

EPICHLORHYDRINE

Dernière mise à jour : 25/11/2017

RESPONSABLE DU PROGRAMME

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

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

C. DENIZE : CYNTHIA.DENIZE@INERIS.FR

C. LENOBLE : CLEMENT.LENOBLE@INERIS.FR

Veillez citer ce document de la manière suivante :
INERIS, 2017. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Epichlorohydrine, DRC-17-158744-02377A, p.45 (<http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

EPICHLORHYDRINE

RESUME

Nom	C.A.S.	Usages principaux	Substance prioritaire dans le domaine de l'eau (DCE)	Substance soumise à autorisation dans REACH	Substance soumise à restriction dans REACH	Substance extrêmement préoccupante (SVHC) dans REACH
1-Chloro-2,3-époxypropane	106-89-8	<p><u>Usage principal</u> : Fabrication de résines époxy (secteurs de l'énergie et de l'électricité, de la construction, du transport, de l'agroalimentaire et de l'eau, de la maison et des loisirs)</p> <p><u>Autres usages</u> : Synthèse du glycérol, production de résines destinées à la production de papiers et de cartons, production de résines utilisées dans le traitement de l'eau, production d'encres et de pâtes d'impression pour textiles et d'agents de fixation de colorants pour coton, production d'agents anti-feutrage et anti-froissage pour textiles, caoutchoucs</p>	non	non	non	non

Volume de production - France	Volume de production - UE		Volume de production - Monde		Volume de consommation - France		Part de la consommation dédiée à l'usage principal en France
Capacité ¹ de production : 50 000 tonnes/an (2015)	360 000	t/an (2017)	900 000	t/an (2017)	1 082	t/an (2005)	Estimation à partir des chiffres Europe : 75%

Présence dans l'environnement - France	
Eaux de surface	En France, la valeur maximale reportée dans le cadre de la surveillance des eaux de surface entre 2014 et 2016 est de 1,46µg/l.
Eaux souterraines	Parmi les 1061 mesures d'épichlorhydrine effectuées en 2011 sur des eaux souterraines, aucune n'a excédé la limite de quantification comprise entre 0,05 et 0,1µg/l
Air	Inconnue
Sols	Inconnue

¹ La capacité de production mesure les capacités maximales de production en place en France. Ces capacités peuvent être inférieures à la production effective en fonction des demandes du marché. Il n'y a pas de données récentes sur la production d'épichlorhydrine en France.

EPICHLORHYDRINE

L'épichlorhydrine est une substance classée carcinogène 1B. Cette substance est à ce titre interdite à la vente au public. Son utilisation est réservée au milieu professionnel où elle est encadrée par la réglementation. L'épichlorhydrine ne fait pas partie de la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre Eau (DCE), cependant son émission fait l'objet d'une surveillance : des seuils de rejets pour les installations classées (ICPE) et les stations de traitement des eaux usées (STEU) ont été établis².

Le volume de production d'épichlorhydrine dans l'Union Européenne (UE) représente 360 000t/an selon les données les plus récentes (2017). L'UE exporte plus d'épichlorhydrine qu'elle n'en importe (chiffres 2014). Le déterminant des évolutions de prix de cette substance est le prix de sa principale matière première : le propylène. L'épichlorhydrine est principalement utilisée en tant que monomère pour produire des résines époxy (75% de ses usages dans l'UE). Ces résines trouvent des applications principalement dans les secteurs de l'énergie, de l'électricité, de la construction et des transports.

L'épichlorhydrine est aussi employée pour la synthèse du glycérol et dans les secteurs du traitement de l'eau, du textile, du papier et des caoutchoucs.

Les principales émissions industrielles d'épichlorhydrine dans l'environnement sont relevées dans l'atmosphère et sont réalisées par le secteur d'activité de la fabrication de produits chimiques inorganiques de base. Seules des émissions très localisées sont observées dans les rejets aqueux.

Dans l'environnement, quel que soit le compartiment (air, sol ou eau) l'épichlorhydrine est dégradée via l'action de micro-organismes, des réactions photochimiques ou d'hydrolyse. Aucune donnée n'a été trouvée sur la présence de ce composé dans l'air et les sols et sa présence est rare dans les eaux de surface et inexistante dans les eaux souterraines. Certaines mesures très localisées dans les eaux de surface ont cependant révélé des concentrations supérieures à la valeur guide environnementale (VGE) proposée par l'INERIS.

Les données disponibles suggèrent que les techniques de traitement mises en œuvre dans les stations de traitement des eaux usées sont performantes pour réduire de façon drastique les émissions d'épichlorhydrine. La substitution de l'épichlorhydrine passe par celle des résines époxy. Des solutions alternatives à ces résines sont disponibles pour certaines de leurs applications. Il s'agit quasi-exclusivement de matériaux alternatifs (résines polyacryliques, polypropylène carbonate polyols, résines à base polyester, ...).

² 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.

EPICHLORHYDRINE

ABSTRACT

Epichlorohydrin is a substance classified as carcinogenic 1B. It is then prohibited to sale this substance to the public. Its uses are reserved for qualified professional and strictly regulated. Epichlorohydrin is not included in the priority list of substances of the Water Framework Directive (WFD), but its presence in surface and ground waters is monitored and there are discharges thresholds limit applicable to French classified installations for environmental protection (ICPE) and French wastewater treatment plants (WWTPs).

The production of epichlorohydrin in the European Union (EU) is 360 000 t / year. The EU is a net exporter of epichlorohydrin (in 2014). The drivers of the its price is the price of propylene which is its main raw material. Epichlorohydrin is mainly used as a monomer to produce epoxy resins (75% of its uses in the EU). Epoxy resins have applications in the energy, electricity, construction and transport sectors.

Epichlorohydrin is also used for the synthesis of glycerol and in water treatment, textile, paper and rubber industries.

Releases of epichlorohydrin are identified in the atmosphere from the inorganic chemical manufacturing industry. Only very localized emissions are observed in water.

Regardless of the compartment (air, soil or water), epichlorohydrin is degraded in the environment by the action of microorganisms, photochemical reactions or hydrolysis. No data has been found on the presence of this compound in air and soils. It is rare in surface waters and null in groundwater. However, concentrations higher than INERIS' guideline environmental vale (VGE) have been observed in France in some localized streams.

The available data suggests common wastewater treatment plants are efficient to significantly reduce epichlorohydrin emissions. The substitution of epichlorohydrin is linked to alternatives to epoxy resins. Alternatives are available for some of their applications. They are almost exclusively alternative materials (polyacrylic resins, polypropylene carbonates polyols, polyester based resins, etc.).

EPICHLORHYDRINE

SOMMAIRE

RESUME	2
ABSTRACT	4
1 GENERALITES	6
1.1 DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES	6
1.2 REGLEMENTATIONS	7
1.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN France	10
1.4 AUTRES TEXTES.....	11
1.5 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE.....	12
1.6 SOURCES NATURELLES D'EPICHLOROXYDRINE	14
1.7 SOURCES non-intentionnelles D'EPICHLOROXYDRINE.....	14
1.8 PRODUCTION ET VENTE	14
1.9 UTILISATIONS	19
2 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT.....	26
2.1 EMISSIONS ATMOSPHERIQUES.....	27
2.2 EMISSIONS VERS LES EAUX	28
2.3 EMISSIONS VERS LES SOLS.....	29
2.4 EMISSIONS A partir D'ARTICLES de consommation	29
3 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT	30
3.1 COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT	30
3.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT.....	31
4 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS	32
4.1 REDUCTION DES EMISSIONS D'épichlorhydrine	32
4.2 ALTERNATIVES AUX USAGES DE l'épichlorhydrine.....	32
5 CONCLUSION	42
6 REFERENCES.....	43

EPICHLORHYDRINE

1 GENERALITES

1.1 DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

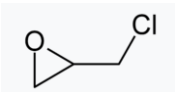
L'épichlorhydrine est un liquide incolore dont l'odeur est proche de celle du trichlorométhane et de l'oxyde de diéthyle (éthérée et piquante).

Cette substance est modérément soluble dans l'eau, soluble dans de nombreux solvants organiques (alcools, éthers, etc.) mais insoluble dans les hydrocarbures.

L'épichlorhydrine présente une forte réactivité du fait de l'atome de chlore et du pont époxyde composant sa molécule. L'épichlorhydrine peut engendrer des réactions violentes ou des explosions au contact de métaux alcalins et alcalino-terreux, de certaines poudres de métaux (zinc, aluminium), de chlorures de fer et d'aluminium, de l'amidure de sodium.

La décomposition thermique de l'épichlorhydrine conduit à la formation de produits toxiques ou corrosifs, notamment le dichlorure de carbone, le chlorure d'hydrogène et l'oxyde de carbone (INRS, 2016).

Tableau 1. Caractéristiques générales de l'épichlorhydrine, d'après (INRS, 2016) et (ECHA).

Substances chimiques	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Formes physiques
Epichlorohydrine  <chem>C3H5ClO</chem>	106-89-8	203-439-8	Français : 1-Chloro-2,3-époxypropane ; Chlorométhylloxirane Anglais : epichlorohydrin ; 1-chloro-2,3-epoxypropane	Liquide incolore

Le Tableau 1 recense les caractéristiques générales de l'épichlorhydrine. Le code Sandre de cette substance est le 1494. D'autres synonymes et noms commerciaux que ceux répertoriés dans le tableau ci-dessus sont rapportés dans la section 1.8.4.

EPICHLORHYDRINE

1.2 REGLEMENTATIONS

Les paragraphes ci-après présentent les principaux textes en vigueur à la date de la rédaction de cette fiche qui encadrent la fabrication, les usages et les émissions de l'épichlorhydrine. Cet inventaire n'est pas exhaustif.

1.2.1 TEXTES GENERAUX

1.2.1.1 REACH

L'épichlorhydrine a fait l'objet de deux dossiers d'enregistrements REACH : un dossier d'enregistrement complet et un autre réduit (pour des usages intermédiaires).

L'épichlorhydrine est classée carcinogène 1B (CMR³). Cette substance est interdite à la vente au grand public.

L'épichlorhydrine fait actuellement l'objet d'une analyse de la meilleure option de gestion des risques (RMOA) par les autorités danoises (ECHA). Une RMOA est une procédure visant à décider si des mesures réglementaires supplémentaires sont nécessaires au niveau de l'Union Européenne pour le contrôle de l'usage d'une substance.

1.2.1.2 REGLEMENTATION CMR

L'épichlorhydrine est classée carcinogène 1B (CMR⁴).

En tant que substance CMR, l'usage professionnel de l'épichlorhydrine est encadré par la réglementation du travail, notamment en ce qui concerne l'évaluation des risques, la mise en place de mesures de limitation des risques, le contrôle de l'exposition, les mesures en cas d'accident ou d'incident, l'information et la formation des travailleurs et la surveillance médicale (INRS).

1.2.1.3 DIRECTIVE CADRE EAU (DCE)

L'épichlorhydrine ne fait pas partie des substances prioritaires citées dans la directive Cadre sur l'Eau⁵.

