

DICHLOROMETHANE

Dernière mise à jour : 16/12/2015

RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : JEAN-MARC.BRIGNON@INERIS.FR

EXPERT(S) AYANT PARTICIPÉ(S) A LA RÉDACTION

S. SCHUCHT : SIMONE.SCHUCHT@INERIS.FR

C. DENIZE : CYNTHIA.DENIZE@INERIS.FR

J.M. BRIGNON : JEAN-MARC.BRIGNON@INERIS.FR

Veillez citer ce document de la manière suivante :
INERIS, 2015. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France :
Dichlorométhane, DRC-15-136881-12175A, p. 95 (<http://rsde.ineris.fr/> ou
<http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

DICHLOROMETHANE

RESUME

Le dichlorométhane (ou chlorure de méthylène, DCM) fait partie de la famille des composés organiques halogénés volatils (COHV).

Le DCM est classé cancérigène pour l'homme, et plusieurs législations en France et en Europe limitent son utilisation. Il fait partie des substances prioritaires de la Directive Cadre Eau, des valeurs limites pour des rejets de DCM dans l'environnement ont été définies pour différents secteurs et ses émissions dans l'air, l'eau et le sol, à partir de certains seuils, doivent être déclarées. La mise sur le marché et l'utilisation de décapants de peinture contenant du DCM sont interdits (pour les consommateurs, sauf dérogations pour les professionnels, mais non pour des utilisations industrielles). L'utilisation du DCM dans les pressings l'est également. Les concentrations admises dans les produits cosmétiques et les denrées alimentaires font l'objet de limites réglementaires.

En Europe le DCM est principalement utilisé par l'industrie comme solvant d'extraction ou de synthèse dans l'industrie pharmaceutique, comme solvant de synthèse dans la chimie fine et dans la production des polycarbonates. Des utilisations peu importantes concernent l'utilisation comme agent moussant dans la production des mousses polyuréthanes pour matelas et meubles, comme solvant d'extraction d'arômes, d'huiles et graisses végétales et animales, la décaféination de thé ou café, le dégraissage de cuir, le dégraissage et le nettoyage de métaux et comme solvant d'extraction dans les laboratoires chimiques. Il est présent dans des produits pour les professionnels et les consommateurs comme des adhésifs et décapants d'adhésifs, des sprays insecticides, des peintures et des produits de nettoyage et de dégraissage.

Son utilisation dans la formulation de décapants de peintures et vernis, dans la formulation de peintures et de colles et adhésifs et, dans un moindre degré, comme agent de nettoyage ou dégraissage des métaux semble diminuer depuis quelques années. Selon les informations disponibles via l'ECSA (European Chlorinated Solvents Association) et des interlocuteurs industriels, le DCM reste important dans des applications industrielles, mais perd de l'importance dans les utilisations professionnelles et pour les consommateurs. Dans les applications industrielles, cette substance est généralement utilisée dans des systèmes fermés, lorsque c'est possible.

Les émissions atmosphériques du DCM en France sont actuellement dominées par les secteurs de la pharmacie, chimie, fabrication de textiles et métallurgie. Les industries chimique et pharmaceutique, ainsi que la collecte et le traitement des eaux usées sont responsables de la plus grande partie des émissions dans l'eau. Il est estimé qu'environ 99% de la masse totale du DCM se trouvent dans l'air, 1% dans l'eau et une fraction négligeable dans les sols.

DICHLOROMETHANE

De nombreux substituts potentiels existent pour cette substance, qui diffèrent en fonction des utilisations. Certains de ces substituts paraissent néanmoins relativement polyvalents et applicables à plusieurs usages. Très peu d'informations sont disponibles concernant les coûts des substituts. Il paraît néanmoins que les produits alternatifs sont souvent plus chers que le DCM. Il existe également des technologies de dépollution des effluents industriels et des procédés alternatifs, qui ne sont toutefois pas adaptées à toutes les entreprises.

DICHLOROMETHANE

ABSTRACT

Dichloromethane (or methylene chloride, DCM) belongs to the group of halogenated volatile organic compounds.

As a classified carcinogenic, various regulations in France and Europe limit the use of DCM. The substance belongs to the priority substances of the Water Framework Directive, limit values for emissions of DCM to the environment have been fixed for different sectors and its emissions to air, to water and soil above specified thresholds need to be reported. The sale and use of DCM in paint strippers is prohibited (for use by consumers, except in case of derogations for use by professionals, but not for industrial uses), and so is its use in dry cleaners. For cosmetics and food admissible limit concentrations have been defined.

In Europe, DCM is mainly used in industrial applications as extraction or synthesis solvent in the pharmaceutical industry, as synthesis solvent in the fine chemicals sector and in the production of polycarbonates. Minor applications are the use as foaming or blowing agent in the production of polyurethane foams for mattresses and furniture, as extraction solvent for aromas and vegetable or animal oils or fats, in the decaffeination of tea and coffee, in the degreasing of leather, as degreasing or cleaning agent of metals and as extraction solvent in chemical laboratories. DCM is used by professionals and consumers in adhesives and adhesive removers, in insecticide sprays, in paints and in cleaning and degreasing products.

Its use in the formulation of paint strippers, in the formulation of paints and of glues and adhesives and, to a smaller degree, as cleaning and degreasing agent for metals, appears to have declined over the last years. According to information available on the ECSA (European Chlorinated Solvents Association) website and provided by industry contacts, DCM remains important in industrial applications but is of decreasing importance for professional and consumer uses. In industrial applications, this substance is generally used, where ever possible, in closed systems.

Current atmospheric emissions of DCM in France are dominated by those from the pharmaceutical industry, chemical industry, the manufacturing of textiles and metallurgy. The chemical and pharmaceutical industries, as well as waste water collection and treatment are responsible for the major share of water emissions. 99% of the total mass of DCM is estimated to be in the air, about 1% in water and negligible amounts in soil.

There are numerous potential substitutes for this substance, depending on its specific uses. Some of these substitutes appear however to be rather polyvalent and applicable to several uses. Only little information is available regarding the cost of these substitutes. However, the alternative products appear to be frequently more expensive than DCM. There are also technologies and processes capable of reducing industrial emissions of DCM, but they appear to be expensive and technically not adapted to all companies.

DICHLOROMETHANE

SOMMAIRE

RESUME	2
ABSTRACT	4
1 GENERALITES	8
1.1 DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES	8
1.2 REGLEMENTATIONS	9
1.2.1 Textes generaux	9
1.2.2 Seuils de rejets pour les installations classées	11
1.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE	13
1.4 AUTRES TEXTES.....	13
1.4.1 Action de recherche RSDE	13
1.4.2 Autres textes	13
1.5 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE.....	14
1.6 SOURCES NATURELLES DE DICHLOROMETHANE	15
2 PRODUCTION ET UTILISATIONS	16
2.1 PRODUCTION ET VENTE	16
2.1.1 Données économiques.....	17
2.1.2 Procédé de production.....	18
2.1.3 Noms commerciaux du dichlorométhane	19
2.2 UTILISATIONS	20
2.2.1 industrie pharmaceutique (solvant d'extraction, de procédé, agent d'enrobage)	21
2.2.2 Fabrication du plâtre médical	22
2.2.3 Solvant d'extraction dans les cosmétiques	22
2.2.4 Produits chimiques	22
2.2.5 Formulation d'aérosols (propulseur).....	23
2.2.6 Solvant d'extraction dans l'industrie agroalimentaire	24
2.2.7 Composant de colles et adhésifs	25
2.2.8 Détachant industriel pour textiles	25
2.2.9 Nettoyage de surfaces	26

DICHLOROMETHANE

2.2.10	Fluide réfrigérant.....	29
2.2.11	Développement photographique.....	30
2.2.12	Laboratoires d'analyses chimiques.....	30
2.2.13	Produits phytosanitaires et adjuvant de fongicides (intermédiaire de synthèse)	30
2.2.14	Formulation de peintures.....	31
2.2.15	Industrie pétrolière.....	31
2.2.16	Verrerie	32
2.2.17	Production de silicone	32
2.2.18	Synthèse des utilisations.....	32
3	REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT.....	33
3.1	EMISSIONS INDUSTRIELLES EN EUROPE	33
3.2	EMISSIONS ATMOSPHERIQUES INDUSTRIELLES EN FRANCE	35
3.3	EMISSIONS VERS LES EAUX EN FRANCE	39
3.4	EMISSIONS VERS LES SOLS EN FRANCE.....	43
3.5	REJETS NON-INTENTIONNELS	43
3.6	POLLUTIONS HISTORIQUES ET ACCIDENTELLES EN FRANCE	43
4	DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT	44
4.1	COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT	44
4.2	PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT.....	44
4.2.1	Dans le milieu Aquatique	44
4.2.2	Dans d'autres milieux	45
5	PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS	46
5.1	REDUCTION DES EMISSIONS DE DICHLOROMETHANE.....	46
5.1.1	Technologies pour éliminer le DCM des rejets gazeux	46
5.1.2	Technologies pour éliminer le DCM de l'eau souterraine et les eaux usées.....	46
5.1.3	Industrie pharmaceutique (solvant d'extraction, de procédé, agent d'enrobage).....	47
5.1.4	Production du plâtre médical	47
5.1.5	Solvant d'extraction dans l'industrie agroalimentaire	47
5.1.6	Composant de colles et adhésifs	48
5.1.7	Nettoyage de surfaces	48

DICHLOROMETHANE

5.1.8	Laboratoires d'analyses chimiques.....	50
5.1.9	Formulation de peintures.....	50
5.1.10	Raffinage de pétrole	51
5.2	ALTERNATIVES AUX USAGES DE DICHLOROMETHANE.....	51
5.2.1	Industrie pharmaceutique (solvant d'extraction, de procédé et agent d'enrobage) ..	51
5.2.2	Production du plâtre médical	53
5.2.3	Solvant d'extraction dans les cosmétiques	53
5.2.4	Produits chimiques	55
5.2.5	Solvant d'extraction dans l'industrie agroalimentaire	57
5.2.6	Composant de colles et adhésifs	57
5.2.7	Détachant industriel pour textiles	57
5.2.8	Nettoyage de surfaces	61
5.2.9	Laboratoires d'analyses chimiques.....	76
5.2.10	Produits phytosanitaires et adjuvant de fongicides (intermédiaire de synthèse)	76
5.2.11	Résumé des substituts.....	78
6	CONCLUSION	84
	REFERENCES	86
6.1	SITES INTERNET CONSULTES.....	86
6.2	BIBLIOGRAPHIE	87
6.3	ENTREPRISES, ORGANISMES ET EXPERTS INTERROGES	94

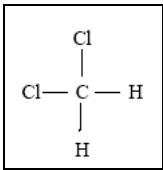
DICHLOROMETHANE

1 GENERALITES

1.1 DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

Le dichlorométhane (DCM) fait partie de la famille des composés organiques halogénés volatils (COHV) et des hydrocarbures aliphatiques halogénés¹. C'est un liquide incolore très volatil. Il est insoluble dans l'eau et miscible avec la plupart des solvants organiques. Il dissout des produits comme des graisses, huiles ou résines (INRS, 2014). Son caractère volatil et sa capacité à dissoudre de nombreux composés organiques font du DCM un solvant idéal pour de nombreux procédés chimiques.

Tableau 1. Caractéristiques générales du dichlorométhane, d'après Bonnard et al. (2014), CSST, VWR International (2007)

Substances chimiques	N° CAS	N° EINECS	Code Sandre	Synonymes	Formes physiques
Dichlorométhane CH_2Cl_2 	75-09-2	200-838-9	1168	DCM, Chlorure de méthylène CFC 30 Autres synonymes français Méthylène bichloride Méthylène dichloride Méthylène chlorure Anglais Dichloromethane Methylene chloride Methylene dichloride	Liquide

Cf. également la section 2.1.3 pour un résumé de noms chimiques alternatifs et de noms commerciaux de cette substance.

¹ http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/pages/fiche-complete.aspx?no_produit=2899

DICHLOROMETHANE

1.2 REGLEMENTATIONS

1.2.1 TEXTES GENERAUX

Objectifs de réduction de rejets visant un meilleur état de l'environnement

- Le DCM fait partie des 'substances déclarées prioritaires'² selon l'annexe X de la **Directive-Cadre Eau**³. La Directive vise une réduction progressive de la pollution de l'eau due aux substances prioritaires et donc une réduction des rejets. En France la **Note technique du 11 juin 2015** précise les objectifs de réduction des rejets de substances dangereuses vers les eaux de surface à inscrire dans les Schémas directeurs d'aménagement et de gestion des eaux (SDAGE). Pour le DCM l'objectif de réduction fixé à l'échéance 2021 par rapport à 2010 s'élève à -30%.
- La Directive Cadre Eau établit par ailleurs des normes de qualité environnementale (NQE) applicables aux substances visées⁴. Pour le DCM la NQE s'appliquant aux eaux de surface intérieures (comprenant les rivières et les lacs et les masses d'eau artificielles ou sérieusement modifiées qui y sont reliées) ainsi qu'aux autres eaux de surface s'élève à 20 µg/l en moyenne annuelle.
- L'arrêté du 7 août 2015 relatif au programme de surveillance de l'état des eaux inclut le DCM dans les substances de l'état chimique devant être surveillées dans les eaux de surface.

Obligations de rapportage d'émissions

- La **Décision n° 2006/61/CE** relative à la conclusion, au nom de la Communauté européenne, du protocole CEE-ONU sur les registres des rejets et des transferts de polluant, définit des seuils (dans son annexe 2) à partir desquels les quantités de polluants émis par certains secteurs (listés dans l'annexe I) doivent être notifiées. Pour le DCM 5 seuils sont définis : trois seuils de rejets, un dans l'eau (10 kg/an), un dans l'atmosphère (1000 kg/an) et un dans le sol (10 kg/an), un seuil de transfert de polluants hors du site (100 kg/an) et un seuil de fabrication, de transformation ou d'utilisation (10.000 kg/an).
- Le **Règlement (CE) No 166/2006 (dit Règlement E-PRTR)** définit les seuils à partir desquels les rejets industriels doivent être déclarés auprès du registre européen des rejets et des transferts de polluants. Pour le DCM il définit 3 seuils pour les rejets dans l'eau, dans l'atmosphère et dans le sol respectivement qui sont identiques aux seuils de la Décision n° 2006/61/CE. En France les émissions industrielles de DCM sont déclarées dans

² En revanche il n'est pas considéré comme 'substance dangereuse prioritaire'.

³ Directive 2000/60/CE modifiée par la Directive n° 2008/105/CE et la Directive 2013/39/UE

⁴ En France ces NQE sont reprises dans la Circulaire du 7 mai 2007.

DICHLOROMETHANE

le registre national des émissions polluantes⁵ et des déchets, qui définit les mêmes seuils annuels de rejets que le Règlement CE. En plus des seuils définis dans le Règlement E-PRTR la réglementation française définit un seuil de 20g/jour pour les rejets dans l'eau.

Interdictions de vente et d'utilisation

- Le DCM est concerné par le **Règlement REACH (Annexe XVIII)**. Ce règlement interdit la mise sur le marché et l'utilisation de décapants de peinture contenant du DCM à une concentration supérieure ou égale à 0,1 %, en poids pour les consommateurs et professionnels. Toutefois, par dérogation, les États membres peuvent autoriser, sur leur territoire et pour certaines activités, l'utilisation de décapants de peinture contenant du DCM par des professionnels ayant reçu une formation spécifique et peuvent autoriser la mise sur le marché de ce type de décapants de peinture aux fins de l'approvisionnement de ces professionnels. Au cours de cette étude nous n'avons pas identifié des dérogations applicables en France.
- **L'arrêté du 05 décembre 2012** interdit l'utilisation du DCM dans le cadre de « l'utilisation de solvants pour le nettoyage à sec et le traitement des textiles ou des vêtements ».

Limitations de concentrations dans les produits

- Le **Règlement 1223/2009/CE** relatif aux produits cosmétiques stipule que la concentration maximale du DCM dans des préparations prêtes à l'emploi est 35% (en cas de mélange avec le 1,1,1-trichloréthane la concentration totale du mélange dans la préparation ne peut dépasser 35 %).
- La **Directive n° 2009/32/CE⁶** spécifie les conditions d'utilisation du DCM dans la décaféination ou suppression des matières irritantes et amères du café et du thé en précisant les résidus maximaux permis dans les denrées alimentaires ou les ingrédients extraits. La limite est fixée à 20 mg/kg dans le café ou le thé. La Directive spécifie également les teneurs maximales en résidus dans la denrée alimentaire en raison de l'utilisation de solvants d'extraction dans la préparation des arômes à partir d'arômes naturels. La limite de ces teneurs est fixée à 0,02 mg/kg. En France, **l'arrêté du 19 octobre 2006** relatif à l'emploi d'auxiliaires technologiques dans la fabrication de certaines denrées alimentaires définit les mêmes teneurs maximales admissibles que la Directive dans les denrées alimentaires ou les ingrédients extraits.

⁵ Dont les modalités sont définies par l'arrêté du 31 janvier 2008 et sa circulaire d'application du 13/03/08, puis modifié par l'arrêté du 11 décembre 2014.

⁶ Relative au rapprochement des législations des États membres concernant les solvants d'extraction utilisés dans la fabrication des denrées alimentaires et de leurs ingrédients.

DICHLOROMETHANE

Valeurs limites d'émissions

- La **Directive 2010/75/UE⁷** définit une valeur limite d'émissions de 20 mg/Nm³ de COV halogénés auxquels est attribuée la mention de danger H351 ou la phrase de risque R40 - ce qui est le cas du DCM - pour lesquelles le débit massique de la somme des composés justifiant l'étiquetage R40 est supérieur ou égal à 100 g/h. Cette valeur limite d'émission, qui s'applique à toute installation et activité utilisant des solvants organiques, se rapporte à la somme massique des différents composés. Cette valeur limite est reprise dans la réglementation française (cf. **arrêté du 2 février 1998**, dans la section 1.2.2).

Définition de meilleures technologies disponibles

- La **Décision d'exécution 2014/738/UE** établissant les conclusions sur les meilleures techniques disponibles (MTD), au titre de la directive 2010/75/UE relative aux émissions industrielles, pour le raffinage de pétrole et de gaz, concerne le DCM comme solvant. Pour plus d'informations sur les MTD elles-mêmes, voir la section 5.1. D'autres documents sur les MTD mentionnent le DCM mais ne préconisent pas de MTD le concernant (voir chapitre 5).

Classification et étiquetage

- Le **Règlement (CE) No 1272/2008 « CLP »** relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, définit les codes de classification et d'emballage de substances dangereuses, dont le DCM (voir section 3.4). Il définit également la limite de concentration du DCM dans des substances ou mélanges fournis au grand public, à partir de laquelle l'emballage doit être muni d'une fermeture de sécurité pour enfants.

1.2.2 SEUILS DE REJETS POUR LES INSTALLATIONS CLASSEES

La réglementation des installations classées définit des valeurs limites pour différentes catégories de la nomenclature ICPE⁸ relevant des régimes de l'enregistrement, de la déclaration et de l'autorisation.

Prescriptions générales applicables aux installations relevant du régime de l'enregistrement :

- **L'arrêté du 14 décembre 2013** définit des valeurs limites de concentration dans l'eau pour les rejets de substances dangereuses entrant dans la qualification de l'état des masses d'eau pour la rubrique « Préparation ou conservation de produits alimentaires d'origine végétale », pour laquelle la valeur concernant le DCM est 50 µg/l.

⁷ Relative aux émissions industrielles.

⁸ ICPE : Installations classées pour la protection de l'environnement.

DICHLOROMETHANE

- **L'arrêté du 24 septembre 2013** définit le même type de valeurs limites pour la rubrique « Installations de combustion soumises à enregistrement ». La valeur pour le DCM est également 50 µg/l.

Prescriptions générales applicables aux installations classées soumises à déclaration :

- **L'arrêté du 1^{er} juillet 2013** définit deux valeurs limites concernant le DCM.

Il s'agit en premier lieu d'une valeur limite pour les rejets dans l'air pour la concentration globale des COV (dont le DCM) à phrase de risque au titre de la rubrique « Teintureries et pigmentation de peaux » (annexe IX). Cette valeur est de 20 mg/m³ et s'applique si le flux horaire total des composés organiques listés dépasse 0,1 kg/h.

En second lieu une valeur limite concerne le DCM en tant que substance toxique, bioaccumulable ou nocive pour l'environnement avant rejet dans le milieu naturel ou dans un réseau d'assainissement collectif urbain, au titre de la rubrique « Lavage de fûts, conteneurs et citernes de transport de matières alimentaires, de matières dangereuses ou de déchets dangereux » (annexe XXIII). La valeur est de 1,5 mg/l.

- **L'arrêté du 4 juin 2004** définit une valeur limite d'émission de la concentration globale pour l'ensemble des substances toxiques, bioaccumulables ou nocives pour l'environnement en fonction d'un flux horaire total de certains composés organiques à phrase de risque, dont le DCM, au titre de la rubrique « Ateliers de réparation et d'entretien de véhicules et engins à moteur, y compris les activités de carrosserie et de tôlerie » (annexe I). Cette valeur est de 20 mg/m³ et s'applique si le flux horaire total des composés organiques listés dépasse 0,1 kg/h.

Prescriptions générales applicables aux installations classées soumises à autorisation :

- **L'arrêté du 2 février 1998** (mis à jour) vise le DCM à l'Annexe III et stipule comme « cas général » une valeur limite globale de l'ensemble des composés organiques visés à cette annexe en fonction du flux horaire total des composés organiques. Les effluents gazeux doivent respecter des conditions suivantes :
 - Si le flux horaire total des composés organiques visés à l'annexe III dépasse 0,1 kg/h, la valeur limite d'émission de la concentration globale de l'ensemble de ces composés est de 20 mg/m³.
 - En cas de mélange de composés à la fois visés et non visés à l'annexe III, la valeur limite de 20 mg/m³ ne s'impose qu'aux composés visés à l'annexe III et une valeur de 110 mg/m³, exprimée en carbone total, s'impose à l'ensemble des composés.
 - Pour les émissions de composés organiques volatils halogénés auxquels sont attribuées les mentions de danger H341 ou H351 ou les phrases de risque R40 ou R68, une valeur limite d'émission de 20 mg/m³ est imposée si le flux horaire maximal de l'ensemble de l'installation est supérieur ou égal à 100 g/h. Cette valeur limite d'émission se rapporte à la somme massique des différents composés.

