

1-4 DICHLOROBENZENE

Dernière mise à jour : 28/03/06

RESPONSABLE DU PROGRAMME

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

EXPERTS AYANT PARTICIPE A LA REDACTION

E. MARTINEZ, S. SUREAU

1-4 DICHLOROBENZENE

SOMMAIRE

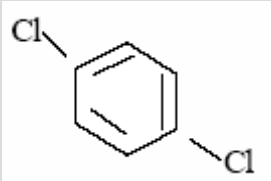
| | | |
|-----|--|----|
| 1 | Généralités | 3 |
| 1.1 | Définition et caractéristiques principales | 3 |
| 1.2 | Réglementations | 4 |
| 2 | Production et utilisations..... | 6 |
| 2.1 | Production et vente | 6 |
| 2.2 | Utilisations..... | 8 |
| 2.3 | Production accidentelle | 9 |
| 3 | Rejets et présence dans l'environnement | 10 |
| 3.1 | Comportement dans l'environnement | 10 |
| 3.2 | Présence dans l'environnement | 10 |
| 3.3 | Principales sources de rejet..... | 11 |
| 3.4 | Rejets industriels | 11 |
| 3.5 | Rejets liés à l'utilisation de produits | 14 |
| 4 | possibilités de réduction des rejets..... | 15 |
| 4.1 | Produits de substitution..... | 15 |
| 4.2 | Réduction des émissions industrielles | 16 |
| 5 | Aspects économiques | 19 |
| 5.1 | Place de la substance dans l'économie française..... | 19 |
| 5.2 | Impact économique des mesures de réduction..... | 20 |
| 6 | Conclusions | 21 |
| 7 | Références..... | 21 |
| 7.1 | Entreprises, organismes et experts interrogés | 21 |
| 7.2 | Sites Internet consultés | 21 |
| 7.3 | Bibliographie | 22 |

1-4 DICHLOROBENZENE

1 GENERALITES

1.1 Définition et caractéristiques principales

Tableau 1.1 : caractéristique du 1,4 dichlorobenzène

| Substance chimique | N° CAS | N° EINECS | Synonymes | Forme physique (*) |
|--|----------|-----------|---|---|
| <p>1,4 - Dichlorobenzène C₆H₄Cl₂</p>  | 106-46-7 | 203-400-5 | <p>Paradichlorobenzène p-Dichlorobenzène pDCB 1,4-DCB p-Chlorophenyl chloride</p> | Solide cristallisé sous forme d'écaillés ou de grains |

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

Selon la fiche toxicologique n°224 de l'INRS, le 1,4-dichlorobenzène (1,4-DCB) se présente sous la forme d'un solide cristallin blanc, sublimable dès la température ambiante et d'odeur caractéristique pénétrante, détectable à une concentration dans l'air de l'ordre de 15 à 300 ppm¹. Il est pratiquement insoluble dans l'eau (0,06 - 0,07 g/l à 20 °C) et soluble dans l'éthanol, l'acétone 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.

¹ A 25 °C et 101,3 kPa, 1 ppm = 6,01 mg/m³

1-4 DICHLOROBENZENE

1.2 Réglementations

1.2.1 Législation européenne

Le 1,4-DCB est réglementé dans le rectificatif de 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 (JOCE L216, 2004).

La substance est ainsi classifiée :

Xi; R36 : Irritant pour les yeux

Carc. Cat. 3; R40 : Effet cancérigène suspecté. Preuves insuffisantes

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: 36-40-50/53

S: (2-)36/37-46-60-61

Le 1,4-dichlorobenzène est un biocide et est donc visé par la directive 98/8/CE du Parlement européen et du Conseil concernant la mise sur le marché des produits biocides et par le règlement (CE) No 2032/2003 de la Commission du 4 novembre 2003 aux fins des programmes d'examen de certaines substances.

Le 1,4-DCB est également listé dans la Directive 76/464/CEE (transposée en législation française par l'arrêté du 2 février 1998) comme substance toxique ou néfaste à long terme pour l'environnement aquatique.

1-4 DICHLOROBENZENE

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 1,5 mg/l en moyenne mensuelle dans les rejets dont le flux dépasse 1 g/j.

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

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 20 µg/l pour le 1,4-DCB dans les eaux de surface, les eaux de concentration, 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 réglementées², et concernent la liste des rubriques ci-après³ :

- 1171 (fabrication de substances dangereuses pour l'environnement) ;
- 1172 (Stockage et emploi de substances dangereuses pour l'environnement) ;
- 1174 (fabrication d'organohalogénés, phosphorés, stanniques) ;
- 1175 (emploi de liquides organohalogénés) ;
- 1185 (CFC) ;
- 2330 (Teinture, impression, apprêt, enduction, blanchiment et délavage de matières textiles) ;
- 2351 (Teinture et pigmentation de peaux).

² 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).

³ La liste des rubriques mentionnées est indicative et ne se veut pas exhaustive.