³ Cancérogène, Mutagène ou toxique pour la reproduction

⁴ Cancérogène, Mutagène ou toxique pour la reproduction

⁵ La Directive Cadre sur l'Eau, ou DCE (2000/60/EC) établit une politique communautaire pour la gestion des eaux intérieures de surface, des eaux souterraines, des eaux de transition (eaux estuariennes) et des eaux côtières, afin, entre autres, de prévenir et de réduire leur pollution

EPICHLORHYDRINE

1.2.2 SEUILS DE REJETS POUR LES INSTALLATIONS CLASSEES ET LES STATIONS DE TRAITEMENT DES EAUX USEES

Les installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises aux régimes d'enregistrement et d'autorisation, ainsi que les stations de traitement des eaux usées (STEU) doivent faire une déclaration au registre français des émissions polluantes lorsque de l'épichlorhydrine est rejetée dans l'eau dans des quantités supérieures à 300g/jour ou bien rejetée dans l'air dans des quantités supérieures à 100kg/an⁶.

Différentes valeurs limites d'émission (VLE) d'épichlorhydrine ont été fixées pour les installations relevant du régime de l'enregistrement au titre des rubriques 2220, 2221, 2250, 2251, 2340, 2910-B, 2921, 2430, 2440, 4331, et 4734. Ces VLE sont listées dans le Tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2. Valeurs limites d'émission (VLE) d'épichlorhydrine.

Type d'installation	VLE _{Epichlorhydrine} dans l'eau	VLE _{Epichlorhydrine} dans l'air	Règlementation
Préparation ou conservation de produits alimentaires d'origine végétale	50µg/l	-	Arrêté du 14/12/13 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 animale	50µg/l	-	Arrêté du 23/03/12 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations relevant du régime de l'enregistrement au titre de la rubrique n° 2221
Production par distillation d'alcools de bouche d'origine agricole	50µg/l	-	Arrêté du 14/01/11 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations relevant du régime de l'enregistrement au titre de la rubrique n° 2250
Préparation, conditionnement de vins	50µg/l	-	Arrêté du 26/11/12 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations relevant du régime de l'enregistrement au titre de la rubrique n° 2251

⁶ En application de l'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.

EPICHLORHYDRINE

Type d'installation	VLE _{Epichlorhydrine} dans l'eau	VLE _{Epichlorhydrine} dans l'air	Règlementation
« Bois, papier, carton, imprimerie »	50µg/l	-	Arrêté du 14/01/11 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations relevant du régime de l'enregistrement au titre de la rubrique n° 2340
Combustion (sauf installations de traitement thermique de déchets dangereux et non-dangereux et production de chaleur ou électricité à partir de déchets non-dangereux)	50µg/l	-	Arrêté du 24/09/13 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations relevant du régime de l'enregistrement au titre de la rubrique n° 2910-B
Refroidissement évaporatif par dispersion d'eau dans un flux d'air généré par ventilation mécanique ou naturelle	50µg/l	-	Arrêté du 14/12/13 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations relevant du régime de l'enregistrement au titre de la rubrique n° 2921
Papeteries	4mg/l si rejet > 10g/jour	-	Arrêté du 03/04/00 relatif à l'industrie papetière (Rubriques n° 2430 et 2440)
Liquides inflammables de catégorie 2 ou catégorie 3 Produits pétroliers spécifiques et carburants de substitution : essences et naphthas ; kérosènes (carburants d'aviation compris) ; gazoles (gazole diesel, gazole de chauffage domestique et mélanges de gazoles compris) ; fioul lourd ; carburants de substitution pour véhicules	50µg/l	5g/h	Arrêté du 01/06/15 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations relevant du régime de l'enregistrement au titre de l'une au moins des rubriques 4331 ou 4734

L'émission d'épichlorhydrine par les installations de production de produits alimentaires et d'alcools peut s'expliquer par l'utilisation de cuves dont le revêtement est constitué de résine époxy (l'épichlorhydrine est un des monomères des résines époxy).

EPICHLORHYDRINE

1.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE

1.3.1 NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE (NQE) ET VALEUR GUIDE ENVIRONNEMENTALE (VGE)

Pour rappel, l'épichlorhydrine ne fait pas partie des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) (cf. paragraphe 1.2.1.3). Aucune norme de qualité environnementale (NQE) n'a donc été fixée pour cette substance.

En revanche, l'INERIS propose une Valeur Guide Environnementale (VGE) pour la concentration de l'épichlorhydrine en eau douce de 0,1µg/l (INERIS, 2009).

1.3.2 VALEURS APPLIQUEES EN MILIEU PROFESSIONNEL

En France, une valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP) indicative dans l'air des lieux de travail a été établie par l'INRS pour l'épichlorhydrine : la VLTC (Valeur Limite de Courte durée). Il s'agit de la concentration maximale admissible d'une substance dans l'air au-delà de laquelle le travailleur ne peut être exposé pour une courte durée à son poste de travail. Elle s'élève à 2ppm ou 10mg/m³ (INRS, 2016).

1.3.3 VALEURS APPLIQUEES POUR LA QUALITE DES EAUX BRUTES DESTINEES A LA CONSOMMATION HUMAINE

L'Annexe I de l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine fixe une teneur maximale en épichlorhydrine de 0,1µg/L.

EPICHLORHYDRINE

1.4 AUTRES TEXTES

1.4.1 EAUX DE REJET

Dans le cadre du programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses⁷ (PNAR), l'épichlorhydrine était concernée par l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux (RSDE) dont l'objectif était de mieux connaître les émissions industrielles des ICPE (Installations Classées pour la Protection de l'Environnement) et des stations de traitement des eaux usées (STEU)). Le but était d'identifier et de prioriser, le cas échéant, les réductions, voire les suppressions de certaines émissions de substances dangereuses vers le milieu aquatique. Cette action s'inscrivait dans la mise en œuvre en France de la DCE. Elle s'appliquait non-seulement aux substances de la DCE mais aussi à des substances que la France a décidé de surveiller et dont l'épichlorhydrine faisait partie (cf. résultats de l'action RSDE figurant au § 2.2.1).

1.4.2 EAUX SOUTERRAINES

L'épichlorhydrine est citée dans la liste des substances dangereuses de l'arrêté du 17 juillet 2009 relatif aux mesures de prévention ou de limitation des introductions de polluants dans les eaux souterraines. Le programme de mesures défini à l'article R.212-19 du code de l'environnement comprend toutes les mesures destinées à prévenir l'introduction de cette substance dans les eaux souterraines.

1.4.3 EAUX DE SURFACE

L'épichlorhydrine a été identifiée comme substance pertinente à surveiller dans les eaux de surface par l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux.

⁷ Arrêté du 30/06/05 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses

EPICHLORHYDRINE

1.4.4 CONTACT ALIMENTAIRE

L'épichlorhydrine fait partie de la liste des monomères autorisés par le Règlement (UE) N°10/2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires. Ce texte précise que l'épichlorhydrine peut être utilisée comme monomère pour la fabrication de matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires (avec des restrictions quant à la possibilité de migration) mais pas en tant qu'additif ou auxiliaire de production de polymères.

1.4.5 REGLEMENTATION EXTRA EUROPEENNE

1.4.5.1 CONVENTION OSPAR

L'épichlorhydrine ne figure pas dans la liste de produits chimiques devant faire l'objet de mesures de surveillance prioritaires⁸ au titre de la convention OSPAR (ou « Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est »).

1.4.5.2 CONVENTION DE ROTTERDAM

L'épichlorhydrine ne fait pas partie de la liste des produits chimiques soumis à la « procédure de consentement préalable en connaissance de cause »⁹ de la convention de Rotterdam (sur la procédure de consentement préalable en connaissance de cause applicable à certains produits chimiques et pesticides dangereux qui font l'objet d'un commerce international).

1.5 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE


L'épichlorhydrine a une classification et un étiquetage harmonisé au regard du règlement 1272/2008, dit règlement CLP :

⁸ <https://www.ospar.org/work-areas/hasec/chemicals/priority-action>

⁹ <http://www.pic.int/Portals/5/download.aspx?d=UNEP-FAO-RC-CONVTEXT-2015.French.pdf>

EPICHLORHYDRINE

Tableau 3. Classification CLP harmonisée de l'épichlorhydrine selon l'ECHA (<http://echa.europa.eu/> - consulté en mai 2017).

Classification		Etiquetage	
Classes et catégories de dangers	Codes des mentions de danger	Code des pictogrammes mention d'avertissement	Code des mentions des dangers
Flam. Liq. 3 Acute Tox. 3 * Skin Corr. 1B Skin Sens. 1 Carc. 1B	H226 H301 H311 H314 H317 H331 H350	GHS02 GHS08 GHS05 GHS06 Dgr 	H226 H301 H311 H314 H317 H331 H350

Le Tableau 4 ci-après détaille les codes de danger associé à l'épichlorhydrine.

Tableau 4. Mentions de danger de l'épichlorhydrine, d'après le règlement CLP.

Code de danger	
Liste des classifications et des étiquetages harmonisés des substances dangereuses ; annexe VI, tableau 3.1 du règlement CLP	
H226	Liquide et vapeurs inflammables
H301	Toxique en cas d'ingestion
H311	Toxique par contact cutané
H314	Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves
H317	Peut provoquer une allergie cutanée
H331	Toxique par inhalation
H350	Peut provoquer le cancer (indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger) - Classe 1B

EPICHLORHYDRINE

Dans le cadre des enregistrements REACH l'épichlorhydrine a par ailleurs été identifiée par certaines entreprises comme une substance nocive pour la vie aquatique avec des effets à long terme (aquatic Chronic 3), provoquant des lésions oculaires graves (Eye Dam 1) et suspectée de nuire à la fertilité ou au fœtus (Repr 2).

1.6 SOURCES NATURELLES D'EPICHLOROHYDRINE

L'épichlorhydrine est une substance anthropogénique et n'existe pas à l'état naturel dans l'environnement (Gouvernement du Canada, 2008).

1.7 SOURCES NON-INTENTIONNELLES D'EPICHLOROHYDRINE

Les canalisations dont le revêtement interne est composé de résine époxy à base d'épichlorhydrine (cf § 1.9.1.1) sont susceptibles d'émettre cette substance (Canada, 2008).

De plus, l'épichlorhydrine pourrait contaminer les eaux potables traitées avec des coagulants organiques de synthèse à base d'épichlorhydrine diméthylamine (présence d'épichlorhydrine résiduelle suite à la synthèse de ces coagulants) (cf. §1.9.1.3) (Pure Water Products, 2017).

1.8 PRODUCTION ET VENTE

1.8.1 PRODUCTION

En 2017, la production d'épichlorhydrine globale est estimée par la Commission Européenne à 900 000 tonnes par an, tandis que la production au sein de l'Union Européenne s'élevait à 360 000 tonnes par an {Commission Européenne, 2017 #55}.

Le Tableau 5 ci-dessous présente les quatre principaux sites de production d'épichlorhydrine en Europe.

EPICHLORHYDRINE

Tableau 5. Principaux sites de production d'épichlorhydrine en Europe¹⁰.

