

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE

Dernière mise à jour : 10 mai 2005

RESPONSABLE DU PROGRAMME

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

EXPERTS AYANT PARTICIPE A LA REDACTION

J.-M. Brignon, L. Malherbe

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE

SOMMAIRE

1	Généralités	4
1.1	Définition et caractéristiques principales.....	4
1.2	Réglementation	5
2	Production et utilisation.....	6
2.1	Production et vente	6
2.2	Utilisations.....	7
3	Rejets et présence dans l'environnement	12
3.1	Rejets lors de phases de production	13
3.2	Présence dans les milieux aquatiques	16
4	Possibilités de réduction des rejets.....	18
4.1	Rejets lors de la production.....	18
4.2	Rejets lors de l'utilisation	18
4.3	Traitement des effluents industriels et des eaux usées.....	19
4.4	Produits de substitution.....	20
4.5	Technologies de substitution.....	25
5	Aspects économiques	25
5.1	Coûts engendrés par une réduction des rejets de DEHP	25
5.2	Quelques données sur le secteur du PVC.....	28
6	Conclusions	30
7	Références.....	30
7.1	Bibliographie	30
7.2	Liste des entreprises et organismes contactés	31

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTALATE

1 GENERALITES

1.1 Définition et caractéristiques principales

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

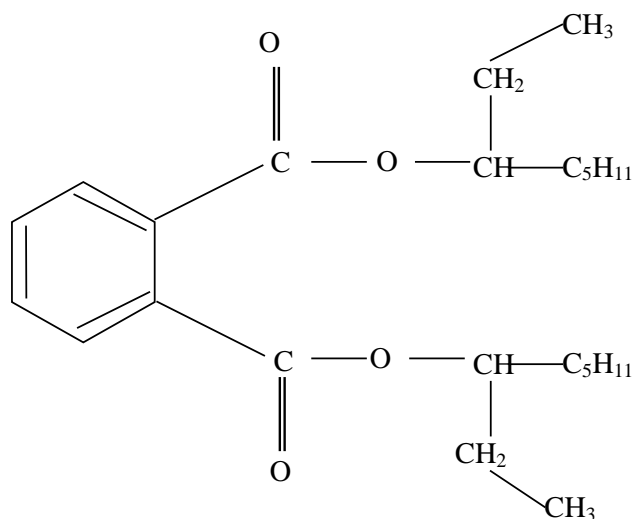


Figure 1. Formule du DEHP

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).

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE

1.2 Réglementation

1.2.1 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/CEE¹.

Le DEHP figure aussi dans la liste des substances recensées pour une action prioritaire, dans l'annexe 2 de la stratégie de l'OSPAR^{2, 3}.

Les phrases de risque associées au DEHP sont R60-61

1.2.2 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 puériculture⁴ ;
 - réglementation française, arrêté du 21 juillet 2000 ordonnant le retrait de certains jouets et articles de puériculture⁵ ;
- d'une interdiction d'emploi et de mise sur le marché dans l'industrie des cosmétiques :
 - directive 2003/15/CE⁶ relative aux produits cosmétiques.

¹ 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.

² Convention pour la protection de l'environnement marin dans le Nord-Est atlantique.

³ OSPAR Strategy with regard to Hazardous Substances, Annex 2 : List of Chemicals for Priority Action. Ref 1998-16.

⁴ 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.

⁵ 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.

⁶ 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.

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE

Le DEHP a été récemment inclus dans l'annexe 1 de la directive 2003/36/CE⁷ (substances classées cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction - CMR).

2 PRODUCTION ET UTILISATION

2.1 Production et vente

2.1.1 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).

2.1.2 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.

⁷ 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.

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE

2.1.3 Évolution du marché

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

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

2.2 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 1. Part du DEHP sur le marché des plastifiants

Année	Part du 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)

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTALATE

Cette évolution pourrait néanmoins s'atténuer à la suite des récentes clarifications sur les risques pour la santé liés à cette substance^{8, 9}.

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

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

2.2.1 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 :

- 1er cas :

