

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

Dernière mise à jour : 23/06/2010

RESPONSABLE DU PROGRAMME

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

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ A LA REDACTION

C. FONTAINE, A. GOUZY : AURELIEN.GOUZY@INERIS.FR

Veillez citer ce document de la manière suivante :
INERIS, 2010. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : 1-chloro-4-nitrobenzène, INERIS-DRC-10-102861-01255A, 34 p.
(<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

SOMMAIRE

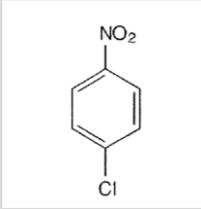
1	GENERALITES	3
1.1	DEFINITION ET CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES	3
1.2	RÉGLEMENTATION	4
1.3	VALEURS UTILISÉES EN MILIEU DE TRAVAIL en FRANCE	5
1.4	VALEURS UTILISÉES POUR LA POPULATION GÉNÉRALE	5
1.5	AUTRES TEXTES	5
1.6	CLASSIFICATION ET ÉTIQUETAGE.....	6
2	PRODUCTION ET UTILISATIONS	9
2.1	PRODUCTION ET VENTE	9
2.2	SECTEURS D'UTILISATION	11
3	REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT	21
3.1	EMISSIONS NON-ANTHROPIQUES.....	21
3.2	EMISSIONS INDUSTRIELLES TOTALES	21
3.3	EMISSIONS ATMOSPHÉRIQUES	21
3.4	EMISSIONS VERS LES EAUX	22
3.5	EMISSIONS DIFFUSES	24
3.6	POLLUTIONS HISTORIQUES	24
4	DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT	25
4.1	COMPORTEMENT DU 1-CHLORO-4-NITROBENZÈNE DANS L'ENVIRONNEMENT	25
4.2	PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT	26
5	PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS	27
5.1	REDUCTION DES EMISSIONS INDUSTRIELLES.....	27
5.2	REDUCTION DES EMISSIONS DUES A L'USAGE.....	29
6	CONCLUSIONS	30
7	LISTE DES ABREVIATIONS	31
8	BIBLIOGRAPHIE.....	32

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

1 GENERALITES

1.1 DEFINITION ET CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES

Tableau 1. Caractéristiques générales du 1-chloro-4-nitrobenzène (d'après la Commission européenne, 2009).

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
 <p>1-chloro-4-nitrobenzène C₆H₄ClNO₂</p>	100-00-5	202-809-6	1,4-chloronitrobenzène 4-chloronitrobenzène 4-nitrochlorobenzène para-chloronitrobenzène p-chloronitrobenzène para-nitrochlorobenzène p-nitrochlorobenzène 4-CNB p-CNB PNCB PCNB	Solide jaune cristallisé

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

Le 1-chloro-4-nitrobenzène est un composé organique. Il fait partie des monochloronitrobenzènes et possède un groupement Cl⁻ et un groupement NO₂⁻ positionnés en para.

Le 1-chloro-4-nitrobenzène dit également para-chloronitrobenzène est un des trois isomères du chloronitrobenzène. Les deux autres sont le 1-chloro-2-nitrobenzène dit ortho-chloronitrobenzène et le 1-chloro-3-nitrobenzène dit méso-chloronitrobenzène.

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

1.2 RÉGLEMENTATION

La **directive n°76/464/CEE¹** du 4 mai 1976 concerne la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la Communauté. Cette directive indique que « tout rejet effectué dans les eaux visées à l'article 1^{er} et susceptible de contenir une des substances relevant de la liste II est soumis à une autorisation préalable, délivrée par l'autorité compétente de l'Etat membre concerné et fixant les normes d'émission ». Le 1-chloro-4-nitrobenzène fait partie de cette liste II.

Le **décret n°2005-378** du 20 avril 2005 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques causée par certaines substances dangereuses (JO n°95 du 23 avril 2005) classe le 1-chloro-4-nitrobenzène sur la liste II de 99 substances.

Les rejets industriels de cette substance sont donc soumis à autorisation.

L'**arrêté du 30 juin 2005** relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses précise : « La liste II comprend des substances ayant sur le milieu aquatique un effet nuisible qui peut cependant être limité à une certaine zone et qui dépend des caractéristiques des eaux de réception et de leur localisation. La liste II comprend notamment 99 substances qui ont été candidates à la liste I mais n'ont pas fait l'objet de directives spécifiques (directive fille de la **directive 76/464/CEE**). »

L'**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 (J.O. n°52 du 3 Mars 1998) indique les valeurs limites de concentration pour les eaux résiduaires rejetées au milieu naturel selon le flux journalier maximal autorisé. L'article 32 précise que les rejets des substances listées en annexe V.c.1 (incluant le 1-chloro-4-nitrobenzène) dites substances toxiques, bioaccumulables ou nocives pour l'environnement (soit en sortie d'atelier soit au rejet final, en flux et concentrations cumulés) doivent respecter les valeurs limites de concentration suivantes : 4 mg/L si le rejet dépasse 10 g/j.

¹ Le texte de cette directive sera abrogé à compter du 22 décembre 2013 par l'article 22 de la directive n°2000/60/CE du 23 octobre 2000 (JOCE n°L 327 du 22 décembre 2000 ; directive n°2000/60/CE du 23/10/00 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau).

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

1.3 VALEURS UTILISÉES EN MILIEU DE TRAVAIL EN FRANCE

D'après IUCLID (2000), la valeur limite d'exposition professionnelle suivie par « l'Industrie Chimique de Mulhouse Dornach » dont l'activité est la pétrochimie et la carbochimie organique est :

- T.L.V (France) : 0,64 mg/m³.

Rappelons que cette valeur n'est pas réglementaire.

1.4 VALEURS UTILISÉES POUR LA POPULATION GÉNÉRALE

L'AFSSET (2009) propose pour protéger des effets du 1-chloro-4-nitrobenzène par ingestion, deux valeurs toxicologiques de référence :

- Une Valeur Toxicologique de Référence (VTR) chronique à seuil, basée sur les effets hématotoxiques : VTR = 34 µg.kg⁻¹.j⁻¹ (voie orale),
- Une VTR sans seuil basée sur les effets cancérogènes spléniques (mécanisme d'action génotoxique) : VTR = 5.10⁻⁵ (µg.kg⁻¹.j⁻¹)⁻¹ (voie orale).

Ces deux VTR ne sont pas comparables. La VTR à seuil est calculée pour des effets critiques hématotoxiques et est équivalente à une Dose de Référence. La VTR sans seuil est calculée pour des effets critiques cancérogènes et est équivalente à un excès de risque unitaire.

Rappelons que ces valeurs ne sont pas réglementaires.

1.5 AUTRES TEXTES

Le 1-chloro-4-nitrobenzène n'est pas listé dans l'annexe I de la **réglementation (EC) n° 689/2008** concernant les exportations et importations de produits chimiques dangereux.

Il ne fait pas partie de la liste prioritaire de la **réglementation du conseil (EEC) n° 793/93** sur l'évaluation et le contrôle des risques sur les substances existantes (Commission européenne, 2009). Le **règlement CE/793/93** est un texte abrogé au 1^{er} juin 2008 par l'article 139 du **Règlement (CE) n° 1907/2006 (REACH)**.

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

Le règlement (CE) n° 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) ne mentionne pas le 1-chloro-4-nitrobenzène. Néanmoins l'enregistrement de la substance au sein de ce règlement est envisagé au cours de l'année 2010.

Le 1-chloro-4-nitrobenzène ne fait pas partie des substances prioritaires de la directive 2000/60/DCE du 23 octobre 2000 au parlement et du conseil dite directive Cadre sur l'Eau (DCE).