DICHLOROMETHANE

1.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE

En France, des valeurs limite d'exposition professionnelle contraignantes dans l'air des lieux de travail pour le DCM, applicables à partir du 1 juin 2012, sont définies dans l'article R. 4412-149 du code de travail (Décret n° 2012-746 du 9 mai 2012) :

- Moyenne pondérée sur 8 heures : 50 ppm, soit 178 mg/m³,
- Court terme (15 minutes au maximum) : 100 ppm, soit 356 mg/m³.

1.4 AUTRES TEXTES

1.4.1 ACTION DE RECHERCHE RSDE

La Directive Cadre Eau a également donné lieu à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses (dont le DCM) dans l'eau par les installations classées⁹ (« Action RSDE ») ainsi qu'au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses¹⁰. Ce programme définit différentes listes de polluants. Le DCM fait partie de la liste dite « Liste II de 99 substances ». Pour ces substances, à partir de l'analyse de l'état des milieux aquatiques récepteurs et de l'identification des sources de pollution, le programme fixe des objectifs de prévention, de réduction ou d'élimination de la pollution, détermine les mesures propres à assurer la surveillance et la maîtrise des rejets de ces substances et fixe le calendrier de leur mise en œuvre.

Pour le DCM, le seuil de surveillance pérenne prévu dans l'action RSDE est de 20 g/l. A partir de ce seuil les établissements doivent mesurer le DCM dans leurs effluents. Un programme d'action est défini à partir d'un seuil de 100 g/l.

1.4.2 AUTRES TEXTES

Le DCM est mentionné dans les « WHO Guidelines for Drinking-water Quality » (OMS, 2011), qui stipulent une valeur guide pour cette substance dans l'eau potable de 20 µg/l ou 0,02 mg/l.

Le DCM est également listé dans le résumé des exigences minimales de l'« International Code for the Construction and Equipment of Ships Carrying Dangerous Chemicals in Bulk (IBC Code) » de l'Organisation Internationale Maritime (IMO, 2014).

⁹ Circulaire du 04/02/02.

¹⁰ Article R211-11-1 du code de l'environnement (Livre II : Milieux Physiques - Titre I : « Eau et milieux aquatiques et marins) et Décret n° 2005-378.

DICHLOROMETHANE

Le Protocole COV (1991) de la Convention sur la pollution transfrontière à longue distance (CLRTAP) porte également sur le DCM. Ce Protocole vise une réduction d'émissions de substances contribuant à la formation de l'ozone troposphérique.

L'annexe VIII de la Convention de Bâle¹¹ enfin s'adresse aux chlorométhane, dans la liste A3 portant sur des Déchets ayant principalement des constituants organiques et pouvant contenir des métaux et des matières inorganiques (catégorie A3170). Le DCM fait aussi partie de la liste des solvants dans l'annexe 1 du guide technique N° 6 relatif à cette convention (SBC, 02/06) qui porte sur les déchets dangereux et leur traitement.



Le DCM n'est en revanche pas cité sur les listes de la Convention OSPAR.

1.5 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE

Le DCM est cité dans l'annexe VI du Règlement (CE) No 1272/2008 dit règlement CLP et y fait partie de deux listes : la Liste des classifications et étiquetages harmonisés de substances dangereuses et la Liste des classifications et des étiquetages harmonisés des substances dangereuses, provenant de l'annexe I de la directive 67/548/CEE.

Les Tableau 2 et Tableau 3 ci-après détaillent respectivement les pictogrammes et les codes de danger associés au DCM.

Tableau 2 : Pictogrammes pour l'étiquetage

Dichlorométhane			
H351	Attention. Susceptible de provoquer le cancer.		Règlement (CE) No 1272/2008, Annexe VI
Xn	nocif		Directive 67/548/CEE, Annexe I

¹¹ Convention de Bâle sur le contrôle des mouvements transfrontières de déchets dangereux et de leur élimination. Protocole sur la responsabilité et l'indemnisation en cas de dommages résultant de mouvements transfrontières et de l'élimination de déchets dangereux.

DICHLOROMETHANE

Tableau 3. Codes de danger du Règlement (CE) No 1272/2008, Annexe VI et de la Directive 67/548/CEE, Annexe I.

Code de danger	
Liste des classifications et étiquetages harmonisés de substances dangereuses	
Carc. 2	Substances devant être assimilées à des substances cancérogènes pour l'homme.
H351	Susceptible de provoquer le cancer.
Liste des classifications et des étiquetages harmonisés des substances dangereuses, provenant de l'annexe I de la directive 67/548/CEE	
Carc. Cat. 3	Substances préoccupantes pour l'homme en raison d'effets cancérogènes possibles mais pour lesquelles les informations disponibles ne permettent pas une évaluation suffisante.
R40	Effet cancérogène suspecté. Preuves insuffisantes.
Xn	Nocif
S : 2	Conserver hors de la portée des enfants.
S: 23	Ne pas respirer les gaz/fumées/vapeurs/aérosols (terme(s) approprié(s) à indiquer par le fabricant).
S: 24/25	Éviter le contact avec la peau. Éviter le contact avec les yeux.
S: 36/37	Porter un vêtement de protection approprié. Porter des gants appropriés.

1.6 SOURCES NATURELLES DE DICHLOROMETHANE

Les océans sont identifiés comme source naturelle du DCM dans certaines publications. Le dichlorométhane serait ainsi à 25% d'origine naturelle, et 200 000 tonnes/an seraient émises par les océans (Aquascop/AESN, 2008 ; Khalil et al., 1999). Cette source naturelle d'émissions atmosphériques de DCM est donc importante et, la durée de vie du DCM dans l'atmosphère pouvant se compter en mois, elle pourra contribuer à expliquer un bruit de fond dans les hydro systèmes non soumis à une pression industrielle.

DICHLOROMETHANE

2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

2.1 PRODUCTION ET VENTE

Au début des années 2000 en Europe le DCM était fabriqué par 6 sociétés : Arkema, Dow Europe, Ercros, Ineos Chlor, LII Europe et Solvay (ECSA, 2007).

Deux sites de production ont été identifiés en France en 2015 :

- Solvay à Tavaux avec une capacité de production de chlorométhanés de 50.000 t/an¹²,
- Kem One à Lavéra avec une capacité de production de chlorométhanés de 130.000 t/an, selon ce producteur il s'agit de la plus grande unité de production de chlorométhanés en Europe continentale¹³. Kem One produit 4 types de chlorométhanés, dont le DCM, largement employé comme intermédiaire dans le secteur pharmaceutique, la chimie industrielle et la chimie fine.

Les quantités de dichlorométhane produites par des industriels français ayant répondu à notre enquête sont confidentielles.

En Europe :

- Solvay (Inovyn) dispose d'un site de production à Rosignano en Italie avec une capacité de production de chlorométhanés de 28.000 t/an¹⁴,
- DOW produit du DCM dans son usine à Stade en Allemagne, pour l'utilisation par exemple dans la fabrication d'aliments et de boissons, de cosmétiques, de produits pharmaceutiques (DOW, non daté).
- Akzo Nobel produit également du DCM en Allemagne.
- INEOS Chlorvynils a une unité de production au Royaume-Unis.

Selon les informations d'un industriel il ne reste actuellement que ces **4 producteurs** de DCM en Europe, qui font partie de l'Association européenne des solvants chlorés (ECSA).

Les sociétés enregistrées (**producteurs et importateurs/distributeurs**) en Europe selon l'ECHA¹⁵ sont les suivantes, situées en Allemagne, au Royaume Uni, en France, en Italie et en Finlande :

- Akzo Nobel Industrial Chemicals GmbH, Ibbenbüren, Germany
- DOW DEUTSCHLAND ANLAGENGESELLSCHAFT mbH, Schwalbach, Germany

¹² <http://www.solvay.fr/fr/implantations/tavaux/index.html>

¹³ <http://www.kemone.com/fr/Produits-et-marches/Produits/Chlorochimie/Chloromethanes>

¹⁴ <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine/soch/cadsoc.htm>

¹⁵ <http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers>

DICHLOROMETHANE

- INOVYN Chlorvinyls Limited, Runcorn Cheshire, United Kingdom
- INOVYN France S.A.S., Paris, France
- INOVYN Produzione Italia S.R.L., Livorno, Italy
- Kem One, LYON, France
- SIGMA-ALDRICH CHIMIE, Saint Quentin Fallavier, France
- Sigma-Aldrich Company Limited, Gillingham, United Kingdom
- Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH, Seelze, Germany
- Sigma-Aldrich Logistik GmbH, Steinheim, Germany
- SpetsInterProject, Espoo, Finland

2.1.1 DONNEES ECONOMIQUES

Selon le site de l'ECHA entre 100.000 et 1.000.000 tonnes de DCM sont produites en Europe par an. Selon nos informations, la **production** actuelle de DCM en Europe s'élèverait plutôt à plusieurs centaines de kilotonnes. Euro Chlor (2013) indique pour l'année 2012 des **ventes** de DCM en Europe de 104,5 kt.

En réponse à notre enquête l'ECSA (European Chlorinated Solvent Association) a fourni les volumes de vente de DCM en France entre 2010 et 2014 (Tableau 4).

Tableau 4 : Volumes de vente de DCM en France, en tonnes

Année	Ventes en tonnes
2010	15347
2011	15347
2012	13600
2013	13565
2014	13112

La mise sur le marché du DCM comme solvant chloré a baissé de 60% entre 1988 et 2012 en France (CITEPA, 2014 ; cf. Figure 1). Selon INERIS (2006), en France, 30.000 tonnes de DCM ont été mises sur le marché en 2002.

DICHLOROMETHANE

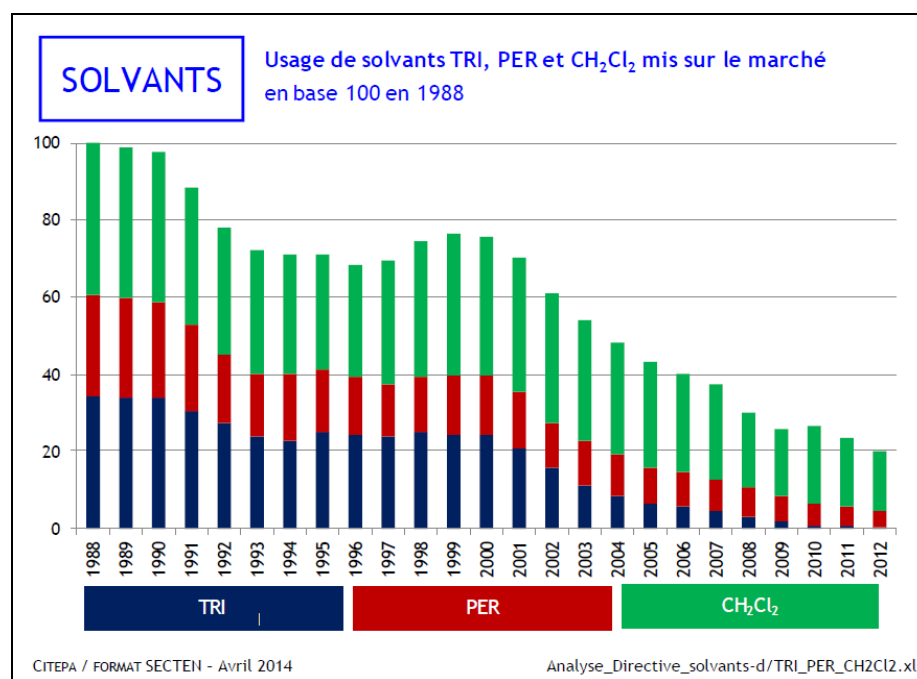


Figure 1 : Quantités de solvants chlorés mis sur le marché (en vert : DCM, en bleu : TRI, en rouge PER), source : CITEPA, 2014

2.1.2 PROCEDE DE PRODUCTION

Le DCM est généralement produit avec d'autres chlorométhanés simultanément, sur la base de méthanol et de chlore, ou de méthane et de chlore (Euro Chlor, 1999 ; INERIS 2011, DOW, non daté) :

- Dans des procédés d'hydro-chloration, l'acide chlorhydrique réagit avec le méthanol à environ 350 °C et forme du chlorure de méthyle (chlorométhane), en présence d'un catalyseur (gel d'alumine, chlorure de zinc, chlorure de cuivre). Cette substance subit ensuite des processus de chloration thermiques, catalytiques ou par photolyse pour former des chlorométhanés plus lourds, dont du DCM. La société DOW précise que les produits de ce processus sont le DCM, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone qui sont séparés par distillation.
- Le méthane est utilisé dans les procédés de chloration directe, soit thermique ou catalytique. Le DCM est ici produit en phase liquide à une température de 100 à 150 °C, sous pression, par distillation d'un mélange aqueux contenant du méthanol, de l'acide chlorhydrique et du chlorure de zinc. Ce processus génère également du chlorure d'hydrogène net.

Selon Euro Chlor (1999) le premier procédé est généralement préféré, sauf si des procédés utilisant du HCl, comme des productions de chlorure de vinyle, se trouvent à courte distance.

DICHLOROMETHANE

2.1.3 NOMS COMMERCIAUX DU DICHLOROMETHANE

Le Tableau 5 liste les noms commerciaux de différents grades du DCM, ainsi que les régions des marchés où les différentes variantes sont utilisées et les domaines d'application de ces produits lorsque ces informations sont disponibles.

Tableau 5 : Noms du DCM, les régions d'utilisation et les domaines d'utilisations

NOM	REGION	UTILISATIONS
AEROTHENE MM Solvent	Amérique du Nord	Formulation d'aérosols, d'adhésifs, de revêtements, de peinture, décapants de peinture
MECTHENE AS	Europe, Moyen Orient, Afrique, Inde	Formulation d'aérosols
MECTHENE PU	Europe, Moyen Orient, Afrique, Inde	Gonflage de mousse uréthane
Methylene Chloride FCC/NF	Amérique du Nord, Asie-Pacifique, Amérique Latine	Fabrication de pharmaceutiques
Methylene Chloride NF/EP (bulk)	Amérique du Nord	Fabrication de pharmaceutiques
Methylene Chloride SVG Solvent	Europe, Moyen Orient, Afrique, Asie-Pacifique	Nettoyage/dégraissage métaux
Methylene Chloride SVG-N	Europe, Moyen Orient, Afrique, Inde	Nettoyage métaux
Methylene Chloride Technical E	Europe, Moyen Orient, Afrique, Inde, Asie-Pacifique	Industrie de transformation chimique, formulation de revêtements, d'adhésifs, de peinture, décapants de peinture, Fabrication de pharmaceutiques
Methylene Chloride Technical Grade	Amérique du Nord, Europe, Moyen Orient, Afrique, Inde, Amérique Latine, Asie-Pacifique	Formulation d'aérosols, Industrie de transformation chimique, formulation de revêtements et d'adhésifs, Fluoro carbones, Formulation peinture, décapants de peinture
Methylene Chloride Technical Grade Low Inhibited	Amérique du Nord, Europe, Moyen Orient, Afrique, Inde, Asie-Pacifique, Amérique Latine	Industrie de transformation chimique, Fluoro carbones
Methylene Chloride Urethane Grade	Amérique du Nord, Amérique Latine, Asie-Pacifique	Gonflage de mousse uréthane
Methylene Chloride Vapor Degreasing Grade	Amérique du Nord, Asie-Pacifique	Nettoyage/dégraissage métaux

DICHLOROMETHANE

NOM	REGION	UTILISATIONS
F 30 (CHLOROCARBON)		
FREON 30		
Halon 1.020		
HCC 30		
KHLADON 30		
METACLEN		
METHANE DICHLORIDE		
NARKOTIL		
NCI-C50102		
R 30 (REFRIGERANT)		
SOLAESTHIN		
SOLEANA VDA		
SOLMETHINE		

Sources : http://www.dow.com/gco/prod/meth_ch/ ; CAMEO Chemicals, <http://cameochemicals.noaa.gov/chemical/3154> ; <http://www.santecom.qc.ca/Bibliothequevirtuelle/santecom/35567000060159.pdf> ; <http://www.btb.termiuplus.gc.ca/tpv2alpha/alpha-fra.html?lang=fra&i=1&index=frw&srchtxt=DICHLOROMETHANE>

2.2 UTILISATIONS

Les marchés clé pour le DCM en 2005 en Europe étaient l'industrie pharmaceutique (le plus important), des applications de solvants, le décapage de peintures et les adhésifs (RPA, 2007). Le DCM a également été employé comme propulseur pour les aérosols, comme agent d'expansion pour les mousses polyuréthane et comme intermédiaire de synthèse du bromochlorométhane et autres substances chimiques. Il est également utilisé pour le nettoyage des métaux, l'extraction des graisses et des paraffines, dans la fabrication de films et de fibres cellulosiques, dans la fabrication de composants électroniques et en prothèse dentaire (INERIS, 2011).

Aujourd'hui, les utilisations les plus importantes se situent dans le traitement des surfaces, dans la chimie et dans la pharmacie. Le DCM est toujours commercialisé en Europe pour utilisation dans des aérosols, comme agent de dégraissage et de nettoyage de métaux et plastiques, comme solvant dans l'industrie pharmaceutique, comme agent d'expansion dans l'industrie du plastique et comme solvant d'extraction dans les laboratoires chimiques. En revanche, l'utilisation dans la formulation de décapants de peinture, de peintures et de colles et adhésifs a baissé. En effet, les restrictions qui s'appliquent au DCM concernent l'utilisation

DICHLOROMETHANE

professionnelle et du consommateur. Par contre, elles ne concernent pas l'utilisation industrielle (Euro Chlor, 2013) et, effectivement, selon les informations d'un producteur, le DCM serait aujourd'hui essentiellement un solvant pour utilisation industrielle.

La répartition du DCM à travers différents secteurs et/ou utilisations en 2013 pour l'Europe a été fournie par l'ECSA. Selon l'expert ayant répondu à notre enquête cette répartition serait sensiblement la même pour 2014.

Tableau 6 : Répartition du DCM à travers différentes utilisations en 2013 pour l'Europe

Secteur/Utilisation	Pourcentage
Industrie pharmaceutique	> 55
Adhésifs	10
Solvant industriel	10
Autres	10
Inconnus	10

2.2.1 INDUSTRIE PHARMACEUTIQUE (SOLVANT D'EXTRACTION, DE PROCÉDE, AGENT D'ENROBAGE)

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

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

A la fin des années 1990, 30% de la consommation du DCM en Europe était utilisés comme solvant par l'industrie pharmaceutique (De Rooij et al., 2004).

Aujourd'hui, en Europe, DOW commercialise le DCM destiné à l'industrie pharmaceutique pour effectuer ces trois usages : solvant pour de procédé, la purification des substances synthétisées, et la formulation d'agents d'enrobage¹⁶.

Le DCM est également utilisé pour extraire les principes actifs de certaines plantes.

Le site internet de l'Agence de Protection de l'environnement Ecosaise (SEPA, non daté) indique parmi les utilisations les plus importantes du DCM la fabrication de stéroïdes, d'antibiotiques et de vitamines.

Un industriel implanté en France et produisant du DCM pour l'utilisation comme solvant d'extraction dans l'industrie pharmaceutique nous a indiqué que cette production, dans sa

¹⁶ <http://www.dow.com/gco/app/pharm/index.htm>

DICHLOROMETHANE

société, à été stable sur les dernières 10 années.

2.2.2 FABRICATION DU PLATRE MEDICAL

Le DCM est également utilisé dans la formulation de plâtre médical et la fabrication de dispositifs médicaux comme des bandes plâtrées (BSNmedical, 2015). C'est le cas du site de Vibraye de BSN medical (cf. également les chapitres 0 et 5.1 ci-après relatifs aux émissions et aux mesures de réduction des émissions du DCM). La société BSN médical, par exemple, rapporte consommer presque 2 tonnes de DCM par an pour cet usage (BSNmedical, 2015).

2.2.3 SOLVANT D'EXTRACTION DANS LES COSMETIQUES

En 2005, une société française spécialisée dans les techniques d'extraction pour l'agroalimentaire et les cosmétiques estimait que le DCM restait encore très largement utilisé dans ces deux domaines.

Une recherche actuelle dans différentes bases de données n'a pas donnée de résultats pour le DCM. Il s'agit des bases « noteo¹⁷ » (qui informe sur la présence de substances "à risque" dans des produits du quotidien, dont l'hygiène et la beauté), « EWG Skin Deep¹⁸ » (base de données des ingrédients de cosmétiques)¹⁹, « Leflacon²⁰ » (site d'information sur la composition de produits cosmétiques) et « Cosmetics Info²¹ » (base de données portant sur la composition des produits cosmétiques).

De la même façon, aucune société ayant répondu à l'enquête menée par la FEBEA (Fédération des entreprises de la beauté) auprès de ses adhérents n'utilise le DCM dans les produits cosmétiques qu'elle fabrique. La FEBEA souligne que seul l'échelon européen permet d'appréhender la réalité du marché et que les réponses fournies par les entreprises françaises doivent être considérées comme parcellaires.

Toutefois, la société DOW qui produit des DCM pour le marché européen spécifie que ses produits sont adaptés pour l'utilisation dans la fabrication de cosmétiques (DOW, non daté).

2.2.4 PRODUITS CHIMIQUES

Le DCM est utilisé comme agent de soufflage dans la fabrication des mousses polyuréthanes pour l'ameublement, pour les mousses de faible densité (16 à 20 kg/m³) et dans les mousses rigides pour l'isolation thermique. Toujours dans le domaine des mousses polyuréthanes, c'est

¹⁷ <http://www.noteo.info/>

¹⁸ <http://www.ewg.org/skindeep/>

¹⁹ Notre recherche sur ce site a donnée cinq ingrédients comme résultat 5 ingrédients, mais qui sembleraient plutôt contenir du méthylène ou de chlorure, mais pas de chlorure de méthylène.

²⁰ <http://leflacon.free.fr/>

²¹ <http://www.cosmeticsinfo.org/>

DICHLOROMETHANE

aussi un solvant de nettoyage du matériel d'injection du mélange polyols-isocyanates.