1-4 DICHLOROBENZENE

Qualité des eaux de consommation

En France et en Europe, le 1,4-dichlorobenzène n'est pas directement concerné par le décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles et la Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (CE, 1998).

1.2.3 Autre législation

La Swedish Pesticide Ordinance (1985 : 836) a, selon l'European Chemicals Bureau (ECB, 2004), interdit l'usage du 1,4-DCB comme pesticide depuis le 1^{er} janvier 1990.

Le U.S. Department of Labor (Occupational Safety & Health Administration⁴) impose une valeur limite d'émission dans l'air de 450 mg/m³ pour le 1,4-DCB.

2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

2.1 Production et vente

2.1.1 Fabrication

Le 1,4-dichlorobenzène est produit par chloration directe suivant une méthode continue utilisant du benzène liquide combiné à du chlore gazeux en présence d'un catalyseur (généralement de l'oxyde ferrique).

Le rapport entre les isomères 1,2 et 1,4 issus de cette réaction peut être influencé par le rapport entre benzène et chlore.

Après séparation par distillation et cristallisation, le 1,4-dichlorobenzène formé peut être conditionné et transporté sous forme solide ou liquide.

Dans l'Union européenne, le degré de pureté du 1,4 dichlorobenzène produit ou importé est compris entre 99,7 et 99,9 %.

Impuretés (Commission européenne, 2004)

- chlorobenzène: $\leq 0,05$ %
- 1,2-dichlorobenzène: $\leq 0,01$ %
- 1,3-dichlorobenzène: $\leq 0,01$ %
- trichlorobenzène: $\leq 0,05$ %

⁴ <http://www.osha.gov/index.html>

1-4 DICHLOROBENZENE

2.1.2 Production

Selon l'ECB (2004), de 1987 à 1988 en Europe, on a produit de 33 000 à 35 000 tonnes par an de 1,4-DCB. Le niveau d'importation était en 1985 de 4 500 t/an alors que 16 500 tonnes/an étaient exportées. La consommation en Europe était donc de 22 950 t/an en 1985, en 1987 elle passait à 20 500 et à 16 400 en 1991. Les quantités totales produites et importées ont été pour 1994 rapportées par les producteurs et importateurs à 25 500 t/an dont 10 000 tonnes importées. Selon Eurochlor (1999), la quantité exportée en dehors de l'Europe en 1994 serait de 14 835 t/an, ce qui établirait la consommation européenne de 1,4-DCB pour 1994 à 20 000 t/an. Ainsi, la production et la consommation Européenne de 1,4-DCB auraient sensiblement diminué au cours des années 90.

D'ailleurs, selon le Syndicat des Halogènes et Dérivés (SHD) (communication personnelle), en France, les chlorobenzènes ne seraient plus produits et utilisés que de façon marginale. Ainsi, en 1999, Eurochlor comptabilisait trois sites de production en Europe (Bayer AG en Allemagne, EniChem en Italie et Arkema en France), dont certains ont aujourd'hui disparu. Ainsi, l'usine Arkema de Jarrie a produit des chlorobenzènes jusqu'en 2002. 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 Arkema.

En revanche, la production de 1,4 -DCB semble encore importante aux Etats Unis. Ainsi, la production de 1,4-DCB aux Etats-Unis est passée d'environ 6 800 tonnes en 1981 à 32 600 tonnes en 1993 (IARC 1999). Le volume de production rapporté par les industriels en 1998 et 2002 était de plus de 23 000 tonnes à 45 000 tonnes (ATSDR, 2004). Le taux historique de croissance entre 1989 et 1998 était de 1,1 % par an (CMR 1999).

1-4 DICHLOROBENZENE

2.2 Utilisations

Le 1,4-dichlorobenzène est en grande partie employé pour la fabrication de 1,4-dichloro-2-nitrobenzène (2,5 - dichloronitrobenzène) utilisé dans les teintures et les pigments (INERIS, 2005). Selon l'ECB (ECB, 2004), pour la teinture dans le textile, il est principalement utilisé pour le polyester et la laine mais de plus en plus remplacé par des alkylnaphtalènes. L'OCDE SIDS, cite également l'utilisation du 2,5-dichloronitrobenzène comme intermédiaire pour la fabrication de pesticides, et d'absorbants d'UV. On n'a pas retrouvé de traces de l'utilisation de cette substance en tant que pesticide en France, ce qui présuppose soit qu'il n'est pas utilisé soit qu'il l'est de manière confidentielle. En particulier, elle n'est pas répertoriée en tant que substance active dans la base e-phy du Ministère de l'Agriculture.

Le 1,4-DCB entre également dans la composition de répulsifs pour les mites et de désodorisants d'air ambiant, en particulier, blocs désodorisants utilisés dans les toilettes. Pour cette dernière application, son efficacité provient de sa forte odeur et de sa tension de vapeur élevée. Il serait aussi utilisé comme insecticide et comme larvicide.