Entreprise	Site	Capacité de production ¹¹ (tonnes/an)
DOW	Stade (Allemagne)	105 000 (2010)
MOMENTIVE	Pernis (Pays-Bas)	90 000 (2010)
SOLVAY	Rheinberg (Allemagne)	60 000 (2010)
SOLVAY-INOVYN	Tavaux (France)	50 000 (2015)

La France dispose d'un site important de production d'épichlorhydrine sur la plateforme SOLVAY-INOVYN de Tavaux. La capacité de production annuelle est estimée en 2015 à 50 000 tonnes réparties sur deux lignes de production :

- l'une produit de l'épichlorhydrine à partir de glycérol¹² (nom commercial du produit : EPICEROL ;
- l'autre synthétise l'épichlorhydrine par une voie dite conventionnelle¹³.

Entre avril 2013 et avril 2014, les importations européennes d'épichlorhydrine atteignaient 1 034 tonnes, quant aux exportations, elles s'élevaient sur la même période à 5 738 tonnes¹⁴.

1.8.2 CONSOMMATION

La Figure 1 ci-dessous présente la répartition de la consommation mondiale d'épichlorhydrine en 2013.

¹⁰ <https://www.icis.com/resources/news/2014/04/04/9769535/chemical-profile-europe-epichlorohydrin/>

¹¹ La capacité de production mesure les capacités maximales de production en place en France. Ces capacités peuvent être inférieures à la production effective en fonction des demandes du marché. Il n'y a pas de données récentes sur la production d'épichlorhydrine en France.

¹² Même procédé pour le site SOLVAY de Rheinberg en Allemagne dont la production annuelle a été estimée en 2010 à 60000T¹²

¹³ <https://www.icis.com/resources/news/2015/08/04/9910065/inovyn-to-suspend-ech-production-in-tavaux-france-in-september/>

¹⁴ <https://www.icis.com/resources/news/2014/06/18/9792653/ech-exports-spike-in-2014-imports-down-eurostat/>

EPICHLORHYDRINE

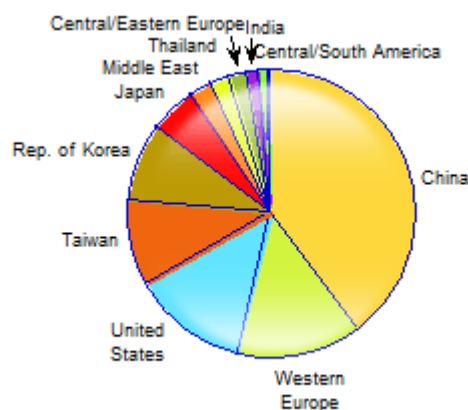


Figure 1. Répartition de la consommation mondiale d'épichlorhydrine en 2013¹⁵.

En France, la consommation d'épichlorhydrine s'élevait en 2005 à 1 082 tonnes (AFSSET, 2007).

La consommation d'épichlorhydrine suit les évolutions de la croissance du PIB (car elle permet la synthèse de résines époxy utilisée dans des secteurs moteurs de la croissance tels que la construction, l'automobile...). En 2014, l'ICIS avait estimé que la consommation d'épichlorhydrine devait croître de 3% par an jusqu'en 2018¹⁶.

Traditionnellement, le principal déterminant du prix de l'épichlorhydrine est le prix du propylène (sa principale matière première). Au moment de la rédaction de cette fiche, le prix de l'épichlorhydrine était compris entre 1600 et 1700€/tonne en Europe (ICIS, 2017).

1.8.3 PROCÉDE DE PRODUCTION

Il existe trois types de procédé de synthèse de l'épichlorhydrine (Ryan and Coker, 2011) :

- La voie dite « conventionnelle »

Ce procédé, datant des années 30, permet de synthétiser de l'épichlorhydrine en trois étapes :

- 1) synthèse de chlorure d'allyle à partir de propylène et de dichlore ;
- 2) obtention de dichloropropanol par réaction du chlorure d'allyle avec de l'acide hypochloreux ;

¹⁵ <https://www.ihs.com/products/epichlorohydrin-chemical-economics-handbook.html>

¹⁶ <https://www.ihs.com/products/epichlorohydrin-chemical-economics-handbook.html>

EPICHLORHYDRINE

3) synthèse de l'épichlorhydrine par déhydrohalogénéation du dichloropropanol avec un composé basique tel que de la chaux hydratée (Ca(OH)_2).

- Une autre synthèse permettant une consommation réduite en composés chlorés

Cette méthode a vu le jour dans les années 80, elle se déroule en 4 étapes :

- 1) synthèse de l'acétate d'allyle à partir de propylène et d'acide acétique ;
- 2) obtention de l'alcool allylique par hydrolyse de l'acétate d'allyle ;
- 3) réaction entre l'alcool allylique et l'acide hypochloreux produisant du dichloropropanol ;
- 4) synthèse de l'épichlorhydrine par déhydrohalogénéation du dichloropropanol avec un composé basique tel que de la chaux hydratée (Ca(OH)_2).

- Une méthode utilisant le glycérol pour matière première (le glycérol pouvant être un sous-produit de la production de biodiesel) :

- 1) réaction entre le glycérol et l'acide chlorhydrique produisant du dichloropropanol
- 2) synthèse de l'épichlorhydrine par déhydrohalogénéation du dichloropropanol avec un composé basique tel que de la chaux hydratée (Ca(OH)_2)

Cette synthèse générerait des effluents moins chlorés que la synthèse dite « conventionnelle ».

1.8.4 NOMS COMMERCIAUX DE L'EPICHLOROHYDRINE

Le Tableau 6 présente certains synonymes et noms commerciaux de l'épichlorhydrine. Cette liste n'est pas exhaustive.

EPICHLORHYDRINE

Tableau 6. Autres synonymes et noms commerciaux (ECHA).

Synonymes et noms commerciaux
Epicerol
(Chloromethyl)ethylene oxide
(Chloromethyl)oxirane
alpha.-Epichlorohydrin
gamma.-Chloropropylene oxide
1,2-Epoxy-3-chloropropane
2,3-Epoxypropyl chloride
2-(Chloromethyl)oxirane
3-Chloro-1,2-epoxypropane
3-Chloro-1,2-propylene oxide
3-Chloropropene-1,2-oxide
3-Chloropropylene oxide
Aropol 5-50%
CHINT: Epichlorohydrine
Chloropropylene oxide
Derakane
ECH
EPI
Epichlorohydrin
Epichlorohydryna
EPILINK 701
Glycerol epichlorohydrin
Glycidyl chloride
Hetron
J 006
KAY-4728
Mastertop B7
Mastertop BC379
O0827
Oxirane, (chloromethyl)- (9CI)
Phase I REACH Kandidat
Propane, 1-chloro-2,3-epoxy- (6CI, 8CI)

EPICHLORHYDRINE

1.9 UTILISATIONS

En Europe, environ 75% de la production d'épichlorhydrine sont dédiés à la synthèse de résines époxy (IOM, 2011), les 25% restants correspondent à la synthèse de glycérol et à divers usages de l'épichlorhydrine par exemple dans les industries du papier et des textiles.

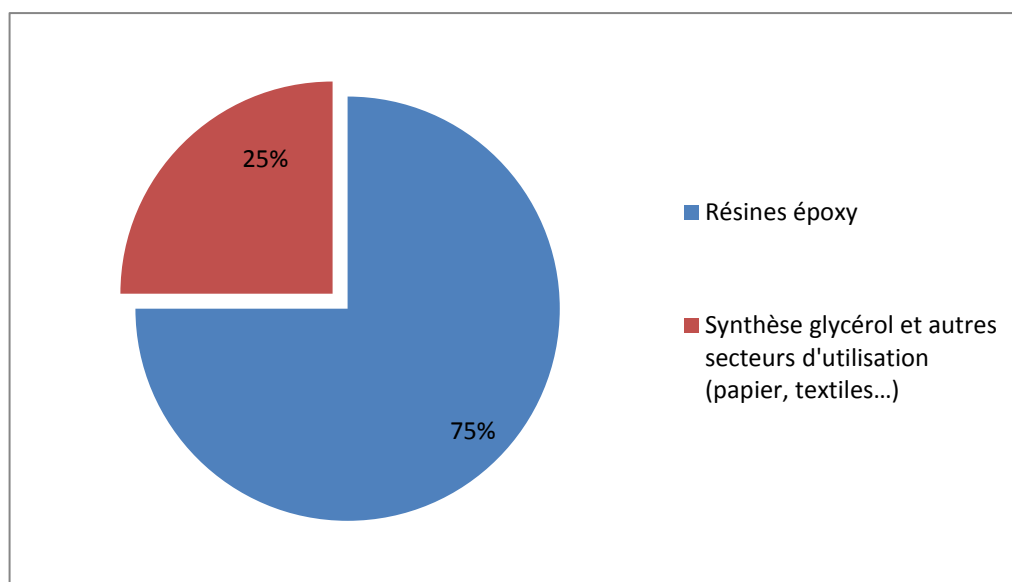


Figure 2. Répartition des secteurs d'utilisation de l'épichlorhydrine.

1.9.1 FABRICATION DE PRODUITS CHIMIQUES DE BASE : RESINES

1.9.1.1 LES RESINES¹⁷ EPOXY

La famille des résines époxy est composée d'un grand nombre de résines différentes dont les composants comprennent les composés polyphénoliques, les mono et diamines, les amino phénols, les imides et amides hétérocycliques, les diols aliphatiques et les polyols et les dimères d'acides gras (INERIS, 2010).

¹⁷ Les résines sont des polymères non réticulés en suspension dans un solvant et qui ont une apparence le plus souvent liquide ou semi-solide (dépendant de leur degré de réticulation « n »). Sous l'action de la chaleur ou d'un catalyseur, entre les chaînes du pré-polymère, des liaisons de covalence forte se développent pour devenir un polymère réticulé à trois dimensions. La structure est désordonnée et amorphe, mais résistante, dure et infusible

EPICHLORHYDRINE

Le diglycidyl éther de bisphénol A (BADGE ou DGEBA), synthétisé à partir d'épichlorhydrine et de bisphénol A (cf. ci-après), est le prépolymère époxy le plus utilisé (plus de 70% des résines époxy commercialisées en 2013 étaient formulées à partir de BADGE (INRA, 2013)). Les durcisseurs les plus fréquemment employés avec le BADGE sont de type amine (éthylènediamine, diéthylènetriamine, triéthylènetétramine) produisant alors des résines époxy de type mono et diamines. [D'autres résines époxy telles que le BFDGE sont formées à partir d'épichlorhydrine].

La production européenne de résines époxy réalisée en 2013 a été estimée à 258 000 tonnes. La France représente 10% des ventes totales de résines époxy en Europe en 2013 (AMEC, 2013).

