

(ID Modèle = 2077342)

Benzotriazoles

L'objectif des fiches technico-économiques (FTE) est de décrire les enjeux posés en France par la réduction ou la suppression des émissions dans l'eau, et par la substitution de substances chimiques largement utilisées ou retrouvées dans les milieux aquatiques.

Elles présentent la réglementation de la substance, dressent un bilan de sa présence dans l'environnement, et de ses usages, dont elles situent l'importance économique.

Enfin, elles recensent les moyens de réduction des rejets (substitution, traitement...).

Ces fiches sont établies à partir de recherches bibliographiques et peuvent être complétées par des enquêtes auprès d'institutions techniques professionnelles, d'experts et d'acteurs industriels.

Responsable du programme : Jean-Marc BRIGNON

Expert ayant participé à la rédaction : Valentin CHAPON, Pierre BOUCARD, Maryse MARLIERE

Veillez citer ce document de la manière suivante :

Institut national de l'environnement industriel et des risques, Benzotriazoles, Verneuil-en-Halatte : Ineris - 203228 - v1.0, 29/10/2021.

Résumé

| 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) |
|---|------------|--|--|---|--|---|
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-méthyl-1-phenylethyl)phénol | 70321-86-7 | <u>Usages principaux</u> : Revêtements pour bois et métaux, joints, adhésifs, polymères et produits à base de plastique <u>Autres usages</u> : Encres d'impression | non | non | non | non |
| Benzotriazole | 95-14-7 | <u>Usages principaux</u> : Antigel pour véhicule à moteur, fluide dégivrant/antigivrant pour avions, liquide de refroidissement et de frein, détergents pour lave-vaisselle, lessives en poudre contenant des agents blanchissants, revêtements pour bois et métaux <u>Autres usages</u> : Traitement de textiles (couvertures, tissus, chaussettes), agent anti-microbien dans les cosmétiques | non | non | non | non |
| Bumetrizole | 3896 -11-5 | <u>Usages principaux</u> : Produits à base de plastique et/ou caoutchouc, revêtements pour bois et métaux, joints, adhésifs, peintures, vernis, produits d'hygiène <u>Autres usages</u> : Fragrances, désodorisants, liquides vaisselle et détergents, traitement de textiles, encres d'impression | non | non | non | non |
| Méthyl-1H-Benzotriazole | 29385-43-1 | <u>Usages principaux</u> : Antigel pour véhicule à moteur, fluide dégivrant/antigivrant pour avions, liquide de refroidissement et de frein, détergents ou liquide pour lave-vaisselle, lessive en poudre contenant des agents blanchissants <u>Autres usages</u> : Désodorisants, fragrances | non | non | non | non |

| 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) |
|--|-------------|---|--|---|--|---|
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol | 3147-75-9 | <u>Usages principaux</u> : Produits à base de plastique, peintures, revêtements, adhésifs <u>Autres usages</u> : Détergents ou liquides vaisselle, fragrances, désodorisants, traitement de textiles, encres d'impression, lubrifiants, graisses | non | non | non | non |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol | 2440-22-4 | <u>Usages principaux</u> : Produits à base de plastique et/ou caoutchouc, revêtements dont pour le bois, adhésifs, joints, polymères <u>Autres usages</u> : Traitement de tissus, graisses, encres d'impression | non | non | non | non |
| 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-6-(2-phenylpropan-2-yl)-4-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenol | 73936-91-1 | <u>Usages principaux</u> : Revêtements dont pour le bois, adhésifs, enduits, produits à base de plastique, polymères <u>Autres usages</u> : Encres d'impression, toners | non | non | non | non |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-ditertpentylphenol | 25973-55-1 | <u>Usages principaux</u> : Produits à base de plastique, revêtements dont pour le bois, adhésifs, joints, polymères <u>Autres usages</u> : Détergents ou liquides vaisselle, désodorisants, encres d'impression, toners | non | oui | non | oui |
| 2,2'-Methylenebis[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol] | 103597-45-1 | <u>Usages principaux</u> : Produits à base de plastique, cosmétiques, polymères, revêtements, adhésifs, joints | non | non | non | non |
| 3-(2H-Benzotriazolyl)-5-(1,1-diméthylethyl)-4-hydroxybenzenepropanoic acid octyl esters ¹ | 127519-17-9 | <u>Usages principaux</u> : Revêtements dont pour le bois, joints <u>Autres usages</u> : Encres d'impression, graisses, toners | non | non | non | non |

¹ En français : 3-[3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1-diméthyléthyl)-4-hydroxyphényl]propionates de C7-C9 alkyle ramifié et linéaire.

| 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) |
|--|-------------|--|--|---|--|---|
| 1-hydroxybenzotriazole | 2592-95-2 | <u>Usages principaux</u> : Détergents pour lave-vaisselle, liquides vaisselle, produits nettoyants | non | non | non | non |
| 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-tert-butylphenol | 3147-76-0 | <u>Usages principaux</u> : Revêtements | non | non | non | non |
| 3-[3-tert-butyl-5-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxyphenyl] propionate | 84268-33-7 | <u>Usages principaux</u> : Revêtements dont pour le bois, adhésifs, joints | non | non | non | non |
| 5-methyl-1H-benzotriazole | 136-85-6 | <u>Usages principaux</u> : Antigel pour véhicule à moteur, fluide dégivrant/antigivrant pour avions, liquide de refroidissement et de frein, détergents pour lave-vaisselle, lessives en poudre contenant des agents blanchissants, revêtements dont pour le métal <u>Autres usages</u> : Polymères | non | non | non | non |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(tert-butyl)-6-(sec-butyl)phenol | 36437-37-3 | <u>Usages principaux</u> : Produits à base de plastique, peintures, polymères | non | oui | non | oui |
| 2,4-di-tert-butyl-6-(5-chlorobenzotriazol-2-yl)phenol | 3864-99-1 | <u>Usages principaux</u> : Produits à base de plastique, polymères, revêtements, peintures | non | oui | non | oui |
| 2-benzotriazol-2-yl-4,6-di-tert-butylphenol | 3846-71-7 | <u>Usages principaux</u> : Produits à base de plastique, polymères | non | oui | non | oui |
| Phenol, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-Methyl-6-(2-Methyl-3-(1,3,3,3-Tetramethyl-1-(Trimethylsilyloxy)-Disiloxanyl)Propyl) | 155633-54-8 | <u>Usages principaux</u> : Cosmétiques <u>Autres usages</u> : Parfumerie | non | non | non | non |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol | 125304-04-3 | <u>Usages principaux</u> : Produits à base de plastique, revêtements, adhésifs, joints, polymères <u>Autres usages</u> : Cosmétiques | non | non | non | non |

| 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) |
|--------------------------------------|------------|--|--|---|--|---|
| 4-méthyl-1H-benzotriazole | 29878-31-7 | Usages principaux : Antigel pour véhicule à moteur, fluide dégivrant/antigivrant pour avions, liquide de refroidissement et de frein, détergents pour lave-vaisselle, lessives en poudre contenant des agents blanchissants | non | non | non | non |
| 5,6-diméthyl-1H-benzotriazole | 4184-79-6 | Usages principaux : Antigel pour véhicule à moteur, fluide dégivrant/antigivrant pour avions, liquide de refroidissement et de frein, détergents pour lave-vaisselle, lessives en poudre contenant des agents blanchissants | non | non | non | non |
| 5-chlorobenzotriazole | 94-97-3 | Usages principaux : Produits à base de plastique, antigel pour véhicule à moteur fluide dégivrant/antigivrant pour avions, liquide de refroidissement et de frein, détergents pour lave-vaisselle, lessives en poudre contenant des agents blanchissants, traitement de textiles (textiles bruts, chaussettes) | non | non | non | non |