Selon les informations fournies par un producteur, l'utilisation du DCM comme agent moussant dans les mousses polyuréthanes utilisées dans des matelas et meubles s'est réduite de façon importante et représente aujourd'hui une utilisation marginale en Europe.

Pour la synthèse des polycarbonates, le dichlorométhane est en général le solvant dans lequel se déroule la polymérisation. Cette utilisation persiste à ce jour et continue d'être importante. L'enquête menée en 2005 indiquait qu'il pourrait être également utilisé pour la fabrication de résines de polybutadiène, un polymère produit en France par Lanxess (ex-Bayer Elastomères).

Le DCM est un solvant de nettoyage dans l'industrie du polyester en remplacement de l'acétone plus facilement inflammable. En 2005, une société fabricant des résines isocyanates en France a indiqué utiliser aussi le DCM comme solvant de nettoyage des réacteurs de polymérisation.

La bibliographie atteste de l'emploi du DCM dans la fabrication du triacétate de cellulose, mais cette activité semble ne plus exister en France (INERIS, 2006).

La société DOW commercialise actuellement en Europe un produit DCM destiné à la production de mousse uréthane expansive, le MECTHENE PU (cf. chapitre 2.1.3). Ce produit est utilisé comme agent gonflant dans la production de mousses polyuréthanes flexibles (par exemple mousses en bloc et moulées). Il contient un lubrifiant qui permet de doser avec les pompes à haute pression.

Un des producteurs de DCM en France ayant répondu à notre enquête sur les tendances de la production et l'utilisation nous a indiqué que sa production du DCM pour l'utilisation comme agent d'expansion des mousses polyuréthanes et comme solvant de polymérisation est restée stable sur les 10 dernières années.

Le DCM est également utilisé comme solvant de procédé en chimie fine. Cette utilisation est confirmée aussi bien sur le site internet d'ECSA²² que par un des répondants à notre enquête auprès des producteurs du DCM en 2015. L'utilisation du DCM comme solvant de procédé est également citée comme une des principales utilisations dans ECSA (2007). Il serait ainsi employé dans la production d'esters de cellulose, de triacétate et d'esters de triacétate, qui comptaient, en 2007, pour 10% des intermédiaires de synthèse en Europe.

2.2.5 FORMULATION D'AEROSOLS (PROPULSEUR)

Dans les aérosols le DCM est utilisé comme solvant, stabilisateur et séparateur et contribue à réduire l'inflammabilité de l'aérosol et sa pression de vapeur (cf. Oxychem, 2015²³). En Europe, le DCM servant dans des aérosols est entre autre vendu par DOW. Le DCM fait partie

²² <http://www.chlorinated-solvents.eu/>

²³ Cf. également <http://www.dow.com/gco/app/aerosol/>

DICHLOROMETHANE

des composés ayant remplacé les CFC dans cet usage. Il est en particulier conseillé comme remplaçant au 1,1,1-trichloroéthane (R140a) par l'US EPA.

Il semblerait que cet usage, qui était notamment intense par le passé pour les produits capillaires (laques en spray etc.), soit devenu très réduit. Il serait plutôt utilisé comme agent de formulation dans les insecticides en spray ou comme solvant dans des peintures aérosols (TNO, 1999). En 2005 cet usage était estimé représenter 10 % des usages totaux du DCM selon l'industrie.

Aujourd'hui, selon un producteur, le DCM serait rarement utilisé dans des aérosols dans des articles destinés aux consommateurs. Il peut encore être présent dans des utilisations professionnelles, mais pas de façon importante. L'utilisation du DCM dans des sprays capillaires serait marginale en Europe. Par ailleurs, selon la FEBEA (Fédération des Entreprises de la Beauté), il y aurait un projet d'interdiction de l'utilisation de DCM dans des produits spray dans les cosmétiques, qui se manifesterait en une modification de l'annexe III du Règlement cosmétiques. La date à laquelle cette interdiction peut intervenir n'est pas connue.

En Europe, la société DOW commercialise 2 types de DCM utilisables pour produire des aérosols²⁴, le MECTHENE AS et le Methylene Chloride Technical Grade.

2.2.6 SOLVANT D'EXTRACTION DANS L'INDUSTRIE AGROALIMENTAIRE

Le DCM est utilisé comme solvant d'extraction d'arômes naturels, dans le traitement du houblon et dans le traitement du cacao. D'autres utilisations sont la production de café décaféiné et l'extraction d'herbes (SKB, 2014). Enfin, selon INERIS (2006) le DCM est utilisé pour l'extraction de graisses et d'huiles essentielles et pour l'extraction de la chlorophylle et probablement également du carotène.

Au début des années 2000 il était encore utilisé en France par la société Hag Coffex à Strasbourg pour la décaféination du thé et du café. Il semblerait que la décaféination par le dichlorométhane ait été arrêtée en France avant 2006 (cf. Barret et al., 2007, Vincent, 2006). Selon le CSST²⁵ l'utilisation du DCM comme solvant d'extraction pour la production de café décaféiné tend à être remplacée par d'autres procédés.

Une recherche de la substance DCM dans la base de données « noteo » (qui informe sur la présence de substances dans des produits du quotidien, entre autres alimentation et boissons non alcoolisées) n'a pas donné de résultat.

²⁴ <http://www.dow.com/gco/app/aerosol/index.htm>

²⁵ http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/pages/fiche-complete.aspx?no_produit=2899

DICHLOROMETHANE

2.2.7 COMPOSANT DE COLLES ET ADHESIFS

Le dichlorométhane est aussi présent en tant que diluant dans des colles²⁶ utilisées notamment sur des polymères, comme le plexiglas, le PVC (colles PVC en plomberie) par exemple. C'est un composant des colles pour les mousses en matière plastique (polyuréthanes) (cf. par exemple ADEME, 2004). Au début des années 2000 cet usage aurait représenté 10 % des usages totaux du DCM selon l'industrie.

Actuellement, en Europe, DOW commercialise deux types de DCM qui sont utilisés comme solvants dans des adhésifs²⁷. Il s'agit de dichlorométhane pur utilisable pour produire des revêtement et adhésifs. Selon DOW, le DCM est capable de solubiliser une grande variété d'ingrédients actifs thermoplastiques, il fournit une solvabilité supérieure pour une grande variété d'agents de pénétration, des activateurs, des épaississants et des agents retardateurs d'évaporation.

Le DCM est utilisé dans les colles destinées à coller des pièces en Altuglass ou Plexiglass (résines polyacryliques ou polyméthacryliques) destinées à fabriquer par exemple des enseignes (CRAMIF, 2011).

Selon une brochure de la société Abaqueplast²⁸, un fournisseur de matériaux plastiques et de leurs colles, le DCM est utilisé pour coller des objets en altuglas coulé (vitrage, enseigne, pare-brise, hublots, mobilier, pare-douche, garde-corps, PLV, signalétique, écran anti-bruit, carter de protection, décoration, etc.), altuglas extrudé (mobilier urbain enseigne, signalétique, pare-douche, hublots, carters, industrie, tube de niveau, entretoise, carter, décoration, luminaires etc.) et en polystyrène choc (signalétique, maquette, PLV, thermoformage (sauf miroir), décoration).

L'utilisation du DCM dans des colles pour parquet est en train de disparaître selon des informations fournies par un producteur. Un des producteurs de DCM en France ayant répondu à notre enquête sur les tendances de la production et l'utilisation nous a indiqué que la production du DCM pour l'utilisation dans la formulation de colles et adhésifs s'est réduite sur les dernières 10 années.

2.2.8 DETACHANT INDUSTRIEL POUR TEXTILES

Selon la bibliographie menée par INERIS (2006) cet emploi était signalé notamment par la société Dow Chemical, dans une fiche produit où apparaît le DCM, et il était confirmé par d'autres sources. Cela semblait cependant être un usage assez marginal du DCM. L'Union des Industries Textiles, en 2005, a confirmé cet usage du DCM, mais estimait qu'il était en baisse.

²⁶ cf. <https://www.olinchlorinatedorganics.com/applications/>

²⁷ <http://adhesives.specialchem.com/searchproducts?q=dichloromethane>

²⁸ <http://www.abaqueplast.fr/pdf/catalogue.pdf>

DICHLOROMETHANE

L'utilisation en tannerie ne semble pas documentée en France²⁹ mais le DCM a pu être identifié dans des effluents de tanneries en France au début des années 2000 (Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux du MEDD).

L'arrêté du 05 décembre 2012 relatif à l'utilisation de solvants pour le nettoyage à sec et le traitement des textiles ou des vêtements interdit l'utilisation du DCM. Néanmoins, l'analyse de Fischer (2014e) sur les activités artisanales a retrouvé des concentrations de cette substance dans des prélèvements sur rejets des eaux de contacts (utilisées en circuit fermé) et quelques boues de 5 pressings et des rejets de 3 aquanettoyages. 3 sur 14 prélèvements ont montré des concentrations de DCM dans des eaux de contacts de pressings, ce qui indiquerait un emploi du DCM.

2.2.9 NETTOYAGE DE SURFACES

La Figure 2 indique une réduction très significative de l'usage de solvants chlorés dans le nettoyage de surfaces depuis 1988, dont, de façon moins prononcée, du DCM (CITEPA, 2014).

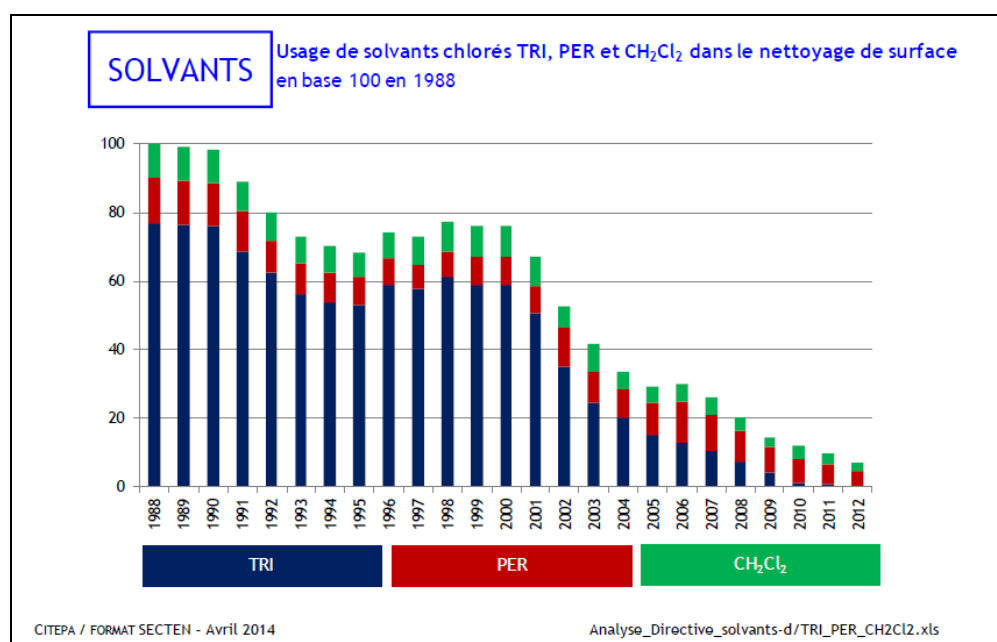


Figure 2 : Evolution des quantités de solvants chlorés utilisés dans le nettoyage de surfaces (en vert : DCM, en bleu : TRI, en rouge : PER)

²⁹ Mais il est attesté indirectement un emploi en Allemagne dans le document BREF sur les tanneries.

DICHLOROMETHANE

Cet usage est confirmé par les rejets du secteur industriel (cf. chapitre 3.3).

2.2.9.1 Constituant de décapants de peintures et vernis

Dans le passé, le DCM était un des solvants les plus utilisés comme décapant de peinture et de vernis.

- Selon l'INRS, auparavant, 50% des **décapants de peinture** étant utilisés en France contenaient du chlorure de méthylène à des concentrations variant entre 52 to 95 % (Boust, 2007).
- Au début des années 2000 une application spécifique de solvants au dichlorométhane était le décapage de tôles, notamment de **tôles automobiles** présentant des défauts de peinture et qui devaient être décapées puis repeintes, ou le décapage des peintures d'avions.
- Selon Environnement Canada (2003) les décapants utilisés pour la **rénovation de meubles** contenaient de 70 à 90 % de dichlorométhane. Le DCM était considéré comme le principal composant d'à peu près tous les décapants pour meubles au Canada.
- Le DCM a aussi été identifié comme un des principaux constituants des produits de **décapage pour façades**, ces produits pouvant contenir entre 50 et 95% de dichlorométhane (Hédouin-Langlet, 2009).

L'utilisation du DCM comme décapant de peintures est aujourd'hui limitée par le Règlement REACH (Annexe XVII) à cause de ses effets nocifs sur la santé et l'environnement. Des décapants de peinture contenant du dichlorométhane à une concentration supérieure ou égale à 0,1 %, en poids ne doivent plus être sur le marché depuis 2011 et ne plus être utilisés par les professionnels depuis 2012. Cette réglementation vise donc une interdiction de l'utilisation du DCM comme décapant de peintures, tout en reconnaissant qu'il peut y avoir des contaminations par traces de ce solvant d'autres décapants.

Une recherche sur le site internet « batiproduct » ne propose que des produits sans DCM et le seul qui en comportait n'est plus commercialisé³⁰. La baisse de l'utilisation du DCM dans la formulation de décapants de peintures et vernis a également été confirmée à l'INERIS par un producteur qui souhaite rester anonyme.

L'annexe XVII autorise cependant la mise sur le marché et l'usage du DCM dans des décapants pour peintures au sein d'installations industrielles, et cette utilisation persiste effectivement en pratique selon l'ECSA (European Chlorinated Solvents Association). DOW indique commercialiser en Europe deux types de DCM utilisables pour produire des décapants de peinture³¹. Par ailleurs, le Règlement REACH permet aux Etats Membres d'autoriser, par dérogation, la mise sur le marché et l'utilisation par des professionnels de décapants de

³⁰ <http://www.batiproducts.com/moniteur/RechercheProduits.do>

³¹ <http://www.dow.com/gco/app/paint/index.htm>

DICHLOROMETHANE

peinture contenant du DCM en dehors d'installations industrielles et de ce type de décapants de peinture aux fins de l'approvisionnement de professionnels uniquement. Nous n'avons pas connaissance d'une telle dérogation ayant été accordée en France.

Concernant l'utilisation de cette substance dans les menuiseries, l'étude DCE & Artisanat (Fischer, 2014c) a analysé des rejets et déchets liquides d'entreprises artisanales par rapport aux substances prioritaires et dangereuses, dont le DCM. Dans les menuiseries, le DCM est susceptible d'être encore utilisé dans le décapage de peinture (malgré l'interdiction dans le cadre de REACH), la rénovation de meubles, la peinture et les colles. L'étude indique toutefois n'avoir retrouvé aucune concentration de DCM égale à ou supérieure à la limite de quantification qui est de 5 µg/l.

Cette étude a également mesuré les concentrations de DCM dans les rejets d'eaux usées de produits de traitement employés par 3 entreprises spécialisées dans le nettoyage de toiture et/ou le **décapage de façades** (Fischer, 2014d). La campagne de mesure a porté sur 4 prélèvements correspondant à la dilution de 4 produits commercialisés aux entreprises. Le DCM a été quantifié dans un des 4 prélèvements de produits de décapage de façade, à une concentration de 5 µg/l.

Enfin, l'étude a également détecté le DCM dans des effluents de 2 sur 4 **garages de mécanique et de carrosserie de l'automobile** étudiés (Fischer, 2014b). L'étude a trouvé des concentrations de DCM supérieures à la limite de quantification dans les déchets liquides des réservoirs de machines de nettoyage des pistolets de peinture (circuits fermés). Ces concentrations étaient de 5,7 et 150 µg/l respectivement.

2.2.9.2 Agent de nettoyage, de décapage et de dégraissage des métaux

Après avoir largement utilisé des CFC, suite à leur interdiction ces activités se sont tournées vers les solvants chlorés, dont le DCM, en raison de leur moindre risque d'inflammabilité et d'explosibilité des vapeurs par rapport aux solvants pétroliers. Ensuite il a été observé un retour vers les solvants pétroliers, notamment à travers des mélanges de solvants pétroliers et de solvants chlorés ou des mélanges d'éthers de glycols et de solvants chlorés, qui réduisent ces problèmes de sécurité associés mais ne l'éliminent pas. En effet, la présence de solvants chlorés dans le mélange avait pour objectif de monter le point éclair qui est alors masqué, mais lorsque le mélange s'appauvrit en solvant halogéné on retrouve une atmosphère explosive (INRS, 2001).

Les différents documents consultés lors de l'étude de 2005 (ADEME, CETIM,...) et les organismes industriels contactés donnaient globalement le sentiment que le DCM, qui était auparavant perçu comme une alternative au trichloréthylène, était assez largement utilisé, mais de plus en plus dans des conditions limitant l'exposition des travailleurs (machines fermées, ...). L'évolution vers les solvants non-halogénés restait encore largement à poursuivre (INERIS, 2006).

Le nettoyage et le dégraissage des métaux reste une activité importante et le DCM est

DICHLOROMETHANE

notamment utilisé dans le domaine de la réparation d'automobiles mais également dans de nombreux processus de production d'industries de fabrication et d'assemblage d'éléments en métal (aéronautique, automobile, électronique, chemin de fer³². Selon DOW, le DCM est adapté au nettoyage d'interrupteurs thermiques, de thermomètres et d'autres parties sensibles à la température³³. En Europe, cette société commercialise deux DCM pour des applications de dégraissage³⁴.

L'ECSA confirme l'utilisation du DCM pour le nettoyage des métaux³⁵. L'étude DCE & Artisanat (Fischer, 2014a) pour le carénage à sec, lors de mesures ponctuelles sur les rejets de trois chantiers, n'a pas trouvé des quantités de DCM égales ou supérieures à la limite de quantification (5 µg/l) dans les rejets dans le réseau ni dans ceux des bacs à trempage de moteurs (dessalage de moteurs), ni ceux des lavages de coque de bateaux.

Un producteur qui a souhaité rester anonyme a indiqué que sa production du DCM pour l'utilisation de nettoyage et de dégraissage de métaux était en réduction.

On peut citer comme usages spécifiques du DCM dans ce domaine le nettoyage/décapage de pièces automobiles (joints d'arbres de transmission, plaquettes de frein, embrayage).

2.2.9.3 Nettoyage/décapage/dégraissage de plastiques

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

Un producteur nous a indiqué que la part de sa production de DCM pour l'utilisation de nettoyage et de dégraissage de plastiques a été stable sur les dernières 10 années, sans pour autant révéler le pourcentage de cette utilisation dans la totalité de sa production de DCM.

2.2.10 FLUIDE REFRIGERANT

Des sources bibliographiques mentionnent l'usage du DCM pour la fabrication et des applications de climatisation et réfrigération à cause de ses propriétés physiques et thermodynamiques³⁶. Toutefois, cet emploi n'a pas été confirmé par l'Association française du froid.

³² <https://www.olinchlorinatedorganics.com/applications/>

³³ <http://www.dow.com/gco/app/metal/solvent.htm>

³⁴ <http://www.dow.com/gco/app/metal/index.htm>

³⁵ <http://www.chlorinated-solvents.eu/toolbox/step-2.asp?s=1&a=1>

³⁶ <https://www.olinchlorinatedorganics.com/applications/>

DICHLOROMETHANE

La société DOW produit du DCM destiné à la production d'hydrofluorocarbures (HCFC) qui remplaçaient les CFC (chlorofluorocarbones) entre autre employés pour la réfrigération et l'air conditionné. Cependant étant eux-mêmes nocifs pour la couche d'ozone, l'utilisation des HCFC tend à disparaître pour ces utilisations. Le Règlement (CE) No 2037/2000 impose en effet la réduction successive de l'utilisation HCFC pour les installations existantes et nouvelles à l'horizon 2015.

L'ECSA confirme l'utilisation du DCM dans des fluides réfrigérants³⁷ mais selon une source industrielle que nous avons contactée cette utilisation serait peu importante.

2.2.11 DEVELOPPEMENT PHOTOGRAPHIQUE

Selon la société DOW le DCM serait utilisé dans la fabrication de film photographique³⁸. Le site de la société OLIN³⁹ confirme la vente de DCM pour cette utilisation sur le marché européen⁴⁰. Cette utilisation a également été confirmée par un des producteurs européens de DCM interrogés. Il est toutefois imaginable que cette utilisation soit aujourd'hui faible du fait de l'emploi des techniques numériques.

2.2.12 LABORATOIRES D'ANALYSES CHIMIQUES

Le DCM est un solvant d'élution pour colonnes chromatographiques et un solvant d'extraction pour l'extraction liquide-liquide (LLE), l'extraction sur phase liquide (SPE) et l'extraction par solvant pressurisée (ASE). L'utilisation de plusieurs tonnes par an pour un laboratoire de recherche de la taille de l'INERIS est possible. Les quantités peuvent être très largement supérieures pour des laboratoires travaillant avec le DCM en routine.

Un des producteurs français de DCM ayant répondu à notre enquête sur les tendances de la production et l'utilisation du DCM nous a indiqué que sa production pour l'utilisation comme solvant d'extraction par des laboratoires d'analyses chimiques est restée stable sur les 10 dernières années. Cette stabilité a été confirmée par un fournisseur et par un utilisateur de cette substance dans un laboratoire de l'INERIS. Selon un autre contact industriel, en termes de quantités, il s'agit toutefois d'une utilisation peu importante du DCM.

2.2.13 PRODUITS PHYTOSANITAIRES ET ADJUVANT DE FONGICIDES (INTERMEDIAIRE DE SYNTHESE)

Le DCM peut être utilisé comme intermédiaire de synthèses chimiques dans l'industrie phytosanitaire. Lors de l'enquête menée par INERIS (2006), d'après la base de données « e-

³⁷ <http://www.chlorinated-solvents.eu/toolbox/step-2.asp?s=1&a=1>

³⁸ <http://www.dow.com/gco/app/chemical/index.htm>

³⁹ Impliquée dans l'industrie du chlore et de la soude et distributeur de produits chimiques. Société américaine.