1.6 CLASSIFICATION ET ÉTIQUETAGE

1.6.1 CLASSIFICATION ACTUELLE (EN APPLICATION JUSQU'AU 1^{ER} DECEMBRE 2010 POUR LES SUBSTANCES)

Selon les directives 67/548/EEC (Commission Européenne, 2009) et le règlement (CE) N° 790/2009², le système européen d'étiquetage des substances dangereuses classe le 1-chloro-4-nitrobenzène tel que :



T



N

Classification :

- Cancérogène Cat 3 : R40
- Mutagène Cat 3 ; R68
- Toxique T : R23/24/25
- Nocif Xn : R48/20/20/22
- Dangereux pour l'environnement N : R51/53

² RÈGLEMENT (CE) No 790/2009 DE LA COMMISSION du 10 août 2009 modifiant, aux fins de son adaptation au progrès technique et scientifique, le règlement (CE) no 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

Phrase de risques :

R 23/24/25 : Toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion,

R40 : Effet cancérigène suspecté - preuves insuffisantes,

R48/20/21/22 : Nocif ; Risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion,

R68 : Possibilité d'effets irréversibles,

R51/53 : Toxique pour les organismes aquatiques ; Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

Phrase de conseils :

S1/2 : Conserver sous clé et hors de portée des enfants,

S28 : Après contact avec la peau, se laver immédiatement et abondamment avec des produits appropriés à indiquer par le fabricant,

S36/37 : Porter un vêtement de protection et des gants appropriés,

S45 : En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette),

S61 : Eviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales / la fiche de données de sécurité.

1.6.2 REGLEMENT (CE) 1272/2008 DIT REGLEMENT CLP³

Afin d'unifier les différents systèmes nationaux de classification et étiquetage des produits chimiques dangereux, le Système Général Harmonisé ou SGH (*Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals* ou *GHS*) à été créé. Il est rentré en vigueur en France (et dans tous les pays de l'Union Européenne) le 20 janvier 2009 à travers le règlement (CE) 1272/2008.

³ Le règlement dit « CLP » définit les nouvelles règles de classification, d'emballage et d'étiquetage des produits chimiques en Europe. Ce nouveau système, mettant en œuvre les recommandations internationales du SGH (ou Système général harmonisé), va progressivement remplacer le système européen préexistant. Il s'appliquera de façon obligatoire aux substances dès fin 2010 et aux mélanges en juin 2015.

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

La classification des composés du 1-chloro-4-nitrobenzène dans le SGH est d'après la commission européenne (2009) :



Code de danger :

H351 : Susceptible de provoquer le cancer,

H341 : Susceptible d'induire des anomalies génétiques,

H331 : Toxique par inhalation,

H311 : Toxique par contact cutané,

H301 : Toxique en cas d'ingestion,

H373 : Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée,

H411 : Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme.

1.6.3 TOXICITE

Des informations complémentaires sur la toxicité du 1-chloro-4-nitrobenzène sont disponibles sur le site « Portail des substances chimiques » de l'INERIS⁴.

⁴ Le site « Portail des substances chimiques » de l'INERIS permet d'obtenir des informations sur la toxicité du 1-chloro-4-nitrobenzène à partir du nom ou du numéro CAS (100-00-5) : <http://chimie.ineris.fr/fr/lien/basededonnees/toxicologie/recherche.php>.

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

2.1 PRODUCTION ET VENTE

2.1.1 DONNEES ECONOMIQUES

Aucune donnée économique n'a été identifiée à propos de cette substance.

2.1.2 DONNEES SUR LA PRODUCTION

En 1995, les 30 producteurs mondiaux (hors Europe de l'Est par manque d'information) produisaient environ 220 900 tonnes de 1-chloro-4-nitrobenzène. La production, en 1995, s'élevait à 54 000 tonnes en Europe de l'Ouest, 37 500 tonnes au USA, 78 000 tonnes en Chine, 29 000 tonnes en Inde, 17 700 tonnes au Japon et 4 700 tonnes en Corée du sud (OECD SIDS, 2002).

Aux Etats-Unis, en 1994, il y avait 2 sites de production du 1-chloro-4-nitrobenzène. Le total de la production était estimé en 1994 à environ 66 milliers de tonnes (OEHHA, 1999). Soit une diminution de près de 50 % des quantités de cette substance utilisées aux Etats-Unis entre 1994 et 1995.

Selon la Commission européenne (2010) reprenant des données datant de 2000⁵, les entreprises européennes qui produisent et/ou importent du 1-chloro-4-nitrobenzène sont :

- pour l'Italie : ACNA C.O. et ORGANIC CHEMICALS SRL,
- pour l'Allemagne : BASF AG, BAYER AG, CHEMIE AG BITTERFELD-WOLFEN, CLARIANT GMBH et HOECHST AG,
- pour le Danemark : CHEMINOVA AGRO A/S,
- pour le Royaume Uni : HICKSON & WELCH LTD, SOLUTIA UK LTD et ZENECA SPECIALTIES,
- pour la Belgique : MONSANTO EUROPE N.V. et SOLUTIA EUROPE NV.

Cette source indique également un site français : le site de production ICMD (Rhodia) ; néanmoins cette entreprise a cessé son activité à la fin de l'année 2007 (Direc Alsace, 2010). D'après nos informations, il n'y a donc plus de production sur le sol français en 2010.

⁵ <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/IUCLID-DataSheets/80057.pdf>

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

Selon des informations du gouvernement indien datant de 2008, la production de 1-chloro-4-nitrobenzène (para-chloronitrobenzène) et de 1-chloro-2-nitrobenzène (l'ortho-chloronitrobenzène) suit une croissance de 7,3 % par an en Inde. Cette source estime que la production de ces deux substances va augmenter pour atteindre 127 457 tonnes en Inde, en 2010 (CPCB, 2008).

2.1.3 PROCÉDES DE PRODUCTION

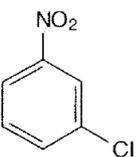
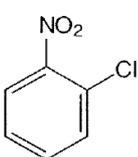
La production du 1-chloro-4-nitrobenzène se fait via différentes réactions à partir de chlorobenzène par nitration, à partir de nitrobenzène par chloration et à partir d'acide p-chlorobenzène sulfonique par substitution du groupement acide par un groupement nitro.

2.1.3.1 A partir du chlorobenzène

La production du 1-chloro-4-nitrobenzène peut être réalisée à partir du chlorobenzène par nitration entre 40 et 70 °C avec un mélange d'acide nitrique HNO₃ et sulfurique H₂SO₄. Selon la littérature, les proportions d'acide varient : (1) soit 55 % HNO₃ et 45 % H₂SO₄ (IUCLID, 2000) ; (2) soit 30 % HNO₃ et 56 % H₂SO₄ et 14 % H₂O (IARC, 1996).

Ce procédé peut se réaliser en continu ou en batch. La réaction mène à un mélange de chloronitrobenzènes. Ce mélange est composé des 3 isomères présentés dans le Tableau 2 suivant.

Tableau 2. Les 3 isomères du chloronitrobenzène (IARC, 1996 ; Commission européenne, 2010 ; IUCLID, 2000).

Nom	para-chloronitrobenzène 1-chloro-4-nitrobenzène	méta-chloronitrobenzène 1-chloro-3-nitrobenzène	l'ortho-chloronitrobenzène 1-chloro-2-nitrobenzène
CAS	1000-00-5	121-73-3	88-73-3
Formule			
Proportion d'isomères	(1) 62% (2) 63 à 65 %	(1) 2% (2) 1 à 3 %	(1) 36 % (2) 34 à 36 %

Selon les proportions d'acides (1) ou (2), la proportion des différents isomères est légèrement différente.

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

Les composés sont alors séparés par des séries de distillations et cristallisations pour aboutir à une pureté de 99 % de 1-chloro-4-nitrobenzène (OECD SIDS, 2002).