| Volume de production - France | Volume de production & importation - UE | | Volume de production - Monde | Volume de consommation - France | Part de la consommation dédiée à l'usage principal en France |
|-------------------------------|---|------|------------------------------|---------------------------------|--|
| Pas de données | 8313 à 81330 | t/an | Pas de données | Pas de données | Pas de données |

| Présence dans l'environnement - France | |
|--|---|
| Eaux de surface | <p>Entre mai 2017 et mai 2018, la base de données Naïades recense 1 622 mesures de concentrations de benzotriazoles (code SANDRE 7543 et no CAS 95-14-7) supérieures au seuil de quantification (compris entre 0,02 et 0,5 µg/L) sur 11 314, soit une fréquence de quantification de 14 La valeur médiane est 0,1 µg/L. La valeur du 75^{ème} et du 90^{ème} percentile est 0,5 µg/L. La concentration maximale en benzotriazole s'éleve à 9,66 µg/L.</p> <p>Sur cette même période, sur 7 182 analyses de tolyltriazole (aussi appelé méthyl-1H-benzotriazole et de code SANDRE 6660 et no CAS 29385-43-1), 2 841, soit 40% font état de mesures supérieures au seuil de quantification (compris entre 0,005 et 0,5 µg/L). La valeur médiane est 0,5 µg/L. La valeur du 75^{ème} et du 90^{ème} percentile est 0,5 µg/L. La concentration maximale s'éleve à 11,26 µg/L.</p> |

| | |
|--------------------------|--|
| Eaux souterraines | <p>Entre mai 2017 et mai 2018, la base de données ADES recense 2 597 points d'eau analysés pour mesurer la concentration en benzotriazoles (code SANDRE 7543 et no CAS 95-14-7). Sur 5 642 mesures, 36 (soit 0,6%) sont supérieures au seuil de quantification (compris entre 0,02 et 0,5 µg/L). La valeur médiane est 0,1 µg/L. La valeur du 75^{ème} percentile est 0,5µg/L et celle du 90^{ème} percentile est 1 µg/L. La concentration maximale s'élevait à 1 µg/L et a été relevée pour 728 analyses.</p> <p>Sur cette même période, 2 602 points d'eau ont été analysés pour mesurer la concentration en tolyltriazole (code SANDRE 6660 et no CAS 29385-43-1). 5 724 analyses ont été effectuées. 233 mesures (soit 4%) présentent une concentration supérieure à la limite de quantification comprise en 0,005 et 0,5 µg/L. La valeur médiane est 0,05 µg/L. La valeur du 75^{ème} et du 90^{ème} percentile est 0,5 µg/L.</p> |
| Air | <p>Pas de données en France</p> <p>D'après des études européennes, les benzotriazoles absorbeurs d'UV suivants ont été détectés dans des échantillons d'air en Suède : UV-320, UV-327, UV-329, UV-360, UV-P, UV-328 (Cantwell, Sullivan, & Burgess, 2015; Germany, 2014b).</p> |
| Sols | <p>Pas de données en France</p> <p>En Suède, plusieurs benzotriazoles absorbeurs d'UV ont été recensés dans les sols : UV-320, UV-327, UV-328 et UV-329 (Germany, 2014b). La concentration en UV-320 dans le sol est de l'ordre de 0,4 à 0,91 µg/g dans les zones rurales suédoises (Germany, 2014a). Le 1H-benzotriazole et le 4 ou 5-méthyl-1H-benzotriazole ont été détectés dans des échantillons provenant de zones industrielles du Nord de l'Italie. Les concentrations étaient de l'ordre de centaines de ng/g (Shi, Liu, Xiong, Cai, & Ying, 2019).</p> |

Le benzotriazole et ses dérivés sont des substances produites de manière importante par l'industrie depuis la fin des années 1950. Ces composés ont deux fonctions principales : absorbeur d'UV et inhibiteur de corrosion. Ces fonctions leur confèrent un large éventail d'applications. Les principaux usages se font dans les secteurs de l'industrie du plastique (emballages, jouets, équipements électroniques...), des revêtements (appliqué au BTP² et à l'automobile), et de la mécanique (dégivrant/antigivrant, notamment dans les avions, et liquide frein). Ils sont aussi utilisés, dans une moindre mesure, dans l'industrie du textile (tissus bruts et vêtements), des cosmétiques (crèmes solaires par exemple), et parfois dans la parfumerie. Ce sont d'excellents intermédiaires de réaction pour la synthèse de produits.

A ce jour quatre benzotriazoles utilisés pour leur fonction absorbeur d'UV (UV-328, UV-327, UV-350, UV-320) sont inscrits sur la liste des substances extrêmement préoccupantes candidates en vue d'une autorisation (liste SHVC) en raison de leurs propriétés PBT et vPvB dans le cadre du règlement REACH. Ces substances ont été inscrites à l'annexe XIV du règlement (CE) n° 1907/2006 par le règlement (UE) 2020/171 du 6 février 2020. Sauf autorisation, la mise sur le marché de ces substances sera interdite à partir du 27 mai 2022, et leur utilisation à partir du 27 novembre 2023.

Certains benzotriazoles sont soumis à des réglementations sectorielles. C'est le cas du drometrisole trisiloxane et du méthylène bis-benzotriazolyl tetraméthylbutylphénol, qui sont d'après le règlement cosmétique (UE) n°1223/2009 autorisés en tant que filtre UV dans les produits cosmétiques. Le benzotriazole, quant à lui, est autorisé en tant qu'agent anticorrosion dans les produits d'entretien sous certaines conditions d'après l'arrêté du 8 septembre 1999 appliquant l'article 11 du décret n°73-138 du 12 février 1973 modifié. Enfin, le règlement (UE) n°10/2011 autorise 4 benzotriazoles (le 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-méthyl-1-phényléthyl)phénol, le bumetrisole, le 2,4-di-tert-butyl-6-(5-chlorobenzotriazol-2-yl)phénol et le 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol)) dans les matériaux plastiques destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires

Aucune substance appartenant à la famille des benzotriazoles n'est suivie au niveau national ou européen au titre de la DCE (substances prioritaires, PSEE, SPAS) pour les eaux de surface. Elles ne sont pas non plus recherchées dans le cadre des campagnes RSDE STEU³ Cependant, le 1H-

² Bâtiments et travaux publics

³ Note technique du 12 août 2016 relative à la recherche de micropolluants dans les eaux brutes et dans les eaux usées traitées de stations de traitement des eaux usées et à leur réduction (disponible sur <https://www.legifrance.gouv.fr/circulaire/id/41230>)

benzotriazole est inclus dans la liste des micropolluants de l'analyse régulière du contrôle de surveillance de l'état chimique des eaux souterraines⁴.

Il n'existe pas à ce jour de NQE associée aux benzotriazoles au niveau communautaire et au niveau national. L'Ineris n'a pas établi de valeur guide environnementale (VGE) dans l'eau pour les benzotriazoles.

Les benzotriazoles sont présents dans les différents compartiments de l'environnement : l'air, les eaux de surface, les sédiments, le sol et le biote. Ils sont peu sensibles aux mécanismes de dégradation et particulièrement persistants dans le milieu aquatique.

Les émissions de benzotriazoles dans l'environnement sont diffuses et proviennent de l'utilisation directe de produits contenant des benzotriazoles. La contamination de l'environnement par ces substances se ferait surtout par le biais d'applications en tant qu'inhibiteur de corrosion (notamment dégivrant/antigivrant pour avions).