⁴⁰ <https://www.olinchlorinatedorganics.com/applications/>

DICHLOROMETHANE

phy⁴¹ » (le catalogue des produits phytopharmaceutiques et de leurs usages des matières fertilisantes et des supports de culture homologués en France) du Ministère de l'Agriculture, le DCM était présent dans un adjuvant pour une bouillie fongicide et insecticide. Cependant, en 2015, la base de données « e-phy » indique que l'utilisation du DCM comme substance active dans les phytosanitaires n'est pas autorisée en France et cette substance ne fait pas non plus partie de la liste des adjuvants autorisés.

L'utilisation sur le marché européen du DCM pour des produits agricoles est confirmée sur le site d'Olin⁴² et l'utilisation dans les phytosanitaires pour les particuliers l'est également sur le site internet d'ECSA (European chlorinated solvents association). Dans les deux cas, aucune information spécifique à la France n'a été trouvée.

2.2.14 FORMULATION DE PEINTURES

En 2005, le DCM était également présent dans certaines peintures, encres ou vernis en tant que solvant/diluant (et était distribué comme tel par la société UNIVAR en France et une entreprise française du secteur confirmait son emploi). Cela aurait représenté environ 20 % des usages selon l'industrie (INERIS, 2006).

Toutefois, la société DOW ne commercialise pas en Europe du DCM pour produire des peintures (uniquement aux Etats-Unis). Par ailleurs, un des industriels contactés dans notre enquête en 2015 sur les tendances de la production et de l'utilisation du DCM par différents secteurs indique une réduction dans la production de DCM pour l'usage dans la formulation des peintures sur les 10 dernières années.

Enfin, l'étude DCE & Artisanat qui a étudié la présence du DCM entre autres au sein des rejets de 6 entreprises de peinture en bâtiment employant des peintures en phase aqueuse autant qu'en phase solvantée (Ficher, 2014e), n'a pas mesuré de concentration égale ou supérieure à la limite de quantification.

Néanmoins, des peintures contenant du DCM sont listées comme utilisations actuelles dans les trois domaines, industriel, professionnel et du consommateur sur le site d'ECSA.

2.2.15 INDUSTRIE PETROLIERE

L'enquête menée par INERIS (2006) indiquait que le DCM était vendu dans ce domaine par le distributeur UNIVAR. Dans l'enquête menée en 2015 nous n'avons pas pu obtenir des réponses confirmant cette utilisation. Toutefois, la Décision d'exécution 2014/738/UE (MTD) pour le raffinage de pétrole et de gaz, mentionne le DCM comme solvant dans les procédés de production d'huile de base (cf. section 5.1).

⁴¹ <http://e-phy.agriculture.gouv.fr/>

⁴² <https://www.olinchlorinatedorganics.com/applications/>

DICHLOROMETHANE

2.2.16 VERRERIE

L'enquête menée par INERIS (2006) a établi que le DCM peut être utilisé comme produit de nettoyage, mais les quantités en jeu en France étaient, selon la profession, très faibles par rapport aux autres usages (de l'ordre d'une tonne par an). Aucune information concernant cette utilisation n'a été trouvée dans l'enquête menée en 2015.

2.2.17 PRODUCTION DE SILICONE

Le site internet de la société Olin indique que le DCM est utilisé dans la production de chlorosilanes qui forment une substance intermédiaire dans la fabrication de silicone⁴³. Cette utilisation n'a pas pu être confirmée pour la France. Le site internet d'ECSA liste l'utilisation du DCM dans des agents d'étanchéité pour les trois domaines industriel, professionnel et du consommateur.

2.2.18 SYNTHÈSE DES UTILISATIONS

En Europe le DCM est principalement utilisé par l'industrie comme solvant d'extraction ou de synthèse dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique, comme solvant de synthèse dans la chimie fine, par exemple pour la production de produits chimiques agricoles, et dans la production des polycarbonates. Des utilisations peu importantes concernent l'utilisation comme agent moussant dans la production des mousses polyuréthanes pour matelas et meubles, comme solvant d'extraction d'arômes, d'huiles et graisses végétales et animales, la décaféination de thé ou café, le dégraissage de cuir, comme agent de dégraissage et de nettoyage de métaux et comme solvant d'extraction dans les laboratoires chimiques. Il est utilisé à travers des produits pour des professionnels et des consommateurs, comme des adhésifs et décapants d'adhésifs, des sprays insecticides, des peintures et des produits de nettoyage et de dégraissage.

Son utilisation dans la formulation de décapants de peintures et vernis à usage industriel, dans la formulation de peintures et de colles et adhésifs et, dans un moindre degré, comme agent de nettoyage ou dégraissage des métaux semble baisser depuis quelques années. Selon les informations disponibles via l'ECSA et des interlocuteurs industriels, le DCM reste important dans des applications industrielles, mais perd de l'importance dans les utilisations professionnelles et du consommateur. Dans les applications industrielles, cette substance est généralement utilisée dans des systèmes fermés, lorsque c'est possible.

⁴³ <https://www.olinchlorinatedorganics.com/applications/>

DICHLOROMETHANE

3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT

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

Les rejets atmosphériques totaux de DCM en France ont été estimés en 1990 par McCulloch et al. à 33 000 tonnes (sur un total mondial de 582 000 tonnes). Nous nous focalisons dans la suite sur les émissions industrielles atmosphériques et sur les émissions vers les milieux aquatiques.

3.1 EMISSIONS INDUSTRIELLES EN EUROPE

Une des sources utilisables pour identifier les émissions industrielles de DCM des pays européens est le registre européen des rejets et des transferts de polluants (European Pollutant Release and Transfer Register, E-PRTR⁴⁴). Les seuils de rejets dans l'air, dans l'eau et dans le sol à partir desquels une déclaration annuelle des émissions et des transferts de polluants et de déchets est obligatoire auprès de ce registre sont définis dans le Règlement (CE) No 166/2006 du Parlement européen et du Conseil. Pour le DCM ces seuils sont les suivants :

- dans l'air : 1000 kg/an,
- dans l'eau : 10 kg/an,
- dans le sol : 10 kg/an.

En France, la base de données BDREP, gérée par l'INERIS, recense les déclarations d'émissions des établissements, et alimente l'E-PRTR. BDREP recense davantage d'émissions qu'E-PRTR, certains industriels déclarant leurs émissions de manière volontaire bien qu'elles restent en-dessous des seuils de rapportage obligatoire. Néanmoins, toutes les émissions ne sont pas déclarées.

Les données pour l'Europe présentées ci-après proviennent de l'E-PRTR, celles pour la France de BDREP. Concernant l'analyse pour la France, dans les graphiques présentant les séries de données par milieu et la répartition des émissions par secteur, la totalité des émissions déclarées est prise en compte. Dans les tableaux listant les sociétés ayant déclaré leurs émissions, la présentation est limitée aux établissements ayant déclaré des émissions égales ou supérieures aux seuils.

Les émissions vers l'air (Figure 3) et vers l'eau (Figure 4) des pays européens rapportées dans E-PRTR ont été analysées par Lescot & Le-Gall (2015). Les deux graphiques indiquent que la

⁴⁴ <http://prtr.ec.europa.eu/>

DICHLOROMETHANE

France est le deuxième plus gros émetteur de DCM en Europe vers l'air et le plus grand émetteur vers l'eau. Seule la République Tchèque rapporte des émissions vers le sol.

Les émissions vers l'eau prennent non seulement les rejets industriels mais aussi les rejets des stations d'épuration urbaines.

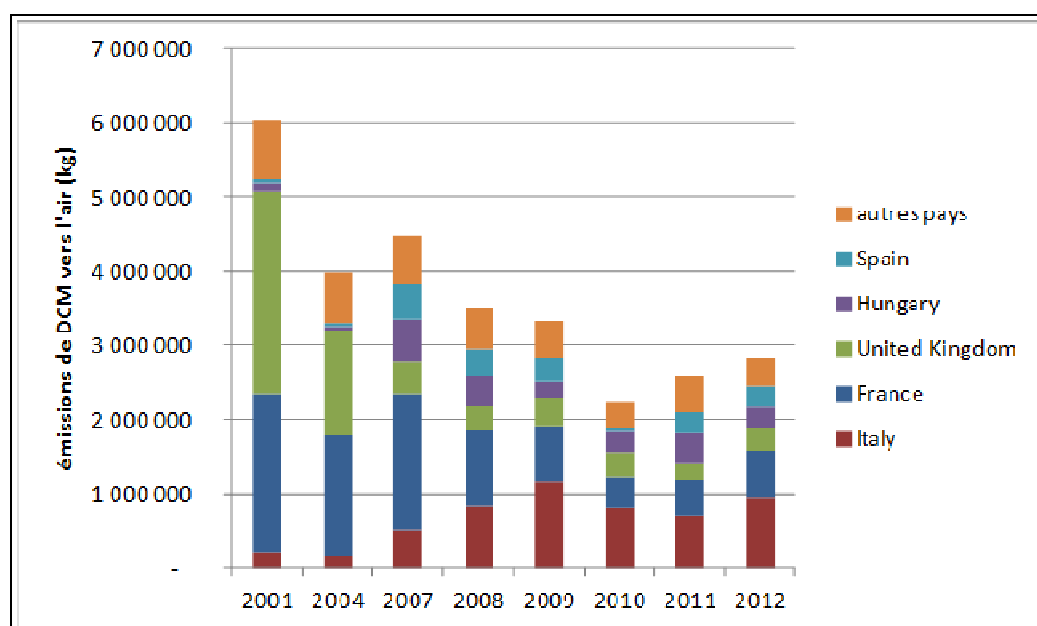


Figure 3 : Évolution des émissions de DCM vers l'air (kg) des pays européens les plus émetteurs

DICHLOROMETHANE

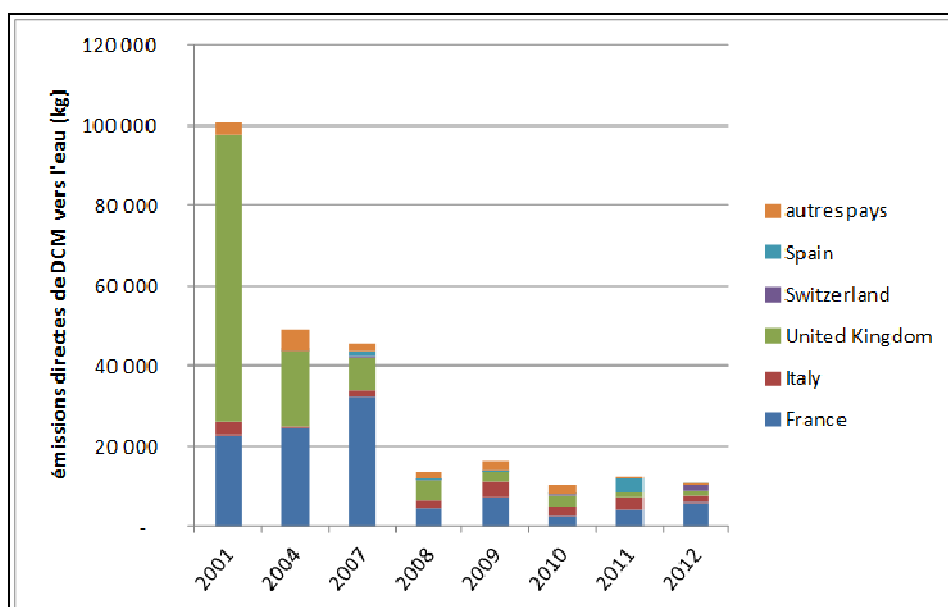


Figure 4 : Évolution des émissions directes de DCM vers l'eau (kg) des pays européens les plus émetteurs

3.2 EMISSIONS ATMOSPHERIQUES INDUSTRIELLES EN FRANCE

L'évolution des émissions industrielles émises dans l'air et déclarées dans BDREP est présentée dans la Figure 5. Elle indique une réduction de 46 % entre 2008 et 2010, mais une stabilité depuis 2010.

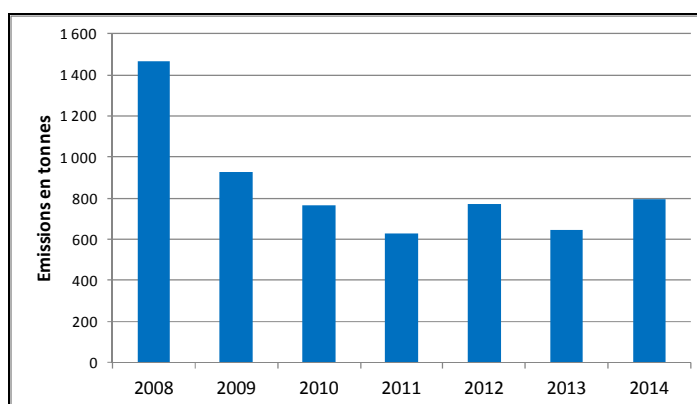


Figure 5 : Evolution des émissions de DCM dans l'air de 2008 à 2014, en tonnes

DICHLOROMETHANE

Selon BDREP en 2014, en France, 796 tonnes de DCM ont été émises dans l'atmosphère. Les secteurs et installations à la source de ces émissions sont indiqués dans la Figure 6 et le Tableau 7 respectivement.

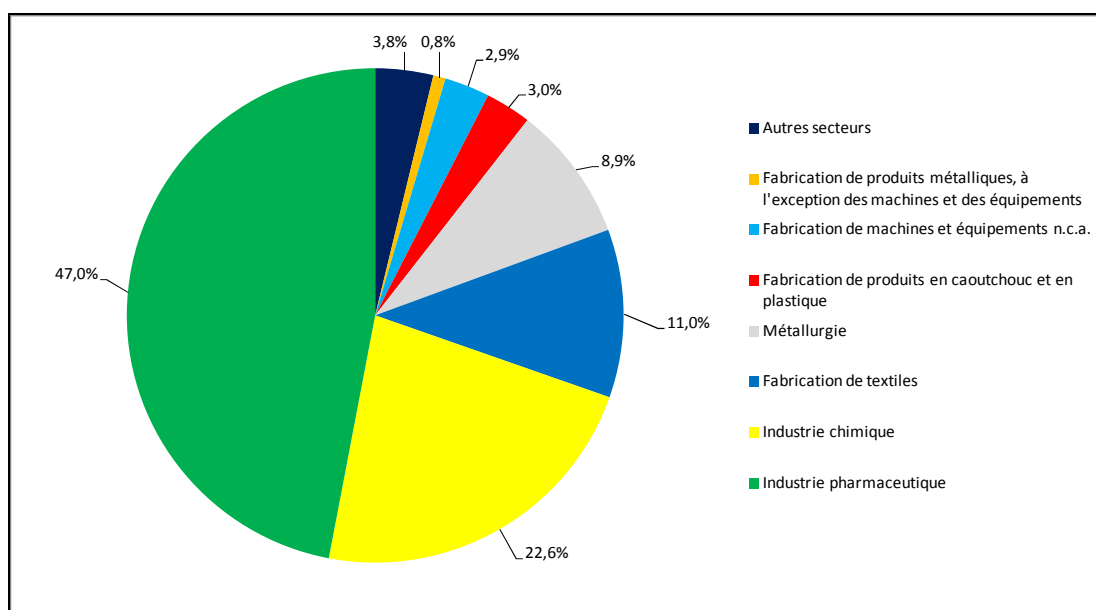


Figure 6 : Emissions industrielles de DCM dans l'air rapportées en 2014 pour la France

Ces émissions se répartissent à travers les différents secteurs comme suit :

- Industrie pharmaceutique : 374 tonnes,
- Industrie chimique : 180 tonnes,
- Fabrication de textiles : 87 tonnes,
- Métallurgie : 71 tonnes,
- Fabrication de produits en caoutchouc et en plastique : 24 tonnes,
- Fabrication de machines et équipements n.c.a. : 23 tonnes et
- Fabrication de produits métalliques, à l'exception des machines et des équipements : 6 tonnes.

DICHLOROMETHANE

Le Tableau 7 liste les installations ayant déclaré les émissions dans l'air au dessus du seuil réglementaire.

Tableau 7 : Installations ayant rapporté des émissions égal ou supérieur à 1 tonne de DCM dans l'air en 2014 pour la France

Etablissement	Secteur	Emissions dans l'air en 2014, en kg
Fresenius Medical Care Smad	Autres industries manufacturières	3 142
BRABANT CHIMIE	Commerce de gros, à l'exception des automobiles et des motocycles	2 525
LBC MARSEILLE	Entreposage et services auxiliaires des transports	2 800
SKF AEROENGINE FRANCE	Fabrication de machines et équipements n.c.a.	11 919
MAEC SAS		11 475
SIMIRE	Fabrication de meubles	9 024
Icoa France	Fabrication de produits en caoutchouc et en plastique	13 821
COURBIS SYNTHESE		3 200
HUTCHINSON SNC		3 022
Cooper Standard France établissement de Rennes		1 740
ALLRIM SARL		1 309
EUROFARAD	Fabrication de produits informatiques, électroniques et optiques	1 594
SECO	Fabrication de produits métalliques, à l'exception des machines et des équipements	1 970
sndpl		1 500
MECAD SAVOIE INDUSTRIE		1 486
Dépôts Electolytiques et Chimiques		1 277
HEXCEL COMPOSITES	Fabrication de textiles	79 487
TARKETT FRANCE		8 000
SAVOY TECHNOLOGY	Fabrication d'équipements électriques	2 141
TREMOIS	Industrie automobile	1 010
Rhodia Opérations	Industrie chimique	38 206
Kem One Lavera		38 053
Rohm and Haas France - site de Chauny		32 668

DICHLOROMETHANE

Etablissement	Secteur	Emissions dans l'air en 2014, en kg
SANOFI CHIMIE		29 167
ISOCHEM		8 655
ORIL Industrie - Usine de Bolbec		8 442
EXPANSIA		6 737
SOLVAY ELECTROLYSE FRANCE		6 695
SADEV		2 819
ISOCHEM VERT-LE-PETIT		1 621
ZaCh system		1 483
PALCHEM		1 480
BSN MEDICAL SAS	Industrie pharmaceutique	19 934
INDENA		9 200
ORGAPHARM		9 065
DSM Nutritional Products France		7 353
.SYNTHEXIM		6 150
IPSEN PHARMA BIOTECH		5 186
NORCHIM		3 536
FINORGA		2 805
JANSSEN-CILAG		2 102
Specitubes		Métallurgie
SERVIER (Institut de Recherches)	Recherche-développement scientifique	2 449
Sanofi Aventis Recherche et Développement		1 142
REVIMA	Réparation et installation de machines et d'équipements	2 249

En 2008, des émissions dans l'air s'élevant à 1 468 tonnes étaient rapportées (Figure 7) dans BDREP.

DICHLOROMETHANE

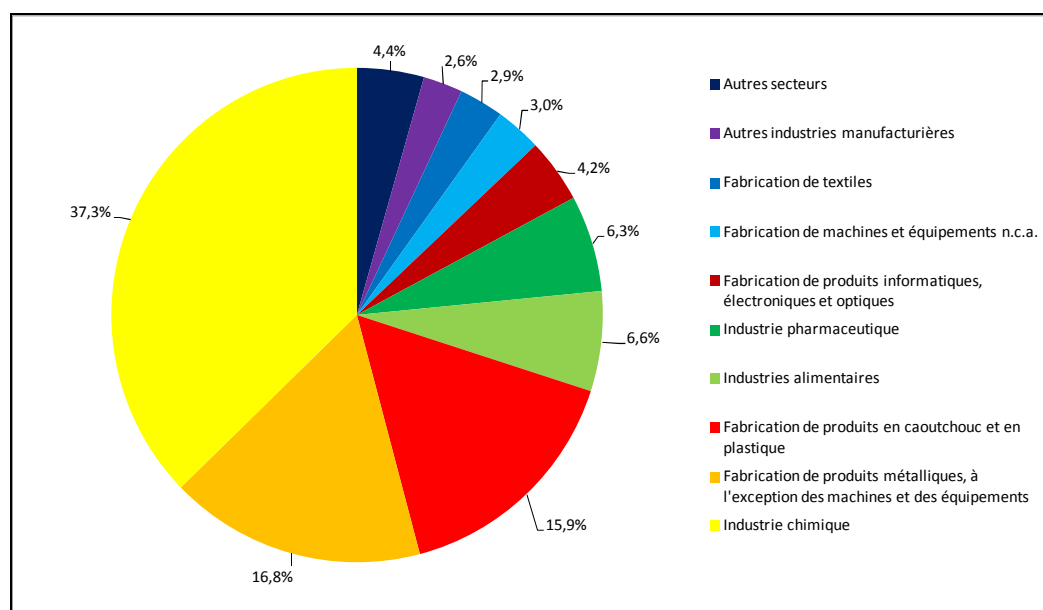


Figure 7 : Emissions industrielles de DCM dans l'air rapportées en 2008 pour la France

Sur les dernières 8 années on note une restructuration des sources les plus importantes. Alors qu'en 2008 les émissions déclarées dans BDREP étaient dominées par le secteur de la chimie, suivie par la fabrication des produits métalliques et des produits en caoutchouc et en plastique, c'est l'industrie pharmaceutique qui domine les émissions en 2014, suivi par la chimie et la fabrication de textiles. Les secteurs dans lesquels les émissions déclarées ont été réduites le plus, en valeurs absolues, entre 2008 et 2014 sont l'industrie chimique, la fabrication de produits métalliques, la fabrication de produits en caoutchouc et en plastique et les industries alimentaires. Les émissions rapportées ont augmenté le plus dans les secteurs pharmacie, métallurgie et fabrication de textiles.

3.3 EMISSIONS VERS LES EAUX EN FRANCE

L'évolution des émissions dans l'eau directe rapportées dans BDREP entre 2008 et 2014 est indiquée dans la Figure 8. Sur cette période les émissions dans l'eau restent fluctuantes. En 2014, elles représentent une baisse de 19% par rapport à 2008.