2.1.3.2 A partir de nitrobenzène

La production de 1-chloro-4-nitrobenzène peut aussi se faire par chloration du nitrobenzène. La réaction a lieu entre 35 et 45°C en présence de chlorure de fer (III). Cependant, cette réaction génère un faible pourcentage (4 %) de 1-chloro-4-nitrobenzène (le 1-chloro-3-nitrobenzène est majoritaire avec 86 % et 1-chloro-2-nitrobenzène représente 10 %) (IARC, 1996).

2.1.3.3 A partir de d'acide p-chlorobenzène sulfonique

La réaction est une substitution du groupement acide par un groupement nitro. Le brevet n°3 153 674 a été déposé en 1964 pour protéger ce procédé. Il consiste à ajouter du peroxyde d'azote à 150 - 180°C. Le solide de 1-chloro-4-nitrobenzène est obtenu avec une pureté de 97,5 % (Dunlap, 1964).

2.2 SECTEURS D'UTILISATION

Le 1-chloro-4-nitrobenzène est produit et utilisé dans l'industrie chimique. Selon l'OEHHA (1999), cette substance est d'origine uniquement anthropique.

Le 1-chloro-4-nitrobenzène est présent dans de nombreux procédés de synthèse de produits chimiques tels que les colorants, les teintures, des produits pharmaceutiques (phénacétine et acétaminophène), les pesticides (nitrofène et parathion) et les caoutchoucs (OEHHA, 1999).

2.2.1 DONNEES ECONOMIQUES

Aucune donnée économique n'a été identifiée à propos de cette substance.

2.2.2 LES DIFFERENTS SECTEURS

2.2.2.1 Consommation

Selon l'OECD SIDS (2002), en 1995, la demande mondiale du 1-chloro-4-nitrobenzène en % massique se répartissait comme suit :

- 32 % dans la synthèse de produits pharmaceutiques en tant qu'intermédiaires,

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

- 27 % dans la synthèse d'agents de protection des végétaux (*i.e.* pesticides),
- 15 % dans la production industrielle de caoutchoucs et de plastiques en tant qu'auxiliaires,
- 26 % dans les teintures, pigments et autres.

Il n'a pas été identifié d'usage direct du 1-chloro-4-nitrobenzène (OECD SIDS, 2002). Cette substance est donc uniquement employée en tant qu'intermédiaire réactionnel (IARC, 1996).

Le 1-Chloro-4-nitrobenzène est principalement employé pour la synthèse de produits chimiques tels que des médicaments (des analgésiques et des antimicrobiens tels que « la dapsone » connue pour son effet anti-lèpre), des pesticides et des colorants (INERIS, 2006 ; OEHHA, 1999). Quelques centaines de brevets concernant la substance ont été identifiés sur free patent online⁶ en février 2010.

D'après le CPCB (2008), en Inde, le 1-Chloro-4-nitrobenzène est utilisé principalement pour la production du paracétamol (50 %), teinture (30 %) et autres produits (pesticides, caoutchouc...) (20 %).

Dans les paragraphes suivants, les usages du 1-chloro-4-nitrobenzène sont présentés secteur par secteur.

2.2.2.2 Le secteur pharmaceutique

Les procédés utilisés par ce secteur sont confidentiels du fait des intérêts économiques en jeu. Ainsi, les brevets, nombreux dans ce secteur, ne présentent pas forcément la réalité des usages proposés par Chemicalbook (2010), qui produit une information parcellaire.

Les substances actives présentées ci-dessous sont synthétisées à partir du 1-chloro-4-nitrobenzène :

- l'acetaminophen (103-90-2) dit paracétamol est un antalgique antipyrétique non salicyclé,

Le paracétamol est le nom commun de para-acétyl-amino-phénol. Les antalgiques à base de paracétamol sont les médicaments les plus prescrits en France (2 000 tonnes/an de principe actif) (Agence de l'eau Seine-Normandie, 2009). De nos jours, il existe différentes réactions de synthèse. La réaction du para-aminophénol (123-30-8) avec de l'anhydride acétique (108-24-7) est la plus ancienne (PharmaWeb, 2010). Selon cette même source, la réaction du 4-hydroxyacétophenone (99-93-4), plus récente, présente en outre des avantages commerciaux. Sans information précise sur la réalité des usages de ces différentes réactions,

⁶ www.freepatentsonline.com/

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

on peut néanmoins imaginer que la réaction avec le 1-chloro-4-nitrobenzène pour la synthèse du paracétamol n'est pas la seule commercialement utilisée.

- la phénacétine (62-44-2),

La phénacétine est le N-(4-éthoxyphényl) acétamide. Cet analgésique a été retiré du marché au début des années 80 du fait de son lien avec des cas de néphropathie (maladie auto-immune dite maladie du berger). Il est donc raisonnable de penser que cette voie d'utilisation du 1-chloro-4-nitrobenzène n'est plus d'actualité aujourd'hui.

- la dapsone (80-08-0) est un antimicrobien,

La dapsone est la substance correspondant aux noms suivants : 4,4'-Sulfonylbisbenzèneamine ; 4,4'-sulfonyldianiline ; bis(4-aminophenyl)sulfone et 4,4'-diaminodiphenyl sulfone (INCHEM, 1993).

La réaction de synthèse met en jeu un excès de sulfure de sodium avec du 1-chloro-4-nitrobenzène. Cette réaction est suivie par une acétylation, une oxydation avec du peroxyde d'hydrogène, une réduction et une hydrolyse acide ou basique. Une autre réaction d'amination du bis (4-chlorophenyl) sulfone (80-07-9) forme la dapsone (INCHEM, 1993).

Les médicaments suivants peuvent être également synthétisés à partir du 1-chloro-4-nitrobenzène (ne sont présentées que les substances vendues en France) :

- la norfloxacin (70458-96-7) est un antibactérien urinaire (Chemicalbook, 2010 ; VIDAL, 2010),
- l'albendazole (54965-21-8) est un antihelminthique⁷ (Chemicalbook, 2010 ; VIDAL, 2010),
- l'alprazolam (28981-97-7) est un anxiolytique (Chemicalbook, 2010 ; BIAM, 2010),
- le demoxepam (963-39-3) est un anxiolytique (Chemicalbook, 2010 ; BIAM, 2010),
- l'estazolam (29975-16-4) appelé également le 8-chloro-6-phényl-4H-1,2,4-triazolo[4,3-a]-1,4-benzodiazépine, est un sédatif, un tranquillisant, un myorelaxant, un anticonvulsant et un psycholeptique (Chemicalbook, 2010 ; BIAM, 2010),
- l'itraconazole (84625-61-6) est principalement un antifongique (Chemicalbook, 2010 ; BIAM, 2010),

⁷ Un antihelminthique est un médicament utilisé pour détruire les vers parasites de l'intestin chez l'homme (<http://www.medicopedia.net/term/175,1,xhtml#ixzz0iQP96ni5>).

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

- le 2-Amino-5-chlorobenzophenone (719-59-5) est notamment utilisé pour la production du diazepam (439-14-5) (Chemicalbook, 2010). Le diazepam est utilisé principalement pour son effet psycholeptique, tranquilisant, anxiolytique, anticonvulsant, antiepileptique (BIAM, 2010).