Les données disponibles suggèrent que les techniques de traitement mises en œuvre dans les stations de traitement des eaux usées ne sont pas assez performantes pour réduire les émissions de benzotriazoles. L'ajout de traitement complémentaire tel que le bioréacteur à membrane et l'ozonation pourrait réduire la présence de benzotriazoles dans les rejets de STEU.

Des solutions alternatives aux benzotriazoles absorbeurs d'UV et inhibiteurs de corrosion pourraient être disponibles pour les applications liées au plastique, à la mécanique et aux revêtements. Elles consisteraient à remplacer ces substances par des amines à encombrement stérique, des benzophénones, de l'acide glucarique. L'analyse approfondie de ces alternatives restent cependant à mener.

⁴ Arrêté du 25 janvier 2010 modifié établissant le programme de surveillance des eaux

Abstract

Benzotriazoles and its derivatives are a wide class of compounds that have been produced extensively since the late 1950s. These substances have two main functions: UV absorber and corrosion inhibitor. These functions give them a wide range of applications. The main uses are in the plastic industry (packaging, toys, electronic equipment...), coatings (applied to construction and automotive) and mechanical engineering (de-icing/anti-icing, especially in airplanes, and brake fluid). They are also used in the textile industry (raw fabrics and clothing) and sometimes in perfumery. They are excellent reaction intermediates for synthesis of products.

To date, 4 benzotriazoles used for their UV absorbing functions (UV-328, UV-327, UV-350, UV-320) are included in the list of substances of very high concern for authorization (SVHC list) due to their PBT and vPvB properties under the REACH regulation. These substances were included in the Annex XIV of Regulation (EC) n° 1907/2006 by Regulation (BTC Europe Chemical Distribution) 2020/171 of 6 February 2020. Unless authorization, the placing on the market of these substances will be prohibited from 27 May 2022 and their use from 27 November 2023.

Some benzotriazole are subject to specific regulations. According to the cosmetic regulation (UE) n°1223/2009, drometrizole trisiloxane and methylene bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol are authorized as UV filters in cosmetic products. According to the decree of 8 September 1999 applying Article 11 of the modified decree n° 73-138 of 12 February 1973, benzotriazole is authorized as an anticorrosive agent in cleaning products under certain conditions. Finally, Regulation (UE) n°10/2011 authorizes 4 benzotriazoles (2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol, bumetrizole, 2,4-di-tert-butyl-6-(5-chlorobenzotriazol-2-yl)phenol and 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol)) in plastic materials intended to come in contact with food.

No benzotriazoles are monitored at national or European level under the Water Framework Directive for surface waters. Nor are they sought in the framework of the French monitoring program RSDE⁵.

However, the presence of 1H-benzotriazole in groundwater is monitored.

To date, there is no environmental quality standard (NQE) associated with benzotriazoles at EU or national level. Ineris has not established an environmental guide value (VGE) in water for benzotriazoles.

Benzotriazoles are present in the environment. They are present in air, deposition, surface water, sediment, soil and biota. They are not very sensitive to degradation mechanisms and are particularly persistent in the aquatic environment.

Emissions of benzotriazoles are diffuse and are caused by the use of products containing benzotriazoles. The contamination of the environment with these substances occur mainly through applications as corrosion inhibitors (de-icing/anti-icing agents for aircraft). The available data suggests that the common wastewater treatment plants (WWTP) are not sufficiently effective to reduce benzotriazoles emissions. The addition of complementary treatments such as membrane bioreactor and ozonation could reduce the presence of these substances in WWTP discharges.

Alternatives to UV-absorber benzotriazoles and corrosion inhibitors benzotriazoles may be available for the plastic industry, the mechanical engineering and the construction industry. It would consist of replacing these substances with HALS (Hindered Amine Light Stabilizers), benzophenones, glucaric acid and amino acids.

⁵ <https://www.legifrance.gouv.fr/circulaire/id/41230>

Table des matières

| | | |
|-----|---|----|
| 1 | Glossaire | 11 |
| 2 | Généralités | 12 |
| 2.1 | Définition et caractéristiques chimiques | 12 |
| 2.2 | Réglementation..... | 19 |
| 2.3 | Valeurs et normes appliquées en France | 21 |
| 2.4 | Autres textes..... | 22 |
| 2.5 | Classification et étiquetage..... | 23 |
| 2.6 | Sources naturelles de benzotriazoles..... | 27 |
| 2.7 | Sources non-intentionnelles de benzotriazoles | 27 |
| 3 | Production et utilisations..... | 28 |
| 3.1 | Production et vente..... | 28 |
| 3.2 | Utilisations | 32 |
| 4 | Rejets dans l'environnement | 46 |
| 4.1 | Émissions anthropiques totales..... | 46 |
| 4.2 | Émissions atmosphériques..... | 46 |
| 4.3 | Émissions vers les eaux | 46 |
| 4.4 | Émissions vers les sols..... | 47 |
| 4.5 | Pollutions accidentelles et lors des usages | 47 |
| 5 | Devenir et présence dans l'environnement | 48 |
| 5.1 | Comportement dans l'environnement..... | 48 |
| 5.2 | Présence dans l'environnement | 49 |
| 6 | Perspectives de réduction des émissions | 51 |
| 6.1 | Réduction des émissions de benzotriazoles | 51 |
| 6.2 | Alternatives aux usages de benzotriazoles | 52 |
| 7 | Conclusion..... | 55 |
| 8 | Références | 56 |
| 8.1 | Sites internet consultés..... | 56 |
| 8.2 | Bibliographie..... | 56 |

1 Glossaire

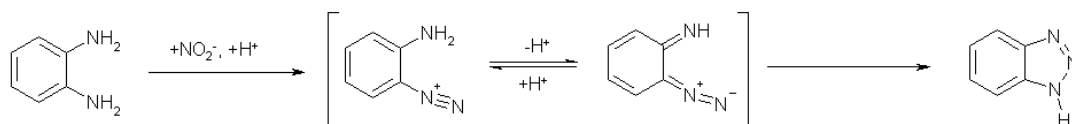
| Abréviation | Définition |
|-------------|--|
| BCF | Facteur de bio-concentration |
| BTP | Bâtiments et travaux publics |
| BUV | Benzotriazoles absorbeurs d'UV |
| CLP | Classification, étiquetage et emballage |
| CoRAP | Plan d'action continu communautaire |
| DBO5 | Demande biochimique en oxygène pendant 5 jours |
| DCE | Directive Cadre sur l'Eau |
| ECHA | Agence européenne des produits chimiques |
| EINECS | Inventaire Européen des Substances chimiques Commerciales Existantes |
| E-PRTR | Registre Européen des rejets et transferts de polluants |
| HALS | Amines à encombrement stérique |
| HDPE | Polyéthylène haute densité |
| ICPE | Installation classée pour la protection de l'environnement |
| LDPE | Polyéthylène basse densité |
| NQE | Normes de qualité environnementale |
| OSPAR | Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est |
| PBT | Persistante, bioaccumulable et toxique |
| POP | Polluants organiques persistants |
| PSEE | Polluants spécifiques de l'état écologique |
| PVC | Polychlorure de vinyle |
| REACH | Enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des substances chimiques |
| RMOA | Regulatory management option analysis |
| RSDE | Recherche et réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau |
| SAN | Copolymère styrène-acrylonitrile |
| SPAS | Substances pertinentes à surveiller |
| STEU | Station d'épuration des eaux usées |
| SVHC | Substance extrêmement préoccupante |
| UE | Union Européenne |
| VGE | Valeur guide environnementale |
| vPvB | Très persistante et très bioaccumulable |

2 Généralités

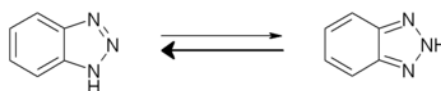
2.1 Définition et caractéristiques chimiques

Les benzotriazoles, composés organiques hétérocycliques, appartiennent à la famille des azolés. Les benzotriazoles sont des substances anthropiques et ne sont pas présents de manière naturelle dans l'environnement.