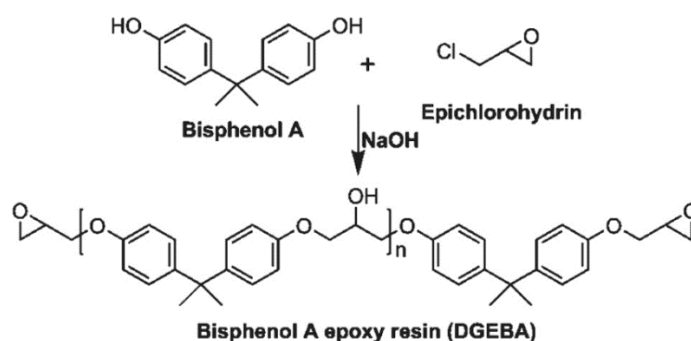


Figure 3. Synthèse du diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA, ou BADGE).

Selon le comité européen des résines époxy (ERC), les résines époxy sont destinées en majeure partie aux secteurs (Comité européen des résines époxy, 2017) :

- de l'énergie et de l'électricité (revêtements de protection pour pales d'éoliennes, systèmes de distribution d'énergie : joints, revêtements, adhésifs, transformateurs, isolateurs, cartes de circuits imprimés en laminé flexible, semi-conducteurs encapsulés et composites structurants, circuits intégrés, transistors, LED, panneaux solaires, ...) ;
- de la construction (peintures, revêtements de sol, de coffrages en aluminium, de moules en béton ou en plâtre, fixations métalliques, colles et mastics sur béton et métal, mortiers pour pose de carrelage pour revêtements de sols) ;
- du transport (pièces, revêtements et couches isolantes et protectrices pour la construction automobile, de navires, d'avions, d'engins spatiaux et de systèmes satellitaires) ;
- de l'agroalimentaire et de l'eau (revêtements intérieurs pour boîtes de conserve et canettes, imperméabilisation de canalisations d'eau potable, réservoirs composites en acier et en béton, ...) ;

EPICHLORHYDRINE

- de la maison et des loisirs (joints, adhésifs et mortiers pour les réparations du bois et des plastiques, outils et équipements de jardinage, ustensiles de cuisine, raquettes de tennis, skis, crosses de hockey, revêtements pour des équipements électroménagers tels que des réfrigérateurs, machines à laver, lave-vaisselles, et pour des articles de loisirs tels que des cannes à pêche, kayaks, perches pour le saut, vélos, arcs, flèches, équipements de golf, etc.)

Les résines époxy sont aussi employées dans une moindre mesure dans d'autres secteurs, en particulier celui de l'impression. Les résines époxy peuvent alors entrer dans la composition des encres UV et d'encres époxydiques destinées à la sérigraphie¹⁸, à l'impression offset¹⁹ et à l'impression par jet d'encre (INRS, 2010).

Les secteurs d'utilisation des résines époxydes sont présentés dans la Figure 4 ci-après (les pourcentages représentent des volumes de production relatifs).

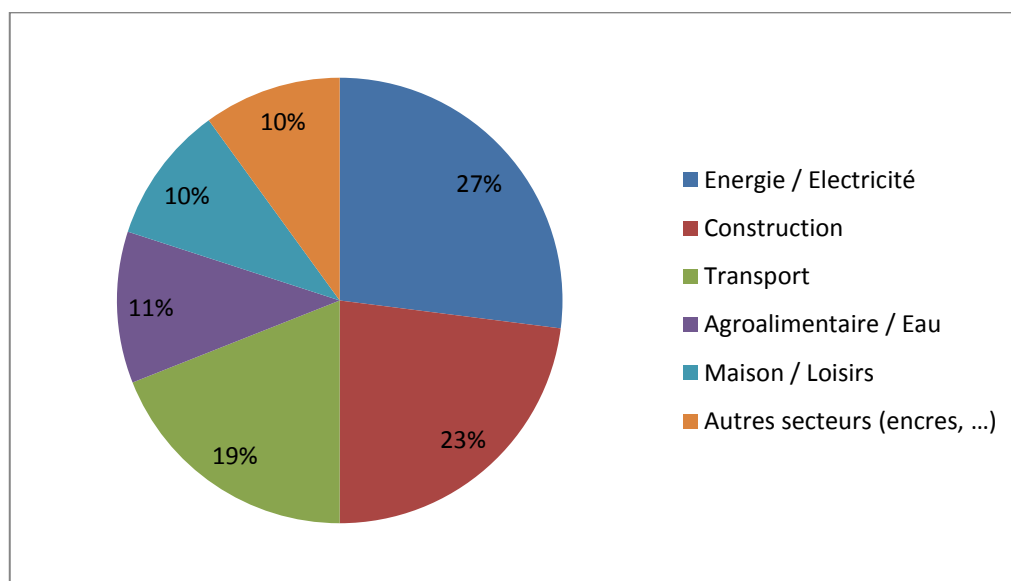


Figure 4. Domaines d'utilisation des résines époxy en Europe en 2013 (AMEC, 2013).

¹⁸ La sérigraphie est un procédé d'impression consistant à faire passer de l'encre, à l'aide d'une racle, à travers les mailles très fines d'un écran afin de la déposer sur le support à imprimer, l'image à imprimer étant reproduite en négatif.

¹⁹ La technique d'impression offset repose sur la répulsion entre une solution de mouillage qui va se déposer sur les zones du cliché qui ne sont pas à imprimer, et l'encre qui va être repoussée sur les zones à imprimer.

EPICHLORHYDRINE

1.9.1.2 LES RESINES POLYAMIDOAMINE-EPICHLOROHYDRINE

Les résines de type polyamidoamine-épichlorhydrine sont des polymères à faible masse moléculaire, thermoréticulables à pH neutre et solubles dans l'eau. La synthèse de ces résines se déroule en 2 étapes (Brief, 2013) ; (Gérard Constantin, 2001) :

- 1) Réaction de polycondensation à haute température entre une polyamine (par exemple la diéthylènetriamine) et un acide polycarboxylique (par exemple, l'acide adipique) ou un de ses dérivés.
- 2) Le polyamideamine ainsi formé réagit avec de l'épichlorhydrine pour produire la résine polyamideamine-épichlorhydrine.

Les résines polyamidoamine-épichlorhydrine sont les additifs de résistance à l'humidité pour papiers et cartons les plus courants du marché : 90% des résines utilisées en tant qu'additifs de résistance à l'humidité sont à base d'épichlorhydrine (IOM, 2011). Les résines polyamidoamine-épichlorhydrine confèrent aux papiers et cartons une résistance à l'état humide, et ont des applications dans divers domaines tels que :

- domestique (papier absorbant, serviettes, mouchoirs en papier, papier de toilette, ...) (INRS; Pierre Graff, 2012) ;
- médical pour la fabrication de papiers crêpés²⁰ (wraps hospitaliers, draps hospitaliers, lingettes, emballage de produits stériles, masking tape : ruban adhésif pour masquage, ...) (GRATIET, 2013) ;
- alimentaire (sachet à thé, filtre à café, briques alimentaires (DOW, 2017), etc.).
- cosmétique ;
- la fabrication de billets de banque.

Ces résines sont ajoutées directement dans le papier ou le carton au cours de la fabrication de ces derniers. En règle générale la concentration en résine polyamidoamine-épichlorhydrine est comprise entre 0.1 et 1% (sur matière sèche) (Bernd Bilitewski, 2012).

1.9.1.3 AUTRES RESINES

D'autres résines fabriquées à partir d'épichlorhydrine ont été identifiées, ainsi que leurs usages :

- Les résines échangeuses d'ions : L'épichlorhydrine est utilisée pour produire des résines échangeuses d'anions et de cations destinées à des applications dans les domaines du traitement de l'eau, de la purification de l'air et de l'analyse chimique (chromatographie échangeuse d'ions) (IOM, 2011).

²⁰ La porosité du papier crêpé permet à des agents stérilisants de le pénétrer.

EPICHLORHYDRINE

- Les résines polyamine (polycondensat d'épichlorhydrine et de diméthylamine) et les résines réactives (dérivées de l'épichlorhydrine) sont employées pour la production d'agents de fixation de colorants pour coton (Yu, 2009) ;
- L'épichlorhydrine entre dans la composition des résines épichlorhydrine-polyamide appliquées sur les textiles afin de donner aux articles des propriétés d'anti-feutrage : ce traitement empêche le rétrécissement du produit fini quand il subit des lavages répétés en machine à laver (INERIS, 2003). Ces résines sont également utilisées pour limiter le froissage des textiles via le procédé «Chlor-Hercosett » qui implique la chloration du textile suivie de l'addition de la résine épichlorhydrine-polyamide (IOM, 2011).

1.9.2 GLYCÉROL ET DERIVÉS

L'épichlorhydrine peut être utilisée pour la production de glycérol synthétique. Cependant, le glycérol est un coproduit de la fabrication à l'échelle industrielle de biocarburants²¹, savons et surfactants par trans-estérification. Ces secteurs fournissent donc du glycérol à bon marché et cet usage de l'épichlorhydrine est en déclin. Il est malgré tout employé lorsqu'un haut grade de pureté de glycérol est requis, par exemple dans le domaine pharmaceutique et alimentaire (NEXANT, 2011) ; (Vandeputte, 2012) :

- dans le domaine pharmaceutique, le glycérol agit comme un hydratant qui améliore l'onctuosité et la lubrification de certains médicaments (sirops médicamenteux) ;
- dans le secteur agro-alimentaire, le glycérol est aussi utilisé en tant qu'ingrédient alimentaire pour son goût sucré, pour retenir l'humidité et comme solvant.

En 2011, la société DOW était le seul producteur de glycérol à base d'épichlorhydrine avec un site de production en Allemagne (NEXANT, 2011).

La présence d'épichlorhydrine en tant que résidu réactionnel dans le glycérol est peu probable car le procédé de production du glycérol implique des températures élevées où l'épichlorhydrine s'hydrolyse (Canada, 2008).

²¹ plus de 60% de la production mondiale de glycérol est issue de la production de biodiesel

EPICHLORHYDRINE

1.9.3 TRAITEMENT DE L'EAU

L'épichlorhydrine est utilisée pour la production de coagulants organiques de synthèse, il s'agit de polyamines, la plus répandue étant l'épichlorhydrine diméthylamine ou epi.DMA. Ces coagulants sont de type cationique et disponibles sous forme liquide en milieu aqueux. Pour le traitement des eaux destinées à l'alimentation (clarification), le taux de traitement à appliquer est de l'ordre de 2 à 15g/m³ (exprimés en produit commercial), et pour les eaux résiduelles industrielles ce taux est compris entre 5 et 50g/m³ (ce taux étant fonction du type d'effluent) (Suez, 2017).

L'épichlorhydrine peut aussi être utilisée elle-même directement en tant que coagulant (Varrault, 2016).

1.9.4 ENCRE / COLORANTS

Des substances dérivées de l'épichlorhydrine (épichlorhydrine polyhydroxylée et leurs esters) sont employées pour la production d'encres et de pâtes d'impression pour textiles. Ces substances dérivées de l'épichlorhydrine apportent flexibilité et inertie chimique à ces produits. (IOM, 2011).

1.9.5 TEXTILES

L'épichlorhydrine est employée afin d'augmenter la résistance aux insectes (mites , ...) de divers textiles (laine, coton...) (IOM, 2011).