Marginalement, le 1,4-DCB peut être utilisé dans le processus de fabrication de disques abrasifs poreux. Les disques sont séchés et cuits à 1 100 - 1 300 °C. Le 1,4-DCB est récupéré pendant la phase de séchage ou détruit pendant la phase de cuisson. La consommation européenne pour cet usage est estimée à 100 tonnes par an (ECB, 2004).

Selon l'ATSDR (ATSDR, 2004), il entre également dans la fabrication du 1,2,4-trichlorobenzène utilisé comme agent dégraissant et solvant industriel.

Le polyphénylène sulphide (PPS) (résine) contient du 1,4-DCB sous forme d'impureté à environ 0,01 %. Le PPS n'est pas produit en Europe depuis 1992 mais il est importé, son utilisation peut contribuer aux rejets totaux de 1,4-DCB dans l'environnement. D'ailleurs, selon l'ATSDR (2004), depuis quelques années, l'utilisation de 1,4-DCB dans la fabrication de la résine de PPS n'a cessé d'augmenter représentant aujourd'hui 25 à 50 % de son usage total aux Etats-Unis.

La répartition des consommations de 1,4-DCB peut varier selon les sources d'information. Toutefois EuroChlor (1999) en dresse un bilan assez précis :

1-4 DICHLOROBENZENE

Tableau 1 : utilisation du 1,4-DCB en Europe en 1994 (source : Euro Chlor 1999)

| Utilisation | Tonnes/an | % |
|--|-----------|------|
| Intermédiaire (synthèse de pesticides, de résines et de colorants) | 7 154 | 49,3 |
| Blocs toilettes / désodorisants d'air ambiant | 3 170 | 21,9 |
| Répulsifs de mites | 4 070 | 28,1 |
| Disques abrasifs | 100 | 0,7 |
| Total | 14 494 | 100 |

Ces chiffres sont d'ailleurs confirmés par l'ECB (2004) selon lequel, sur les 16400 tonnes de 1,4-DCB consommées en 1991 en Europe, 7000 tonnes ont servi à la fabrication du 1,4-dichloro-2-nitrobenzène (2,5-dichloronitrobenzène), 4 500 tonnes à la fabrication de répulsifs et 3 500 tonnes dans celle des désodorisants d'air ambiant.

En Allemagne, 40 % du 1,4-DCB sont utilisés sous forme de blocs toilettes et 60 % sous forme de désodorisants d'air ambiant. Ainsi, en supposant le même ratio pour la consommation européenne, on en déduit que 1 270 tonnes par an de 1,4-DCB sont utilisées comme blocs toilettes et 2100 pour les désodorisants d'air ambiant.

2.3 Production accidentelle

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).

1-4 DICHLOROBENZENE

3 REJETS ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1 Comportement dans l'environnement

D'après la structure moléculaire du 1,4-DCB, aucune hydrolyse n'est attendue. Dans l'atmosphère, il réagit principalement avec les radicaux hydroxyles. Cette réaction étant assez lente, il a tendance à se répandre largement. Le 1,4-dichlorobenzène peut être classé comme "facilement biodégradable". Il n'y a pas de tests disponibles sur la biodégradation du 1,4-dichlorobenzène en eaux de surface.

Pour le sol et les sédiments, il n'y a pas de résultats disponibles de tests standardisés sur la biodégradation. Plusieurs tests avec des colonnes de sol recouvert d'eau indiquant que le 1,4-dichlorobenzène est dégradé sont disponibles. Mais aucun taux de dégradation ne peut être extrapolé à partir de ces tests.

3.2 Présence dans l'environnement

La présence de 1,4-dichlorobenzène dans l'environnement est uniquement d'origine anthropique.

Compte tenu de sa volatilité et de ses diverses utilisations par fumigation, pulvérisation et autres, la plupart des rejets dans l'environnement sont atmosphériques. Ils sont estimés à 98,9 %, le reste se répartissant entre l'eau (0,79 %), le sol (0,15 %), et les sédiments (0,16 %) (Commission Européenne, 2004).

Tableau 2. Partition du 1,4-dichlorobenzène entre les différents compartiments de l'environnement

| Compartiment | % |
|--------------|------|
| Air | 98,9 |
| Eau | 0,79 |
| Sol | 0,15 |
| Sédiment | 0,16 |

Aux Etats Unis, les rejets dans les différents compartiments sont en 2001 (Cicads, 2004) :

1-4 DICHLOROBENZENE

- Emissions totales dans l'air : 37 t
- Rejets dans les eaux de surfaces : 0,51 t
- Rejets dans les sols : 0
- Rejet total sur les sites : 42 t
- Rejet total hors des sites : 0,69 t

3.3 Principales sources de rejet

Il n'y a pas de sources naturelles connues de 1,4-DCB. Les sources de rejet proviennent de sa production, de son utilisation en tant que produit intermédiaire et surtout des rejets provenant de la consommation des produits contenant la substance. En effet, le 1,4-DCB se déverse principalement dans l'atmosphère par l'utilisation de désodorisants d'air ambiant, de blocs toilettes et de répulsifs de mites.