La synthèse du premier dérivé du benzotriazole remonte à la fin du XIXe siècle. Cette synthèse reste aujourd'hui la même avec certaines améliorations apportées dans les conditions de réaction :



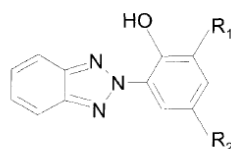
La structure de base des benzotriazoles est un cycle benzénique fusionné à un cycle aromatique à 5 atomes comportant deux doubles liaisons et 3 atomes d'azote. Le benzotriazole peut exister sous deux formes tautomères : 1H- et 2H-benzotriazole (respectivement à gauche et à droite). Le 1H-tautomère est prédominant en solution et est le seul isomère stable trouvé à l'état solide.



Le 1H-benzotriazole est un intermédiaire de synthèse polyvalent doté d'un ensemble unique de propriétés physico-chimiques. Fixé à d'autres radicaux chimiques, le 1H-benzotriazole transmet ses propriétés électroniques, stériques et stéréoélectroniques à l'ensemble de la molécule. (Monbaliu, 2016).

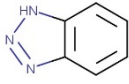
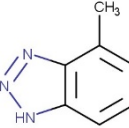
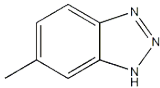
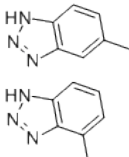
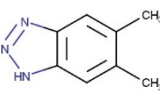
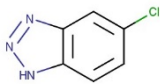
Il existe de nombreux composés du benzotriazole mais ceux qui sont produits par l'industrie de manière significative et qui ont été signalés comme étant présents dans l'environnement ont les configurations suivantes :

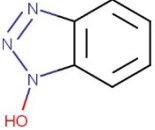
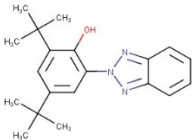
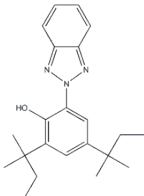
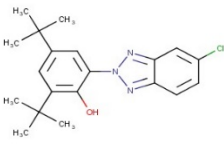
- Les benzotriazoles utilisés comme inhibiteurs de corrosion ont un hydrogène en position 1H- : ce sont des dérivés méthyl-, hydroxy- et chloro-.
- Les benzotriazoles utilisés comme stabilisants UV ont généralement un groupement phénol en position 2H-. Leurs poids moléculaires et leurs structures sont plus complexes. La structure chimique représentative des benzotriazoles phénoliques est présentée ci-dessous. R1 et R2 représentent un ester, un atome de chlore ou un groupe fonctionnel supplémentaire (par exemple phénol, méthyl).

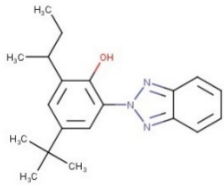
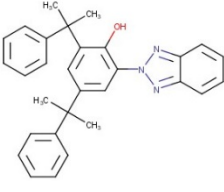
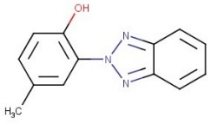
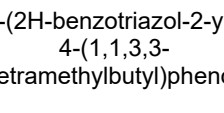


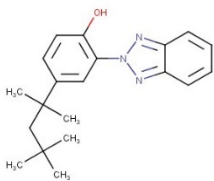
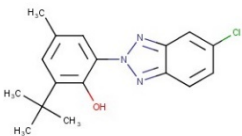
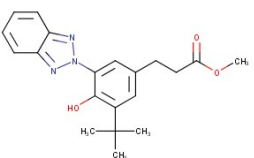
Le Tableau 1 répertorie les caractéristiques générales de certains benzotriazoles.

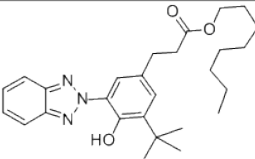
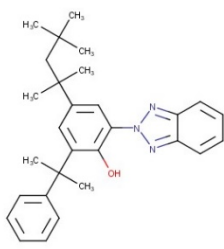
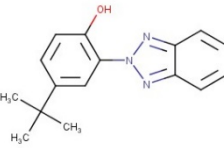
Tableau 1. Caractéristiques générales de quelques benzotriazoles d'après ECHA, Merck (FDS), PubChem, (OCDE, 2017).

| Substances chimiques | N° CAS | N° EINECS | SAND RE | Synonyme | Formes physiques |
|---|------------|-----------|---------|---|---|
| MAJORITAIREMENT UTILISES COMME INHIBITEURS DE CORROSION | | | | | |
| Benzotriazole  <chem>C6H5N3</chem> | 95-14-7 | 202-394-1 | 7543 | 1H-Benzotriazole; 1,2-Aminozophenylene; 1,2,3 Benzotriazole; 1,2,3-Triazaïndene; 1H-benzotriazole; 2H-Benzotriazole | Cristaux de couleur blanche à beige clair ou poudre blanche |
| 4-methyl-1H-benzotriazole  <chem>C7H7N3</chem> | 29878-31-7 | 249-921-1 | 7890 | 1H-Benzotriazole, 4-methyl-; 4-methyl-1H-1,2,3-benzotriazole; 4-methyl-2H-benzotriazole; 4-Methylbenzotriazol; 4-Tolyltriazole | Poudre cristalline jaune orangé à brun foncé |
| 5-methyl-1H-benzotriazole  <chem>C7H7N3</chem> | 136-85-6 | 205-265-8 | 7891 | 5-methyl-1H-1,2,3-benzotriazole 5-Methylbenzotriazole 5-Methyl-2H-benzotriazole 5-Tolyltriazole 6-methylbenzotriazole | Poudre cristalline de couleur crème à beige |
| Methyl-1H-Benzotriazole  <chem>C7H7N3</chem> | 29385-43-1 | 249-596-6 | 6660 | Tolyltriazole 1H-Benzotriazole, 4(or 5)-methyl- 5-methyl-1H-1,2,3-benzotriazole 1-methyl-1H-benzotriazole 4(ou 5)-Methyl-1H-benzotriazole | Granulés brun clair ayant une odeur caractéristique |
| 5,6-dimethyl-1H-benzotriazole  <chem>C8H9N3</chem> | 4184-79-6 | 224-058-3 | | Xyliltriazole 5,6-dimethyl-1H-1,2,3-benzotriazole 5,6-dimethylbenzotriazole 5,6-dimethyl-2H-benzotriazole | Poudre cristalline jaune à brune |
| 5-chlorobenzotriazole  <chem>C6H4ClN3</chem> | 94-97-3 | 202-378-4 | | 5-chloro-1H-1,2,3-benzotriazole | Poudre blanche |