Les autres substances présentées ci-dessous sont des intermédiaires réactionnels pouvant être produits à partir du 1-chloro-4-nitrobenzène et pouvant amener à la fabrication de produits pharmaceutiques :

- le 4-aminophénylamine (101-54-2) appelé également 4-aminodiphénylamine (Chemicalbook, 2010),
- le sodium 4-nitrophénol (824-78-2) (Chemicalbook, 2010),
- le para-aminophénol (123-30-8) dit également le 4-aminophénol. Cette substance est utilisée dans la fabrication de médicaments dont l'acétanilide (103-84-4), l'acetophénitidine (62-44-2) et l'acétaminophène (paracétamol : 103-90-2) (Chemicalbook, 2010).
- le 4-nitroanisole, (100-17-4) est parfois utilisé pour la production d'aminoisole (104-94-9) (Chemicalbook, 2010).
- la 4-chloroaniline (106-47-8) est aussi appelée parachloroaniline (PCA) ou dichloroaniline ou 2,5-dichloroaniline, elle est utilisée dans les produits pharmaceutiques et cosmétiques (chlorohexidine, triclocarban, 4-chlorophénol). Le triclocarban (1322-40-3) est un bactéricide utilisé dans les déodorants à bille, les sticks et les sprays, les savons. La chlorohexidine (55-56-1) est utilisée dans les rinçes bouches et les sprays antiseptiques. Le 4-chlorophénol (106-48-9) est un agent microbien utilisé dans les produits cosmétiques (WHO, 2003).

2.2.2.3 Le secteur des teintures et des pigments (Chemicalbook, 2010)

La réalité d'usage du 1-chloro-4-nitrobenzène pour ces utilisations n'a pas pu être confirmée ni infirmée lors de cette étude. Les substances pouvant être produites et/ou suspectées d'être produites à partir du 1-chloro-4-nitrobenzène sont présentées dans ce paragraphe.

Les substances pouvant être produites à partir du 1-chloro-4-nitrobenzène sont :

- le 4-aminophénylamine (101-54-2) dit également azoic diazo 22 (C.I. 37240) ou sanyo variamine blue salt RT. Le 4-aminodiphénylamine est un intermédiaire dans la fabrication des teintures notamment celles pour les cheveux et le cuir (Chemicalbook, 2010),

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

- le para-nitroaniline (100-01-6) appelé aussi la 4-nitroaniline, le 1-amino-4-nitrobenzène ou encore le Fast Red GC base. Ce composé est utilisé comme matière première pour la synthèse de para-red⁸ paranitraniline red (6410-10-2) et des teintures Azo⁹,
- le para-aminophenol (123-30-8) dit également le 4-aminophenol. Cette substance est utilisée dans la fabrication de teinture (Chemicalbook, 2010),
- la 4-chloroaniline (106-47-8) appelée aussi parachloroaniline (PCA), dichloroaniline ou 2,5-dichloroaniline est un intermédiaire pour la production des teintures Azo et des pigments (Rouge acide 119 :1, pigment rouge 184 et pigment orange 44). Les pigments Azo à partir de PCA sont utilisés pour les teintures et les imprimés des textiles. (WHO, 2003),
- le 4-nitroanisole, (100-17-4) (Chemicalbook, 2010). Cette substance est utilisée dans les teintures (Chemicalbook, 2010),
- le sodium 4-nitrophenoxide (824-78-2) est un intermédiaire de production de réactifs et teintures (Chemicalbook, 2010).

Les autres substances suspectées d'être produites à partir du 1-chloro-4-nitrobenzène mais dont les utilisations n'ont pu être précisées sont les suivantes :

- le 3,4-dichloronitrobenzène (99-54-7) (Hema Dye Chem, 2010),
- l'acide 2-chloro-5-nitrobenzène sulfonique (96-73-1) (Chemicalbook, 2010),
- le sodium 2-chloro-5-nitrobenzènesulfonate (946-30-5) (Chemicalbook, 2010),
- le sel de diazonium Variamine bleu B (6254-98-4) est également appelé le 4-benzènediamine ou le n-(4-methoxyphenyl)-sulfate (2:1) (Chemicalbook, 2010),
- la 3,4-dichloroaniline (95-76-1) est une poudre cristalline blanche à grise (Hema Dye Chem, 2010),
- le 3-nitrochlorobenzène (121-73-3) (Chemicalbook, 2010),
- le 4-diazodiphenylamine sulfate (4477-28-5) (Chemicalbook, 2010).

2.2.2.4 Le secteur de l'agriculture (Chemicalbook, 2010 ; OEHHA, 1999)

Les produits phytosanitaires pouvant être directement synthétisés à partir du 1-Chloro-4-nitrobenzène sont précisés ci-dessous, cependant, l'utilisation agricole de ces pesticides n'est plus autorisée en France.

⁸ Le para red est la paranitroaniline rouge dit Pigment Rouge 1, C.I. 12070

⁹ Les composés azo ont la structure suivante : R-N=N-R', ils forment facilement des sels de diazonium (N₂⁺) utilisés ensuite pour la synthèse de pigments.

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

- le parathion (56-38-2) est une substance active dont l'utilisation n'est plus autorisée en France (e-phy, 2010).

L'avis paru au Journal officiel du 23 novembre 2001 retire les autorisations de mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques contenant du parathion, pour tous les usages agricoles et non agricoles. La date limite de distribution et d'utilisation des stocks était le 30 septembre 2002.

Le parathion peut également être produit à partir du sodium 4-nitrophenoxide (824-78-2) lui-même pouvant être produit à partir du 1-chloro-4-nitrobenzène (Chemicalbook, 2010).

- l'éthyl-parathion est une substance active dont l'utilisation n'est plus autorisée en France (e-phy, 2010).

L'avis paru au Journal officiel du 23 novembre 2001 retire les autorisations de mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques contenant de l'éthyl-parathion, pour tous les usages agricoles et non agricoles. La date limite de distribution et d'utilisation des stocks était le 30 septembre 2002.

- le méthyl-parathion (298-00-0) est une substance active dont l'utilisation n'est plus autorisée en France (e-phy, 2010).

L'avis paru au Journal officiel du 28 mars 2003 retire les autorisations de mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques contenant du méthyl-parathion, pour tous les usages agricoles et non agricoles. La date limite de distribution des stocks est le 30 avril 2003 et la date limite d'utilisation des stocks était le 31 décembre 2003.

- le nitrophen (1836-75-5) dit également nitrofène correspond à la molécule 2,4-dichloro-4'-nitrodiphenylether. C'est une substance active herbicide dont l'utilisation n'est pas autorisée en France, (IARC, 1996); (Chemicalbook, 2010) (e-phy, 2010).

La directive 2004/61/CE de la commission du 26 avril 2004 modifiant les annexes des directives 86/362/CEE, 86/363/CEE et 90/642/CEE du Conseil concerne les teneurs maximales de certains résidus de pesticides interdits d'utilisation dans la Communauté européenne. Cette directive indique que la mise sur le marché et l'utilisation dans la Communauté européenne des substances actives telles que le nitrofène sont interdites.

- le propanil (709-98-8) est une substance active herbicide dont l'utilisation n'est plus autorisée en France (e-phy, 2010).

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

L'avis du 3 février 2009 indique que l'autorisation de mise sur le marché du propanil est retirée. La date limite de distribution des stocks est le 30 septembre 2009 et la date limite d'utilisation des stocks étati le 3 mars 2010 (ACTA, 2010).

- l'anilofos (62249-01-0) ((S-(2-((4-Chlorophenyl)(1-methylethyl)amino)-2-oxoethyl) O,O-dimethyl phosphorodithioate)) ou anilofos est une substance active insecticide dont l'utilisation n'est plus autorisée en France (e-phy, 2010).
- le diuron (330-54-1) : est une substance active insecticide dont l'utilisation n'est plus autorisée en France (e-phy, 2010).

L'avis du 4 septembre 2007 indique que le l'autorisation de mise sur le marché du diuron est retiré au 1^{er} décembre 2007. La date limite de distribution des stocks est le 30 mai 2008 et la date limite d'utilisation des stocks était le 13 décembre 2008 (ACTA, 2010).