1.9.6 FABRICATION DE CAOUTCHOUCS

Il existe 4 types de caoutchoucs produits à partir d'épichlorhydrine (CORBIN, 2010-2011):

- le polyépichlorhydrine (CO) : homopolymère amorphe obtenu par polymérisation de l'épichlorhydrine ;
- le copolymère d'épichlorhydrine et d'oxyde d'éthylène (ECO) ;
- le terpolymère d'épichlorhydrine, d'oxyde d'éthylène et de diène (ETER) : terpolymérisation obtenue par l'introduction d'un monomère diène dans le copolymère ECO, l'ETER est réticulable à l'aide de soufre ou de peroxydes.

La Figure 5 ci-dessous présente les différentes structures de caoutchouc d'épichlorhydrine :

EPICHLORHYDRINE

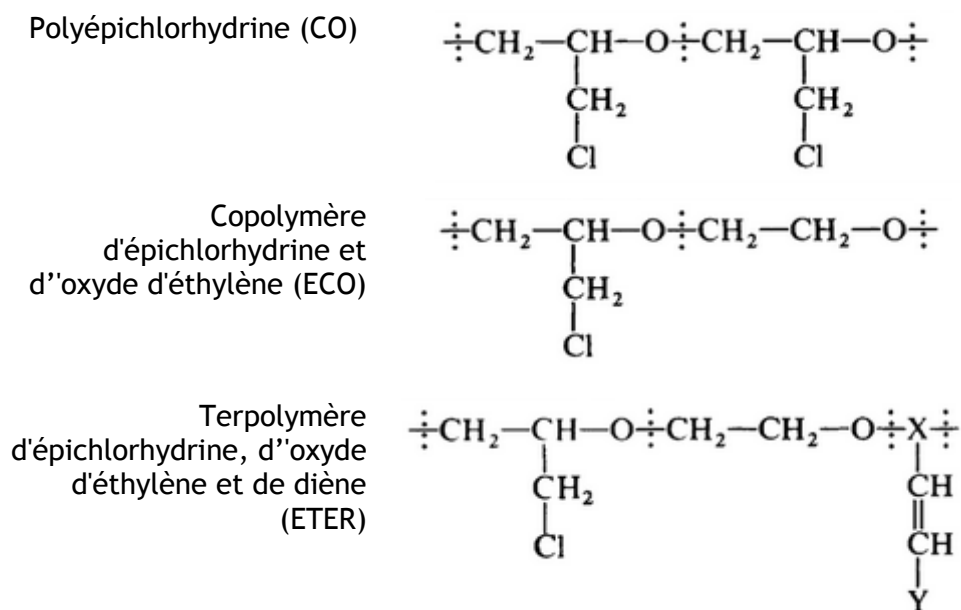


Figure 5. Structures de caoutchouc d'épichlorhydrine.

Les caoutchoucs d'épichlorhydrine sont recherchés pour leur résistance aux températures élevées, aux carburants, aux huiles, à l'ozone et à l'usure (IOM, 2011). Ces caoutchoucs ne sont généralement pas adaptés aux applications dans les pneumatiques mais sont utilisés dans le secteur automobile par exemple pour la fabrication de joints, diaphragmes, membranes, tuyaux ou composants amortissant résistant à la chaleur²².

Malgré leur prix élevé, ces caoutchoucs ont remplacé les caoutchoucs butadiène-acrylonitrile (NBR) dans de nombreuses applications. Une perspective d'application des caoutchoucs ECO est leur utilisation en mélange avec le NBR, le caoutchouc styrène-butadiène (SBR) et le caoutchouc naturel (CORBIN, 2010-2011).

1.9.7 PRODUITS PHYTOSANITAIRES

D'après le site PPDB (Pesticide Properties DataBase) consulté en mai 2017, l'épichlorhydrine ne serait plus utilisé en tant qu'additif pour des produits phytosanitaires (PPDB, 2017).

²² <http://fr.prepol.com/produits/materiaux>

EPICHLORHYDRINE

1.9.8 AUTRES USAGES DE L'EPICHLORHYDRINE

Des sources mentionnent l'utilisation de l'épichlorhydrine dans les secteurs suivants :

- La production de tensio-actifs de type sulfobétaïne pour savons, détergents et produits d'entretien destinés à des applications industrielles et domestiques (Uri Zoller, 2009) ;
- Dans le secteur cosmétique, en tant qu'agent de réticulation (durcisseur) ajouté à une solution d'amidon activé afin de le réticuler pour former des microsphères²³. Les microsphères dans les produits cosmétiques rincés ont cependant récemment été interdits à la mise sur le marché française (loi n° 2016-1087 du 8 Août 2016) ;
- Dans le secteur de la défense, comme réactif pour la synthèse de glycidyl nitrate destiné à la production d'explosifs et propulseurs (Reddy, 2010);
- Dans le secteur pharmaceutique, en tant qu'agent réactif alkylant pour la synthèse de principes actifs²⁴.

2 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT

L'épichlorhydrine n'est pas une substance déclarée dans E-PRTR (European Pollutant Release and Transport Register, registre européen des rejets et transferts de polluants), qui selon le Règlement 166/2006/CE, impose aux exploitants de sites industriels visés par ce règlement de déclarer leurs rejets, en fonction de seuils prédéfinis. Les émissions d'épichlorhydrine dans l'eau, le sol et l'air ne sont donc pas répertoriées au niveau européen.

En revanche, en France, l'épichlorhydrine fait partie des substances dont les rejets dans l'air, les sols et l'eau doivent être déclarés lorsqu'ils dépassent un certain seuil (cf. §1.2.2). Cette déclaration annuelle se fait via le logiciel dit GEREP (Gestion électronique du registre des émissions polluantes) et est gérée dans la base de données du registre des émissions polluantes (BDREP, voir le site web IREP²⁵).

En plus de déclarations d'émissions recensées dans GEREP cette section recense les résultats des mesures réalisées dans le cadre de l'action RSDE, ainsi que d'autres informations complémentaires.

²³[https://www.substitution-cmr.fr/index.php?id=112&tx_kleecmr_pi3\[uid\]=123&tx_kleecmr_pi3\[onglet\]=1&cHash=dc4fb0330b](https://www.substitution-cmr.fr/index.php?id=112&tx_kleecmr_pi3[uid]=123&tx_kleecmr_pi3[onglet]=1&cHash=dc4fb0330b)

²⁴[https://www.substitution-cmr.fr/index.php?id=112&tx_kleecmr_pi3\[uid\]=123&tx_kleecmr_pi3\[onglet\]=1&cHash=dc4fb0330b](https://www.substitution-cmr.fr/index.php?id=112&tx_kleecmr_pi3[uid]=123&tx_kleecmr_pi3[onglet]=1&cHash=dc4fb0330b)

²⁵ <http://www.georisques.gouv.fr/dossiers/irep-registre-des-emissions-polluantes>

EPICHLORHYDRINE

2.1 EMISSIONS ATMOSPHERIQUES

Les établissements basés en France et émettant de l'épichlorhydrine dans l'atmosphère à des niveaux supérieurs à 100g/an sont tenus de déclarer leurs émissions.

La Figure 6 ci-dessous présente le cumul des émissions atmosphériques d'épichlorhydrine (en kg/an) déclarées au registre GEREPE entre 2014 et 2016. Les émissions atmosphériques d'épichlorhydrine déclarées sont en progression, passant de 165 à 466kg/an entre 2014 et 2016.

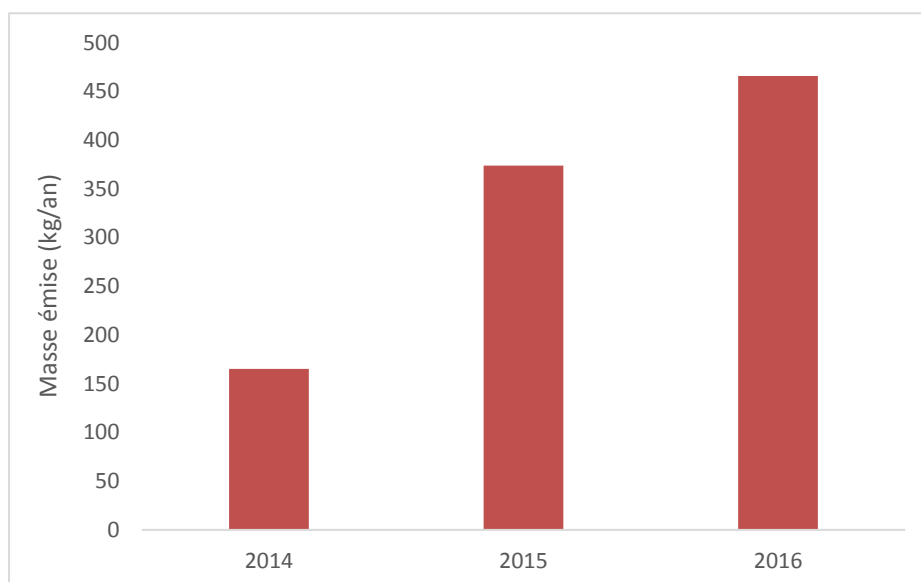


Figure 6. Emissions atmosphériques d'épichlorhydrine sur la période 2014 à 2016, en kg/an tous secteurs confondus (Source : BDREP)

Le Tableau 7 ci-dessous précise le type d'activité des établissements ayant déclaré des émissions d'épichlorhydrine dans l'atmosphère entre 2014 et 2016. Le secteur représentant la quasi-totalité des émissions atmosphériques d'épichlorhydrine est celui de la « Fabrication d'autre produits chimiques inorganiques de base n.c.a²⁶ », ce secteur comporte notamment des entreprises produisant l'épichlorhydrine.

²⁶ Non-Classé Ailleurs

EPICHLORHYDRINE

Tableau 7. Emissions d'épichlorhydrine dans l'atmosphère sur la période 2014-2016 par secteur d'activité (Source : BDREP)

Code NAF des établissements émetteurs	Masse annuelle d'épichlorhydrine émise dans l'atmosphère (kg/an)		
	2014	2015	2016
20.13B. Fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base n.c.a.	162	372	462
20.59Z. Fabrication d'autres produits chimiques n.c.a.	2	1	0,01
20.14Z. Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base	1	1	4
20.41Z. Fabrication de savons, détergents et produits d'entretien	0,03	0,03	0,1
Total général (kg/an)	165	374	466

2.2 EMISSIONS VERS LES EAUX

2.2.1 EMISSIONS INDUSTRIELLES

Le seuil à partir duquel les émissions chroniques ou accidentelles d'épichlorhydrine dans l'eau doivent être déclarées s'élève à 300g/jour (cf. §1.2.2).

Entre 2014 et 2016, un seul établissement a déclaré au registre GREP des rejets d'épichlorhydrine vers les eaux pour un rejet de 103 g en 2014.

L'épichlorhydrine fait partie des substances les moins quantifiées du plan d'action RSDE-Phase II : sur les 59 sites ayant suivi la concentration d'épichlorhydrine dans leurs rejets, aucun n'a émis plus de 3 fois des concentrations quantifiables²⁷ d'épichlorhydrine. Lorsque cette substance a été quantifiée, le flux moyen maximal était de 5g/j. Selon les données de RSDE-Phase II, les établissements émettant le plus d'épichlorhydrine vers les eaux appartenaient au secteur de la chimie, d'autres secteurs présentant une contribution moindre aux émissions totales (fabrication d'huiles et graisses raffinées, fabrication de parfums et de produits pour la toilette, fabrication de papier et de carton, collecte et traitement des eaux usées, fabrication d'autres articles en caoutchouc, fabrication de préparations pharmaceutiques).

