichloroaniline, 31 p.

INRS, 2004. Fiche toxicologique n°73: 1,2-Dichlorobenzène. 6p.

INRS, 2005. Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004.

1,2-DICHLOROBENZENE

Jay K, Stieglitz L., 1995. Identification and quantification of volatile organic components in emissions of waste incineration plants. *Chemosphere* 30(7) : 1249-1260.

JORF 17 juin 2000, Arrêté du 3 avril 2000 relatif à l'industrie papetière, p.9143.

Krishnamurti R. 2001. Chlorinated benzenes. In: Kirk Othmer's encyclopedia of chemical technology. John Wiley & Sons, Inc.. July 13, 2003.

Ligocki MP, Levenberger C, Pankow JF. 1985. Trace organic compounds in rain. II. Gas scavenging of neutral organic compounds. *Atmos Environ* 19:1609-1617.

Mackay, D., Patterson, S., 1990. Fugacity models, in: Karcher, W. Beviliers, J. (Eds); Practical applications of quantitative activity relations in environmental chemistry and toxicology. 433-460.

Meek ME, Giddings M, Gomes R (1994) 1,2-Dichlorobenzene: Evaluation of risks to health from environmental exposure in Canada. *Journal of Environmental Science and Health, Part C, Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews*, 12(2):269-275

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Arrêté ministériel du 2 février 1998 modifié 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

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Décret 2005-378 du 20 avril 2005 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Arrêté du 20 avril 2005 pris en application du décret du 20 avril 2005 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses, JO du 23 avril 2005.

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Arrêté du 30 juin 2005 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses, J.O. 158 du 8 juillet 2005

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Décret n°53-578 du 20 mai 1953 modifié relatif à la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Arrêté du 3 avril 2000 relatif à l'industrie papetière

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Arrêté du 4 juin 2004 modifiant l'arrêté du 14 janvier 2000 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations classées soumises à déclaration sous la rubrique n° 2661

OCDE, 2001, SIDS Initial Assessment Report, 1,2-Dichlorobenzene, UNEP publication

1,2-DICHLOROBENZENE

TRI02. 2004. TRI explorer: Providing access to EPA's toxics release inventory data. Washington, DC: Office of Information Analysis and Access, Offices of Environmental Information, U.S. Environmental Protection Agency. Toxic Release Inventory.. August, 2004.

USEPA, Code of Federal Regulations, Interim status standards for owners and operators of hazardous waste treatment, storage, and disposal facilities, 40 CFR 265.340 - 265.351 (1985)

USEPA; 1981, Engineering Handbook for Hazardous Waste Incineration p.3-12, EPA 68-03-3025

USEPA; 1982, Management of Hazardous Waste Leachate, EPA Contract No. 68-03-2766 p.E-96.

VIGNES J.L, André, G., Kapala, F. et al, 1998. Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux ; Solvants chlorés, Société française de chimie, 7^{ème} édition, 1996-2005.

Wang M-J, Jones KC. 1994b. The chlorobenzene content of contemporary U.K. sewage sludges. Chemosphere 28(6):1201-1210