Les substances chimiques pouvant être produites par le 1-chloro-4-nitrobenzène et qui sont des intermédiaires réactionnels pour la production de produits phytopharmaceutiques sont :

- la 3,4-dichloroaniline (95-76-1) est un intermédiaire pour la production de pesticides et d'herbicides (Chemicalbook, 2010).
- la 4-chloroaniline appelé aussi la parachloroaniline (PCA), la dichloroaniline ou la 2,5-dichloroaniline (106-47-8) est un intermédiaire pour la production d'insecticides et d'herbicides (i.e. monuron, diflubenzuron, monolinuron) (WHO, 2003).

D'après ACTA (2010), l'utilisation du diflubenzuron en France est autorisée ; l'utilisation du monuron et du monolinuron n'est plus autorisée en France respectivement depuis le 31/12/2003 et 09/09/01.

2.2.2.5 Le secteur plastique et caoutchouc

Les substances synthétisées à partir du 1-Chloro-4-nitrobenzène et utilisées dans le secteur de l'industrie du plastique et du caoutchouc sont listées ci-dessous, néanmoins, pour la plupart de ces substances, leurs utilisations n'ont pu être précisées :

- le 4-nitrodiphénylamine (836-30-6) : cette substance peut se former par N-alkylation de certains antioxydants utilisés pour le caoutchouc (IARC, 1996),
- le 4-nitro-N-β-methoxyethyl aniline (Bugaut and Andrillon, 1981),
- le 4-nitro-N-γ-methoxypropyl aniline (Bugaut and Andrillon, 1981),

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

- le poly (4-hydrazo-diphénylènesulfide) : cette substance est formée par réaction du 1-chloro-4-nitrobenzène avec du sulfure de sodium et du disulfure dans le N-méthyl-2-pyrrolidone (Hoffmann, 2003).
- le 4-aminophénylamine (101-54-2) dit azoic diazo 22 (C.I. 37240) ou sanyo variamine blue salt RT. Le 4-aminodiphénylamine est un intermédiaire dans la fabrication de caoutchoucs tel que le paraphénylène diamine (antiozonant¹⁰) et le N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-1,4-benzènediamine (antioxydant) (Chemicalbook, 2010).

2.2.2.6 Le secteur de l'industrie chimique et les autres secteurs (IARC, 1996)

Dans le secteur de l'industrie chimique et les autres secteurs, le nombre de produits potentiellement synthétisés à partir du 1-chloro-4-nitrobenzène est vaste. Une liste non-exhaustive des autres substances est présentée dans le Tableau 3 ci-dessous (Chemicalbook, 2010 ; IARC, 1996).

Tableau 3. Substances synthétisées partir du 1-chloro-4-nitrobenzène et leurs secteurs d'utilisation (Chemicalbook, 2010 ; IARC, 1996).

Substances synthétisées à partir du 1-chloro-4-nitrobenzène	CAS	Secteur d'utilisation
2-Amino-5-chlorobenzophenone	719-59-5	Chimie fine
para-nitrophenol appelé aussi le 4-nitrophenol ou le 4-hydroxynitrobenzène.	100-02-7	Ce composé sert principalement comme précurseur dans la synthèse de la phénétidine et de l'acétophénétidine.
4-aminophénylamine	101-54-2	Le 4-aminodiphénylamine est un intermédiaire dans la fabrication des produits chimiques utilisés en photographie
phenetidine	156-43-4	Cristaux liquides

¹⁰ Un antiozonant est un composé chimique qui ralentit la dégradation des matériaux (plastiques, caoutchoucs) exposés à l'ozone de l'air.

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

Substances synthétisées à partir du 1-chloro-4-nitrobenzène	CAS	Secteur d'utilisation
4-(4-Methylpiperazino) aniline	16153-81-4	Ce composé peut produire de la piperidine ¹¹ et de la pipérazine ¹²
4-Fluoronitrobenzène	350-46-9	Chimie organique
sulfaguanidine (1-Amino-4-(([amino(imino)methyl]amino)sulfonyl)benzène)	57-67-0	Antibiotiques, antibactérien recherche et biochimie
4-Fluorophenol	371-41-5	Pharmaceutique, intermédiaire cristaux liquides
4-nitrophenetole	100-29-8	Fabrication de la phénétole ¹³
4-(1-Acetylpiperazin-4-yl)phenol	67914-60-7	Chimie fine et pipérazine,
4-Diazodiphenylamine sulfate	4477-28-5	Photosensibilisateur, teinture et pigment
bis(4-nitrophenyl) sulfide	1223-31-0	Polymère haute performance
4-nitrophenyl phenyl ether	620-88-2	
1-(4-isocyanatophenyl)-4-methylpiperazine	879896-39-6	
7-chloro-1,3-dihydro-5-phenyl-2-oxo-2H-1,4-benzodiazepin-3-yl acetate	1824-74-4	
6-chloro-2-(chloro methyl)-3-oxido-4-phenyl-quinazoline	5958-24-7	
1-methyl-4-(4-nitrophenyl) piperazine	16155-03-6	
4-Aminodiphenylamine	16072-57-4	
disperse Blue 301	105635-65-2	
5-chloro-3-phenylanthranil	719-64-2	

¹¹ La pipéridine (110-89-4) est le principe actif du poivre. La pipéridine ou hexahydroazine a des propriétés de base faible et est souvent utilisée comme solvant en synthèse organique. On retrouve le motif structural correspondant à la pipéridine dans de nombreux produits pharmaceutiques comme le raloxifène ou le fentanyl. La pipéridine est inscrite au tableau II de la convention des Nations Unies contre le trafic illicite des stupéfiants, car c'est un précurseur utilisé dans la fabrication clandestine de la phencyclidine (PCP, phényl-cyclohexyl-pipéridine).

¹² Les pipérazines constituent une classe de composés chimiques, construits autour d'un noyau pipérazine (110-85-0) (cycle saturé à six atomes contenant deux atomes d'azote en positions opposées), dont beaucoup sont dotés de propriétés pharmacologiques intéressantes.

¹³ La phénétole (103-73-1), appelée également éther phényl éther, peut former des peroxydes.

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

Substances synthétisées à partir du 1-chloro-4-nitrobenzène	CAS	Secteur d'utilisation
4-Cyanotetrahydropyran	1836-77-7	
4-isothiocyanato-4'-nitrodiphenylether	19881-18-6	
4-[(4-methoxyphenyl)amino]benzènediazonium	32445-13-9	
acide 6-chloro-3-nitrobenzène sulfonique		
2,4-dinitrochlorobenzène	97-00-7	
3,4-dichloronitrobenzène	610-40-2	
para-anisidine	104-94-9	
	Information non disponible	

Nous n'avons cependant pas connaissance de la réalité des utilisations industrielles en France du 1-chloro-4-nitrobenzène.

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT

Le programme d'action de recherche des substances dangereuses dans l'eau (RSDE) a étudié les rejets de cette substance dans l'eau. Les résultats de cette campagne sont détaillés dans le paragraphe sur les « émissions vers les eaux ».

A notre connaissance, il n'y a cependant pas d'autres études sur la présence de cette substance dans l'environnement au niveau français (Agence de l'eau, DRIRE, BASOL, IREP, BDREP, IFEN, BRGM) et au niveau européen (E-PRTR (U27), FORGES).

3.1 EMISSIONS NON-ANTHROPIQUES

Le 1-chloro-4-nitrobenzène n'est pas présent naturellement dans l'environnement.

3.2 EMISSIONS INDUSTRIELLES TOTALES

Les émissions industrielles de 1-chloro-4-nitrobenzène peuvent avoir lieu lors de sa synthèse et/ou de sa mise en œuvre. Ces émissions peuvent avoir lieu principalement vers l'eau ainsi que plus modestement vers l'air (voir paragraphe ci-dessous).

Seule la campagne de réduction des substances dangereuses dans l'eau RSDE a permis d'identifier les secteurs émetteurs, ceux-ci concernent uniquement les milieux aquatiques.