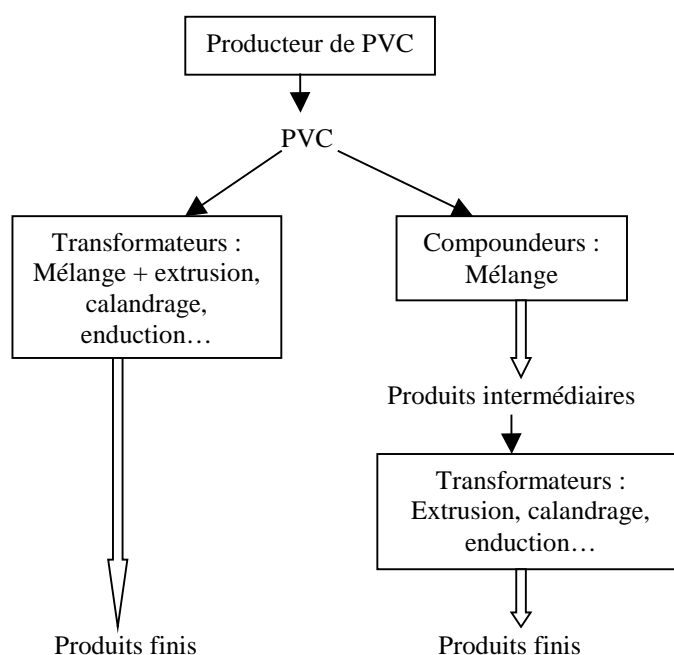
Les transformateurs s'approvisionnent en PVC et en additifs. Ils en réalisent eux-mêmes le mélange puis transforment le PVC souple qui a été obtenu (calandrage, extrusion, etc.). La préparation et la transformation des plastisols sont également assurées par cette catégorie d'entreprises. On désigne par plastisol une dispersion de solides (PVC et charges) dans un liquide (plastifiant). Ces pâtes contiennent donc un taux élevé de plastifiant.

- 2e 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.

⁸ EU Technical meeting III, 2003. Experts confirm no general risk to human health from the plasticizer DEHP.

⁹ 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.

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE



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

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

2.2.2 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).

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE

2.2.3 Peintures, laques, encres, colles et adhésifs

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

2.2.4 Papier

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

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTALATE

2.2.5 Récapitulatif des principaux usages du DEHP

Tableau 2. Récapitulatif des principaux usages du DEHP

Domaines d'emploi	Part de DEHP consommé par ce secteur par rapport à consommation totale ¹⁰ de DEHP ¹¹	Part occupée par le DEHP sur le marché des phtalates pour cet usage (estimation années 80)	Domaines où une diminution de l'usage de DEHP a été identifiée
Polymères			
Câblerie	17 %	20 %	X
Films, feuilles calandrées	15 %	60 %	X
Tissus ou papiers enduits	4,4 %	70 %	
Profilés, produits extrudés, tuyaux	13 %	60 %	
Revêtements de sol enduits et calandrés	15 %	50 à 60 %	
Protections murales	21 %		
Matériaux et revêtements pour toiture	1,3 %	mq	
Automobile	1,5 %	mq	Supprimé depuis 2003 (réglementation anticipée)
Semelles de chaussures	8,4 %	60 %	X
Autres polymères (dont caoutchouc)	mq (faible)	mq (faible)	X
Non polymères			
Joints, adhésifs	2,3 %		X
Laques et peintures	0,3 %		X
Encres	0,3 %		X
Céramiques	0,006 %		?
Papier	mq		?

mq : absence de donnée

¹⁰ Pour polymères + non polymères.

¹¹ Données 1997, National Chemical Inspectorates.

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE

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.

3 REJETS ET PRESENCE 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, déchetage de voitures, déchets restant dans l'environnement) : 63 %.

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

- pour les eaux usées, le nettoyage et l'abrasion de sols en polymères ;
- pour les eaux de surface, par voie diffuse, la présence résiduelle de déchets dans l'environnement ;
- pour les rivières, les usines de traitement des eaux usées.
- Se rapportant aux quantités totales de DEHP rejetées dans les eaux, la fiche « Source screening (...) for DEHP » (Royal Haskoning, 2003) identifie en revanche :
- comme sources majeures :
 - la production/formulation de DEHP et de compounds PVC souples (avec ou non traitement des effluents) ;
 - la consommation par les ménages de produits PVC contenant du DEHP ;
 - les écoulements/fuites à partir de matériaux, constructions ou toitures équipés de PVC plastifié ;

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE

- 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.

3.1 Rejets lors de phases de production

3.1.1 Rejets dans l'air

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

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

3.1.2 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).

3.1.3 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.

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE

3.1.4 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).
-

3.1.5 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.

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE

Tableau 3. Rejets industriels de DEHP en Champagne-Ardenne

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

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

3.1.6 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.

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTALATE

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.

3.1.7 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 4. 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

3.2 Présence dans les milieux aquatiques

3.2.1 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.

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTALATE

Tableau 5. 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

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.

Normes de qualité environnementale pour le 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.

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTALATE

3.2.2 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).

4 POSSIBILITES DE REDUCTION DES REJETS

4.1 Rejets lors de la 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.

4.2 Rejets lors de l'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

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE

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.

4.3 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 6. 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.

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTALATE

4.4 Produits de substitution

4.4.1 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 7. 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

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE

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.

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTALATE

Tableau 8. Quelques caractéristiques des diverses classes de plastifiants

Plastifiant	Avantages	Inconvénients	Prix de la substance
Autres phtalates :			
DINP ¹²	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 ¹³			
DBP ¹⁴	Bonne compatibilité avec le PVC		?
BBP ¹⁵			
Phtalates linéaires	Très bonnes performances aux températures élevées	Flexibilité à froid limitée	
Adipates Ex. : DEHA ¹⁶	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

¹² Diisononylphtalate.