DICHLOROMETHANE

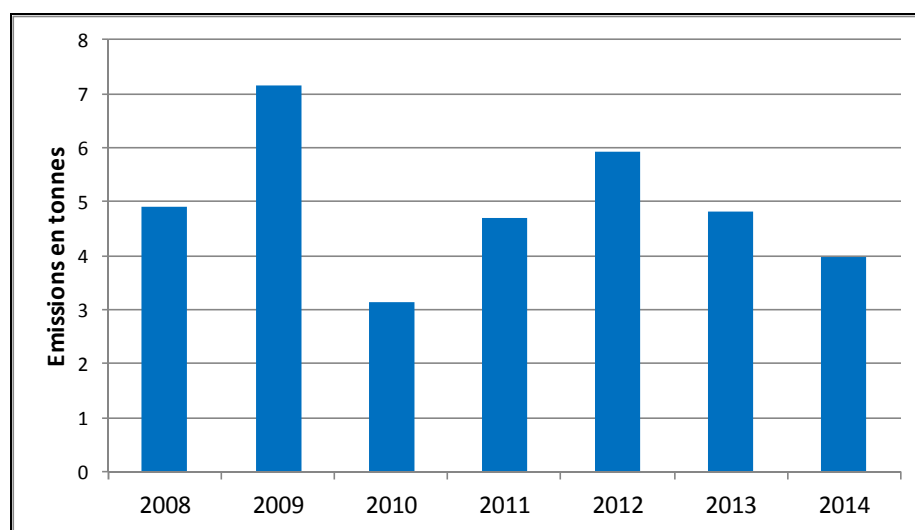


Figure 8 : Evolution des émissions de DCM dans l'eau directe de 2008 à 2014 en tonnes

Selon BDREP en 2014, en France, 4 tonnes de DCM ont été émises dans l'eau directement. Les secteurs et installations à la source de ces émissions sont indiqués dans la Figure 9 et le Tableau 8 respectivement.

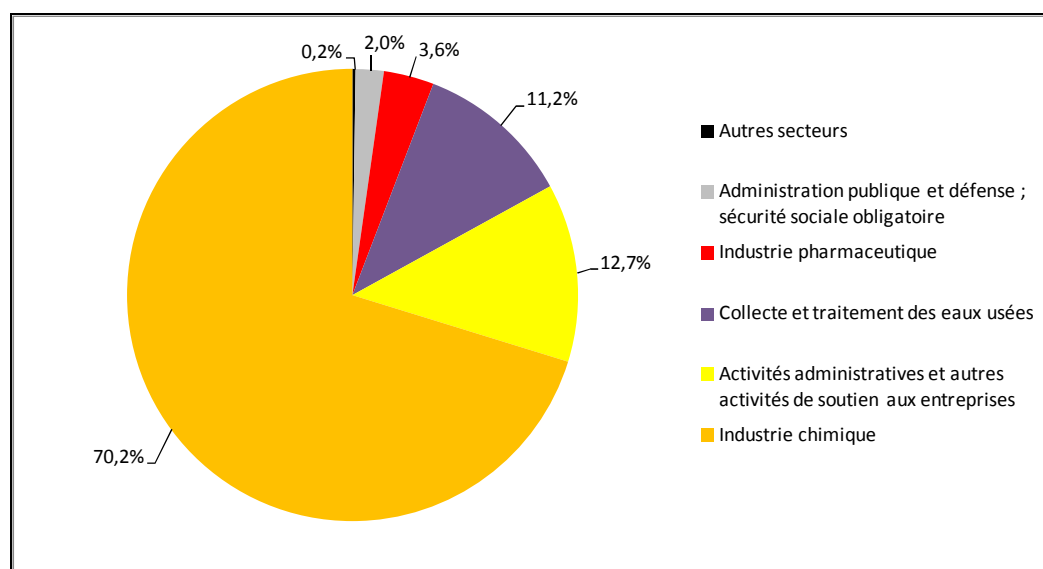


Figure 9 : Emissions directes de DCM dans l'eau rapportées en 2014 pour la France

DICHLOROMETHANE

En 2014, la répartition des émissions dans l'eau par secteurs est la suivante :

- Industrie chimique : 2,8 tonnes,
- Activités administratives et autres activités de soutien aux entreprises : 0,5 tonnes,
- Collecte et traitement des eaux usées : 0,4 tonnes,
- Industrie pharmaceutique : 0,14 tonnes et
- Administration publique et défense ; sécurité sociale obligatoire : 0,08 tonnes.

Tableau 8 : Installations ayant rapporté des émissions de DCM dans l'eau en 2014 pour la France

Etablissement	Secteur	Emissions dans l'eau (directe) en 2014, en kg
STEP - BOURG EN BRESSE	Collecte et traitement des eaux usées	72
STEP - Arras (St Laurent Blangy)		294
STEP - Loison Sous Lens		40
STEP - CAGNES-SUR-MER		35
Station d'épuration de St Malo		19
STEP - Tougas		18
Usine d'épuration - GAUCHY		13
OSIRIS GIE ROUSSILLON	Industrie chimique	505
SOLVAY ELECTROLYSE FRANCE		2 125
Rhodia Opérations		293
PCAS Usine de Couterne		103
VENCOREX		72
PCAS		68
GIE CHIMIE SALINDRES		42
ARKEMA Usine de La Chambre		26
Rohm and Haas France - site de Chauny		24
ADISSEO		10
	Industrie pharmaceutique	126
.SYNTHEXIM		12

DICHLOROMETHANE

Le DCM a en effet pu être quantifié dans les effluents d'établissements du secteur traitement et revêtement de surfaces dans le cadre de l'Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau (RSDE) en France. Ce secteur est actuellement responsable de 7% des flux de DCM et il y a 4 sites dont les flux dépassent le seuil de programme d'action (100 g/l).

En 2008, les émissions dans l'eau déclarées s'élevaient à 4,9 tonnes (Figure 10). La large majorité de ces émissions provenait d'activités non productives (non précisées mais il pourrait s'agir de nettoyage), suivies par l'industrie chimique, l'industrie pharmaceutique et les industries alimentaires. Sur la période investiguée, les émissions rapportées ont été réduites de façon significative (sauf dans l'industrie chimique et dans la collecte et le traitement des eaux usées).

On notera le faible nombre de stations d'épuration urbaines rapportant des émissions, alors que les émissions de DCM devraient a priori les concerner de façon plus générale sur le territoire. A l'échelle du bassin Seine-Normandie, les émissions totales de DCM vers l'eau sont presque équitablement réparties entre émissions industrielles et émissions des stations d'épuration urbaines (AESN, 2014).

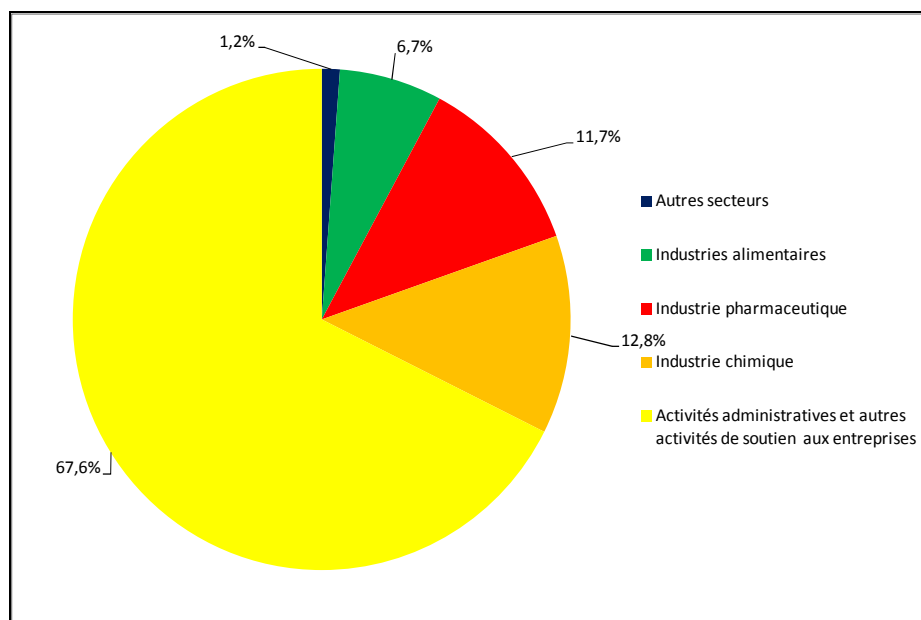


Figure 10 : Emissions de DCM dans l'eau rapportées en 2008 pour la France

DICHLOROMETHANE

L'industrie de la chimie compte par ailleurs pour 89% des flux du DCM mesurés dans le cadre de l'action RSDE. Il y a 15 sites dont les flux dépassent le seuil de déclenchement d'un programme d'action (100 g/l).

3.4 EMISSIONS VERS LES SOLS EN FRANCE

Sur la période analysée, BDREP ne recense pas d'émissions de DCM vers les sols qui dépasseraient les seuils de déclaration.

3.5 REJETS NON-INTENTIONNELS

Dans le passé le DCM a été détecté dans des effluents de l'industrie papetière (Environnement Canada, 1993) et en Suède, mais cet usage ne semble pas confirmé. Néanmoins, le DCM a pu être quantifié dans les effluents d'une usine de pâte à papier en France dans le cadre de l'Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux du Ministère de l'Environnement au début des années 2000. Aucune information plus récente n'est disponible. Il est ainsi possible que la présence de DCM dans des effluents de cette industrie soit liée à la formation non intentionnelle du fait d'emploi d'autres composés chlorés, et non à une utilisation intentionnelle.

3.6 POLLUTIONS HISTORIQUES ET ACCIDENTELLES EN FRANCE

Les émissions accidentelles de DCM répertoriées dans BDREP entre 2008 et 2014 sont indiquées dans les Tableau 9 et Tableau 10.

Tableau 9 : Emissions accidentelles dans l'air, en kg

Emissions accidentelles dans l'air, en kg	2009	2010	2011
Total	430	1800	1376

Tableau 10 : Emissions accidentelles dans l'eau, en kg

Emissions accidentelles dans l'eau directe, en kg	2008	2010	2011	2014
Total	12,6	34,6	1,2	80

Par rapport aux émissions non accidentelles rapportées pour les mêmes années ces rejets accidentels restent donc faibles.

Nous n'avons pas d'informations sur des pollutions historiques.

DICHLOROMETHANE

4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

4.1 COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT

Le dichlorométhane est un liquide très volatil. Il est généralement stabilisé par des petites quantités (< 1%) de divers additifs, comme des composés phénoliques, des amines etc.

Le DCM s'évapore lorsque il est exposé à l'air. Il est uniquement sous forme vapeur lorsqu'il est présent dans l'atmosphère. Dans ce compartiment, il est principalement dégradé en réagissant avec les radicaux hydroxylés formés par réactions photochimiques. La demi-vie via ce processus de dégradation est estimée à 119 jours. Dans la troposphère le DCM se décompose en dioxyde de carbone et en chlorure d'hydrogène. Le DCM est peu soluble dans l'eau, se volatilise rapidement à partir de l'eau de surface et n'est généralement pas persistant dans les eaux superficielles. Sa volatilisation à partir des sols (humides) est également significative. Il démontre un faible potentiel d'adsorption sur les sols, les sédiments ou les matières en suspension et a une tendance de lixiviation vers les eaux souterraines. Le DCM n'est pas susceptible de s'accumuler dans des plantes ou animaux et n'est pas facilement biodégradable (EPA, 1994 ; INRS, 2014 ; Euro Chlor, 1999 ; ECSA, 2007 ; INERIS, 2011).

Comme indiqué dans le chapitre 0, les rejets les plus importants du DCM dans l'environnement concernent le compartiment air. Concernant la répartition du DCM entre différents compartiments environnementaux il est estimé que environ 99% de la masse totale se retrouvent dans l'air, environ 1% dans l'eau et moins que 0,001 % dans le sol et les sédiments (Euro Chlor, 1999).

4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

4.2.1 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

Des ordres de grandeur des concentrations de DCM trouvées dans le milieu aquatique du bassin Seine-Normandie ont été rapportées dans Aquascop/AESN (2008), qui indique que cette substance serait présente significativement dans plus de 50 % des rejets des établissements du secteur d'activités "chimie organique de synthèse" sur 340 établissements du bassin Seine-Normandie en 2006. Il s'agit de mesures effectuées entre 2001 et 2005 dans l'eau douce et l'eau estuarienne.

Eau douce :

- Orge à Sermaise : 10 µg/L
- Essonne à Corbeil : 10 à 14 µg/L

DICHLOROMETHANE

- Yonne à Montereau : 10 à 20 µg/L
- Seine à Poses : 4,81 µg/L

Eau estuarienne :

- Seine à La Bouille : 15 µg/L
- Seine à Caudebec-en-Caux : 6,13 µg/L

4.2.2 DANS D'AUTRES MILIEUX

Aucune information récente n'a été trouvée sur la quantification de la présence du DCM dans le milieu terrestre et dans l'atmosphère.

DICHLOROMETHANE

5 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS

5.1 REDUCTION DES EMISSIONS DE DICHLOROMETHANE

5.1.1 TECHNOLOGIES POUR ELIMINER LE DCM DES REJETS GAZEUX

Les procédés pour éliminer le DCM d'effluents gazeux sont l'incinération, l'adsorption ou encore le dépoussiéreur par voie humide. Selon Bailon et al. (2009) le traitement en phase aqueuse (biofiltre, bioréacteur) peut servir comme d'alternative. Ces alternatives sont présentées comme les moins coûteuses, notamment lorsqu'il s'agit d'éliminer des concentrations de DCM relativement faibles de flux de gaz importants. Les deux bioprocédés présentés par Bailon et al. (2009) se basent sur l'activité de biocatalyseurs opérant à température ambiante. Yu et al. (2006) rapportent une efficacité de réduction du DCM de 85% en utilisant des biofiltres.

Le document BREF (2003) relatif au traitement des effluents dans la chimie mentionne la pertinence du biotrickling comme technique déjà utilisée et capable de réduire les émissions du DCM également la condensation cryogénique.

5.1.2 TECHNOLOGIES POUR ELIMINER LE DCM DE L'EAU SOUTERRAINE ET LES EAUX USEES

Shestakova et Sillanpää (2013) comparent différentes technologies par rapport à leur capacité d'éliminer le DCM des eaux souterraines et des eaux usées :

- lavage d'air (air stripping) - élimination de DCM jusqu'à 95%,
- adsorption - élimination de DCM jusqu'à 90% - 99%,
- remédiation biologique (traitement aérobie) - élimination de DCM jusqu'à 99,9%,
- ozonation - dégradation seulement de 18% de DCM,
- oxydation par persulfate - dégradation maximale de DCM de 19% seulement,
- réduction chimique et catalyse hétérogène - élimination de DCM jusqu'à 90% - 99%,
- photo dégradation et photo catalyse - décomposition complète du DCM
- cavitation acoustique - élimination de DCM jusqu'à 90%,
- Radiolyse - élimination de DCM jusqu'à 92%,
- Réaction photo-fenton - décomposition complète du DCM.

DICHLOROMETHANE

Selon ces auteurs, la méthodologie de traitement la mieux adaptée dépend des propriétés physiques et chimiques de l'eau. Le traitement des eaux se fait généralement en plusieurs étapes utilisant différentes techniques, ce qui augmente leur efficacité. La technologie de stripping est relativement peu coûteuse, celle d'adsorption relativement chère.

Le document BREF (2003) relatif au traitement des effluents dans la chimie confirme la pertinence du procédé du stripping.

Lors de l'enquête menée par INERIS (2006), un des fabricants français de DCM a indiqué utiliser un stripping pour traiter ses effluents aqueux.

5.1.3 INDUSTRIE PHARMACEUTIQUE (SOLVANT D'EXTRACTION, DE PROCÉDE, AGENT D'ENROBAGE)

Un « Guide technique de mise en place de schémas de maîtrise des émissions dans le secteur de la chimie pharmaceutique » a été développé en 2003 (SICOS, 2003). Concernant la réduction des émissions de DCM spécifiquement, ce guide cite la mise en place de la condensation cryogénique.

Le DCM est utilisé comme **solvant d'extraction dans la fabrication d'huiles essentielles**. Le site Substitution CMR⁴⁵ suggère de remplacer l'extraction par distillation par un procédé d'extraction par CO₂ supercritique.

5.1.4 PRODUCTION DU PLATRE MEDICAL

Les techniques de recyclage du DCM sur le site de production de Vibraye de bandes plâtrées sont décrites dans BSNmedical (2015) où la quantité de solvants évaporés atteint 700 kg/h. Sur les 1780 tonnes de DCM consommées par an, 1250 tonnes sont recyclées par des techniques de condensation (traitement de l'air sur 4 condenseurs à tubes de cuivre refroidis par de l'eau), 510 tonnes par des techniques d'adsorption (traitement des rejets diffus non condensables par adsorption sur 2 lits de charbons actifs puis désorption à la vapeur) et 2,5 tonnes par des techniques de stripage (traitement de la vapeur condensée à contre courant à l'air sur 3 colonnes d'échange air-eau ; l'air chargé de solvant est réintroduit dans l'adsorption). Le site est actuellement à la recherche d'une technologie alternative à l'usage du DCM, ce qui fait objet d'un projet de recherche CORTEA⁴⁶.

5.1.5 SOLVANT D'EXTRACTION DANS L'INDUSTRIE AGROALIMENTAIRE

Selon INERIS (2006) une technique qui pourrait remplacer l'utilisation du DCM dans l'industrie agroalimentaire pourrait être la séparation par membranes, techniques mûres d'un point de vue technologique à l'échelle industrielle, mais dont le domaine d'application restera, selon un expert, restreint pour des raisons physiques. Par ailleurs le BREF « Food, Drink and Milk

⁴⁵ [http://www.substitution-cmr.fr/index.php?id=112&tx_kleecmr_pi3\[uid\]=250&tx_kleecmr_pi3\[onglet\]=1&cHash=7876a40340](http://www.substitution-cmr.fr/index.php?id=112&tx_kleecmr_pi3[uid]=250&tx_kleecmr_pi3[onglet]=1&cHash=7876a40340)

⁴⁶ Projet CORTEA 2013 - SUBSOLVPOP.

DICHLOROMETHANE

Industries » (BREF, 2006) indique que le CO₂ super critique peut être utilisé dans l'extraction du café.

5.1.6 COMPOSANT DE COLLES ET ADHESIFS

Afin de réduire les émissions de DCM émises de colles à base de DCM CRAMIF (2011)⁴⁷ propose un captage au plus près, en conduisant l'encollage dans une cabine à aspiration frontale, utilisant un captage enveloppant.

5.1.7 NETTOYAGE DE SURFACES

Dans le nettoyage de surface, la réduction de l'utilisation des solvants chlorés (cf. Figure 2), s'est faite par des actions à la source, comme l'indique le CITEPA (2014). Cette source cite les mesures suivantes de réduction des émissions :

- modification des opérations de nettoyage,
- suppression de certaines opérations de nettoyage
- l'usage de machines à dégraisser hermétiques,
- l'application d'autres procédés de nettoyage déjà existants comme les procédés lessiviels,
- le développement d'autres procédés tels que le CO₂ supercritique, la glace carbonique, la vapeur sèche, l'usage d'agro produits et le nettoyage biologique.

5.1.7.1 Technologies alternatives pour le décapage de peintures et vernis

Dans le domaine du décapage des peintures, par exemple dans le domaine du ravalement de bâtiments, il existe des procédés physiques alternatifs (INERIS, 2006 ; Hédouin-Langlet, 2009) :

- Décapage physique (sablage).
- Décapage à la glace carbonique (décapage cryogénique).
- Décapage mécanique (gommage, ponçage).
- Décapage par laser.
- Décapage thermique.

Ces technologies ne présentent pas que des avantages.

Ainsi le traitement par projection d'éléments abrasifs (**décapage physique**) risque d'endommager la surface et d'en altérer les propriétés. De plus, le retraitement, souvent

⁴⁷ <http://www.cramif.fr/pdf/risques-professionnels/fip12-utilisation-dichloroethane-dichloromethane-fabrication-enseigne-produits-altuglass-plexiglass-resine-polyacrylique-polymethacrylique.pdf>

DICHLOROMETHANE

indispensable, de ces éléments abrasifs plus ou moins contaminés, entraîne des surcoûts importants. Selon une entreprise spécialisée, il constitue une alternative au décapage chimique de pièces métalliques, sauf dans le cas de pièces très fragiles. Son coût pourrait être supérieur à celui du décapage chimique. Cette entreprise ne l'a pas appliqué pour du bois mais pense que cela est facilement réalisable et qu'une demande existe. D'après une société spécialisée en **décapage thermique**, celui-ci ne peut s'appliquer que pour des pièces métalliques supportant une chaleur très élevée et donc son domaine d'application est très restreint, en comparaison du décapage chimique. L'impossibilité d'utiliser le décapage thermique par exemple pour décaper du bois et son coût de fonctionnement plus élevé que celui du décapage chimique est confirmé par AtoutSanté⁴⁸. Une autre société réalisant les deux types de décapage indique également que le décapage thermique pose parfois des problèmes lorsqu'il déforme des pièces qui doivent ensuite être repeintes par des robots. Par contre, cette même société signale connaître une autre entreprise qui a opté pour une nouvelle usine entièrement dédiée au décapage thermique. L'ECSA estime que ces techniques alternatives posent également des risques pour le travailleur (dégagement de fumées et poussières de peintures pouvant être toxiques).

Selon AtoutSanté le **décapage cryogénique**, technique qui utilise le froid, peut s'utiliser sur tous types de surface. Il s'agit d'un décapage par pulvérisation, au moyen d'une lance, de micro-pellets de glace carbonique et c'est la différence de température entre la pièce et la glace carbonique qui décape. Le procédé est par contre très couteux.

Par ailleurs, le site Substitution CMR⁴⁹ mentionne comme procédé alternatif pour le décapage dans la fabrication de meubles, le procédé d'aérogommage.

Le CSST⁵⁰ confirme que le DCM tend à disparaître dans son utilisation comme solvant de décapage de peinture et vernis et qu'il tend à être remplacé par des procédés à chaud sans solvant ou d'autres procédés chimiques.