²⁷ <http://www.ineris.fr/centredoc/rapport-rsde-icpe-ineris-drc-15-149870-12457c-vf-1472126994.pdf>

EPICHLORHYDRINE

Ces données d'émission confirment l'utilisation de l'épichlorhydrine dans les secteurs pharmaceutiques et de production de détergents, savons et produits d'entretien signalée au paragraphe 1.9.8.

2.2.2 EMISSIONS DES STATIONS DE TRAITEMENT DES EAUX USEES (STEU)

La synthèse des résultats de l'action RSDE de la région Ile de France²⁸ indique que l'épichlorhydrine est rarement quantifiée dans les rejets industriels mais présente en entrée des stations de traitement des eaux usées urbaines.

Toujours dans le cadre de l'action RSDE, des mesures d'épichlorhydrine effectuées en entrée et sortie de 4 stations d'épuration du SIAAP de la région Ile de France révèlent sa présence en entrée d'une seule station avec un flux de 6327g/j. Les mesures effectuées en sortie de cette STEP indiquent un flux d'épichlorhydrine inférieur à 25g/j impliquant un taux d'abattement d'au moins 99%. Au cours de notre enquête nous avons eu connaissance d'émissions d'épichlorhydrine en sortie de STEP suggérant une efficacité de l'abattement variable en fonction du traitement appliqué par la STEP (Lenoble, 2017).

2.3 EMISSIONS VERS LES SOLS

Aucune donnée sur l'émission d'épichlorhydrine dans les sols n'a été trouvée dans le cadre de cette étude.

2.4 EMISSIONS A PARTIR D'ARTICLES DE CONSOMMATION

La libération d'épichlorhydrine utilisée comme monomère dans les résines époxy composant les revêtements intérieurs d'emballages métalliques et de canalisations d'eau potable a été mise en évidence mais les quantités libérées étaient faibles (OMS, 1984).

²⁸http://www.driee.ile-de-france.developpement-durable.gouv.fr/IMG/doc/Rapport_Synthese_IDF_RSDE_Version_Finale_122007_cle2d3316.doc

EPICHLORHYDRINE

Notre enquête a permis de confirmer que des fractions libres d'épichlorhydrine peuvent être présentes dans les résines époxy à l'état de traces (de l'ordre du ppm), et qu'il existe un potentiel de migration depuis les résines époxy. Le respect des limites de migration d'épichlorhydrine par les résines époxy utilisées pour les emballages en contact avec l'alimentation est mentionné pour preuve du faible niveau des émissions. D'autre part, la possibilité d'une émission d'épichlorhydrine à partir d'une dégradation de résine époxy est jugée improbable.

De même, de l'épichlorhydrine pourrait être émise dans des quantités faibles via les articles en papier ou en carton comportant des résines polyamidoamine-épichlorhydrine. Les papiers domestiques (papiers absorbants, mouchoirs en papier, papier toilette...) et les papiers alimentaires (briques alimentaires, filtres à café, sachets de thé, ...) sont potentiellement concernés (OMS, 1984).

3 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1 COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT

L'épichlorhydrine n'est pas une substance persistante, bioaccumulable et toxique (PBT), ni très persistante et très bioaccumulable (vPvB) (ECHA, 2017).

La distribution de l'épichlorhydrine dans l'environnement a été modélisée avec un modèle de niveau de fugacité 1 (ECHA, 2017) :

Tableau 8. Distribution d'épichlorhydrine dans l'environnement modélisée à l'aide d'un modèle de niveau de fugacité de niveau 1 (Mackay version 2.11).

Compartiment	Distribution
Air	39%
Eau	60,8%
Sols	0,2%
Sédiments	$3,4 \times 10^{-3}\%$

En cas d'émission, cette substance sera presque exclusivement transportée vers l'air et l'eau.

EPICHLORHYDRINE

Malgré une solubilité dans l'eau modérée, si de l'épichlorhydrine est émise dans l'eau, une faible quantité passera du compartiment « eau » vers le compartiment « air », de même, une faible quantité sera adsorbée par les sols et sédiments. Si l'épichlorhydrine est émise dans l'eau, elle est alors biodégradée ou hydrolysée.

Emise dans l'air, l'épichlorhydrine n'est pas transportée vers d'autres compartiments et se dégrade via des réaction photochimiques.

Dans le cas d'une émission dans le sol, cette substance migrera vers les eaux souterraines puis sera rapidement dégradée via des phénomènes de biodégradation ou d'hydrolyse.

L'hydrolyse de l'épichlorhydrine produit de l'alpha-monochlorhydrine (aussi appelé 3-chloro-1,2-propanediol (CAS : 96-24-2)) (ECHA, 2017) qui pourrait être une substance carcinogène et reprotoxique.

3.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

3.2.1 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

La base de données Naiades (<http://naiades.eaufrance.fr/>) recense 15763 mesures de l'épichlorhydrine dans les eaux de surface en France entre janvier 2014 et décembre 2016.

Parmi ces mesures, 12 présentent des concentrations d'épichlorhydrine supérieures à la limite de quantification de 0.1µg/l.

La concentration maximale en épichlorhydrine s'élève à 1.46µg/l et correspond à un prélèvement effectué sur le cours d'eau Le Tech (département des Pyrénées Orientales).

Les eaux de surfaces pour lesquelles la concentration en épichlorhydrine est supérieure à la limite de quantification sont exclusivement des cours d'eau, il s'agit : du Tech, de la Romanche, du Rhône et de la Saône.

En 2011, le BRGM a mené une campagne exceptionnelle (CAMPEX) d'analyses des substances présentes dans les eaux souterraines en métropole. L'épichlorhydrine a fait l'objet de 1061 mesures pour lesquelles l'épichlorhydrine n'a pas été quantifiée (les limites de quantification étant comprises entre 0,1 et 0,05 µg/l).

Ces campagnes de mesures nous permettent d'estimer que l'épichlorhydrine est rarement présente dans les milieux aquatiques.

Aucune donnée sur la présence d'alpha-monochlorhydrine (substance issue de l'hydrolyse de l'épichlorhydrine) n'a été trouvée dans le cadre de cette étude.

EPICHLORHYDRINE

3.2.2 DANS LE MILIEU TERRESTRE

Aucune donnée sur la présence d'épichlorhydrine dans les sols n'a été trouvée dans le cadre de cette étude.

3.2.3 DANS L'ATMOSPHERE

Aucune donnée sur la présence d'épichlorhydrine dans l'air n'a été trouvée dans le cadre de cette étude.

4 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS

4.1 REDUCTION DES EMISSIONS D'EPICHLORHYDRINE

Aucune donnée sur le traitement des rejets d'épichlorhydrine n'a été trouvée dans le cadre de cette étude.

Rappelons que dans le cadre de l'action RSDE de la région Ile de France, des mesures d'épichlorhydrine effectuées en entrée et sortie de stations d'épuration du SIAAP ont révélé pour l'une d'entre elles la présence d'épichlorhydrine en entrée et un taux d'abattement d'au moins 99% (cf. 2.2.2). Au cours de notre enquête nous avons eu connaissance d'émissions d'épichlorhydrine en sortie de STEP suggérant une efficacité de l'abattement variable en fonction du traitement appliqué au sein de la STEP (Lenoble, 2017).

4.2 ALTERNATIVES AUX USAGES DE L'EPICHLORHYDRINE

En termes de substitution, deux approches sont possibles :

- la substitution de l'épichlorhydrine par une autre substance possédant des propriétés approchantes au sein d'un même matériau. Cette première approche est peu documentée dans la littérature disponible. Il convient de rappeler que ce manque d'information concerne également l'innocuité des molécules de substitution.
- la substitution du matériau contenant de l'épichlorhydrine au profit d'un matériau n'en contenant pas. Par exemple le remplacement des résines époxy contenant de l'épichlorhydrine par des polyesters n'en contenant pas. Cette approche a majoritairement été étudiée pour les principales utilisations de l'épichlorhydrine (i.e. la fabrication des résines époxy).

EPICHLORHYDRINE

4.2.1 RESINES EPOXY

4.2.1.1 SUBSTITUTION DE L'EPICHLORHYDRINE

L'INRA et l'ENSCM de Montpellier mènent des recherches sur un nouveau procédé de synthèse de résines époxydes, par recours à des tannins biosourcés. Dans ce procédé, l'épichlorhydrine est remplacée par une enzyme²⁹.

4.2.1.2 SUBSTITUTION DES RESINES EPOXY A BASE D'EPICHLORHYDRINE

Comme indiqué au paragraphe 1.9, les résines époxy sont utilisées dans divers secteurs (les secteurs les plus importants en termes de volume de production étant : l'énergie et l'électricité, la construction, le transport, l'agro-alimentaire et l'eau potable).

L'INERIS a mis en place un site Internet mettant à disposition des informations fournies par les entreprises sur les alternatives aux résines époxy disponibles : le [SNA³⁰-Substitution](#). Ce site constitue une des sources principales d'information pour la rédaction de cette section.

Les tableaux ci-dessous présentent des matériaux alternatifs aux résines époxy pour divers secteurs d'utilisation {INERIS, #13}.

²⁹ <http://departements.inra.fr/deptunite23/Le-departement-Les-recherches/Nos-resultats/resine-epoxy/%28key%29/71>

³⁰ Service National d'Assistance

EPICHLORHYDRINE

Tableau 9. Matériaux et résines alternatifs aux résines époxy utilisées dans le secteur de la construction.

Application	Matériau et résine de substitution	Avantages	Inconvénients et Dangers pour les milieux aquatiques	Coûts*	Exemple de producteurs - produits (non-exhaustifs)
Colles et adhésifs Revêtements pour les sols (ANSES, 2013)	Résines polyacrylates		Les monomères acrylates sont classés H411 (Toxiques pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique) Il est possible que les monomères migrent vers le milieu		
Equipement construction (Etanchéité de locaux techniques) Equipement sanitaire (ballon d'eau chaude, canalisation d'eau chaude (chauffage), Canalisation d'eaux usées (égouts), d'eaux industrielles, d'eau de mer) (ANSES, 2013)	Résine polyuréthane		Les isocyanates, qui sont des réactifs utilisés pour produire ces résines, peuvent être dangereuses pour l'environnement aquatique		Souplethane WP - KEMICA

* Pour comparaison, le prix de résines époxy se situe entre 1,8 et 4,1€/kg

EPICHLORHYDRINE

Tableau 10. Matériaux et résines alternatifs aux résines époxy utilisées dans le secteur de l'électricité.

Application	Matériau de substitution	Avantages	Inconvénients et Dangers pour les milieux aquatiques	Coûts	Exemple de producteurs - produits (non-exhaustifs)
Isolation électrique	Résines polyacrylates (ANSES, 2013)		<p>Les monomères acrylates sont classés H411 (Toxiques pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique)</p> <p>Il est possible que les monomères migrent vers le milieu</p>		

Tableau 11. Résines alternatives aux résines époxy utilisées pour le secteur des transports (revêtements de protection de la carrosserie et de pièces métalliques).