¹³ Diisodécylphtalate.

¹⁴ Dibutylphtalate.

¹⁵ Butylbenzylphtalate.

¹⁶ 2 éthylhexyladipate, encore appelé dioctylphtalate (DOA).

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE

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

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

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

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTALATE

4.4.2 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.

4.4.2.1 PVC souple

Tableau 9. 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	

4.4.2.2 Caoutchouc

Divers plastifiants peuvent être utilisés, notamment des huiles paraffiniques.

4.4.2.3 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.

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTALATE

4.5 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 10. Technologies de substitution

<i>Technologie</i>	<i>Description/caractéristiques</i>	<i>Limites/inconvénients</i>
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 ASPECTS ECONOMIQUES

5.1 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.

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE

Tableau 11. Coûts d'une diminution des rejets de DEHP dans les eaux

Moyens mis en œuvre	Coûts
Traitement des effluents industriels	<ul style="list-style-type: none"> ● R&D : si nécessité d'améliorer l'efficacité des techniques de traitement ; ▸ investissement : selon les équipements requis par les méthodes de traitement envisagées ; coûts organisationnels : si nécessité de mettre en place des systèmes de collecte des effluents.
Produits de substitution	<ul style="list-style-type: none"> ● Préjudices économiques et sociaux importants pour les producteurs de DEHP ; ● R&D : coûts modérés dans la mesure où de nombreux produits de substitution existent déjà, mais ceux-ci ne sont pas tous nécessairement bien caractérisés ou adaptés à l'ensemble des usages du DEHP ; coûts limités pour les utilisateurs de DEHP et pour les consommateurs de produits finis (le prix plus élevé des produits de substitution pouvant se répercuter partiellement sur celui des produits finis¹⁷).
Technologies de substitution	Ces technologies sont encore en développement. Impact économique certain mais difficilement appréciable.

Le traitement des effluents industriels n'est pas un moyen suffisant pour supprimer la totalité des rejets de DEHP puisque selon les estimations, le DEHP serait émis en grande partie dans l'environnement durant la période de service des produits en PVC souple. Les mesures de rejets effectuées en Champagne-Ardenne (paragraphe 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

¹⁷ 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.

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE

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, 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.

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE

5.2 Quelques données sur le secteur du PVC

5.2.1 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 12. 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 %.

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTALATE

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

Tableau 13. Principales applications du PVC (en tonnes)

	2000	2001
Applications rigides		
Consommation totale :	459 000	463 000
Applications souples		
Consommation totale :	292 000	282 000
dont :		
<i>Films et feuilles (calandrés et extrudés)</i>	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 %
Total	751 000	745 000

5.2.2 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...).

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTALATE

6 CONCLUSIONS

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.

7 REFERENCES

7.1 Bibliographie

- Agence de l'eau Seine-Normandie. 1999. Les phtalates dans l'environnement aquatique : importance et impact sur la santé publique.
- Ausseau D. 1999. Poly(chlorure de vinyle). Techniques de l'Ingénieur, AM 3 325.
- Blanchard M, Garban B, Ollivon D, Teil MJ, Tiphagne K, Chevreuil M. 2004. Sources, devenir et ecotoxicité des phtalates dans l'environnement. Comparaison avec les Hydrocarbures aromatiques polycycliques et les polychlorobiphényles. Rapport PIREN Seine 2003.
- Blanchard M, Teil MJ, Motelay-Masséi A, Garban B, Ollivon D, Tiphagne K, Chevreuil M. 2003. Transferts de phtalates en milieu urbain : de l'atmosphère aux eaux de surface. Rapport PIREN Seine 2002.
- Risk assessment report. 2001. Bis (2 ethylhexyl) phtalate. Consolidated final report, september 2001.
- European Council for Plasticisers and Intermediates (ECPI), Centre d'information des phtalates, www.phtalates.com ; <http://www.dehp-facts.com>.
- European Council for Plasticisers and Intermediates (ECPI). Classement et étiquetage, guide ECPI.
- INRS. 2001. Le point des connaissances sur les phtalates, ED 5010.
- Levi Y, Huteau V. 2000. Contamination par des di-esters de l'acide phtalique (phtalates) dans l'environnement aquatique en Ile de France. Université Paris-Sud (Faculté de Pharmacie, Laboratoire Santé Publique-Environnement).
- National Chemical Inspectorate. Draft of January 2003. Risk Reduction Strategy. Bis(2-ethylhexyl)phtalate, a.
- Phtalate information center (www.phtalates.org).

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTALATE

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/duer/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.

7.2 Liste des entreprises 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

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE

Papeteries du Rhin

SOLVADIS

Syndicat national du caoutchouc et des polymères (SNCP)

Syndicat des producteurs de matières plastiques (SPMP).