5.1.7.2 Agent de nettoyage, de décapage et de dégraissage des métaux

INERIS (2006) rapporte qu'à défaut d'utiliser un autre solvant, il est possible de grandement diminuer les émissions atmosphériques de DCM, en utilisant :

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

⁴⁸ <http://www.atousante.com/risques-professionnels/acd-agents-chimiques-dangereux/chlorure-methylene-dichloromethane-dcm/substitution-dichloromethane-decapage/#lien2>

⁴⁹ <http://www.substitution-cmr.fr/>

⁵⁰ http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/pages/fiche-complete.aspx?no_produit=2899

DICHLOROMETHANE

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

Une autre technologie alternative pour les secteurs du dégraissage des métaux et de l'agroalimentaire et encore peu adoptée en France en 2005 consiste en l'emploi du CO₂ supercritique. Le problème est un coût d'investissement très élevé.

L'INERIS (2006) indique que pour les rejets liquides de bains solvantés, il faut privilégier le recyclage et la régénération in situ des solvants, et un traitement et une élimination des bains usagés par des sociétés spécialisées performantes en matière environnementales. Certains fournisseurs de solvants proposent également à leurs clients un service de régénération. Ce service est aussi proposé par des sociétés spécialisées.

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

L'ADEME (2013) rapporte une expérience de remplacement du DCM comme solvant de **nettoyage d'équipements en inox** par un procédé mécanique dans les Etablissements Trakett (secteur de revêtement sur support plastique, revêtement des sols). Le DCM était utilisé pour nettoyer les tabliers métalliques inox dans les fours servant à réaliser les revêtements PVC. Afin que le produit n'accroche pas, le tablier est revêtu de silicone. Durant les opérations de nettoyage les tabliers étaient dégraissés par pulvérisation de DCM. L'opération de brossage et de dégraissage des tabliers avec des solvants a été remplacée par un nettoyage mécanique avec de l'eau à haute pression (1800 bar) combiné au brossage. Ce procédé a permis la suppression totale du DCM et de ces émissions, ainsi que des économies, alors que la consommation d'eau est augmentée.

5.1.8 LABORATOIRES D'ANALYSES CHIMIQUES

La récupération des effluents contenant du DCM par les laboratoires d'analyses chimiques et leur traitement dans des centres spécialisés correspond à la pratique courante des laboratoires en France.

5.1.9 FORMULATION DE PEINTURES

Sans mentionner spécifiquement le DCM, le CITEPA (2014) cite comme mesures de réduction des émissions de composés organiques volatils (et donc non spécifiquement du DCM) :

- la réduction des teneurs en solvant des peintures bâtiment et grand public, réalisée par un usage accru de peinture en phase aqueuse (contenant entre 3 et 10 % de solvant selon les peintures à l'eau contre 34 à 50% pour les peintures solvantées) et de peinture à plus haut extrait sec,

DICHLOROMETHANE

- l'évolution vers des produits en poudre et des produits à séchage Ultra-Violet,
- la modification des systèmes d'application de peintures industrielles pour obtenir des taux de transfert de peinture sur le support plus élevés,

La même source constate que dans le secteur de la construction automobile des substitutions de produits ont été réalisées (les peintures en phase aqueuse sont très utilisées pour les apprêts et pour certaines laques), la teneur en solvant des peintures a été réduite, des techniques d'application très performantes en termes de coefficient de transfert sont utilisées, la robotisation a également contribué à réduire les émissions.

5.1.10 RAFFINAGE DE PETROLE

Le document BREF (2015) définit les « meilleures techniques disponibles » (MTD) pour l'utilisation de solvants dans le secteur du raffinage de pétrole et de gaz. Parmi les techniques listées afin de réduire les émissions atmosphériques de COV figurent les mesures de récupération des vapeurs (par exemple via l'absorption, l'adsorption, la séparation membranaire du gaz ...), la destruction des vapeurs (oxydation thermique ou catalytique), la mise en place de programmes de détection et réparation des fuites, la surveillance des émissions diffuses des COV. Le BREF traite également la question du DCM utilisé comme solvant dans les procédés de production d'huile de base. La MTD consiste en ce cas en une récupération des solvants dans une unité qui comprend une phase de distillation, où les solvants sont récupérés dans le flux d'huile, et une phase d'extraction (à la vapeur ou à l'aide d'un gaz inerte) dans une colonne de fractionnement.

5.2 ALTERNATIVES AUX USAGES DE DICHLOROMETHANE

Les alternatives ont été classées par domaines d'applications. Toutefois, certaines d'entre elles, même si elles sont référencées pour un usage particulier, peuvent avoir un spectre d'applications large. Il s'agit par exemple du cas de certains éthers de glycol (certains produits DOWANOL sont par exemple spécifiés pour une vaste gamme d'application par le producteur).

5.2.1 INDUSTRIE PHARMACEUTIQUE (SOLVANT D'EXTRACTION, DE PROCÉDE ET AGENT D'ENROBAGE)

Afin de substituer le DCM utilisé comme solvant d'extraction ou de synthèse dans la fabrication d'huiles essentielles, comme solvant de synthèse dans la fabrication de produits pharmaceutiques de base et solvant d'extraction pour la fabrication d'autres produits chimiques organiques de base, le site Substitution CMR⁵¹ propose des substances présentées dans le Tableau 11.

⁵¹ [http://www.substitution-cmr.fr/index.php?id=112&tx_kleecmr_pi3\[uid\]=250&tx_kleecmr_pi3\[onglet\]=1&cHash=7876a40340](http://www.substitution-cmr.fr/index.php?id=112&tx_kleecmr_pi3[uid]=250&tx_kleecmr_pi3[onglet]=1&cHash=7876a40340)

DICHLOROMETHANE

Tableau 11 : Substituts au DCM dans l'industrie pharmaceutique

Fonction pratique	Fonction chimique	Substitut	CAS	Formule/ ingrédients	Commentaire	Substance ou produit alternatif	Source
solvant d'extraction dans la fabrication d'huiles essentielles	solvant d'extraction	1,3-dioxolane	646-06-0	C ₃ H ₆ O ₂	Flam. Liq. 2 H225 Eye Irrit. 2 H319	substance	site Substitution CMR, http://www.substitution-cmr.fr/
		dipropoxyméthane	505-84-0	C ₇ H ₁₆ O ₂		substance	
		diéthoxyméthane	462-95-3	C ₅ H ₁₂ O ₂	Flam. Liq. 2 H225	substance	
		diméthoxyméthane	109-87-5	C ₃ H ₈ O ₂	Flam. Liq. 2 H225 Acute Tox. 4 H302 STOT SE 2 H371	substance	
solvant de synthèse dans la fabrication d'huiles essentielles	solvant de synthèse	1,3-dioxolane	646-06-0	C ₃ H ₆ O ₂	Flam. Liq. 2 H225 Eye Irrit. 2 H319	substance	
solvant de synthèse dans la fabrication de produits pharmaceutiques de base		diéthoxyméthane	462-95-3	C ₅ H ₁₂ O ₂	Flam. Liq. 2 H225	substance	
		2,5,7,10-Tetraoxaundecane	4431-83-8	C ₇ H ₁₆ O ₄		substance	

DICHLOROMETHANE

5.2.2 PRODUCTION DU PLATRE MEDICAL

Le plâtre médical peut être substitué par des bandes de résines sans plâtre.

5.2.3 SOLVANT D'EXTRACTION DANS LES COSMETIQUES

Les substituts au DCM utilisé comme solvant de synthèse dans la fabrication de parfums et de produits pour la toilette et proposés par le site Substitution CMR sont présentés dans le Tableau 12.

DICHLOROMETHANE

Tableau 12 : Substituts au DCM dans la fabrication de parfums et de produits pour la toilette

Fonction pratique	Fonction chimique	Substitut	CAS	Formule/ ingrédients	Commentaire	Substance ou produit alternatif	Source
solvant de synthèse dans la fabrication de parfums et de produits pour la toilette	solvant de synthèse	1,3-dioxolane	646-06-0	C ₃ H ₆ O ₂	Flam. Liq. 2 H225 Eye Irrit. 2 H319	substance	site Substitution CMR, http://www.substitution-cmr.fr/
		diéthoxyméthane	462-95-3	C ₅ H ₁₂ O ₂	Flam. Liq. 2 H225	substance	
		diméthoxyméthane	109-87-5	C ₃ H ₈ O ₂	Flam. Liq. 2 H225 Acute Tox. 4 H302 STOT SE 2 H371	substance	
		2,5,7,10-Tetraoxaundecane	4431-83-8	C ₇ H ₁₆ O ₄		substance	

DICHLOROMETHANE

5.2.4 PRODUITS CHIMIQUES

L'ADEME et la DRIRE Alsace (2005) ont étudié des options de réduction de COV pour la société Carpenter Pur S.A. qui **produit de la mousse polyuréthane souple** pour des applications dans l'ameublement ou la literie et qui transforme également des matériaux alvéolaires pour des applications industrielles. La solution mise en place n'a pas entraîné de modification de procédé. Le DCM (l'agent d'expansion) a été remplacé par du dioxyde de carbone. Le CO₂, liquide sous haute pression dans un mélange liquide, est déposé sur un tapis motorisé. La détente de ce gaz provoque une expansion du mélange pâteux permettant la formation d'une mousse. Alors que cette solution a réduit les émissions de DCM de l'entreprise, ses émissions de CO₂ ont augmenté.

Le site Substitution CMR propose comme substituts du DCM utilisé comme **agent moussant dans la fabrication d'autres équipements automobiles et dans la fabrication de matelas** le diméthoxyméthane (CAS : 109-87-5, formule brute : C₃H₈O₂). Cette substance est notifiée pour des effets de toxicité aigue catégorie 4 (donc nocif).

Les substituts au DCM comme **solvant de synthèse et d'extraction dans la fabrication d'autres produits chimiques organiques de base** présentés dans le Tableau 13 ont été proposés par le site Substitution CMR.

DICHLOROMETHANE

Tableau 13 : Substituts au DCM utilisé comme solvant de synthèse et d'extraction dans la fabrication d'autres produits chimiques organiques de base

Fonction pratique	Fonction chimique	Substitut	CAS	Formule/ ingrédients	Commentaire	Substance ou Produit alternatif	Source
solvant de synthèse dans la fabrication d'autres produits chimiques organiques de base	solvant de synthèse	1,3-dioxolane	646-06-0	C ₃ H ₆ O ₂	Flam. Liq. 2 H225 Eye Irrit. 2 H319	substance	site Substitution CMR, http://www.substitution-cmr.fr/
		diéthoxyméthane	462-95-3	C ₅ H ₁₂ O ₂	Flam. Liq. 2 H225	substance	
		2,5,7,10-Tetraoxaundecane	4431-83-8	C ₇ H ₁₆ O ₄		substance	
solvant d'extraction pour la fabrication d'autres produits chimiques organiques de base	solvant d'extraction	1,3-dioxolane	646-06-0	C ₃ H ₆ O ₂	Flam. Liq. 2 H225 Eye Irrit. 2 H319	substance	
		dipropoxyméthane	505-84-0	C ₇ H ₁₆ O ₂		substance	
		diméthoxyméthane	109-87-5	C ₃ H ₈ O ₂	Flam. Liq. 2 H225 Acute Tox. 4 H302 STOT SE 2 H371	substance	

DICHLOROMETHANE

5.2.5 SOLVANT D'EXTRACTION DANS L'INDUSTRIE AGROALIMENTAIRE

Le BREF (2006) indique que le CO₂ super critique peut être utilisé dans l'extraction du café. INERIS (2006) rapporte que cet emploi était mis en œuvre en France de façon embryonnaire à cette époque. Le problème était un coût d'investissement très élevé qui ne pouvait être consenti, selon un expert d'une société française spécialisée dans les techniques d'extraction dans l'agroalimentaire, que pour de gros chiffres d'affaires (comme l'extraction de l'arôme du paprika, ou la phytothérapie - société Arkopharma). Dans l'agroalimentaire et les produits cosmétiques, cet expert pensait que le DCM ne pouvait pas être complètement remplacé. Le meilleur solvant de remplacement serait l'hexane. L'hexane est cependant classé R51/53, donc toxique pour les organismes aquatiques.

5.2.6 COMPOSANT DE COLLES ET ADHESIFS

La CRAMIF (2011)⁵² propose la substitution de colles à base de DCM par des colles à base de méthacrylate de méthyle (CAS : 80-62-6).

La même source conseille, comme alternative aux colles à base de DCM, le remplacement du collage par du perçage et du vissage.

5.2.7 DETACHANT INDUSTRIEL POUR TEXTILES

Les substituts identifiés dans ce domaine figurent dans le Tableau 14.

⁵² <http://www.cramif.fr/pdf/risques-professionnels/fip12-utilisation-dichloroethane-dichloromethane-fabrication-enseigne-produits-altuglass-plexiglass-resine-polyacrylique-polymethacrylique.pdf>

DICHLOROMETHANE

Tableau 14 : Substituts au DCM utilisé comme détachant pour textiles

Fonction pratique	Fonction chimique	Substitut	CAS	Formule/ ingrédients	Commentaire	Substance/ ou produit alternatif	Source
solvant de nettoyage dans la fabrication d'autres textiles techniques et industriels	solvant de nettoyage	1,3-dioxolane	646-06-0	C ₃ H ₆ O ₂	efficacité de la substitution non évaluée Flam. Liq. 2 H225 Eye Irrit. 2 H319	substance	site Substitution CMR, http://www.substitution-cmr.fr/
		2,5,7,10-Tetraoxaundecane	4431-83-8	C ₇ H ₁₆ O ₄	efficacité de la substitution non évaluée	substance	
		DKP (Dipotassium hydrogenorthophosphate)	7758-11-4		efficacité de la substitution non évaluée	substance	
		Serimax ultra			efficacité de la substitution non évaluée	produit	
		Rhodiasolv IRIS (Dimethyl 2-methylglutarate ; Pentanedioic acid, 2-methyl-, 1,5-dimethyl ester)	14035-94-0		efficacité de la substitution non évaluée	produit	

DICHLOROMETHANE

Fonction pratique	Fonction chimique	Substitut	CAS	Formule/ ingrédients	Commentaire	Substance/ ou produit alternatif	Source
		Rhodiasolv RPDE		Mélange réactionnel d'Adipate de diméthyle, de glutarate de diméthyle et de succinate de diméthyle, Méthanol [67-56-1], (<= 0,2%)	efficacité de la substitution non évaluée	produit	
		D-limonene	5989-27-5	C ₁₀ H ₁₆	efficacité de la substitution non évaluée Flam. Liq. 3 H226 Skin Irrit. 2 H315 Skin Sens. 1 H317 Aquatic Acute 1 H400 Aquatic Chronic 1 H410 R10 Asp. Tox. 1 H304 Xi; R38 R43 N; R50-53 Substance Seveso P5a, P5b, P5c, E1	substance	

DICHLOROMETHANE

Fonction pratique	Fonction chimique	Substitut	CAS	Formule/ ingrédients	Commentaire	Substance/ ou produit alternatif	Source
		Acétone	67-64-1	C ₃ H ₆ O	Flam. Liq. 2 H225 Eye Irrit. 2 H319 STOT SE 3 H336 F; R11 Xi; R36 R66 R67 efficacité de la substitution non évaluée	substance	
		MEC (Méthyle Ethyle Cétone)	78-93-3	C ₄ H ₈ O	Flam. Liq. 2 H225 Eye Irrit. 2 H319 STOT SE 3 H336 F; R11 Xi; R36 R66 R67 Substance Seveso P5a, P5b, P5c efficacité de la substitution non évaluée,	substance	

DICHLOROMETHANE

5.2.8 NETTOYAGE DE SURFACES

5.2.8.1 Constituant de décapants de peintures et vernis

La mise sur le marché et l'utilisation de décapants de peinture contenant du DCM par les consommateurs et professionnels sont aujourd'hui interdites par le Règlement REACH.

Le Tableau 15 résume les informations identifiées relatives aux des différents substituts au DCM dans le décapage de peintures. Les informations se basent sur les références Altnau (2007), Garnier (2009), Hédouin-Langlet (2009), Jacobs et al. (2015), une recherche sur les sites « Substitution CMR » et AtoutSanté⁵³, des informations publiées par les sociétés Solvay/Rhodia⁵⁴ et Hicam⁵⁵, et une source industrielle demandant l'anonymat.

⁵³ <http://www.atousante.com/risques-professionnels/acd-agents-chimiques-dangereux/chlorure-methylene-dichloromethane-dcm/substitution-dichloromethane-decapage/#lien2>

⁵⁴

http://www.rhodia.com/en/markets_and_products/product_finder/product_details.tcm?productCode=90052633&productName=RHODIASOLV+IRIS

⁵⁵ <http://www.hitam.fr/content/14-l-interdiction-d-utilisation-du-dichloromethane>

DICHLOROMETHANE

Tableau 15 : Exemples de substituts à l'utilisation du DCM dans décapage de peintures

Fonction pratique	Substitut	CAS	Formule/ Ingrédients	Commentaire	Substance ou produit alternatif	Source	
décapant de peinture	diméthyl adipate	627-93-0		ester dibasique ; temps d'application plus long	substance	Altnau (2007), Garnier (2009), Hédouin-Langlet (2009)	
	glutarate de diméthyle ; diméthyl glutarate	1119-40-0	C ₇ H ₁₂ O ₄	ester dibasique ; temps d'application plus long	substance	Garnier (2009), Hédouin-Langlet (2009)	
	succinate de diméthyle ; diméthyl succinate	106-65-0	C ₆ H ₁₀ O ₄	ester dibasique ; temps d'application plus long	substance		
	2-(2-Ethoxyethoxy) éthanol ; 1-Hydroxy-3,6-dioxaoctane ; DEGEE ; Ether monoéthylique de diglycol ; Ether monoéthylique du diéthylène-glycol	111-90-0	C ₆ H ₁₄ O ₃			substance	Altnau (2007)
	alcool benzylique	100-51-6	C ₇ H ₈ O	temps d'application plus long Acute Tox. 4 H302, H332 Eye Irrit. 2 H319 Xn; R20/22	substance	Altnau (2007), Garnier (2009), Hédouin-Langlet (2009) ; Bégin et Gérin (2006)	
	diméthyl sulfoxyde	67-68-5	C ₂ H ₆ OS			substance	Garnier (2009), Hédouin-Langlet (2009)

DICHLOROMETHANE

Fonction pratique	Substitut	CAS	Formule/ Ingrédients	Commentaire	Substance ou produit alternatif	Source
	n-méthylpyrrolidone ; n-méthyl-2-pyrrolidone	872-50-4	C ₅ H ₉ NO	Repr. 1B H360D Repr. Cat. 2; R61 Skin Irrit. 2 H315 Eye Irrit. 2 H319 STOT SE 3 H335 Xi; R36/37/38	substance	
	hydrocarbures				substance	
	carbonate de propylène	108-32-7		ester cyclique liquide Eye Irrit. 2 H319	substance	
	DOWANOL PPh Glycol Ether			Propylene glycol phényl éther		Site DOW
ravalement de bâtiments	1-3 dioxolane	646-06-0	C ₃ H ₆ O ₂	Flam. Liq. 2 H225 Eye Irrit. 2 H319	substance	Hédouin-Langlet (2009)
	soude				substance	
	Scalpex Aqua 15 –Scalp		2-phenyl-éthanol (5%<C≤10%) R36/38-22	Décapant en base aqueuse, sans DCM, sans NMP, sans paraffine	produit	
	Feltor Aquagel-Licéf			préparation à base de solvants organiques	produit	

DICHLOROMETHANE

Fonction pratique	Substitut	CAS	Formule/ Ingrédients	Commentaire	Substance ou produit alternatif	Source
	BFA façade gélifié-Rutolan		gamma butyrolactone (10%<C<20%), carbonate de propylène (5%<C<10%) R36		produit	
décapage de façades	DECAPGEL OCEAN GREEN			temps d'action plus élevé (pas d'évaporation), donc adaptation de la méthode de travail nécessaire, prix d'achat est plus élevé	produit	site Substitution CMR, http://www.substitution-cmr.fr/
décapage de peinture, enlèvement de graffitis, dissolution et dégraissage de résines	Rhodiasolv IRIS (Dimethyl 2-methylglutarate ; Pentanedioic acid, 2-methyl-, 1,5-dimethyl ester)	14035-94-0			produit	Solvay/Rhodia, http://www.rhodia.com/en/markets_and_products/product_finder/product_details.tcm?productCode=90052633&productName=RHODIASO LV+IRIS
décapant pour enlever les traces de marqueurs sur des emballages, étiquettes	décapant 6642		1-3 dioxolane	moins efficace (temps d'action plus élevé, décapage moins bon), prix plus élevé Flam. Liq. 2 H225 Eye Irrit. 2 H319	produit	Industriel demandant l'anonymat

DICHLOROMETHANE

Fonction pratique	Substitut	CAS	Formule/ Ingrédients	Commentaire	Substance ou produit alternatif	Source
Décapage de peintures	DP 2068			décapant liquide, sans DCM	produit	Hicam, http://www.hitam.fr/content/14-l-interdiction-d-utilisation-du-dichloromethane
	DP 2070			décapant gel, sans DCM	produit	
	DP 2071			booster pour décapant gel, sans DCM	produit	
	Gamma-butyrolactone	96-48-0	C ₄ H ₆ O ₂	Acute Tox. 4 H302 Eye Dam. 1 H318 STOT SE 3 H336	substance	http://www.atousante.com/risques-professionnels/acd-agents-chimiques-dangereux/chlorure-methylene-dichloromethane-dcm/substitution-dichloromethane-decapage/#lien2
	Lactate d'éthyle	97-64-3		Flam. Liq. 3 H226 Eye Dam. 1 H318 STOT SE 3 H335 R10 Xi; R37-41 Substance Seveso P5a, P5b, P5c	substance	Bégin et Gérin (2006)

DICHLOROMETHANE

Fonction pratique	Substitut	CAS	Formule/ Ingrédients	Commentaire	Substance ou produit alternatif	Source
Décapage de peintures et de vernis	2-(2-butoxyethoxy)éthanol	112-34-5		Eye Irrit. 2 H319 Xi; R36	Substance	Jacobs et al., 2015
	Estasol	95481-62-2	Mixture d'esters dibasiques		Substance	
	D-Limonene	5989-27-5	C ₁₀ H ₁₆	efficacité de la substitution non évaluée Flam. Liq. 3 H226 Skin Irrit. 2 H315 Skin Sens. 1 H317 Aquatic Acute 1 H400 Aquatic Chronic 1 H410 R10 Asp. Tox. 1 H304 Xi; R38 R43 N; R50-53 Substance Seveso P5a, P5b, P5c, E1	Substance	
	Acétone	67-64-1		Flam. Liq. 2 H225 Eye Irrit. 2 H319 STOT SE 3 H336 F; R11 Xi; R36 R66 R67	Substance	

DICHLOROMETHANE

Fonction pratique	Substitut	CAS	Formule/ Ingrédients	Commentaire	Substance ou produit alternatif	Source
				Substance Seveso P5a, P5b, P5c		
	Méthanol	67-56-1		Flam. Liq. 2 H225 Acute Tox. 3 H301, H311, H331 STOT SE 1 H370 F; R11 T; R23/24/25-39/23/24/25 Substance Seveso P5a, P5b, P5c, H2, H3	Substance	
	Toluène	108-88-3		Flam. Liq. 2 H225 Asp. Tox. 1 H304 Skin Irrit. 2 H315 STOT SE 3 H336 Repr. 2 H361d STOT RE 2 H373 F; R11 Repr. Cat. 3; R63 Xn; R48/20-65 Xi; R38 R67 Substance Seveso P5a, P5b, P5c	Substance	
	Acide formique	64-18-6		Skin Corr. 1A H314 C; R35	Substance	

DICHLOROMETHANE

Fonction pratique	Substitut	CAS	Formule/ Ingrédients	Commentaire	Substance ou produit alternatif	Source
	Soda caustique ; sodium hydroxyde	1310-73-2		Skin Corr. 1A H314 C; R35 Met. Corr. 1 H290 Eye Dam. 1 H318	Substance	

DICHLOROMETHANE

5.2.8.2 Agent de nettoyage, de décapage et de dégraissage des métaux

Le Tableau 16 résume les informations recueillies sur les substituts du DCM utilisé comme agent de nettoyage, de décapage et de dégraissage des métaux. Ces informations se basent sur les sources bibliographiques suivantes : Solvay/Rhodia⁵⁶, Solvay (2014), le site Substitution CMR, le site AtoutSanté et des informations obtenues par une entreprise souhaitant rester anonyme.