| Substances chimiques | N° CAS | N° EINECS | SAND RE | Synonyme | Formes physiques |
|---|------------|-----------|---------|---|---|
| 1-hydroxybenzotriazole  <chem>C6H5N3O</chem> | 2592-95-2 | 219-989-7 | | 1-Hydroxy-1H-benzotriazole Benzimidol hydrate N-Hydroxybenzotriazole hydrate 1H-Benzotriazole, 1-hydroxy- 1-Hydroxy-1,2,3-benzotriazole 1H-benzotriazol-1-ol | Poudre cristalline blanche |
| MAJORITAIREMENT UTILISES COMME ABSORBEURS D'UV | | | | | |
| 2-benzotriazol-2-yl-4,6-di-tert-butylphenol  <chem>C20H25N3O</chem> | 3846-71-7 | 223-346-6 | | UV-320 ; 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)benzotriazole 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)benzotriazole 2-(2'-Hydroxy-3'5'-di-tert-butylphenyl)benzotriazole 2-(2-Benzotriazolyl)-4,6-di-tert-butylphenol 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2Hbenzotriazole 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)benzotriazole 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole | Solide blanc |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-ditertpentyphenol  <chem>C22H29N3O</chem> | 25973-55-1 | 247-384-8 | | UV-328; Phenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1,1-dimethylpropyl)-; 2-(2-hydroxy-3;5-di-tert-amyl-phenyl) 2H-benzotriazole; 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(2-methylbutan-2-yl)phenol; 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1,1-dimethylpropyl)phenol; 2-(3,5-Di-tert-amyl-2-hydroxyphenyl)benzotriazole; 2-(4,7-dihydro-2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(2-methylbutan-2-yl)phenol; 2-(benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(2-methylbutan-2-yl)phenol | Poudre, cristaux de couleur blanche à jaune clair |
| 2,4-di-tert-butyl-6-(5-chlorobenzotriazol-2-yl)phenol  <chem>C20H24Cl3N3O</chem> | 3864-99-1 | 223-383-0 | | UV-327 2,4-di-tert-butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)phenol; 2-(2'-hydroxy-3,5'-di-tert-butylphenyl)-5-chlorobenzotriazole; Phenol, 2-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1,1-dimethylethyl)-; 2-(5-Chloro-2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-butylphenol; 2,4-di-tert-butyl-6-(5-chloro-2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)phenol; | Poudre jaune clair |

| Substances chimiques | N° CAS | N° EINECS | SAND RE | Synonyme | Formes physiques |
|--|------------|-----------|---------|---|---|
| | | | | 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chloro-2H-benzotriazole | |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(tert-butyl)-6-(sec-butyl)phenol  $C_{20}H_{25}N_3O$ | 36437-37-3 | 253-037-1 | | UV-350; 2-(benzotriazol-2-yl)-6- butan-2-yl-4-tert-butylphenol; Phenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1-dimethylethyl)-6-(1-methylpropyl)- ; 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-6-(butan-2-yl)-4-tert-butylphenol; 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-(tert-butyl)-6-(secbutyl)phenol; 2-(3-sec-Butyl-5-tert-butyl-2-hydroxyphenyl)benzotriazole; 2-(benzotriazol-2-yl)-6-butan-2-yl-4-tert-butylphenol; | Solide blanc cassé ou jaune |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol  $C_{30}H_{29}N_3O$ | 70321-86-7 | 274-570-6 | | UV-234 2-(benzotriazol-2-yl)-4,6- bis(2-phenylpropan-2- yl)phenol; 2-[2-hydroxy-3,5-bis(1,1-dimethylbenzyl)phenyl]benzotriazole ; Phenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)- | Poudre jaune clair |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol  $C_{13}H_{11}N_3O$ | 2440-22-4 | 219-470-5 | | Drometrisole; UV-P 2-(benzotriazol-2-yl)-4- methylphenol ; 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole ; 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazole ; 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol ; 2-Benzotriazolyl-4-methylphenol ; Benazol P; p-Cresol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-; Drometrisolum ; p-Cresol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-; Phenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl- 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazole ; 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol ; Benzotriazolyl-4-methylphenol 2- | Poudre cristalline de couleur blanc cassé à jaune |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol  | 3147-75-9 | | | Octrizole; UV-329 2-(benzotriazol-2-yl)-4- (2,4,4-trimethylpentan-2- yl)phenol ; Phenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-; | Poudre blanc cassé |

| Substances chimiques | N° CAS | N° EINECS | SAND RE | Synonyme | Formes physiques |
|--|-------------|------------------------|---------|---|--|
|  <p>C₂₀H₂₅N₃O</p> | | | | 2-(2-Hydroxy-5-tert-octylphenyl) benzotriazole ; 2-(2-Hydroxy-5-tert-octylphenyl)benzotriazole ; 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenol; 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenol ; 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-teramethylbutyl)phenol ; 2-(5-tert-octyl-2-hydroxyphenyl)-2H-benzotriazole ; 2-(benzotriazol-2-yl)-4-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenol ; UV absorber-1 | |
|  <p>Bumetrizole</p> <p>C₁₇H₁₈ClN₃O</p> | 3896-11-5 | 223-445-4 | | Bumetrizole; UV-326 2-tert-butyl-6-(5-chlorobenzotriazol-2-yl)-4-methylphenol; 2-(2'-Hydroxy-3'-t-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazole ; 2-(2'-Hydroxy-3'-tert-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazole; 2-(5-Chloro-2H-benzotriazol-2-yl)-6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-phenol; Bumetrizolum; 2-tert-Butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol; Phenol, 2-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)-6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-; UV Absorber-6 ; Tinuvin ; 2-(2'-hydroxy-5'-t-octylphenyl)-benzotriazole ; 2-(3'-tert-butyl-2'hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazole; 2-(5-Chloro-2-benzotriazolyl)-6-tert-butyl-p-cresol | Poudre jaune clair |
|  <p>3-[3-tert-butyl-5-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxyphenyl]propanoate</p> <p>C₂₀H₂₃N₃O₃</p> | 84268-33-7 | 400-820-2 672-710-4 | | UV-1130; Tinuvin 1130 methyl 3-[3-(benzotriazol-2-yl)-5-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propanoate; Benzenepropanoic acid, 3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester; methyl 3-[3-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-5-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propanoate; Methyl 3-[3-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxy-5-(2-methyl- | Poudre blanche |
| <p>3-(2H-Benzotriazolyl)-5-(1,1-di-methylethyl)-4-hydroxy-benzenepropanoic acid octyl esters</p> | 127519-17-9 | 407-000-3 | | UV-384; Tinuvin 384 octyl 3-[3-(benzotriazol-2-yl)-5-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propanoate; | Solide blanc cassé ou liquide incolore |

| Substances chimiques | N° CAS | N° EINECS | SAND RE | Synonyme | Formes physiques |
|---|------------|-----------|---------|--|------------------|
|  <p>$C_{81}H_{111}N_9O_9$</p> | | | | <p>3-(2H-Benzotriazolyl)-5-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-benzenepropanoic acid octyl esters;</p> <p>4-methylhexyl 3-[3-(benzotriazol-2-yl)-5-tert-butyl-4-hydroxyphenyl] propanoate;</p> <p>Benzenepropanoic acid,3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, C7-9-branched and linear alkyl esters;</p> <p>reaction mass of branched and linear C7-C9 alkyl 3-[3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl]propionates;</p> <p>Benzenepropanoic acid, 3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, C7-9-branched and linear alkyl esters;</p> <p>A mixture of branched and linear C7-C9 alkyl 3-[3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl]propionates</p> | |
| <p>2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-6-(2-phenylpropan-2-yl)-4-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenol</p>  <p>$C_{29}H_{35}N_3O$</p> | 73936-91-1 | 422-600-5 | | <p>UV- 928</p> <p>2-(benzotriazol-2-yl)-6-(2- phenylpropan-2-yl)-4- (2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenol;</p> <p>Phenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-6-(1-methyl-1-phenylethyl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)- ;</p> <p>2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-(1-methyl-1-phenylethyl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol</p> | Poudre jaune |
| <p>2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-tert-butylphenol</p>  <p>$C_{16}H_{17}N_3O$</p> | 3147-76-0 | 221-574-0 | | <p>UV-PS</p> <p>2-(benzotriazol-2-yl)-4-tert-butylphenol ;</p> <p>2-(5-tert-Butyl-2-hydroxyphenyl)benzotriazole</p> | Solide blanc |