Matériau de substitution	Avantages	Inconvénients et Dangers pour les milieux aquatiques	Coûts	Exemple de producteurs - produits (non-exhaustifs)
Polypropylène carbonate (PPC) + Polyuréthanes	<p>Bonne dureté</p> <p>Augmentation adhésion</p> <p>Bonne résistance UV/chimique</p> <p>- Peut être utilisé pour fabriquer des plastiques biodégradables.</p>	<p>Les isocyanates, qui sont des réactifs utilisés pour produire ces résines, peuvent être dangereuses pour l'environnement aquatique</p>		NOVOMER - Converge Polyols

EPICHLORHYDRINE

Tableau 12. Matériaux alternatifs aux résines époxy utilisées pour le contact alimentaire (revêtements pour contenants métalliques, citernes, ...).

Matériau de substitution	Avantages	Inconvénients et Dangers pour les milieux aquatiques	Coûts	Exemple de producteurs - produits (non-exhaustifs)
Polypropylène carbonate (PPC) polyols (ANSES, 2013)	Bonne dureté Augmentation adhésion Bonne résistance UV/chimique Peut être utilisé pour fabriquer des plastiques biodégradables.			Converge Polyols - Développé et produit par Novomer aux USA, en partenariat avec DSM
Polyoléfines modifiées par un acide et mises en dispersion dans une solution aqueuse (INERIS, SNA-Substitution)	Compatible avec le Règlement de l'Union Européenne n° 10/2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires. De même, DOW indique que ce revêtement satisfait aux spécifications du Règlement 1935/2004 s'appliquant aux matériaux et objets qui, à l'état de produits finis, sont destinés à être mis en contact avec des denrées alimentaires ou avec l'eau destinées à la consommation humaine.			CANVERA - DOW

EPICHLORHYDRINE

Matériau de substitution	Avantages	Inconvénients et Dangers pour les milieux aquatiques	Coûts	Exemple de producteurs - produits (non-exhaustifs)
Résines à base polyester (INERIS, SNA-Substitution)		Problème d'hydrolyse avec aliments acides		PRIPOL F® - CRODA COATINGS DYNAPOL® L - EVONIK Corporation Résines DUROFTAL PE Huntsman Chemicals
Polyéthylène téréphtalate (PET) (INERIS, 2015)		Extensibilité du revêtement non connue.	- Prix du PET recyclé entre 0,6 et 1 euro/kg. - Prix du PET non recyclé entre 1,1 et 2,4 euro/kg.	
Polyester DAREX (63148-69-6) (INERIS, 2015)		Les polymères ont tendance à s'hydrolyser, en particulier avec des aliments agressifs. Utilisé uniquement avec des aliments non acides.	Prix du polymère entre 2,2 et 3,2€/kg	Développé au Japon
Bioplastique à base de caséine issue de la protéine de lait (INERIS, SNA-Substitution)	Biodégradable, bio-sourcé, hydrosoluble et comestible	Domaine d'application limité		LACTIPS
Doypack® (Sachets « fraîcheur » multicouche : couche PET extérieure + feuille aluminium+couche PE ou PP intérieure) (INERIS, 2015)	Facilités de logistique de l'emballage vide	- Le rythme de conditionnement étant très lent, le produit final est beaucoup plus cher qu'une conserve classique. - destiné à la restauration en priorité, ou de conserves haut de gamme. - Nécessité d'installer une ligne spécifique de conditionnement.	Le produit final est beaucoup plus cher qu'une conserve classique (exemple de la carotte : Conserve en acier 0,99 €, Poche sous vide 2,45 €).	- Sachet fraîcheur fruits et légumes appertisés stérilisation douce (Bonduelle : plastique à l'extérieur, aluminium à l'intérieur), DLUO 2 ans à température ambiante. - Appertisation sous vide en sachets aluminisés (Gilles Contres), DLUO 3 ans. - Saumon appertisé Seabear. - Thon appertisé StarKist. - Sardines appertisées Mega. - Producteurs de Doypack® : Daklapack, Amcor...)

EPICHLORHYDRINE

Matériau de substitution	Avantages	Inconvénients et Dangers pour les milieux aquatiques	Coûts	Exemple de producteurs - produits (non-exhaustifs)
Verre	<ul style="list-style-type: none"> - Recyclable. - Inertie chimique - Résiste aux aliments acides. - Pour éviter la photooxydation des aliments, un verre couleur ambrée est utilisé (pour les tomates par exemple). Ceci permet de préserver la qualité gustative, les nutriments et les couleurs. 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût du recyclage, énergie importante pour la refonte du verre. - Coût du transport du fait de la densité du verre (énergie utilisée pour le transport). - Sécurité (cassable). <ul style="list-style-type: none"> - Le couvercle métallique ou le bouchon peuvent être revêtus d'une couche de résine époxyde (contenant de l'épichlorhydrine). Eden Foods utilise toutefois une résine époxyde isolée de l'aliment avec un film PVC sans épichlorhydrine. - Le verre ambré est plus difficile à se procurer que le verre incolore, et il est plus cher. 		
Boite en aluminium	<ul style="list-style-type: none"> - Boite à ouverture pelable en aluminium thermoscellé. 			Principalement utilisé aujourd'hui pour les produits nomades.
Pot en PET (INERIS, SNA-Substitution)				Pot de sauce tomates Zapetti (entreprise Raynal et Roquelaure)

EPICHLORHYDRINE

Tableau 13. Matériaux alternatifs aux résines époxy à base d'épichlorhydrine utilisées dans le secteur de l'eau potable.

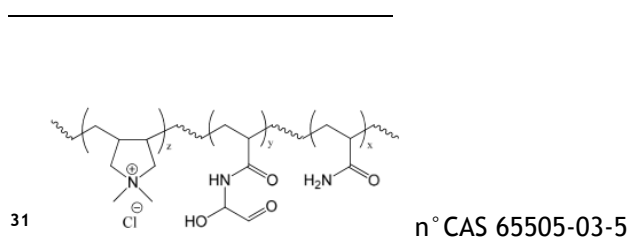
Matériau de substitution	Avantages	Inconvénients et Dangers pour les milieux aquatiques	Coûts	Exemple de producteurs - produits (non-exhaustifs)
Résine polyuréthane aromatique bi-composant (mélange polyols/isocyanates 3/1) (ANSES, 2013)	Aptitude à étancher des fuites Résistance chimique, résistant aux attaques bactériennes	Nécessite un soin attentif à la mise en œuvre (respect du dosage) Nécessite un support sec pour l'application Ne résiste pas aux hydrocarbures aromatiques raffinés		Souplethane WP - KEMICA

4.2.2 PRODUCTION DE PATE A PAPIER, DE PAPIER ET DE CARTON

Les résines à base de polyacrylamide glyoxalé³¹ (GPAM) permettent de substituer l'épi-DMA pour des applications dont la résistance du papier à l'humidité est provisoire (ex : papier toilette) (Vladimir Grigoriev, 2012). En règle générale, la concentration de GPAM est comprise entre 0.15 et 0.25% du produit fini (sur matière sèche) (Axchem, 2015).

4.2.3 TRAITEMENT DE L'EAU

D'autres polymères cationiques, y compris le chitosane et le chlorure de pDADMAC (chlorure de poly(diméthyl diallyl ammonium)) peuvent potentiellement être utilisés en alternative à l'épichlorhydrine diméthylamine (epi.DMA).

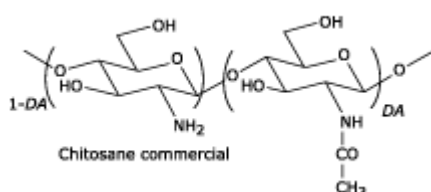


EPICHLORHYDRINE

- Le chitosane ³² est un biopolymère qui présente plusieurs intérêts, à savoir (Techniques de l'ingénieur, 2009):
 - Le chitosane est extrait de la chitine (carapace de crustacés), une ressource abondante et renouvelable, c'est par conséquent un produit relativement bon marché ;
 - c'est un produit efficace même en eau froide ;
 - le floc produit à partir de chitosane flotte à la surface et ne précipite pas, ce qui permet d'utiliser des décanteurs à plus forte vitesse ;
 - le produit ne colmate pas les filtres à sable, mais, en agissant comme une couche filtrante supplémentaire, participe plutôt à l'amélioration de la filtration ;
 - les faibles concentrations de polymères impliquent la réduction du volume des boues produites ;
 - les boues produites peuvent être utilisées pour stimuler la croissance des plantes ;
 - les eaux traitées au chitosane voient leur salinité faiblement augmentée ;
 - il est possible de régénérer le chitosane par désorption.

En revanche selon (Suez, 2017), l'utilisation du chitosane pour le traitement des eaux usées tarde à se développer, ce biopolymère comportant quelques inconvénients (Grégorio CRINI, 2009) :

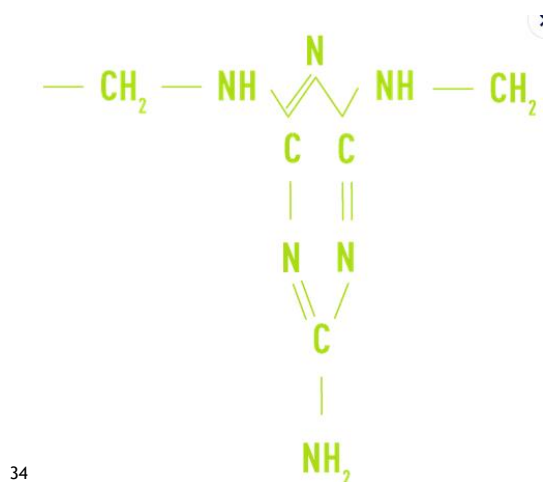
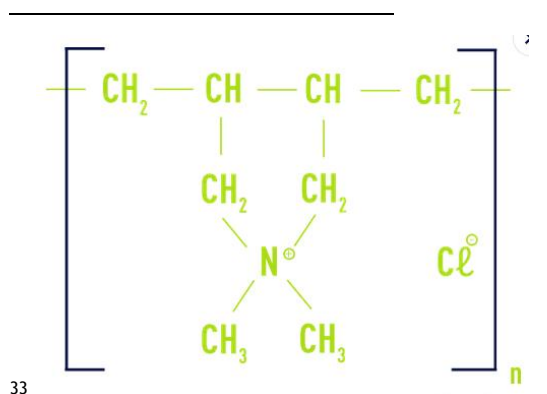
- les propriétés de chélation et d'adsorption du chitosane dépendent de la chitine (produit de base du chitosane) dont la qualité n'est pas constante ;
- c'est un matériau non-poreux avec une faible surface spécifique ;
- l'amélioration des propriétés de ce biopolymère nécessite de lui appliquer des modifications physiques et chimiques ;
- les performances de rétention des polluants dépendent des caractéristiques de la solution de chitosane qu'il est nécessaire de maîtriser (viscosité, pH).