56

http://www.rhodia.com/en/markets_and_products/product_finder/product_details.tcm?productCode=90052633&productName=RHODIASOLV+IRIS

DICHLOROMETHANE

Tableau 16 : Substituts du DCM comme agent de nettoyage, de décapage et de dégraissage des métaux

Fonction pratique	Fonction chimique	Substitut	CAS	Formule/ ingrédients	Commentaire	Substance ou produit alternatif	Source
processus industriels de nettoyage, e.g. revêtement en continu de métal ; applications de nettoyage industriel et de produits agrochimiques	décapage	Rhodiasolv IRIS (Dimethyl 2-methylglutarate ; Pentanedioic acid, 2-methyl-, 1,5-dimethyl ester)	14035-94-0		basé sur des coproduits de la fabrication d'acide adipique et d'adiponitrile	produit	Solvay/Rhodia, http://www.rhodia.com/en/markets_and_products/product_finder/product_details.tcm?productCode=90052633&productName=RHODIASOLV+IRIS ; Solvay (2014)
décapage dans traitement et revêtement des métaux		GAROSOLVE F2		acétone [67-64-1] (< 15%), acétate d'éthyle [141-78-6] (< 15%), acétate de n-butyle [123-86-4] (> 25%), acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle [108-65-6] (> 40%)	Avantages : santé, environnement, sécurité ; Inconvénients : Efficacité et coût	produit	site Substitution CMR, http://www.substitution-cmr.fr/
décapage dans traitement et revêtement des métaux	décapage et dégraissage	1,3-dioxolane	646-06-0	C ₃ H ₆ O ₂	Flam. Liq. 2 H225 Eye Irrit. 2 H319	substance	
		diéthoxyméthane	462-95-3	C ₅ H ₁₂ O ₂	Flam. Liq. 2 H225	substance	

DICHLOROMETHANE

Fonction pratique	Fonction chimique	Substitut	CAS	Formule/ ingrédients	Commentaire	Substance ou produit alternatif	Source
nettoyage et dégraissage dans le secteur de la mécanique industrielle		diméthoxyméthane	109-87-5	C ₃ H ₈ O ₂	Flam. Liq. 2 H225 Acute Tox. 4 H302 STOT SE 2 H371	substance	
		2,5,7,10-Tetraoxaundecane	4431-83-8	C ₇ H ₁₆ O ₄		substance	
		Econet D60; Naphtha (petroleum), hydrotreated heavy; White spirit type 3	64742-48-9		Muta. 1B H340 Carc. 1B H350 Asp. Tox. 1 H304 Carc. Cat. 2; R45 Muta. Cat. 2; R46 Xn; R65 coût plus faible que DCM, efficacité similaire	produit	
dégraissage de pièces dans le secteur de la construction aéronautique et spatiale	dégraissage	Sersolv 3T-SV		1,1,1,3,3-pentafluorobutane [406-58-6], (≥ 65%), Trans-dichloroéthylène [156-60-5], (< 35%)	Avantages : santé, environnement, coût très attractif, sécurité et efficacité	produit	
décapage (dégraissage) de petits crochets	décapage et dégraissage	Gardostrip Q7956		KOH, alcool benzylique, diméthylsulfure	liquide acide	produit	Industriel demandant l'anonymat

DICHLOROMETHANE

Fonction pratique	Fonction chimique	Substitut	CAS	Formule/ ingrédients	Commentaire	Substance ou produit alternatif	Source
Dégraissant, décapant	décapage et dégraissage	DOWANOL DPM		Dipropylene Glycol Methyl Ether		produit	Site DOW
Dégraissant, décapant	décapage et dégraissage	DOWANOL PM		1-méthoxy-2propanol [107-98-2], >50%		produit	Site DOW
applications de nettoyage industriel	décapage	Rhodiasolv RPDE		Mélange réactionnel d'Adipate de diméthyle, de glutarate de diméthyle et de succinate de diméthyle, Méthanol [67-56-1], (<= 0,2%)	basé sur des coproduits de la fabrication d'acide adipique et d'adiponitrile	produit	Solvay (2014)
dégraissage de surfaces métalliques	dégraissage	Lactate d'éthyle	97-64-3		Flam. Liq. 3 H226 Eye Dam. 1 H318 STOT SE 3 H335 R10 Xi; R37-41 Substance Seveso P5a, P5b, P5c		Bégin et Gérin (2006), http://www.atousante.com/risques-professionnels/acd-agents-chimiques-dangereux/chlorure-methylene-dichloromethane-dcm/substitution-dichloromethane-décapage/#lien2

DICHLOROMETHANE

Fonction pratique	Fonction chimique	Substitut	CAS	Formule/ ingrédients	Commentaire	Substance ou produit alternatif	Source
dégraissage de surfaces métalliques	dégraissage	n-méthylpyrrolidone ; n-méthyl-2-pyrrolidone	872-50-4	C5H9NO	Repr. 1B H360D Repr. Cat. 2; R61 Skin Irrit. 2 H315 Eye Irrit. 2 H319 STOT SE 3 H335 Xi; R36/37/38	substance	Bégin et al., non daté

DICHLOROMETHANE

5.2.8.3 Nettoyage/décapage/dégraissage de plastiques

Un substitut du DCM pour le nettoyage, décapage et dégraissage des plastiques a été rapporté par Solvay/Rhodia⁵⁷ (cf. Tableau 17).

57

http://www.rhodia.com/en/markets_and_products/product_finder/product_details.tcm?productCode=90052633&productName=RHODIASOLV+IRIS

DICHLOROMETHANE

Tableau 17 : Substituts au DCM pour le nettoyage, décapage et dégraissage des plastiques

Fonction pratique	Fonction chimique	Substitut	CAS	Formule/ ingrédients	Commentaire	Substance ou produit alternatif	Source
dissolution et le dégraissage de résines	dégraissage, dissolution	Rhodiasolv IRIS	14035-94-0	Dimethyl 2-methylglutarate ; Pentanedioic acid, 2-methyl-, 1,5-dimethyl ester	basé sur des coproduits de la fabrication d'acide adipique et d'adiponitrile	produit	Solvay/Rhodia, http://www.rhodia.com/en/markets_and_products/product_finder/product_details.tcm?productCode=90052633&productName=RHODIASOLV+IRIS ; Solvay (2014)

DICHLOROMETHANE

5.2.9 LABORATOIRES D'ANALYSES CHIMIQUES

Selon nos informations, aucune substitution du DCM n'est actuellement envisagée par les laboratoires d'analyses chimiques (cf. section 2.2.12).

5.2.10 PRODUITS PHYTOSANITAIRES ET ADJUVANT DE FONGICIDES (INTERMEDIAIRE DE SYNTHÈSE)

Des substituts au DCM utilisé comme solvant de synthèse dans la fabrication de pesticides et d'autres produits agrochimiques proposés par le site Substitution CMR et ceux évoqués par Solvay (2014) comme substituts aux solvants à base de DCM dans des formulations de produits agrochimiques sont recensés dans le Tableau 18.

DICHLOROMETHANE

Tableau 18 : Substituts au DCM utilisé pour des produits phytosanitaires

Fonction pratique	Fonction chimique	Substitut	CAS	Formule/ ingrédients	Commentaire	Nom de substance/ produit alternatif	Source
solvant de synthèse dans la fabrication de pesticides et d'autres produits agrochimiques		1,3-dioxolane	646-06-0	C ₃ H ₆ O ₂	Flam. Liq. 2 H225 Eye Irrit. 2 H319	substance	site Substitution CMR, http://www.substitution-cmr.fr/
		diéthoxyméthane	462-95-3	C ₅ H ₁₂ O ₂	Flam. Liq. 2 H225	substance	
		2,5,7,10-Tetraoxaundecane	4431-83-8	C ₇ H ₁₆ O ₄		substance	
		diméthoxyméthane	109-87-5	C ₃ H ₈ O ₂	Flam. Liq. 2 H225 Acute Tox. 4 H302 STOT SE 2 H371	substance	
solvants dans des formulations de produits agrochimiques	solvant de synthèse	Rhodiasolv IRIS (Dimethyl 2-methylglutarate ; Pentanedioic acid, 2-methyl-, 1,5-dimethyl ester)	14035-94-0		basé sur des coproduits de la fabrication d'acide adipique et d'adiponitrile	produit	Solvay (2014)
		Rhodiasolv RPDE		Mélange réactionnel d'Adipate de diméthyle, de glutarate de diméthyle et de succinate de diméthyle, Méthanol [67-56-1], (<= 0,2%)	basé sur des coproduits de la fabrication d'acide adipique et d'adiponitrile	produit	

DICHLOROMETHANE

5.2.11 RESUME DES SUBSTITUTS

Le Tableau 19 résume les différents substituts du DCM évoqués ci-dessus et les présente avec les secteurs d'utilisation et la fonction des solvants. Cette vue d'ensemble indique qu'il y a un certain nombre de substituts polyvalents adaptés à un grand nombre d'utilisations. C'est notamment les cas des substances 1-3 dioxolane, 2,5,7,10-tetraoxaundecane, diéthoxyméthane et diméthoxyméthane, et à un moindre degré des produits comme Rhodiasolv IRIS et Rhodiasolv RPDE. Contrairement au DCM, ces substances et produits ne sont pas classés CMR.

Les autres substituts proposés semblent être plutôt adaptés à des utilisations spécifiques. Ils concernent souvent le décapage de peinture, le décapage ou dégraissage des métaux ou plastiques et le nettoyage de textiles. Parmi ceux proposés pour utilisation dans des décapants de peinture, le n-méthylpyrrolidone est classé CMR et le 2-(2-Ethoxyethoxy) éthanol ainsi que le toluène comme pouvant avoir des effets toxiques sur la reproduction. Parmi les substituts proposés pour le décapage/dégraissage des métaux, l'Econet D60 est également classé CMR. Le D-Limonene, solvant de nettoyage pour textiles, est classé toxique pour l'environnement aquatique.

DICHLOROMETHANE

Tableau 19 : Résumé des substituts au DCM avec la fonction des solvants et leur secteur d'utilisation

Substance/produit	Fonction	Activité
1-3 dioxolane	décapant, dégraissant, extraction, synthèse	décapage peintures, décapage/dégraissage métaux, extraction/synthèse huiles essentiels, extraction produits chimiques organiques de base, synthèse fabrication de parfums et de produits pour la toilette, nettoyage textiles, synthèse fabrication d'autres produits chimiques organiques de base, synthèse fabrication de pesticides et d'autres produits agrochimiques
2-(2-butoxyethoxy)éthanol	Décapant	Décapage de peintures et de vernis
2-(2-Ethoxyethoxy) éthanol ; 1-Hydroxy-3,6-dioxaoctane ; DEGEE ; Ether monoéthylique de diglycol ; Ether monoéthylique du diéthylène-glycol	décapant	décapage peintures
2,5,7,10-Tetraoxaundecane	décapage et dégraissage, synthèse	décapage/dégraissage métaux, synthèse fabrication de produits pharmaceutiques de base, synthèse fabrication de parfums et de produits pour la toilette, nettoyage textiles, synthèse fabrication d'autres produits chimiques organiques de base, synthèse fabrication de pesticides et d'autres produits agrochimiques
Acetone	nettoyage	nettoyage textiles, décapage de peintures et de vernis
Acide formique	décapant	décapage de peintures et de vernis
Alcool benzylique	décapant	décapage peintures
BFA façade gélifié-Rutolan	décapant	décapage peintures
Carbonate de propylène	décapant	décapage peintures
Décapant 6642	décapant	décapage peintures

DICHLOROMETHANE

Substance/produit	Fonction	Activité
DECAPGEL OCEAN GREEN	décapant	décapage peintures
Diéthoxyméthane	décapage et dégraissage, extraction, synthèse	décapage/dégraissage métaux, synthèse fabrication de produits pharmaceutiques de base, synthèse fabrication de parfums et de produits pour la toilette, synthèse fabrication d'autres produits chimiques organiques de base, synthèse fabrication de pesticides et d'autres produits agrochimiques
Diméthoxyméthane	décapage et dégraissage, extraction, synthèse, agent moussant	décapage/dégraissage métaux, extraction huiles essentiels, extraction produits chimiques organiques de base, synthèse fabrication de parfums et de produits pour la toilette, synthèse fabrication de pesticides et d'autres produits agrochimiques, agent moussant fabrication d'autres équipements automobiles et de matelas, extraction fabrication d'autres produits chimiques organiques de base
Diméthyl adipate	décapant	décapage peintures
Diméthyl sulfoxyde	décapant	décapage peintures
Dipropoxyméthane	extraction	extraction huiles essentiels, extraction produits chimiques organiques de base, extraction fabrication d'autres produits chimiques organiques de base
DKP (Dipotassium hydrogenorthophosphate)	nettoyage	nettoyage textiles
D-limonene	nettoyage	nettoyage textiles, décapage de peintures et de vernis
DP 2068	décapant	décapage peintures
DP 2070	décapant	décapage peintures
DP 2071	décapant	décapage peintures
Econet D60; Naphtha (petroleum), hydrotreated heavy; White spirit type 3	décapage et dégraissage	décapage/dégraissage métaux

DICHLOROMETHANE

Substance/produit	Fonction	Activité
Estasol	décapant	décapage de peintures et de vernis
Feltor Aquagel-Licef	décapant	décapage peintures
Gamma-butyrolactone	décapant	décapage peintures
Gardostrip Q7956	décapage et dégraissage	décapage/dégraissage métaux
GAROSOLVE F2	décapage	décapage métaux
Glutarate de diméthyle ; diméthyl glutarate	décapant	décapage peintures
Hydrocarbures	décapant	décapage peintures
Lactate d'éthyle	dégraissage	dégraissage métaux, décapage peintures
MEC (Méthyle Ethyle Cétone)	nettoyage	nettoyage textiles
Méthacrylate de méthyle	solvant	production de colle
Méthanol	décapant	décapage de peintures et de vernis
n-méthylpyrrolidone ; n-méthyl-2-pyrrolidone	décapant	décapage peintures ; dégraissage de métal
Rhodiasolv IRIS (Dimethyl 2-methylglutarate ; Pentanedioic acid, 2-methyl-, 1,5-dimethyl ester)	décapant, dégraissant, dissolution, synthèse	décapage peintures, décapage métaux, dissolution/dégraissage de résines, nettoyage textiles, synthèse applications de produits agrochimiques
Rhodiasolv RPDE	décapage, synthèse	décapage métaux, nettoyage textiles, synthèse applications de produits agrochimiques
Scalpex Aqua 15 –Scalp	décapant	décapage peintures
Serimax ultra	nettoyage	nettoyage textiles
Sersolv 3T-SV	dégraissage	dégraissage métaux

DICHLOROMETHANE

Substance/produit	Fonction	Activité
Sodium hydroxyde ; soda caustique	décapant	décapage de peintures et de vernis
Soude	décapant	décapage peintures
Succinate de diméthyle ; diméthyl succinate	décapant	décapage peintures
Toluène	décapant	décapage de peintures et de vernis

DICHLOROMETHANE

Coûts de la substitution

Concernant les coûts de substitution très peu d'informations sont disponibles via les sources les proposant. Les résultats d'une recherche de prix de vente sur le site de vente Alibaba⁵⁸ (cf. Tableau 20) ne peut que donner des indications, car la quantité minimale pour laquelle les prix sont affichés est variable entre les différentes substances de substitution. De plus les facteurs quantitatifs de substitution (c'est-à-dire la quantité d'un substitut nécessaire pour substituer une tonne de DCM) ne sont pas pris en compte.

Tableau 20 : Prix indicatifs des substances en US \$/kg

Substance/produit	Fourchette Alibaba, US \$/kg	
Dichlorométhane	0,5	0,9
1-3 dioxolane	3	10
Alcool benzylique	2	3
Carbonate de propylène	1,2	1,4
Diméthyl adipate	3	3,5
Diméthyl sulfoxyde	2	2,5
DKP (Dipotassium hydrogenorthophosphate)	1,5	2
D-limonene	13	16
Méthacrylate de méthyle	2,6	2,8
n-méthylpyrrolidone ; n-méthyl-2-pyrrolidone	2,9	3,6

Il apparait néanmoins que les produits alternatifs sont, de façon générale, plus chers que le DCM. De plus les industriels indiquent souvent que des quantités supérieures doivent être employées ou que le temps de travail est augmenté.

Par ailleurs les technologies de dépollution des effluents industriels, et également des procédés alternatifs, supposent également des coûts d'investissement, et ne sont pas techniquement adaptées à toutes les situations.

Ces informations mériteraient d'être confirmées par une enquête plus approfondie du fait des nombreux secteurs d'utilisation du DCM.

⁵⁸ <http://french.alibaba.com/>

DICHLOROMETHANE

6 CONCLUSION

Du fait qu'il est classé cancérigène pour l'homme, plusieurs législations en France et en Europe limitent le recours au DCM. Il fait partie des substances prioritaires de la Directive Cadre Eau, et des valeurs limites pour des rejets de DCM dans l'environnement ont été définies pour différents secteurs et ses émissions dans l'air, l'eau et le sol, à partir de certains seuils, doivent être déclarées. La mise sur le marché et l'utilisation de décapants de peinture contenant du DCM sont interdits (sauf dérogations), l'utilisation du DCM dans des pressings l'est également. Les concentrations admises dans les produits cosmétiques et les denrées alimentaires sont limitées.

En Europe, le DCM est principalement utilisé par l'industrie comme solvant d'extraction ou de synthèse dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique, comme solvant de synthèse dans la chimie fine, par exemple pour la production de produits chimiques agricoles, et dans la production des polycarbonates. Des utilisations moins importantes concernent l'utilisation comme agent moussant dans la production des mousses polyuréthanes pour matelas et meubles, comme solvant d'extraction d'arômes, d'huiles et graisse végétales et animales, dans la décaféination de thé ou café, dans le dégraissage de cuir, comme agent de dégraissage et de nettoyage de métaux et comme solvant d'extraction dans les laboratoires chimiques. Il est présent dans des produits utilisés par des professionnels et des consommateurs, notamment dans des adhésifs et décapants d'adhésifs, des sprays insecticides, des peintures et des produits de nettoyage et de dégraissage.

Son utilisation dans la formulation de décapants de peintures et vernis (interdite pour l'utilisation par les consommateurs et professionnels depuis 2012⁵⁹ mais non pour les industriels) semble baisser depuis quelques années, tout comme son utilisation dans la formulation de peintures et de colles et adhésifs et, à un moindre degré, comme agent de nettoyage ou dégraissage des métaux. Selon les informations disponibles via l'ECSA et des interlocuteurs industriels, le DCM reste important dans des applications industrielles (notamment fabrication de produits chimiques, généralement en système clos), mais perd de l'importance dans les produits pour professionnels et consommateurs.

Les émissions atmosphériques du DCM en France sont actuellement dominées par l'industrie pharmaceutique, la chimie, la fabrication de textiles et la métallurgie. Les industries chimique et pharmaceutique, ainsi que la collecte et le traitement des eaux usées sont responsables de la plus grande partie des émissions dans l'eau.

⁵⁹ Plus en détail, les décapants de peinture contenant du DCM ne doivent pas a) être mis sur le marché pour la première fois après le 6 décembre 2010 en vue de la vente au grand public ou aux professionnels; b) être mis sur le marché après le 6 décembre 2011 en vue de la vente au grand public ou aux professionnels; c) être utilisés par les professionnels après le 6 juin 2012.

DICHLOROMETHANE

De nombreux substituts potentiels existent pour cette substance, et varient en fonction des utilisations. Certains de ces substituts paraissent relativement polyvalents et applicables à un grand nombre d'utilisations. C'est notamment les cas des substances 1-3 dioxolane, 2,5,7,10-tetraoxaundecane, diéthoxyméthane et diméthoxyméthane, et à un moindre degré des produits Rhodiasolv IRIS et Rhodiasolv RPDE. Contrairement au DCM, ces substances et produits ne sont pas classés CMR. Toutefois, il n'y a que peu de substituts pour lesquels une efficacité comparable au DCM a été rapportée par des utilisateurs. Très peu d'informations sont disponibles concernant les coûts des substituts. Il apparaît néanmoins que les produits alternatifs sont souvent plus chers que le DCM. Il existe également des technologies de dépollution des effluents industriels, et des procédés alternatifs, qui supposent également des coûts d'investissement, et ne sont pas techniquement adaptées à toutes les situations. Ces informations mériteraient d'être confirmées par une enquête plus approfondie du fait des nombreux secteurs d'utilisation du DCM.