| Substances chimiques | N° CAS | N° EINECS | SAND RE | Synonyme | Formes physiques |
|--|-------------|------------------------|---------|---|---------------------|
| <p>Drometrizole trisiloxane</p> <p>$C_{24}H_{39}N_3O_3Si_3$</p> | 155633-54-8 | 423-660-5 | | <p>2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-[2-methyl-3-[1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]-1-disiloxanyl]propyl]phenol</p> <p>OR 10154</p> <p>Mexoryl XL</p> <p>Silatrizole</p> <p>2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-[2-methyl-3-[1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl]phenol</p> | Solide beige pâle |
| <p>2,2'-Methylenebis[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol]</p> <p>$C_{41}H_{50}N_6O_2$</p> | 103597-45-1 | 403-800-1 600-456-6 | | <p>Tinuvin 360, UV-360</p> <p>Bisoctrizole</p> <p>2,2'-Methylenebis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazolylphenol]</p> <p>2,2'-Methylenebis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-(2H-benzotriazol-2-yl)phenol]</p> <p>2,2'-Methylenebis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-ylphenol]</p> <p>2,2'-Methylenebis[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-tert-octylphenol]</p> | Poudre jaune clair |
| <p>2-(2H-benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol</p> <p>$C_{25}H_{35}N_3O$</p> | 125304-04-3 | 603-051-2 | | <p>UV-571</p> <p>2-(2H-benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methyl-phenol, branched and linear</p> | Liquide jaune clair |

• Solubilité

Les benzotriazoles phénoliques sont très peu solubles voire insolubles dans l'eau, comme cela est le cas du 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-ditertpentylphenol (UV-328) et du 2,4-di-tert-butyl-6-(5-chlorobenzotriazol-2-yl)phenol (UV-327)..

Les benzotriazoles présentent une excellente solubilité dans de nombreux solvants organiques (alcool, benzène, toluène, diméthylformamide, méthanol et chloroforme).

Tableau 2 : Solubilité dans l'eau de substances appartenant à la famille des benzotriazoles

| Nom | Solubilité | Température (°C) |
|--|-------------------------|-------------------|
| Benzotriazole | 20 g/L | 25 |
| | 1 à 5 g/L | 23,7 |
| 5-méthyl-1H-benzotriazole | 6 g/L | 25 |
| tolyltriazole ou (4(ou 5)-Méthyl-1H-benzotriazole) | 100 mg/L | 18 |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-ditertpentylphénol (UV-328) | 0,015 mg/L ⁶ | Pas d'information |
| 2,4-di-tert-butyl-6-(5-chlorobenzotriazol-2-yl)phénol (UV-327) | 0,0265 mg/L | 25 |
| Drométrizole | 6 mg/L | 25 |

• Réactivité

La stabilité thermique et chimique des benzotriazoles (en présence d'H₂SO₄, de KOH ou LiAlH₄) est élevée.

Pour les applications utilisant leurs propriétés anticorrosives, les benzotriazoles forment des complexes métalliques très stables avec de nombreux métaux et alliages empêchant les réactions de surface.

Les benzotriazoles hydroxyphényles sont stables sur le plan photochimique et sont capables d'absorber la lumière dans le proche UV (300 – 400 nm).

Les benzotriazoles sont incompatibles avec les oxydants, les bases et les acides forts.

• Décomposition

La décomposition thermique des benzotriazoles génère des oxydes de carbone et des oxydes d'azote.

2.2 Réglementation

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

2.2.1 Textes généraux

2.2.1.1 REACH

Dans le cadre du règlement REACH, l'ECHA a évalué les effets environnementaux potentiels des quatre benzotriazoles suivants qui répondent aux critères de l'Annexe XIII pour l'identification en tant que substance persistante, bioaccumulable et toxique (PBT) et très persistante, très bioaccumulable (vPvB) :

- 2-(2H-benzotriazole-2-yl)-4,6-ditertpentylphénol (UV-328) : PBT et vPvB;
- 2,4-di-tert-butyl-6-(5-chlorobenzotriazol-2-yl)phénol (UV-327) : vPvB;
- 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(tert-butyl)-6-(sec-butyl)phénol (UV-350) : vPvB;
- 2-benzotriazol-2-yl-4,6-di-tert-butylphénol (UV-320) : PBT et vPvB.

Ainsi, ces benzotriazoles ont été inclus en décembre 2014 (UV-320 et UV-328) et 2015 (UV-327 et UV-350) dans la liste des substances extrêmement préoccupantes candidates en vue d'une autorisation (liste SHVC) en raison de leurs propriétés PBT et vPvB.

Elles ont, en outre, été inscrites à l'annexe XIV du règlement (CE) n° 1907/2006 par le règlement (UE) 2020/171 du 6 février 2020. Pour chacune de ces substances, leur mise sur le marché est interdite à partir du 27 mai 2022, et leur utilisation est interdite à partir du 27 novembre 2023, sauf si une demande d'autorisation dans le cadre du règlement REACH est déposée et acceptée.

⁶ La solubilité du 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-ditertpentylphénol (UV-328) est estimée à 0,015 mg/L et mesurée à moins de 0,001 mg/L.

Dans le cadre du plan d'action continu communautaire (CoRAP Community Rolling Action Plan) :

- Le benzotriazole a fait l'objet d'une évaluation par l'Allemagne en 2016 initialement sur la base des préoccupations suivantes : perturbateur endocrinien potentiel, tonnage élevé (> 1000 tonnes) et évaluation de l'exposition professionnelle et de la population générale. Cette évaluation a conduit à la demande d'informations complémentaires, et la substance est en juin 2021 en cours d'examen pour son potentiel de perturbateur endocrinien.
- Le 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol (Drométrizole) a été évalué par la République Tchèque en 2016 sur la base des préoccupations suivantes : sensibilité cutanée et évaluation de l'exposition.

D'autres benzotriazoles font partie de la liste d'évaluation PBT de l'ECHA et sont en cours d'évaluation par un groupe d'experts :

- 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-méthyl-1-phényléthyl)phénol (UV-234)
- 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol (UV-329 – Octrizole)
- 3-(2H-Benzotriazol-2-yl)-5-(1,1-di-méthylethyl)-4-hydroxy-benzènepropanoïque octyle esters
- 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-6-(2-phénylpropan-2-yl)-4-(2,4,4-triméthylpentan-2-yl)phénol

Pour plusieurs benzotriazoles un RMOA⁷ est en cours de développement, afin notamment de décider notamment de l'opportunité d'inscrire ces substances à l'Annexe XIV de REACH et donc de soumettre leur usage à autorisation :

- 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-méthyl-1-phényléthyl)phénol (UV-234) sur la base des préoccupations suivantes : perturbateur endocrinien et persistance.
- 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol (UV-329 – Octrizole) sur la base des préoccupations suivantes : bioaccumulation, persistance et écotoxicité.
- 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol (Drométrizole) sur la base des préoccupations suivantes : persistance, toxicité pour la reproduction et autre toxicité pour l'homme.
- Bumétrizole sur la base des préoccupations suivantes : substance cancérigène, mutagène et toxique pour la reproduction.
- 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-6-(2-phénylpropan-2-yl)-4-(2,4,4-triméthylpentan-2-yl)phénol sur la base des préoccupations suivantes : bioaccumulation, persistance et toxicité pour l'homme.

2.2.1.2 Directive Cadre sur l'Eau (DCE)

Le benzotriazole (CAS 95-14-7) et le tolyltriazole (CAS 29385-43-1) font partie de la liste des micropolluants de l'analyse régulière du contrôle de surveillance de l'état chimique des eaux souterraines (arrêté du 25 janvier 2010 modifié établissant le programme de surveillance des eaux).