3.3 EMISSIONS ATMOSPHÉRIQUES

En France, « l'Industrie Chimique de Mulhouse Dornach » indiquait en 2000, des émissions diffuses dans l'air (par respiration des réservoirs) (IUCLID, 2000).

Les émissions vers l'air semblent peu significatives. En effet, dans le cas des installations du groupe BAYER, les exhaures sont reliées à des unités de traitement de l'air. En fonctionnement normal, il n'y a pas d'émission de 1-chloro-4-nitrobenzène pour des sites de ce groupe industrielle. Pour l'année 2000, les déclarations en Allemagne ont permis d'estimer que moins de 25 kg/an ont été émis dans l'atmosphère (OECD SIDS, 2002).

Nous n'avons pas d'autre information dans ce domaine.

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

3.4 EMISSIONS VERS LES EAUX

L'action de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses RSDE dans l'eau menée par l'INERIS, a permis de dresser un état des lieux des rejets de 1-chloro-4-nitrobenzène.

Notons que cette campagne de mesure est basée sur le volontariat des industriels. Le 1-chloro-4-nitrobenzène a été recherché dans plus de 98 % des sites participant à l'action. Il a été retrouvé dans 31 sites industriels (sur 2876 sites considérés) et 3 stations de traitement des effluents urbains (STEP) sur 167.

Sur la base de ces données, les rejets industriels représentent environ 54 % des rejets de 1-chloro-4-nitrobenzène (l'autre partie étant exclusivement des rejets urbains et donc à hauteur de 46 % (% de flux en g/jour)) (INERIS, 2007).

Toujours selon ces domaines, les concentrations moyennes des rejets industriels et urbains sont respectivement de 3,19 et 0,55 µg/L. Les flux moyens des rejets industriels et urbains sont respectivement de 1,37 et 8,96 g/jour. Ces chiffres montrent l'importance des rejets depuis les STEP comparativement à ceux des industries. Néanmoins, ces chiffres sont à considérer à la hauteur du nombre de sites où cette substance a été identifiée.

3.4.1 LES EMISSIONS INDUSTRIELLES

D'après les résultats de l'action RSDE (INERIS, 2007), les secteurs industriels émetteurs en France sont présentés dans la Figure 1.

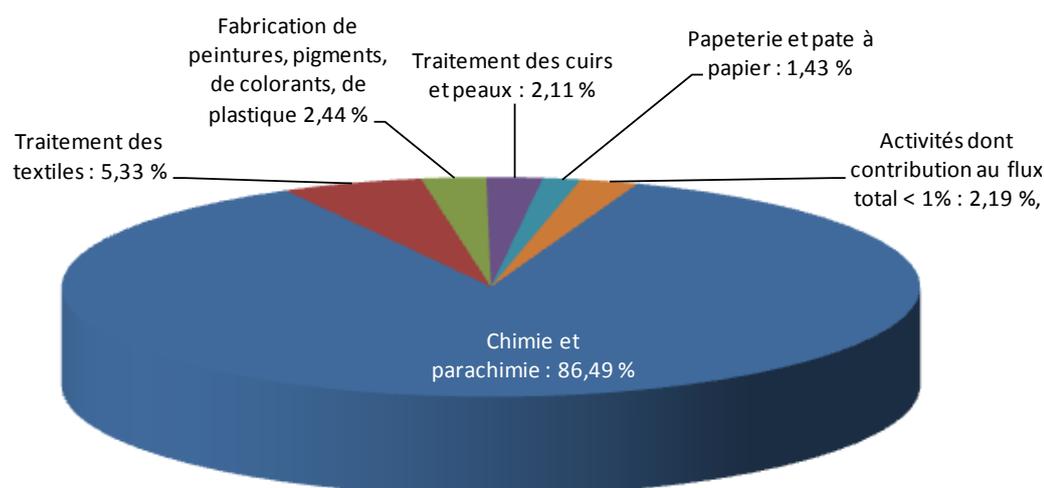


Figure 1. Répartition par secteur d'activité des flux cumulés de 1-chloro-4-nitrobenzène mesurés en sortie des sites industriels.

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

Les secteurs d'activité, leurs parts sur le flux total industriel et les flux journaliers moyennés¹⁴ par secteur de 1-chloro-4-nitrobenzène mesuré en sortie des sites industriels sont précisés ci-dessous :

- Chimie et parachimie : 86,49 % (le flux moyen du secteur¹⁵ est de 7,37 g/jour),
- Traitement des textiles : 5,33 % (flux moyen du secteur est de 0,76 g/jour),
- Fabrication de peintures, pigments, de colorants, de plastique 2,44 % (flux moyen du secteur est de 1,04 g/jour),
- Traitement des cuirs et peaux : 2,11 % (flux moyen du secteur est de 0,15 g/jour),
- Papeterie et pâte à papier : 1,43 % (flux moyen du secteur est de 0,31 g/jour),
- Activités dont la contribution au flux total est < 1% : 2,19 %,
 - o Agroalimentaire végétal (flux moyen du secteur est de 0,03 g/jour),
 - o Agroalimentaire animal (flux moyen du secteur est de 0,15 g/jour),
 - o Traitement de surface (flux moyen du secteur est de 0,06 g/jour),
 - o Traitement de stockage des déchets (flux moyen du secteur est de 0,02 g/jour).

La campagne de recherche RSDE du 1-chloro-4-nitrobenzène, a identifié que le secteur de la chimie et de la parachimie est le secteur le plus émetteur. Dans ce secteur, 5 rejets sont recensés parmi environ 2820 sites étudiés. Deux de ces rejets sont compris entre 10 et 100 g/jour (INERIS, 2007). Notons qu'aucun des rejets analysés n'appartient au secteur pharmaceutique. En effet, dans le cadre de l'action RSDE, le 1-chloro-4-nitrobenzène a été recherché dans 32 sites pharmaceutiques et n'a pas été détecté. Toutefois aucun de ces sites ne semblent impliqué dans la production de paracétamol. Par conséquent, nous ne pouvons donc tirer de conclusion de la campagne RSDE sur ce secteur.

Autres exemples (hors de la campagne RSDE) :

En France, le cas particulier de l'Industrie Chimique de Mulhouse Dornach indiquait en 2000, l'existence de rejets dans le milieu aquatique (effluents liquides après traitement physico-chimique et biologique) (IUCLID, 2000). Nous n'avons pas d'autre information sur ce cas.

¹⁴ Le flux journalier est calculé à partir de mesures réalisées sur une journée de 24h représentative de l'activité de l'établissement.

¹⁵ Le flux moyen par secteur est la moyenne des flux journaliers des entreprises appartenant à un même secteur.

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

3.4.2 LES EMISSIONS NON INDUSTRIELLES

Nous ne savons pas attribuer l'origine des rejets de 1-chloro-4-nitrobenzène dans les effluents urbains et émettons l'hypothèse que ceux-ci sont liés à l'utilisation domestique de produits contenant la substance. La présence de 1-chloro-4-nitrobenzène est observée dans 3 STEP sur 167, mais à des flux moyens plus importants que ceux industriels (8,96 g/jour au lieu de 1,37 g/jour pour les sites industriels).

3.5 EMISSIONS DIFFUSES

Nous n'avons pas d'information à ce propos.

Néanmoins, au cours de notre étude, rappelons que nous n'avons pas identifié d'usage de cette substance en tant que produit de base pour la synthèse de produits phytosanitaires.

3.6 POLLUTIONS HISTORIQUES

Ce paragraphe reprend un exemple de pollution historique identifié par la DRIRE de l'Alsace (<http://www.industrie-environnement-alsace.fr/sites-et-sols-pollues/evolution-du-site-de-rhodia-mulhouse-dornach.htm>).