DICHLOROMETHANE

REFERENCES

6.1 SITES INTERNET CONSULTÉS

- Abaqueplast <http://www.abaqueplast.fr/pdf/catalogue.pdf>
- ADEME <http://www.ademe.fr/>
- AIDA <http://www.ineris.fr/aida/>
- Alibaba <http://french.alibaba.com/>
- ANSM <http://ansm.sante.fr/>
- Atoutsanté <http://www.atousante.com/>
- Bati produits <http://www.batiproduits.com/moniteur/RechercheProduits.do>
- BtB <http://www.btb.termiumplus.gc.ca/tpv2alpha/alpha-fra.html?lang=fra&i=1&index=frw&srchtxt=DICHLOROMETHANE>
- Société
Chimique
de France <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine/soch/cadsoch.htm>
- CITEPA <http://www.citepa.org/fr/>
- CLRTAP http://www.unece.org/env/lrtap/lrtap_h1.html
- Cosmetics info <http://www.cosmeticsinfo.org/>
- CRAMIF <http://www.cramif.fr/>
- CSST <http://www.csst.qc.ca/Pages/index.aspx>
- DOW <http://www.dow.com/gco/app/paint/index.htm>
<http://www.dow.com/gco/app/chemical/index.htm>
<http://www.dow.com/gco/app/metal/index.htm>
<http://www.dow.com/gco/app/aerosol/>
<http://www.dow.com/gco/app/pharm/index.htm>
- ECHA <http://echa.europa.eu/fr/>
- ECSA <http://www.chlorinated-solvents.eu/>
- Euro Chlor <http://www.eurochlor.org/>
- e-phy <http://e-phy.agriculture.gouv.fr/>
- E-PRTR <http://prtr.ec.europa.eu/>

DICHLOROMETHANE

Eur Lex	http://eur-lex.europa.eu/homepage.html?locale=fr
HELCOM	http://www.helcom.fi/
ICPE	http://www.developpement-durable.gouv.fr/-Installations-Classees-pour-la-.html
IMO	http://www.imo.org/fr/Pages/Default.aspx
INERIS	http://www.ineris.fr/
INRS	http://www.inrs.fr/
IREP	http://www.irep.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php
Kem One	http://www.kemone.com/fr/Produits-et-marches/Produits/Chlorochimie/Chloromethanes
Le Flacon	http://leflacon.free.fr/
Noteo	http://www.noteo.info/
NSC	http://www.northsea.org/
Olin	http://www.olinchlorinatedorganics.com/applications/
OMS	http://www.who.int/fr/
OSPAR	http://www.ospar.org/
Oxychem	http://www.oxy.com/OurBusinesses/Chemicals/Pages/default.aspx
Rhodia	http://www.rhodia.com/en/markets_and_products/product_finder/index.tcm
Sante.com	http://www.santecom.gc.ca/Bibliothequevirtuelle/santecom/3556700060159.pdf
SEPA	http://www.sepa.org.uk/
Skin Deep	http://www.ewg.org/skindeep/
Solvay	http://www.solvay.fr/fr/implantations/tavaux/index.html
Specialchem	http://adhesives.specialchem.com/searchproducts?q=dichloromethane
Substitution CMR	www.substitution-cmr.fr

6.2 BIBLIOGRAPHIE

- ADEME (2003) : État des lieux et perspectives des entreprises de régénération de solvants en France.
- ADEME (2004) : Schéma de maîtrise des émissions de composés organiques volatils, Secteur de l'ameublement, Guide rédaction.
- ADEME (2013) : Les composés organiques volatils - Réduction des émissions de COV dans l'industrie. Dunod.
- ADEME/DRIRE Alsace (2005) : Réduction des émissions de COV en Alsace, Fiche de référence N° III, Carpenter Pur SA, <http://alsace.ademe.fr/sites/default/files/files/Mediatheque/Publications/carpenter-pur-sa.pdf>.

DICHLOROMETHANE

- AESN, 2014, Documents d'accompagnement du SDAGE 2016-2021, Comité de Bassin du 8 Octobre 2014
- Altnau, G. (2007) : Décapage le risque inconnu ou ignoré, présentation lors du 6ème Salon Couleurs & Finitions, 16 Mars 2007, Parc des Expositions Porte de Versailles Paris, Association Européenne pour le Décapage plus Secure (EASCR).
- Aquascop/AESN (2008) : Guide pratique des Substances Toxiques dans les Eaux Douces et Littorales du Bassin Seine-Normandie, ISBN : 978-2-9523536-2-5
- Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation (Dernière modification : 1 juin 2015).
- Arrêté du 04 juin 2004 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations classées soumises à déclaration sous la rubrique 2930 relative aux ateliers de réparation et d'entretien de véhicules et engins à moteur, y compris les activités de carrosserie et de tôlerie.
- Arrêté du 9 novembre 2004 définissant les critères de classification et les conditions d'étiquetage et d'emballage des préparations dangereuses et transposant la directive 1999/45/CE du Parlement européen et du Conseil du 31 mai 1999, concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, à l'emballage et à l'étiquetage des préparations dangereuses.
- Arrêté du 19 octobre 2006 relatif à l'emploi d'auxiliaires technologiques dans la fabrication de certaines denrées alimentaires.
- Arrêté du 31 janvier 2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions et de transferts de polluants et des déchets.
- Arrêté du 31 août 2009 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations classées pour la protection de l'environnement soumises à déclaration sous la rubrique n° 2345 relative à l'utilisation de solvants pour le nettoyage à sec et le traitement des textiles ou des vêtements (Dernière modification : 1 mars 2013).
- Arrêté du 05/12/12 modifiant l'arrêté du 31 août 2009 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations classées pour la protection de l'environnement soumises à déclaration sous la rubrique n° 2345 relative à l'utilisation de solvants pour le nettoyage à sec et le traitement des textiles ou des vêtements.
- Arrêté du 1 juillet 2013 modifiant les arrêtés de prescriptions générales applicables aux installations classées soumises à déclaration sous les rubriques n°s 1111, 1136, 1138, 1172, 1173, 1435, 1510, 2220, 2351, 2415, 2510, 2562, 2564, 2565, 2570, 2710-1, 2710-2, 2711, 2716, 2718, 2781-1, 2791, 2795 et 2950.
- Arrêté du 24 septembre 2013 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations relevant du régime de l'enregistrement au titre de la rubrique n° 2910-B de la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement.
- Arrêté du 14 décembre 2013 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations relevant du régime de l'enregistrement au titre de la rubrique n° 2220 (préparation ou conservation de produits alimentaires d'origine végétale) de la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement.

DICHLOROMETHANE

- Arrêté du 11 décembre 2014 modifiant l'arrêté du 31 janvier 2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets.
- Arrêté du 7 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement.
- Bailon, L., Nikolausz, M., Kästner, M., Veigaa, M.C. et Kennes, C. (2009) : Removal of dichloromethane from waste gases in one- and two-liquid-phase stirred tank bioreactors and biotrickling filters, *Water Research* 43 (2009) 11 - 20.
- Barret et al. (2007) : Le formaldéhyde et les solvants chlorés en milieu de travail, Partenariat Services Santé au Travail - CRAM des Pays de la Loire 2005 - 2007.
- Bégin, D., Lavoué, J. et Gérin, M. (non daté) : Les nouveaux solvants et les procédés de substitution, http://www.dsest.umontreal.ca/recherche_rayonnement/documents/RR_SolvInd7_Chapitre4.pdf#page=1&zoom=auto,730,757
- Bégin, D. et Gérin, M. (2006) : Trois nouveaux solvants de substitution, Congrès AQHSST 2006.
- Bonnard, N ; Brondeau, M.-T. ; Falcy, M. ; Jargot, D. ; Marc, F. ; Miraval, S. ; Pillière, F. ; Robert, S. et Schneider, O. (2014) : Fiche toxicologique Dichlorométhane, FT 34, INRS.
- BREF (2003) : Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment / Management Systems in the Chemical Sector, Integrated Pollution Prevention and Control, European Commission.
- BREF (2006) : Reference Document on Best Available Techniques in the Food, Drink and Milk Industries, Integrated Pollution Prevention and Control, European Commission.
- BREF (2015) : Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control).
- Boust, C. (2007) : Les décapants de peintures en France, présentation lors du 6ème Salon Couleurs & Finitions, 16 Mars 2007, Parc des Expositions Porte de Versailles Paris, INRS.
- BSNmedical (2015) : Réduction des émissions et études en vue d'une substitution à l'utilisation du Dichlorométhane dans la fabrication de Dispositifs Médicaux, Présentation BSN medical SAS - PRSE2 - 2015.
- CETIM (1998) : Guide de choix et d'utilisation des solvants et dégraissants industriels.
- Circulaire du 04/02/02 relative à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées.
- Circulaire du 07/05/07 définissant les " normes de qualité environnementale provisoires (NQE_p) " des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau. Cette circulaire fixe également les objectifs nationaux de réduction des émissions de ces substances et modifie la circulaire DCE 2005/12 du 28 juillet 2005 relative à la définition du " bon état ".
- Circulaire du 13/03/08 relative à l'application de l'arrêté du 31 janvier 2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets.

DICHLOROMETHANE

- Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation.
- CITEPA (2014) : Rapport national d'inventaire, Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France - Séries sectorielles et analyses étendues, Format SECTEN.
- Code de l'environnement, Livre II : Milieux Physiques - Titre I : « Eau et milieux aquatiques et marins, article R. 211-11-1 et annexe de l'article R. 211-11-1.
- Convention de Bâle (1989) : Convention de Bâle sur le contrôle des mouvements transfrontières de déchets dangereux et de leur élimination. Protocole sur la responsabilité et l'indemnisation en cas de dommages résultant de mouvements transfrontières et de l'élimination de déchets dangereux. Textes et annexes. PNUE.
- CRAMIF (2011) : Fiche d'information et de prévention FIP 12, Prévention des cancers professionnels, Utilisation du 1,2-dichloroéthane ou du dichlorométhane dans la fabrication d'enseignes ou produits en Altuglass ou Plexiglass (résines polyacryliques et polyméthacryliques) (<http://www.cramif.fr/pdf/risques-professionnels/fip12-utilisation-dichloroethane-dichloromethane-fabrication-enseigne-produits-altuglass-plexiglass-resine-polyacrylique-polymethacrylique.pdf>).
- CSST : Chlorure de méthylène, Répertoire toxicologique, http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/pages/fiche-complete.aspx?no_produit=2899.
- Décision n° 2006/61/CE du 02/12/05 relative à la conclusion, au nom de la Communauté européenne, du protocole CEE-ONU sur les registres des rejets et des transferts de polluant.
- Décision d'exécution 2014/738/UE du 09/10/14 établissant les conclusions sur les meilleures techniques disponibles (MTD), au titre de la directive 2010/75/UE du Parlement européen et du Conseil relative aux émissions industrielles, pour le raffinage de pétrole et de gaz.
- Décret n° 2005-378 du 20/04/05 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses.
- Décret n° 2012-746 du 9 mai 2012 fixant des valeurs limites d'exposition professionnelle contraignantes pour certains agents chimiques.
- De Rooij et al. (2004) : Dichloromethane marine risk assessment with special reference to the Osparcom region: north sea, Environmental Monitoring and Assessment 97: 3-22, 2004.
- Directive 1999/13/CE du Conseil du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations.
- Directive 2000/60/CE : Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.
- Directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE.
- Directive n° 2009/32/CE du 23/04/09 relative au rapprochement des législations des Etats membres concernant les solvants d'extraction utilisés dans la fabrication des denrées alimentaires et de leurs ingrédients.

DICHLOROMETHANE

Directive 2010/75/UE du Parlement Européen et du Conseil du 24 novembre 2010 relative aux émissions industrielles (prévention et réduction intégrées de la pollution) (refonte).

Directive 2013/39/UE : Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.

DOW (non daté) : Methylene Chloride for the Pharmaceutical Industry, http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0665/0901b803806657e5.pdf?filepath=gco/pdfs/noreg/245-02201.pdf&fromPage=GetDoc.

ECSA (2007) : White Paper - Methylene Chloride, European Chlorinated Solvent Association.

Environnement Canada (1993) : Dichloromethane, Liste des substances d'intérêt prioritaire, Rapport d'évaluation.

Environnement Canada (2003) : Code de bonnes pratiques pour la réduction des émissions de dichlorométhane résultant de l'utilisation de décapants pour peintures dans les entre prises commerciales de remise à neuf de meubles et pour d'autres applications de décapage, Environnement Canada, 2003. Disponible sur Internet : http://www.ec.gc.ca/RegistreLCPE/documents/code/furn_ref/toc.cfm.

EPA (1994) : CHEMICALS IN THE ENVIRONMENT: METHYLENE CHLORIDE (DICHLOROMETHANE) (CAS NO. 75-09-2), PPT Chemical Fact Sheet, EPA 749-F-94-018.

Euro Chlor (1999) : Euro Chlor Risk Assessment for the Marine Environment OSPARCOM Region - North Sea, Dichloromethane, Euro Chlor.

Euro Chlor (2013) : Chlorine Industry Review 2012-2013, Towards a New European Industrial Policy for more Competitiveness.

Fischer, M. P. (2014a) : Étude DCE & Artisanat, Caractérisation des Substances Dangereuses dans les rejets des activités artisanales, Rapport Carénage à Sec.

Fischer, M. P. (2014b) : Étude DCE & Artisanat, Caractérisation des Substances Dangereuses dans les rejets des activités artisanales, Rapport Métier de l'Automobile : Mécanique & Carrosserie.

Fischer, M. P. (2014c) : Étude DCE & Artisanat, Caractérisation des Substances Dangereuses dans les rejets des activités artisanales, Rapport Métier Menuiserie.

Fischer, M. P. (2014d) : Étude DCE & Artisanat, Caractérisation des Substances Dangereuses dans les rejets des activités artisanales, Rapport Métier Démoussage de toiture & décapage de façade.

Fischer, M. P. (2014d) : Étude DCE & Artisanat, Caractérisation des Substances Dangereuses dans les rejets des activités artisanales, Rapport Métier Peinture en Bâtiment.

Fischer, M. P. (2014e) : Étude DCE & Artisanat, Caractérisation des Substances Dangereuses dans les rejets des activités artisanales, Rapport Métier du Nettoyage de vêtements : Pressings & Aquanettoyage.

Fraunhofer-Institut (1999) : Revised Proposal for a List of Priority Substances in the Context of the Water Framework Directive (COMMPS Procedure) - Final Report, Declaration ref.: 98/788/3040/DEB/E1.

Garnier, R. (2009) : Substitution du dichlorométhane dans les décapants, Hôpital FernandWidal, 23 juin 2009.

DICHLOROMETHANE

- Hédouin-Langlet, C. (2009) : Prévention des risques professionnels lors de l'utilisation de décapants à base de dichlorométhane dans l'activité du ravalement de façade, Sécurité Sociale, Ile-de-France.
- HELCOM (1998) : HELCOM Recommendation 19/5, Convention on the Protection of the Marine Environment of the Baltic Sea Area, HELCOM 19/98, 15/1, Annex 18, HELCOM - Baltic Marine Environment Protection Commission, 19th Meeting, Helsinki, 23-27 March 1998.
- HELCOM (2002) : HELCOM Recommendation 23/7, Convention on the Protection of the Marine Environment of the Baltic Sea Area, HELCOM 23/2002, Annex 9, HELCOM - Baltic Marine Environment Protection Commission, 23rd Meeting, Helsinki, 5-7 March 2002.
- IMO (2014) : International Code for the Construction and Equipment of Ships Carrying Dangerous Chemicals in Bulk (IBC Code), 2007 Edition, Supplement May 2014, International Maritime Organization.
- INERIS (2006) : Dichlorométhane, auteur : Brignon, J.-M.
- INERIS (2011) : Chlorure de méthylène, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS.
- INRS (2001) : Fiche pratique de sécurité ED 48, Dégraissage des métaux, choix des techniques et des produits.
- INRS (2001) : Fiche Toxicologique Lactate d'éthyle, FT 240.
- INRS (2003) : Fiche Toxicologique Gamma-butyrolactone, FT 247.
- INRS (2004) : Fiche Toxicologique Adipate de diméthyl, glutarate de diméthyl, succinate de Diméthyl, FT 252.
- INRS (2005) : Fiche Toxicologique 2-(2-Etoxyétoxy)éthanol et son acétate, FT 255.
- INRS (2009) : Fiche Toxicologique Diméthylsulfoxyde, FT 137.
- INRS (2009) : Fiche Toxicologique Butanone ou Méthyléthylcétone, FT 14.
- INRS (2010) : Fiche Demeter 2-(2-Etoxyétoxy)éthanol, N° DEM 100.
- INRS (2010) : Fiche Demeter Alcool Benzylique, N° DEM 109.
- INRS (2010) : Fiche Demeter Glutarate de diméthyle, N° DEM 021.
- INRS (2010) : Fiche Demeter Succinate de diméthyle, N° DEM 022.
- INRS (2013) : Fiche Toxicologique Méthacrylate de méthyle, FT 62.
- INRS (2015) : Fiche Toxicologique N-méthyl-2-pyrrolidone, FT 213.
- Jacobs, M., Wang, B & Rossi, M.S. (2015) : Alternatives to Methylene Chloride in Paint and Varnish Strippers, Availability of Safer Alternatives & Requirements for Meeting Stage 1 of the California Safer Consumer Products Regulations, BizNGO For Safer Chemicals and Sustainable Materials.
- Khalil et al. (1999) : Natural emissions of chlorine-containing gases : Reactive Chlorine Emissions Inventory, Journal of Geophysical Research, vol. 104, No D7.
- Le-Gall, A.-C. & Lescot, C. (2015 - en cours de rédaction) : Rapport d'analyse des données de quelques substances issues du registre national des émissions polluantes : PCB, HAP, Cr, DCM, PM10. Rapport INERIS.

DICHLOROMETHANE

NSC (1990) : Ministerial Declaration of the Third International Conference on the Protection of the North Sea, The Hague, 8 March 1990.

Note technique du 11 juin 2015 relative aux objectifs nationaux de réduction des émissions, rejets et pertes de substances dangereuses dans les eaux de surface et à leur déclinaison dans les SDAGE 2016-2021, NOR : DEVL1429906N, La ministre de l'écologie, du développement durable et de l'énergie.

OMS (2011) : Guidelines for Drinking-water Quality, Fourth edition, World Health Organization.

Oxychem (2015) : Methylene chloride end use application, Etats-Unis, <http://www.oxy.com/OurBusinesses/Chemicals/Products/Documents/MethyleneChloride/MethyleneChlorideApplications.pdf>.

Protocole COV (1991) : Protocole à la Convention sur la pollution transfrontière à longue distance, de 1979, relatif à la lutte contre les émissions de composés organiques volatils ou leurs flux.

Règlement (CE) No 2037/2000 du Parlement Européen et du Conseil du 29 juin 2000 relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone.

Règlement (CE) No 166/2006 du Parlement européen et du Conseil du 18 janvier 2006 concernant la création d'un registre européen des rejets et des transferts de polluants, et modifiant les directives 91/689/CEE et 96/61/CE du Conseil.

Règlement (CE) no 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) no 793/93 du Conseil et le règlement (CE) no 1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et 2000/21/CE de la Commission.

Règlement 1223/2009/CE : Règlement (CE) No 1223/2009 du Parlement européen et du Conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques.

Règlement (CE) No 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) no 1907/2006.

Règlement 276/2010/UE Règlement (UE) n° 276/2010 du 31/03/10 modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), en ce qui concerne l'annexe XVII (dichlorométhane, huiles lampantes et allume-feu liquides et composés organostanniques).

RPA (2007) : Impact Assessment of Potential Restrictions on the Marketing and Use of Dichloromethane in Paint Strippers, Final Report prepared for European Commission Directorate-General Enterprise and Industry, Risk & Policy Analysts Limited (RPA).

SBC (02/06) : Technical guidelines on hazardous waste from the production and use of organic solvents. Basel Convention. Basel Convention series/SBC No. 02/06. UNEP.

SEPA (non daté) : Methylene chloride fact sheet, Scottish pollution release inventory (SPRI), Scottish environment protection Agence (SEPA), <http://apps.sepa.org.uk/spripa/Pages/SubstanceInformation.aspx?pid=72>

DICHLOROMETHANE

- SICOS (2003) : Guide technique de mise en place de schémas de maîtrise des émissions dans le secteur de la chimie pharmaceutique, guide développé pour l'ADEME et le Ministère de l'écologie et du développement durable.
- Shestakova, M. et Sillanpää, M. (2013) : Removal of dichloromethane from ground and wastewater: A review, *Chemosphere* 93 (2013) 1258-1267.
- SKB (2014) : COVCl - Composés organiques volatils chlorés (COVCl) dans le sol, Cahiers SKB, Référence ADEME 7762.
- Solvay (2014) : Dedicated to building a model of sustainable chemistry, 2014 GRI Annual Report, Complementary Annual Report on Corporate Social Responsibility informations.
- TNO (1999) : Methylene chloride: Advantages and Drawbacks of Possible Market Restrictions in the EU, Report for the European Commission.
- Vincent, R. (2006) : Inventaire des agents chimiques CMR utilisés en France en 2005, Point Répère - PR 26-205-06, INRS.
- VWR International (2007) : Fiche de données de sécurité, Dichlorométhane, 16/05/2007.
- Yu, J.-M., Chen, J.-M. et Wang, J.-D. (2006) : Removal of dichloromethane from waste gases by a biotrickling filter, *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 18, No. 6, 1073-11076.

6.3 ENTREPRISES, ORGANISMES ET EXPERTS INTERROGES

3 producteurs de DCM en Europe

Agences de l'eau

Archimex

Arkema

Association française du froid

Brenntag

Decap Aisne

ECSA

FEBEA

ReachCentrum

Rhodia

Saint-Gobain

SARL Lecouffe Darras

SIGMA-ALDRICH

SPID

DICHLOROMETHANE

Syndicat national des plastiques alvéolaires

Union des industries textiles

VWR