2.2.2 Règlementation sectorielle

2.2.2.1 Cosmétiques

D'après l'annexe VI du règlement cosmétiques (UE) n° 1223/2009, 2 benzotriazoles sont autorisés en tant que filtre UV dans les produits cosmétiques prêts à l'emploi :

- Drométrizole Trisiloxane (CAS : 155633-54-8) à une concentration inférieure à 15%
- Méthylène Bis-Benzotriazolyl Tétraméthylbutylphénol (CAS : 103597-45-1) à une concentration inférieure à 10%.

A ce titre, aucun autre benzotriazole ne peut être utilisé en tant que filtre UV dans les cosmétiques.

2.2.2.2 Produits d'entretien

D'après l'arrêté du 8 septembre 1999, en application de l'article 11 du décret n° 73-138 du 12 février 1973 portant application de la loi du 1er août 1905 sur les fraudes et falsifications concernant les procédés et les produits utilisés pour le nettoyage des matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées, produits et boissons pour l'alimentation de l'homme et des animaux, le benzotriazole

⁷ Regulatory management option analysis

(CAS 95-14-7) est autorisé pour entrer dans la composition de produits de nettoyage en tant qu'agent anticorrosion. Ces produits de nettoyage doivent être destinés à des utilisations industrielles et être rincés à l'eau potable ou à la vapeur d'eau, après usage, ou doivent servir au rinçage de la vaisselle. Le benzotriazole doit être pur à 99% et doit contenir au maximum 0,1% de 1,2-aminotriazole. La concentration en benzotriazole dans le produit de nettoyage ne doit pas excéder 0,5%.

2.3 Valeurs et normes appliquées en France

2.3.1 Seuils de rejets pour les installations classées et les stations de traitement des eaux usées

Les installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises aux régimes d'autorisation et d'enregistrement doivent respecter les seuils de rejets de polluants vers les eaux fixés par 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. Aucun seuil n'est spécifié pour les benzotriazoles.

Quant aux stations de traitement des eaux usées (STEU), l'arrêté du 21 juillet 2015 relatif aux systèmes d'assainissement collectif et aux installations d'assainissement non collectif, à l'exception des installations d'assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique inférieure ou égale à 1,2 kg/j de DBO5 fixe un cadre de gestion des systèmes d'assainissement. Aucune disposition spécifique aux rejets des benzotriazoles n'est présente dans cet arrêté.

2.3.2 Normes de qualité environnementale (NQE) et valeur guide environnementale (VGE)

Dans le cadre de l'évaluation du bon état des eaux, des normes de qualité environnementale (NQE) pour les eaux de surfaces ont été établies au niveau communautaire par la directive 2008/105/CE faisant partie d'un contexte plus large sur la gestion durable des eaux fixée par la directive cadre sur l'eau (DCE). Ces dispositions ont été transposées au niveau national dans le cadre de l'arrêté du 25 janvier 2010 modifié établissant le programme de surveillance de l'état des eaux et de l'arrêté du 8 juillet 2010 modifié établissant la liste des substances prioritaires et fixant les modalités et délais de réduction progressive et d'élimination des déversements, écoulements, rejets directs ou indirects respectivement des substances prioritaires et des substances dangereuses.

Il n'existe pas à ce jour de NQE associé aux benzotriazoles au niveau communautaire et au niveau national. De plus, l'Ineris n'a pas établi de valeur guide environnementale (VGE) dans l'eau pour les benzotriazoles (portail substances Ineris⁸).

2.3.3 Valeurs appliquées en milieu professionnel

Il n'existe pas en France de valeur appliquée en milieu professionnel pour les benzotriazoles.

2.3.4 Valeurs appliquées pour la qualité des eaux de consommation

En France, l'Annexe I de l'arrêté du 11 janvier 2007 modifié relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine ne fixe pas de teneur maximale pour les benzotriazoles.

En 2008, le Conseil Australien de la protection de l'environnement et du patrimoine a élaboré des normes de qualité pour l'eau potable pour le 5-méthyl-1H-benzotriazole (NRMMC, 2008) :

- Concentration maximale admissible = 2 400 ng.L⁻¹
- Valeur guide = 7 ng.L⁻¹

Au Danemark la concentration admissible dans l'eau potable est égale à 20 ng.L⁻¹ pour le 1H-benzotriazole et le 5-chloro-1H-benzotriazole (Danish Environmental Protection Agency, 2013).

⁸ [Ineris - Portail Substances Chimiques, accueil](#)

En novembre 2019 et août 2020, le Minnesota Department of Health a établi une valeur guide dans l'eau souterraine de 20 µg.L⁻¹ pour le 1H-benzotriazole, le tolyltriazole et le 5-méthyl-1H-benzotriazole (MDDH, 2019, 2020).

2.4 Autres textes

2.4.1 Eaux de rejet

Les benzotriazoles ne sont pas concernés par l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux (RSDE), dont l'objectif est de mieux connaître les émissions des stations de traitement des eaux usées (STEU), afin d'identifier et de prioriser le cas échéant les réductions, voire les suppressions des émissions vers le milieu aquatique de certaines substances dangereuses.

2.4.2 Eaux souterraines

D'après l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement le benzotriazole (CAS 95-14-7) et le tolyltriazole (CAS 29385-43-1) sont sur la liste des micropolluants de l'analyse régulière du contrôle de surveillance de l'état chimique des eaux souterraines (voir également 2.2.1.2).

2.4.3 Eaux de surface

Les benzotriazoles ne sont pas surveillés dans les eaux de surface d'après les annexes II et III de l'arrêté du 25 janvier 2010 modifié établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement (voir également 2.2.1.2).

2.4.4 Produits phytosanitaires dans l'alimentation

Sans objet, les benzotriazoles n'étant pas utilisés comme produits phytosanitaires.

2.4.5 Contact alimentaire

Dans le cadre du règlement (UE) n°10/2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires les substances du Tableau 3 sont réglementées :

Tableau 3. Benzotriazoles inclus dans le cadre du règlement (UE) N°10/2011

| Nom | CAS | Peut être utilisée comme additif ou auxiliaire de production de polymères | Peut être utilisée comme monomère ou autre substance de départ ou macromolécule obtenue par | LMS ⁹ (mg/kg) |
|-----|-----|---|---|--------------------------|
|-----|-----|---|---|--------------------------|

⁹ LMS : Limites de migrations spécifiques

| | | | fermentation microbienne | |
|---|------------|-----|--------------------------|-----|
| 2-[2-hydroxy-3,5-bis(1,1-diméthylbenzyl)phényl]benzotriazole | 70321-86-7 | Oui | Non | 1,5 |
| 2-(2-hydroxy-3-tert-butyl-5-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole | 3896-11-5 | Oui | Non | 30 |
| 2-(2'-hydroxy-3,5'-di-tert-butylphényl)-5-chlorobenzotriazole | 3864-99-1 | Oui | Non | 30 |
| 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole | 2440-22-4 | Oui | Non | 30 |

Dans le cas du 2-(2-hydroxy-3-tert-butyl-5-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole, du 2-(2'-hydroxy-3,5'-di-tert-butylphényl)-5-chlorobenzotriazole et du 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole la LMS risque d'être dépassée dans les polyoléfines.

En ce qui concerne l'arrêté du 5 août 2020 relatif aux matériaux et objets en caoutchouc destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires et aux sucettes pour nourrissons et enfants en bas-âge, le 5-chloro-2-(2-hydroxy-3-tert-butyl-5-méthylphényl)-2H-benzothiazole¹⁰ (CAS 3896-11-5) est autorisé à une LMS de 30 mg/kg.