Eurochlor estime que sur une consommation de 15 000 t/an de 1,4-DCB, les émissions totales dans l'air et dans l'eau sont respectivement de 7258,2 t/an et de 427 t/an pour la production et l'utilisation (Euro Chlor, 1999).

3.4 Rejets industriels

EuroChlor rapporte les émissions de 1,4-dichlorobenzène (Euro Chlor, 1999) par les industriels européens dans l'air et dans l'eau.

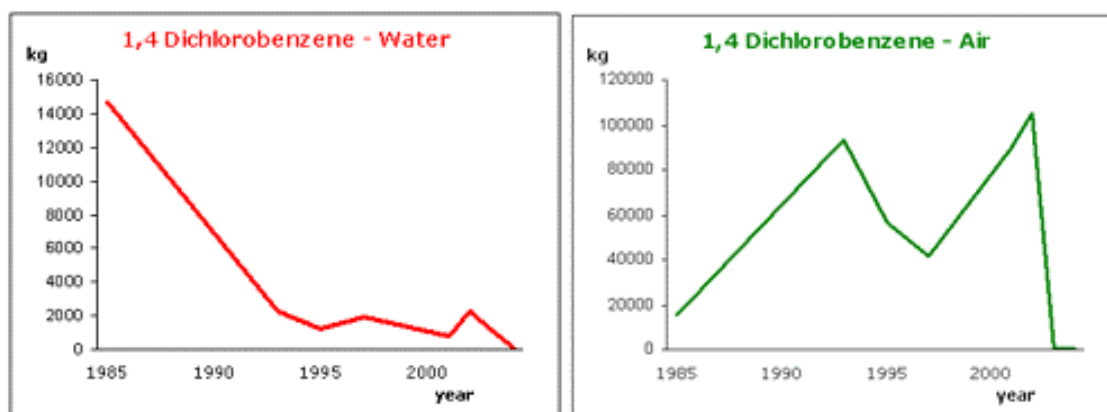


Figure 1. Emissions industrielles de 1,4-dichlorobenzène (en kg) dans l'eau et dans l'air d'après Euro Chlor (1999)⁵.

⁵ <http://www.eurochlor.org/COCEM>

1-4 DICHLOROBENZENE

Ces graphiques confirment l'importance des rejets atmosphériques du 1,4-dichlorobenzène, puisque les quantités émises dans l'air sont 10 fois plus grandes que celles émises dans l'eau. On constate que pour l'ensemble des substances chlorées (y compris le 1,4-dichlorobenzène), 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).

Dans le cadre de l'action nationale de recherche et de réduction des substance dangereuses dans l'eau, des mesures ponctuelles ont été réalisées à la sortie de près d'un millier d'ICPE. Il apparaît que le flux total de 1,4 dichlorobenzène issu de ces installations est de 1,7 kg.j⁻¹. Ces émissions proviennent essentiellement des industries chimiques et parachimique (88%) et des industries du traitement des cuirs et des peaux. Enfin, en région Rhône-Alpes, où deux inventaires des rejets de micropolluants, par des établissements industriels, ont été réalisés en 1993 et 1998, on constate une baisse des émissions de 1,4-dichlorobenzène. Ainsi, le flux total qui représentait 10 kg.j⁻¹ en 1993 a baissé à 4 kg.j⁻¹ en 1998. Ces résultats, confirment que les émissions de 1,4-dichlorobenzène dans les milieux aquatiques diminuent.

Une étude plus complète a été réalisée par l'ECB (2004) sur les différentes voies d'émissions de 1,4-DCB. Cette étude est néanmoins antérieure à la fermeture du site Arkema de Jarrie .

3.4.1 Rejets provenant de la production de 1,4-DCB

3.4.1.1 Rejets dans les eaux de surface

Les rejets en eau de surface de 1,4-DCB sont très variables en fonction des trois sites de production identifiés en Europe. Le plus fort rejet est enregistré sur une installation ne possédant pas d'installation de traitement des effluents. Sur les 5 500 tonnes de 1,4 DCB produites, 3,2t sont rejetées dans les eaux de surface. Au niveau continental, l'émission de 1,4-DCB est estimée à 3,6 t/an pour une production de 15 000 t.

3.4.1.2 Rejets atmosphériques

Les émissions dans l'air dues aux évaporations des stations d'épuration ne sont pas connues. Sur les trois sites de production, la plus forte émission est de 36,5 tonnes par an sur une production totale de 5 500 t/an. Au niveau continental les rejets sont estimés à 50,5 t/an.

3.4.2 Rejets provenant de l'utilisation comme intermédiaire

On se base sur (ECB, 2004).

3.4.2.1 Rejets dans l'eau

Aucune étude exhaustive n'a permis de mesurer les émissions dues uniquement à l'utilisation de 1,4-DCB comme intermédiaire réactionnel. Les estimations de l'ECB semblent montrer qu'elles sont équivalentes aux émissions dues à la production (3,45 t/an).