En France, dans les années 1980, un accident sur l'ancien site de la société ICMD repris depuis 2005 par RHODIA OPERATIONS a entraîné la rupture de canalisations contenant des chloronitrobenzènes dont le 1-chloro-4-nitrobenzène. Suite à cet accident, la nappe a été contaminée sur 2 km en aval de l'usine. En 2007, les activités industrielles ont cessé. Le site est actuellement en surveillance. Des mesures visant à sa dépollution sont en cours.

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

4.1 COMPORTEMENT DU 1-CHLORO-4-NITROBENZÈNE DANS L'ENVIRONNEMENT

Selon le modèle de fugacité de Mackay niveau I, le compartiment majoritaire du 1-chloro-4-nitrobenzène est l'air (65 %) puis l'hydrosphère (34 %) (OECD SIDS, 2002).

4.1.1 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

Le 1-chloro-4-nitrobenzène en solution aqueuse est faiblement mobilisable par volatilisation (OECD SIDS, 2002).

Des informations quant à sa dégradation dans l'eau peuvent être consultées :

- Actuellement sur le portail « substances chimiques » de l'INERIS (<http://www.ineris.fr/substances/fr/>) ;
- Prochainement dans la fiche de proposition de NQE de l'INERIS (<http://www.ineris.fr/substances/fr/page/9>).

4.1.2 DANS LE MILIEU TERRESTRE

Des informations quant au comportement du 1-chloro-4-nitrobenzène dans les sols peuvent être consultées sur le portail « substances chimiques » de l'INERIS (<http://www.ineris.fr/substances/fr/>).

4.1.3 DANS L'ATMOSPHERE

La photodégradation du 1-chloro-4-nitrobenzène dans l'air par les radicaux hydroxydes a une demi-vie estimée à 62 jours (la photolyse directe due aux rayonnements des UV n'est pas pris en compte) (OECD SIDS, 2002).

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

4.2.1 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

En 1987, en France, des chloronitrobenzènes ont été identifiés en tant que polluants de nappes phréatiques par Degrémont. La concentration du 1-chloro-4-nitrobenzène variait de 5 à 123 µg/L (IARC, 1996).

De 1977 à 1982, le monochloronitrobenzène a été détecté, notamment dans le Rhin à des concentrations de 0,1 µg/L à 0,11 µg/L. Dans une étude d'IARC (1996), une concentration de 1 µg/L a été observée dans le Rhin.

Selon cette même source, en Allemagne, le 1-chloro-4-nitrobenzène a été retrouvé dans la rivière Elbe à des concentrations de 0,3 µg/L (échantillons collectés vers Lauenberg), de 0,1 µg/L (échantillons collectés vers Brokdorf) et de 0,04 µg/L (échantillons collectés vers Brunsbüttel) (données de 1990). Près des côtes Allemandes, cette substance a été retrouvée en moyenne à 6,9 ng/L (la concentration maximale retrouvée est de 31 ng/L) (données de 1986).

Le 1-chloro-4-nitrobenzène a été retrouvé également en tant que micropolluant dans les échantillons d'eau situés dans le nord-ouest de la Belgique, et le sud-ouest des Pays Bas à des concentrations variant de 0,5 à 2,5 ng/L (médian à 1,4 ng/L). La concentration de 1-chloro-4-nitrobenzène dans les matières en suspension atteignait un maximum de 1,9 ng/L (médian de 0,3 ng/L) (IARC, 1996).

4.2.2 DANS LE MILIEU TERRESTRE

Nous n'avons pas identifié de données relatives à la présence de 1-chloro-4-nitrobenzène dans les sédiments ni dans les sols.

4.2.3 DANS L'ATMOSPHERE

Nous n'avons pas identifié de données relatives à la présence de 1-chloro-4-nitrobenzène dans l'air. Précisons que nous n'avons pas non plus identifié de campagne de mesure dédiée à cette substance.

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

5 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES ÉMISSIONS

Afin de réduire les émissions de 1-chloro-4-nitrobenzène dans l'environnement, nous proposons des matériaux substitués ou des techniques alternatives en fonction des secteurs d'utilisation.

Seules des émissions industrielles de cette substance vers les eaux ont été identifiées avec précision, les alternatives sont proposées dans ce cadre particulier.

5.1 RÉDUCTION DES ÉMISSIONS INDUSTRIELLES

Le paracétamol est le médicament le plus prescrit en France (Agence de l'eau Seine-Normandie, 2009), on peut donc émettre l'hypothèse que la réduction des émissions du 1-chloro-4-nitrobenzène passe majoritairement par la réduction de l'utilisation de cette substance pour la synthèse du médicament.

5.1.1 RÉDUCTION DES ÉMISSIONS VERS L'EAU

5.1.1.1 Eviter l'utilisation de 1-chloro-4-nitrobenzène pour la synthèse du paracétamol

Le paracétamol est un produit très largement utilisé. Cette substance i.e. l'acétaminophen (APAP) est un dérivé du para-aminophénol (PAP) qui peut être synthétisé à partir de 1-chloro-4-nitrobenzène. Il existe d'autres voies possibles de production du para-aminophénol. Elles sont présentées dans le Tableau 4 ci-dessous.

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

Tableau 4. Principaux avantages et inconvénients des différents procédés de production du para-aminophénol, un dérivé du paracétamol (DSIR, 1994).

Réactifs	Procédé	Avantages	Inconvénients
Phénol	Batch	<ul style="list-style-type: none"> - Facile à opérer - Faible investissement 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible disponibilité de la technologie - Coût de production plus élevé - Procédé non continu - Emission de H₂S désagréable pour les travailleurs - Traitement difficile du phénol résiduel dans les effluents - Risques d'explosion
PNCB	Batch	<ul style="list-style-type: none"> - Facile à opérer - Faible investissement 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible disponibilité de la technologie - Coût de production plus élevé - Procédé non continu - Problème de corrosion - Risques d'explosion
Nitrobenzène	Réduction électrolytique continu	<ul style="list-style-type: none"> - Faible coût de production - Procédé continu 	<ul style="list-style-type: none"> - Capital d'investissement élevé - Nécessite des compétences opérationnelles élevées
	Réduction catalytique continu	<ul style="list-style-type: none"> - Faible coût de production - Procédé continu 	<ul style="list-style-type: none"> - Capital d'investissement élevé - Nécessite des compétences opérationnelles élevées - Risques d'explosion et d'incendie élevés
Parahydroxy acetophenone hydrazine	Continu	<ul style="list-style-type: none"> - Faible coût de production - Procédé continu 	<ul style="list-style-type: none"> - Capital d'investissement élevé - Nécessite des compétences opérationnelles élevées - Technologie fortement protégée

En 1994, en Inde seules les voies de production du PAP utilisant le phénol et le 1-chloro-4-nitrobenzène étaient utilisées. Cependant, dans les autres pays, les autres voies (celles

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

présentées au sein du tableau 4) se développent permettant d'atteindre des rendements plus importants (DSIR, 1994) donc d'obtenir une meilleur rentabilité.

5.2 REDUCTION DES EMISSIONS DUES A L'USAGE

Nous n'avons pas d'information à ce propos.

5.2.1 ASPECTS ECONOMIQUES DES ALTERNATIVES

Les informations trouvées à ce sujet étaient jugées faibles ou mal connues.

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

6 CONCLUSIONS

Le 1-chloro-4-nitrobenzène est un composé organique aromatique de la famille des monochloronitrobenzène. Il est produit par différents procédés tels que la nitration puis la purification du chlorobenzène.

Le 1-chloro-4-nitrobenzène est une substance synthétique. Il est principalement utilisé pour la synthèse d'autres substances chimiques telles que des produits pharmaceutiques, des pesticides, des teintures et pigments.