32

EPICHLORHYDRINE

- Le pDADMAC³³ (CAS = 26062-79-3 - chlorure de poly(dimethyl diallyl ammonium)) est utilisé à raison de 0.01-0.05%. Une étude de 2006 financée par l'Agence de l'Eau Seine Normandie (I. BAUDIN; A. FABRE; SUEZ ENVIRONNEMENT, 2006) indiquait que d'un point de vue économique le coût du traitement au pDADMAC était du même ordre de grandeur que celui du traitement à l'épi-DMA. Notons cependant, que le chlorure de pDADMAC peut contenir de la DMA (diméthylamine) résiduelle, un précurseur de la NDMA (N-nitrosodiméthylamine).
- Les coagulants organiques de synthèse à caractère cationique de la famille du mélamineformaldéhyde (ou mélamineformol)³⁴
- Les coagulants minéraux³⁵ peuvent aussi présenter une solution alternative à l'épi-DMA, cependant ceux-ci comportent des inconvénients en termes d'efficacité (cations trivalents),



EPICHLORHYDRINE

de contrainte de pH et de coût (le mode d'action des coagulants minéraux entraîne la production d'hydroxyde métallique formant une boue volumineuse impliquant des coûts supplémentaires de déshydratation et de destruction des boues).

Il est aussi possible de remplacer le procédé de filtration granulaire à l'épi-DMA par de nouvelles technologies membranaires qui peuvent néanmoins encore nécessiter un prétraitement avec des coagulants/floculants ou des filtres. Néanmoins, l'utilisation de ces nouvelles technologies pour le traitement de l'eau potable implique des difficultés d'ordre techniques et économiques (par exemple, l'encrassement des membranes) qui freinent leur emploi à grande échelle (Canada, 2009 47).

5 CONCLUSION

Il semblerait qu'il soit possible de réduire les émissions d'épichlorhydrine via une démarche de substitution pour la majeure partie de ses utilisations :

- Des alternatives existent pour de nombreuses applications des résines époxy représentant 75% de l'utilisation de l'épichlorhydrine (agro-alimentaire, construction, transport, ...).
- Il est possible d'envisager la substitution de l'épichlorhydrine pour d'autres secteurs d'utilisation comme par exemple la production de papier (résines polyamidoamine), le traitement de l'eau
- Quant à la production du glycérol et de ses dérivés, l'utilisation de l'épichlorhydrine est en déclin du fait de nouveaux processus de production du glycérol via la production de biocarburants.

Les surcoûts associés à ces démarches de substitution sont inconnus. La présence d'épichlorhydrine dans l'eau est minime ou localisée. En ce qui concerne les émissions canalisées, les données disponibles (qui sont néanmoins rares) suggèrent qu'une haute efficacité des moyens de traitement des eaux usées est atteignable mais qu'elle est variable en fonction des traitements appliqués.

³⁵ les sels d'aluminium (sulfate d'aluminium, chlorure d'aluminium, aluminate de sodium, sulfate d'aluminium+chaux, sulfate d'aluminium+carbonate de sodium), les polymères d'aluminium (polychlorure basique d'aluminium), les sels de fer (chlorure ferrique, chlorure ferrique + chaux, sulfate ferrique, sulfate ferrique + chaux, chlorosulfate ferrique, sulfate ferreux, sulfate ferreux + chlore, sulfate ferreux + chaux), et d'autres coagulants minéraux (produits mixtes Al_3^+/Fe_3^+ , sulfate de cuivre, ozone, chlore...).

EPICHLORHYDRINE

Dans l'eau, l'épichlorhydrine est rapidement dégradée. Peu de données ont été trouvées sur les dérivés produits lors de ce processus. L'alpha-monochlorhydrine fait partie de ces dérivés. Les notifications de la réglementation CLP concernant cette substance montre l'importance de son potentiel de danger (potentiellement carcinogène et reprotoxique). Une collecte de données sur la persistance et la présence de l'alpha-monochlorhydrine dans l'environnement est nécessaire.

6 REFERENCES

- _Jan Thorn, C. O. A. (2009). Applications of Wet-End Paper Chemistry_ Springer.
- AFSSET (2007). Etude sur la substitution des agents chimiques cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (CMR) de catégories 1 et 2 (Classement de l'Union européenne)
- AMEC. (2013). "THE SOCIO-ECONOMIC VALUE OF EPOXY RESINS-MAIN FINDINGS ", from http://www.epoxy-europe.eu/wp-content/uploads/2016/09/epoxy_socioeconomic_study_main_findings_may2015.pdf.
- Axchem, G. P. R. S. L. (2015). "Glyoxalated Polyacrylamides G-PAM: additives for enhancing the strength of paper.", from <https://newsaxchem.wordpress.com/2015/10/01/glyoxalated-polyacrylamides-g-pam-glyoxalated-polyacrylamides-g-pam-additives-for-enhancing-the-strength-of-paper-giovanna-pellegrini-rq-axchem-italia-stephan-lafreniere-axchemcanada/>.
- Bernd Bilitewski, R. M. D., Damia Barcelo Global Risk-Based Management of Chemical Additives I. SPRINGER
- Brief, E. S. (2013). "Ether Advances in Research and Application "
- Canada, G. d. (2009). PROPOSED RISK MANAGEMENT APPROACH for Oxirane, (chloromethyl)-(Epichlorohydrin)
- Comité européen des résines époxy (2017). "Avantages sociaux et économiques." from <http://www.epoxy-europe.eu/fr/avantages-sociaux-et-economiques/>.
- CORBIN, G. (2010-2011). LES CAOUTCHOUCS DANS LES COLLECTIONS PATRIMONIALES Identification et processus de dégradation, Ministère de la culture et de la communication
- DOW. (2017) "Un papier plein d'énergie." from http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_08d4/0901b803808d414f.pdf?filepath=news/pdfs/noreg/162-02869.pdf&fromPage=GetDoc.
- ECHA "Fiche 1-chloro-2,3-epoxypropane."
- ECHA. "RMOA-Epichlorhydrin." from https://echa.europa.eu/fr/addressing-chemicals-of-concern/substances-of-potential-concern/pact/-/substance-rev/1935/term?_viewsubstances_WAR_echarevsubstanceportlet_SEARCH_CRITERIA_EC_NUMBER=203-439-8&_viewsubstances_WAR_echarevsubstanceportlet_DISS=true.
- ECHA. (2017). "Dossier REACH 1-chloro-2,3-epoxypropane." from <https://echa.europa.eu/fr/registration-dossier/-/registered-dossier/15559/2/3>.

EPICHLORHYDRINE

Gérard Constantin, S. F., Chantal Poulet, Isabelle Silberzan (2001). Procédé pour l'obtention de résines polyamidoamine-épiclorohydrine propres à la fabrication de papiers résistants humides à faible teneur en monochloro-3-propanediol-1,2

Gouvernement du Canada (2008). Screening Assessment for the Challenge

GRATIET, E. W. M. L. (2013). "Les papiers à usage médical deviennent bioactifs." from <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2013/papier-medical-bioactif.htm>.

Grégorio CRINI, P.-M. B., Nadia MORIN-CRINI, (2009) "Traitement des eaux par du chitosane : intérêts, méthodes et perspectives."

ICIS. (2017). "Epichlorohydrin: Market overview." from <https://www.icis.com/chemicals/epichlorohydrin/?tab=tbc-tab2>.

INERIS. (2003). "BREF." from http://ied.ineris.fr/sites/default/interactive/bref_text/breftext/francais/bref/chap_02_09.htm.

INERIS Service National d'Assistance à la Substitution <https://substitution.ineris.fr/fr>

INERIS. (2009). "Portail substances chimiques - Epichlorohydrine." from <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/cas/106-89-8/3>.

INERIS (2010). Fiche technico-économique BISPENOL A <https://substances.ineris.fr/fr/substance/getDocument/3794>

INERIS (2015). Fiche technico-économique BISPENOLS F ET S (ET AUTRES) <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/7855>

INRA. (2013). "Des résines époxy biosourcées, sans bisphénol A, à partir de polyphénols naturels." from <http://www.cepia.inra.fr/Le-departement-Les-recherches/Nos-resultats/resine-epoxy/%28key%29/80>.

INRS. "Dossier Agents chimiques CMR." from <http://www.inrs.fr/risques/cmr-agents-chimiques/reglementation.html>.

INRS FAR6 - Industries des pâtes à papier/caron

INRS (2007). "Produits de démoulage des bétons."

INRS. (2010). "Encres et vernis d'impression."

INRS. (2016). "1-Chloro-2,3-époxypropane Fiche toxicologique n° 187", 2017, from http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_187.

IOM (2011). Health, socio-economics and environmental aspects of possible amendments to the EU directive on the protection of workers from the risk related to exposure to carcinogens and mutagens at work - epichlorhydrin

Isabelle BAUDIN;Angélique FABRE;SUEZ ENVIRONNEMENT (2006). Optimisation des procédés de clarification : Utilisation des polymères cationiques, Agence de l'Eau Seine Normandie

Kirk-Othmer (2004). Encyclopedia of Chemical Technology.

Lenoble, C. (2017). Correspondance avec l'Agence de l'eau Rhin Meuse

EPICHLORHYDRINE

NEXANT (2011).

OMS (1984). EPICHLOROHYDRIN

Pierre Graff, G. D., Donald Barredo, Pierre Probst, Pascale SAAS (2012). Rouleau de papier absorbant de faible encombrement

PPDB (2017). EPICHLOROHYDRINE <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1733.htm>

Pure Water Products, L. (2017). "Epichlorohydrin (ECH)." from <https://www.purewaterproducts.com/water-problems/epichlorohydrin-ech>.

Reddy, T. S. (2010). "Synthesis and Characterization of Poly Glycidyl Nitrate." Journal of Polymer Materials 27(3): 249-256.

Ryan, L. P. and A. Coker (2011). Epichlorohydrin http://database.thinking.nexant.com/reports/search/docs/abstracts/0910S1_abs.pdf

suez. (2017). "Memento degremont® de SUEZ." from <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-genie-physico-chimique-en-traitement-de-l-eau/coagulation-floculation/les-reactifs-usuels>.

Techniques de l'ingénieur. (2009). "Traitement des eaux par du chitosane : intérêts, méthodes et perspectives." from <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/ressources-marines-et-biotechnologies-bleues-42834210/traitement-des-eaux-par-du-chitosane-interets-methodes-et-perspectives-re126/traitement-des-eaux-par-du-chitosane-re126niv10003.html#niv-sl6941696>.

Uri Zoller, P. S. (2009). Handbook of Detergents, Part F: Production, CRC Press.

Vandeputte, J. (2012). "Le glycerol,"building blocks» majeur de la bioraffinerie oleagineuse." OCL

_VOL. 19(N° 1).

Varrault, D. T. G. (2016). Traitement des eaux usées

Vladimir Grigoriev, K. S., Mikko Virtanen and Matti Hietaniemi (2012). "Strength chemistry for board and tissue production: Scientific outlook and end applications."

Yu, Y. (2009). "Review of Study on Resin Dye-Fixatives on Cotton Fabrics." 3(10).