1-4 DICHLOROBENZENE

3.4.2.2 Rejets atmosphériques

Selon (ECB, 2004), le facteur d'émission de 1,4-DCB pour la fabrication du 1,4-dichloro-2-nitrobenzène serait de 0,058 % et sur les rejets dans les eaux usées, 50 % sont supposés s'évaporer dans l'air pendant le traitement. Le rapport en déduit que localement le rejet direct est de 0,6 t/an et 0,5 t/an via la station d'épuration, au niveau régional de 2 t/an directement et 2 t/an via les stations d'épuration et pour le niveau continental 2,3 t/an direct et 2 t/an via les stations.

3.4.3 Rejets provenant de la fabrication des désodorisants d'air ambiant et de répulsifs de mites

3.4.3.1 Rejets dans l'eau

Selon (ECB, 2004), la visite de trois sites de fabrication a montré qu'il n'y avait pas de rejets dans l'eau significatifs. Les opérations de nettoyage sont habituellement mécaniques sans rejets de résidus liquides ; Il semblerait qu'il y ait tout de même des rejets dans l'eau lors du test des produits finaux dans des toilettes expérimentales.

Selon l'enquête menée par ECB sur le plus gros fabricant, le 1,4-DCB sous sa forme solide est modifié. Il peut être ensuite mélangé à des parfums et des agents de surface et est compacté en petits blocs. Ces opérations se déroulent dans une aire confinée avec extraction de l'air. Les blocs sont alors transférés pour être emballés. Les machines sont nettoyées avec de l'air comprimé, aucune eau n'est utilisée. La poussière de 1,4-DCB ainsi collectée est alors recyclée ou incinérée.

La quantité de 1,4-DCB se retrouvant au final dans les déchets solides est estimée à 600 kg/an (sur 2 000 t/an utilisées par ce producteur).

Une tonne par an de 1,4-DCB est traitée différemment. Elle est mélangée à des agents de surface, des parfums, des colorants et des remplisseurs sous forme liquide (dans des moules). Les moules sont lavés trois fois par an, 300 g de 1,4-DCB est rejeté avec l'eau du nettoyage pour chaque opération de lavage.

Globalement, ECB estime que les rejets dans l'eau consécutifs à la fabrication des désodorisants d'air ambiant/blocs toilettes et des répulsifs de mites sont négligeables au regard des rejets dus à son utilisation comme intermédiaire et à son usage direct dans les blocs de toilettes.

1-4 DICHLOROBENZENE

3.4.3.2 Rejets atmosphériques

Aucune donnée n'est disponible selon ECB, cependant le Technical Guidance Document de la Commission européenne (TGD, 1996) propose d'utiliser un facteur d'émission dans l'air par défaut de 1 %. Sur 7 240 t/an transformées, le rejet serait donc de 72,4 t/an. ECB en déduit une émission de 29 t/an au niveau local et régional et de 72,4 t/an au niveau continental.

3.4.4 Rejets provenant de la production de disques abrasifs

On peut considérer que les rejets sont comparables à ceux de la production de blocs de toilettes et des répulsifs anti-mites. Le rejet est principalement atmosphérique et les rejets via les eaux usées sont probablement négligeables.

La substance qui donne leur porosité aux disques est soit perdue par évaporation soit détruite dans le four de cuisson. En l'absence de précision, ECB considère que la totalité, à savoir les 100 tonnes, est rejetée dans l'air. En conclusion, le rejet continental est de 100 t/an, et au niveau local et régional il est estimé à 10 t/an.

3.5 Rejets liés à l'utilisation de produits

Il s'agit ici de l'utilisation de 1,4-DCB en tant que désodorisant d'air ambiant, y compris blocs de toilettes, et répulsifs de mites.

3.5.1 Rejets dans l'eau

Selon Ware et West (1987), une partie du 1,4-DCB peut être émis dans l'atmosphère à travers les blocs de toilettes mais la plupart des émissions se feraient via les eaux usées. Ce qui paraît, selon ECB, assez peu probable comme conclusion car la plupart des blocs de toilettes sont accrochés aux toilettes et non à l'intérieur des réservoirs d'eau.

Frishe et al. (1981) ont estimé que la perte de poids d'un bloc de toilette était 20 à 30 % plus importante lorsqu'il était au contact de l'eau que lorsqu'il n'était au contact que de l'air.

Selon une hypothèse extrême, un tiers du bloc toilette finirait dans les eaux usées et le reste serait évaporé. ECB déduit donc de cette hypothèse que 420 tonnes par an seraient rejetées dans les eaux usées au niveau continental, 42 t/an au niveau régional et 84 kg/an au niveau local.

1-4 DICHLOROBENZENE

3.5.2 Rejets atmosphériques

Le 1,4-DCB utilisé dans les répulsifs anti-mites est surtout émis dans l'air (4 070 t/an en Europe).