A partir des résultats de la campagne RSDE concernant 2876 industriels volontaires et des STEP, nous avons identifié des rejets français vers l'eau de 1-chloro-4-nitrobenzène. Ils seraient issus majoritairement des effluents industriels à 54 % mais aussi des effluents urbains à 46 %. Les effluents industriels sont principalement issus des industries de chimie et parachimie : 86,49 % du total des effluents industriels de l'échantillon RSDE. Les autres secteurs moins significatifs sont le traitement des textiles : 5,33 %, la fabrication de peintures, pigments, de colorants, de plastique 2,44 %, le traitement des cuirs et peaux : 2,11 % et la papeterie et pâte à papier : 1,43 % du total des effluents industriels. Nous n'avons pas pu identifier le phénomène expliquant la présence importante du 1-chloro-4-nitrobenzène dans les rejets urbains. Lors de cette campagne, le 1-chloro-4-nitrobenzène a été recherché dans 32 sites pharmaceutiques et n'a pas été détecté. Toutefois, ces sites ne semblent pas impliqués dans la production de paracétamol. Par conséquent, nous ne pouvons pas tirer de conclusion de la campagne RSDE sur ce secteur.

D'après les résultats de la campagne RSDE, une réduction des émissions de 1-chloro-4-nitrobenzène dans l'eau passe avant tout par la réduction des émissions de l'industrie du secteur de la chimie et parachimie. Bien que ne possédant pas de données sur le secteur pharmaceutique, il convient de s'interroger sur ce secteur.

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

7 LISTE DES ABREVIATIONS

ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
AFSSET	Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail
APAP	Acétaminophen i.e. paracétamol
BASIAS	Base de donnée des Anciens Sites Industriels et Activités de Services
BASOL	Base de donnée des sites faisant l'objet d'une action de la part des pouvoirs publics à titre préventif ou curatif
BDREP	Base de donnée de l'INERIS, sur les émissions polluantes et les déchets
BRGM	Bureau de Recherche Géologique et Minière
DRIRE	Direction Régionale de l'industrie et de l'environnement
EPER	European Pollutant Emission Register
IREP	Registre français des Emissions Polluantes
IUCLID	International Uniform Chemical Information Database
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
PAP	Para-aminophénol
PCNB	Para-chloroNitroBenzène
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances

REACH est le règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques. Il est entré en vigueur le 1er juin 2007. REACH rationalise et améliore l'ancien cadre réglementaire de l'Union européenne (UE) sur les produits chimiques.

SGH	Système Général Harmonisé
-----	---------------------------

Afin d'unifier les différents systèmes nationaux de classification et étiquetages des produits chimiques dangereux, le Système Général Harmonisé ou SGH (Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals ou GHS) à été crée. Il est rentré en vigueur en France (et dans tout les pays de l'Union Européenne) le 20 janvier 2009.

STEP	Station d'EPuration
TLV	Threshold Limit Value
VTR	Valeur Toxicologique de Référence

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

8 BIBLIOGRAPHIE

ACTA (2010). "Index Phytosanitaire ". Le réseau des instituts des filières animales et végétales.

AFSSET. (2009). "Relatif à l'élaboration de VTR chroniques par voie orale du chloronitrobenzène (isomères ortho, méta et para)." AVIS de l'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail, Saisine Afsset n° « 070057 ».

Agence de l'eau Seine-Normandie (2009). "Guide des substances toxiques.", ISBN : 978-2-9523536-2-5.

Arrêté du 02/02/98 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des ICPE.

Arrêté du 30/06/05 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques causée par certaines substances dangereuses.

BIAM. (2010). "Banque de Données Automatisée sur les Médicaments." à partir de <http://www.biam2.org/accueil.html>.

BRGM. (2004). "Suivi de la qualité des eaux souterraines en aval des installations classées situées dans le bassin Rhin-Meuse à l'ouest des Vosges - Synthèse des contrôles 2002-2003." Retrieved BRGM/RP-53293-FR.

Bugaut, A. B., and P. A. Andrillon, (1981). Dye compositions for keratinic fibers containing paraphenylenediamines. F. United States Societe Anonyme dite: L'Oreal (Paris. **US4277244**.

Chemicalbook. (2010). "p-chloronitrobenzene." à partir de http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB1726260_EN.htm.

Commission européenne (2009) "CLP/SGH - Classification, étiquetage et emballage des substances et mélanges." Entreprises et Industrie, Produits chimiques

Commission européenne. (2009). "ESIS." European chemical Substances Information System à partir de <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>.

Commission européenne. (2010). "ESIS CAS : 100005." à partir de <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>.

Cotteret, J., Audouset, Marie Pascale, Lagrange, Alain, Vandenbosche, Jean-jacques (1997). Keratinous fibers dyeing composition containing a para-aminophenol, a meta-aminophenol and a paraphenyliolamine and/or a bis-phenylalkylendiamin, L'Oreal. **EP0634163**.

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

CPCB (2008). "Minimising Release and Environmental Implications of Chlorine and its Compounds." 173.

Décret n°2005-379 du 20/04/05 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques de certaines substances dangereuses.

La directive 2004/61/CE de la commission du 26 avril 2004 modifiant les annexes des directives 86/362/CEE, 86/363/CEE et 90/642/CEE du Conseil en ce qui concerne les teneurs maximales de certains résidus de pesticides interdits d'utilisation dans la Communauté européenne.

Directive n°76/464/CE du 04/05/76 concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la communauté.

Drire Alsace (2010). "Site de Rhodia Mulhouse Dornach."

DSIR. (1994). "Technology in Indian Paracetamol Industry." Retrieved 01/03/2010, à partir de <http://www.dsir.gov.in/reports/techreps/tsr131.pdf>.

Dunlap, D. E. (1964). Process for making p-nitrochlorobenzene. United States MONSANTO CO. 3153674.

e-phy. (2010). "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 et de la pêche." à partir de <http://e-phy.agriculture.gouv.fr/>.

Hema Dye Chem. (2010). "Product liste." à partir de <http://www.hemachem.com/>.

Hoffmann, S. P., I.; Hilczer, W.; Goslar, J.; Kiczka, S.; Doczekalska, B. (2003). "EPR and ESEEM Identification of Free Radicals and Molecular Structure of the Oligomers Formed During Polycondensation of 1-Chloro-4-nitrobenzene with Sodium Sulfides in N-Methyl-2-pyrrolidone." *POLISH JOURNAL OF CHEMISTRY* 77 (1): 87-98.

IARC. (1996). "2-chloronitrobenzene, 3-chloronitrobenzene and 4-chloronitrobenzene." à partir de <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol65/volume65.pdf>.

INCHEM, I. (1993). "Dapsone." à partir de <http://www.inchem.org/documents/pims/pharm/dapsone.htm>.

INERIS. (2006). "Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Chlorobenzene." à partir de <http://rsde.ineris.fr/>.

INERIS. (2007). "Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains - Bilan de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets des substances dangereuses dans l'eau par les installations classées et autres installations." Retrieved DRC-07-82615-13836B.

INRS. (2004). "limitations et interdictions d'emploi et de mise sur le marché des produits chimiques en milieu professionnel." Retrieved ED 881.

1-CHLORO-4-NITROBENZENE

IUCLID (2000). "p-Chloronitrobenzene." 102.

OECD SIDS. (2002). "1-CHLORO-4-NITROBENZENE." à partir de <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/100005.pdf>.

OEHHA. (1999). "1-CHLORO-4-NITROBENZENE." à partir de http://www.oehha.org/prop65/CRNR_notices/hid1c4nbf.html.

PharmaWeb. (2010). "Paracétamol manufacture review." à partir de www.Pharmweb.net.

Règlement CE/793/93 "liste 1,2 et 4."

ULTRA. (2010). "Technical Date Sheet - Para-Nitro Chloro Benzene (PNCB)." à partir de www.ultrachem.co.in.

VIDAL. (2010). "Fiches médicaments." à partir de <http://www.vidal.fr/fiches-medicaments>.

WHO (2003). "4-chloroaniline." Concise International Chemical Assesment Document 48.