3 170 t/an de 1,4-DCB sont utilisées dans la fabrication de désodorisants d'air et de blocs de toilettes. Avec une répartition de 40-60 comme précédemment, on en conclut que les volumes utilisés sont de 1 270 t/an dans les blocs de toilettes (section 2.2). Frische et al. (1981) estiment que 67 % des blocs de toilettes s'évaporent dans l'air pendant leur usage, autrement dit 851 t/an. Les désodorisants s'évaporent intégralement, soit 1 900 t/an.

Au total 6 821 t/an sont rejetées dans l'air. Il faut y rajouter les 210 t/an représentant l'évaporation (à hauteur de 50 % des 420 t/an, voir section 3.3.1) lors d'épuration des eaux usées. En définitive, au niveau continental, les émissions directes dans l'air sont de 6 821 t/an et les émissions via les stations d'épuration de 210 t/an. Au niveau régional, on considère une émission directe de 682 t/an et de 21 t/an via les stations d'épuration. Les émissions locales sont négligées car diffuses.

4 POSSIBILITES DE REDUCTION DES REJETS

4.1 Produits de substitution

La grande majorité des émissions de 1,4-DCB provient de son utilisation dans les désodorisants d'air ambiant, les blocs de toilettes et les répulsifs anti-mites. Selon Euro Chlor (Euro chlor, 1999), 98 % des émissions proviennent de l'utilisation par le public de la substance. Or, ces produits sont toxiques et ne présentent qu'une efficacité limitée compte tenu de leur toxicité selon Ecoconso et l'Observatoire Bruxellois de la Consommation Durable (OBCD).

Les produits de substitution pour les biocides existent et sont naturels concernant les répulsifs de mites. D'après l'OBCD, les mites fuient les substances très odorantes, comme la lavande, le romarin, le tabac, le camphre ou le bois de cèdre. De nombreux produits à base de ces substances existent sur le marché. Les désodorisants d'intérieur peuvent être limités en aérant les pièces et les blocs de toilettes par un nettoyage plus répétés des sanitaires (entraînant cependant une plus grande utilisation de produits de nettoyage).

1-4 DICHLOROBENZENE

4.2 Réduction des émissions industrielles

Le 1,4-Dichlorobenzène peut être éliminé par incinération : 1) en enrobant le p-dichlorobenzène dans du papier ou tout autre matériel inflammable et en le brûlant dans une chambre à combustion appropriée équipée d'un dispositif de nettoyage des gaz résiduels. 2) en dissolvant le 1,4-dichlorobenzène dans un solvant inflammable (tel que l'alcool) et en le pulvérisant dans une chambre à combustion appropriée équipée d'un dispositif de nettoyage des gaz résiduels (UNEP, 1985, p. 101).

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 la valeur calorifique soit de 7000 à 9000 BTU/lb. L'injection liquide, le four rotatoire, et les incinérateurs à lit fluidifié 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 1,4-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 pour les liquides et les gaz, et en heures pour les solides (USEPA; 1981).

Le 1,4-DCB étant un COV, le traitement des effluents gazeux contenant de tels composés peut s'y appliquer.

1-4 DICHLOROBENZENE

Le tableau ci dessous présente les différents procédés applicables aux traitements des COV (IPPC, 2001)

| Procédé | Application | Description | Performance du traitement | Coût | |
|--|--|--|--|--|--|
| | | | | installation | exploitation |
| Séparation membranaire | Solvants et vapeurs d'hydrocarbures | Séparation des gaz en fonction de la perméabilité avec possibilité de recyclage | > 99,9 % pour COV 90-99 % pour hydrocarbure | 300000€ (200 Nm ³ /h) | 60000€/an |
| Condensation | Recondensation des COV concentrés pour la réutilisation | Condensation et récupération des vapeurs par réduction de la température | Division des concentrations de 500 à 1000 | 500000€ (1000 Nm ³ /h) pour une installation de cryogénéisation | |
| Adsorption | Récupération des COV pour réutilisation ou abattement de la pollution | Adsorption de surface des gaz sur des solides (charbon actif, zéolites) | COV : 80-95% Toluène : 90% | 240 m€ pour 1000 Nm ³ /h avec régénération des charbons | 1000€ par tonne de charbon |
| Lavage des gaz | Pour solvants solubles (ammonium, SO ₂) en vue d'une réutilisation | Les gaz solubles sont transférés dans la phase aqueuse | COV : 50-95% | Très variable en fonction du traitement : de 600 à 33500\$ | |
| Biofiltration | Pour polluant facilement biodégradable (hydrocarbures...) | Les effluents gazeux passe à travers un lit biologique où les polluants sont détruits | Toluène : 80-95% Hydrocarbures : 75-95% | 5000-20000€ | 200€ par m ³ de produits filtrant |
| Lavage des gaz avec action biologiques | Pour des mélanges de produits facilement biodégradables et solubles (peu efficace sur les hydrocarbures aromatiques) | Les gaz solubles sont transférés dans une phase aqueuse contenant des micro-organismes capables de traiter les polluants | COV : 80-90% | 5000-15000€ | |

1-4 DICHLOROBENZENE

| Procédé | Application | Description | Performance du traitement | Coût | |
|-----------------------------------|--|---|---------------------------|---|---|
| | | | | installation | exploitation |
| Lavage des gaz avec lit bactérien | Surtout des produits solubles (acides et alcool) | Comme précédemment à la différence que les micro-organismes sont fixés sur un support | CVM : 99% COV : 80-95% | 5000-20000€ | |
| Oxydation thermique | Tout gaz combustibles | Les effluents gazeux sont brûlés en présence d'air ou d'oxygène et transformés en eau et CO ₂ . Pour les composés halogénés des conditions d'utilisations particulières sont nécessaires | Cov : > 95% | Entre 10000 et 50000€ selon les technologies | >25000€ pour les combustion simple sans récupération de chaleur |
| Oxydation catalytique | Tout type de gaz, même moins combustibles que dans la technique d'oxydation thermique simple | Les effluents gazeux une fois chauffés passe à travers un catalyseur afin d'accélérer la réaction d'oxydation ou de détruire des composés plus faiblement combustibles | COV : > 95% | 10000-80000€ | 3000-21000€ pour la technique non régénératrice |
| Torchage | Essentiellement dans le secteur pétrolier et pétrochimique | Consiste à brûler à haute température des gaz combustibles | COV : >98% | 8300-560000€ en fonction des dimension de la torchère | Jusqu'à 36000€ |

1-4 DICHLOROBENZENE

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. Leur décomposition 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 (Lenntech⁶, chemviron Carbon, correspondance personnel) indiquent que le chlorobenzène présente une très grande probabilité d'être efficacement adsorbé sur le charbon actif. Dans l'étude menée par l'ECB (2004), une installation utilisant du 1,4-dichlorobenzène traite ses effluents aqueux à l'aide d'un tel procédé. Pour 1 200 tonne de 1,4 DCB utilisées, seulement 2,5 kg/an sont rejetées dans les eaux de surface.

5 ASPECTS ECONOMIQUES

5.1 Place de la substance dans l'économie française

En France, selon la DRIRE Alsace, la société Rhodia Organique Mulhouse Dornach produirait du 2,5-dichloronitrobenzène (à partir de 1,4-DCB). Selon le guide de la chimie 2004, les fabricants et distributeurs répertoriés pour le 2,5-dichloronitrobenzène sont Rhodia Chimie et Rhodia Organique. La même source donne une quinzaine de fabricants ou de distributeurs du 1,4-DCB en France. Toutefois, selon le SHD, seule l'usine Arkema de Jarrie produisait du 1,4-DCB, et cette activité a été arrêtée en 2002.

50 % du 1,4-DCB serait utilisé pour la production du 2,5-dichloronitrobenzène qui sert aux fabrications de pesticides et colorants. Les 50 % autres sont utilisés comme répulsifs antimites, désodorisants et blocs toilettes. Il est assez difficile à partir d'un intermédiaire de déterminer dans quelle classification NAF, il se situe. Souvent, il peut se décliner dans plusieurs catégories, c'est le cas du 1,4-DCB. On peut retenir par exemple ici les catégories NAF 24.5 A (savons, détergents et produits d'entretien) pour les répulsifs antimites, les désodorisants et les blocs de toilettes ; la catégorie NAF 24.1 C (colorants et pigments) et NAF 24.2 Z Produits agrochimiques pour les pesticides.

⁶ <http://www.lenntech.com/fran%C3%A7ais/adsorption.htm>

1-4 DICHLOROBENZENE

Le secteur de la fabrication des savons, de parfums et produits d'entretien a consacré en 2003 un total d'environ 6 millions d'euros en investissements pour la protection de l'environnement pour un chiffre d'affaire d'environ 5 M d'euros (SESSI, résultats de l'EAE 2003).

Selon la même étude du SESSI, le chiffre d'affaire du secteur de fabrication de colorants et pigments était en 2003 d'un milliard d'euros et de la fabrication des produits agrochimiques d'autour de 5 milliards d'euros.

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 coûts (IPPC, 2001)⁷ :

| Procédé | installation | exploitation |
|--|--|---|
| 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€ |

⁷ Voir également le paragraphe sur les traitements des effluents gazeux.

1-4 DICHLOROBENZENE

6 CONCLUSIONS

Le 1,4-dichlorobenzène est un composé aromatique halogéné volatil. Il est utilisé essentiellement pour la synthèse du 2,5-dinitrochlorobenzène, et comme solvant. Les émissions de 1,4-dichlorobenzène se font avant tout vers l'atmosphère, et sont dues aux rejets industriels des usines de production ou d'utilisation et à l'usage domestique des produits contenant la substance.

Les émissions dans les milieux aquatiques du 1,4-DCB sont relativement faibles en comparaison des émissions vers l'atmosphère.

Si l'on s'intéresse uniquement aux rejets dans l'eau, l'effort doit sans doute porter sur l'utilisation du 1,4 DCB en tant que produit de synthèse organique, notamment dans la fabrication du 2,5-dichloronitrobenzène et dans l'utilisation de celui-ci dans la fabrication de pigments et colorants. Les procédés d'incinération et d'utilisation de circuits fermés peuvent contribuer à réduire les émissions.

Pour réduire les rejets de 1,4 DCB de façon efficace, il faut également agir sur les désodorisants d'intérieur, les antimites et les blocs toilettes. Une interdiction des produits contenant la substance pourrait être envisagée à une échelle de temps raisonnable afin que les industriels utilisent les substituts naturels déjà existants.

7 REFERENCES

7.1 Entreprises, organismes et experts interrogés

ARKEMA
CHEMVIRON CARBON
CLARIANT Huningue
ECOCONSO
SYNDICAT DES HALOGENES ET DERIVES (SHD)

7.2 Sites Internet consultés

http://www.ademe.fr/partenaires/agrice/publications/documents_francais/CP1.pdf
<http://www.admi.net/jo>
<http://aida.ineris.fr/>

1-4 DICHLOROBENZENE

<http://www.alsace.drire.gouv.fr/environnement/acteic/682004/0902RhodiaOrganiqueR.htm>

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

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

<http://chimie.ineris.fr>

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

<http://www.ecoconso.be/article280.html>

<http://www.eurochlor.org/14dichlorobenzene>

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

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

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

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

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

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

<http://www.observ.be/FR/>

<http://www.observ.be/FR/15mars2004/20040315dossier.pdf>

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

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

http://www.univ-littoral.fr/rech/prog_euro/inte_cov.htm

7.3 Bibliographie

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

Centre de Recherche et d'Information des Organisations de Consommateurs, L'entretien ménager sans produits ni déchets dangereux : rapport technique

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

1-4 DICHLOROBENZENE

CMR. 1999. Chemical profile. *p*-dichlorobenzene. Chemical Market Reporter. June 07, 1999.

Commission européenne (2004) - Risk Assessment - 1,4-dichlorobenzene. Commission Européenne Final report, 2004.

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

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 98/8/CE du Parlement européen et du Conseil concernant la mise sur le marché des produits biocides

Commission européenne, Règlement (CE) No 2032/2003 de la Commission du 4 novembre 2003 aux fins des programmes d'examen de certaines substances

Commission européenne, Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (CE, 1998)

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.

Euro Chlor, 1999. Euro Chlor Risk Assessment for the Marine Environment, OSPARCOM Region - North Sea : 1,4-Dichlorobenzene. 28p.

European Chemicals Bureau (ECB), 2004, European Union Risk Assessment Report 1,4-DICHLOROBENZENE

Frische R, Hachmann R and Rippen G, 1981, Ermittlung und Bewertung der Umweltbelastung und -verteilung von Verbrauchskemikalien. Beispiel: *p*-Dichlorbenzol als Geruchuebertoener im Sanitaerbereich. UFOPLAN des BMI, Forschungsbericht 105.05019/03 Entwurf 1981, im Auftrag des Umweltbundesamtes.

Huang, Y et al, 2003, Chlorobenzenes removal from municipal solid wste incineration fly ash by surfactant-assisted column flotation, chemosphere, 52, pp 735-743.

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 : 1,4-Dichlorobenzène, 41 p.

INRS, (2004). Fiche toxicologique n°224: 1,4-Dichlorobenzène. 6p.

INTERREG III, (2005). Dépollution des rejets de composés organiques volatils (COV).

1-4 DICHLOROBENZENE

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

JOCE L216 du 16.06.2004, rectificatif de la Directive 2004/73/CE de la Commission du 29 avril 2004, 29ième adaptation de la directive 67/548/CEE du Conseil.

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

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, Décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles

OCDE, 1996, SIDS Initial Assessment Report, Benzene, 1,4-Dichloro-2-nitro, UNEP publication

Organisation Mondiale de la Santé, Directives de qualité pour l'eau de boisson, 2004

Rhodia, 2004, guide de la chimie 2004 et des sciences de la vie

TGD (1996) - Technical Guidance Documents in support of the Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances and the Commission Regulation (EC) 94/1488/EEC on risk assessment for existing substances (Parts I, II, III and IV) EC Catalogue numbers CR-48-96-001-EN-C, CR-48-96-002-EN-C, CR-48-96-003-EN-C, CR-48-96-004-EN-C

Ukisu, Y. et al, 2000, Catalytic dechlorination of aromatic chlorides with noble-metal catalysts under mild conditions: approach to practical use, Applied Catalysis B:Environmental, 27, pp. 97-104.

1-4 DICHLOROBENZENE

United Nations Environmental Programme (UNEP), 1985, Treatment and Disposal Methods for Waste Chemicals (IRPTC File). Data Profile Series No. 5. Geneva, Switzerland:, Dec. 1985., p. 101

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

Ware SA and West WL (1987), Investigation of Selected Potential Environmental Contaminants: Halogenated Benzenes. US-EPA EPA/600/D-87/165 (PB273206).