2.4.6 Règlementation extra européenne

2.4.6.1 Convention OSPAR

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

2.4.6.2 Convention de Rotterdam

Les benzotriazoles ne font pas partie de la liste des produits chimiques soumis à la « Procédure de consentement préalable en connaissance de cause » de la convention de Rotterdam.

2.4.6.3 Convention de Stockholm

Le 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-ditertpentylphénol (UV-328) fait partie de la liste des substances en préparation pour une éventuelle inclusion sur la liste des Polluants Organiques Persistants (POP) de la convention de Stockholm.



2.5 Classification et étiquetage

2.5.1 Classification et étiquetage harmonisé

Les benzotriazoles du Tableau 4 ont une classification et un étiquetage harmonisé au regard du règlement 1272/2008 dit règlement CLP.

¹⁰ La LMS pour le 5-chloro-2-(2-hydroxy-3-tert-butyl-5-méthylphényl)-2H-benzothiazole est exprimée pour la somme des substances : 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole (CAS : 2440-22-4) + 2-(2'-hydroxy-3,5'-ditertbutylphényl)-5-chlorobenzotriazole (CAS 3864-99-1) + 2-(2-hydroxy-3-tert-butyl-5-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole (CAS : 3896-11-5).

Tableau 4. Classification CLP harmonisée selon l'ECHA¹¹

| Substance | | Classification | | Étiquetage | |
|--|-------------|----------------------------------|------------------------------|---|-------------------------------|
| Nom | CAS | Classes et catégories de dangers | Codes des mentions de danger | Code des pictogrammes mention d'avertissement | Code des mentions des dangers |
| 2,2'-Méthylènebis[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénol] | 103597-45-1 | Aquatic chronic 4 | H 413 | Aucun | H 413 |
| 3-(2H-Benzotriazol-5-(1,1-diméthylethyl)-4-hydroxybenzène)propanoïque acid octyle esters | 127519-17-9 | Aquatic chronic 2 | H 411 | GHS09  | H 411 |
| 1-hydroxybenzotriazole | 2592-95-2 | Expl. 1.3 | H 203 | GHS01 Dgr  | H 203 |

2.5.2 Classification et étiquetage non harmonisée

Les benzotriazoles du tableau below n'ont pas de classification harmonisée. Les données sont issues des classifications et étiquetages notifiés par les entreprises.

Tableau 5: Classification CLP non harmonisée selon les notifications mises à disposition par l'ECHA¹²

| Substance | | Classification notifiée | | | | |
|--|------------|--------------------------|----------------------|----------------------------------|---------------------------|---|
| Nom | CAS | Nombre d'enregistrements | Nombre de déclarants | Classes et catégories de dangers | Code de mention de danger | Code des pictogrammes mention d'avertissement |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-méthyl-1- | 70321-86-7 | 633 | 184 | Aquatic chronic 3 | H412 | |

¹¹ <http://echa.europa.eu/> - consulté en Mai 2021

¹² <http://echa.europa.eu/> - consulté en Mai 2021

| Substance | | Classification notifiée | | | | |
|---|------------|--------------------------|----------------------|--------------------------------------|---------------------------|---|
| Nom | CAS | Nombre d'enregistrements | Nombre de déclarants | Classes et catégories de dangers | Code de mention de danger | Code des pictogrammes mention d'avertissement |
| phenylethyl)phenol | | | 157 | Aquatic chronic 4 | H413 | |
| Benzotriazole | 95-14-7 | 1755 | 1699 | Acute tox 4 | H302 | |
| | | | 1447 | Eye irrit 2 | H319 | |
| | | | 740 | Aquatic chronic 3 | H412 | |
| | | | 736 | Acute tox 4 | H332 | |
| Bumetrizole | 3896-11-5 | 2120 | 1691 | Aquatic chronic 4 | H413 | |
| Methyl-1H-benzotriazole | 29385-43-1 | 3886 | 3844 | Acute tox 4 | H302 | |
| | | | 2869 | Eye irrit 2 | H319 | |
| | | | 2348 | Aquatic chronic 3 | H412 | |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol | 3147-75-9 | 718 | 154 | Aquatic chronic 3 | H412 | |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol | | Pas d'enregistrement | | | | |
| 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-6-(2-phenylpropan-2-yl)-4-(2,4,4)trimethylpentan-2-yl)phenol | 73936-91-1 | 38 | 8 | Aquatic chronic 4 | H412 | Aucun |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-ditertpentylphenol | 25973-55-1 | 1690 | 1580 | STOT RE 2, organes, foie, rein, sang | H373 | |
| | | | 1496 | Aquatic chronic 4 | H413 | |
| 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-tert-butylphenol | | Pas d'enregistrement | | | | |
| 3-[3-tert-butyl-5-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxyphenyl]propionate | 84268-33-7 | 91 | 90 | Aquatic chronic 4 | H413 | Aucun |
| 5-methyl-1H-benzotriazole | 136-85-6 | 93 | 91 | Acute tox 4 | H302 | Aucun |
| | | | 48 | STOT SE 3 | H335 | |

| Substance | | Classification notifiée | | | | |
|--|-------------|--------------------------|----------------------|--|---------------------------|---|
| Nom | CAS | Nombre d'enregistrements | Nombre de déclarants | Classes et catégories de dangers | Code de mention de danger | Code des pictogrammes mention d'avertissement |
| | | | 47 | Eye irrit 2 | H319 | |
| | | | 47 | Eye irrit 2 | H315 | |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(tert-butyl)-6-(sec-butyl)phenol | 36437-37-3 | 172 | 153 | STOT RE 2 par voie orale ou inhalation | H373 | |
| | | | 172 | Aquatic chronic 4 | H413 | |
| 2,4-di-tert-butyl-6-(5-chlorobenzotriazol-2-yl)phenol | 3864-99-1 | 602 | 521 | STOT RE 2 organes, foie | H373 | |
| | | | 517 | Aquatic chronic 3 | H412 | |
| 2-benzotriazol-2-yl-4,6-di-tert-butylphenol | 3846-71-7 | 112 | 111 | Aquatic chronic 3 | H412 | |
| | | | 110 | STOT RE 2 | H373 | |
| Phenol, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-Methyl-6-(2-Methyl-3-(1,3,3,3-Tetramethyl-1-(Trimethylsilyl)Oxy)-Disiloxanyl)Propyl | 155633-54-8 | Pas d'enregistrement | | | | |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol | 125304-04-3 | 360 | 261 | Aquatic chronic 2 | H411 | |
| 4-methyl-1H-benzotriazole | 29878-31-7 | 73 | 40 | Acute tox 4 | H302 | |
| | | | 39 | Eye irrit 2 | H319 | |
| | | | 39 | Acute tox 4 | H332 | |
| | | | 39 | Aquatic chronic 3 | H412 | |
| 5,6-dimethyl-1H-benzotriazole | 4184-79-6 | 43 | 43 | Skin irrit | H315 | |
| | | | 43 | Eye irrit 2 | H319 | |
| | | | 42 | STOT SE 3 | H335 | |
| 5-chlorobenzotriazole | 94-97-3 | 136 | 129 | Acute tox 4 | H302 | |

Tableau 6. Mentions de danger des benzotriazoles, d'après le règlement CLP.

| Classification Étiquetage |
|---|
| Liste des classifications et des étiquetages harmonisés des substances dangereuses ; annexe VI, tableau 3.1 du règlement CLP. |

| | |
|------|--|
| H203 | Explosif ; danger d'incendie, d'effet de souffle ou de projection. |
| H302 | Nocif en cas d'ingestion. |
| H315 | Provoque une irritation cutanée. |
| H319 | Provoque une sévère irritation des yeux. |
| H332 | Nocif par inhalation. |
| H335 | Peut irriter les voies respiratoires. |
| H373 | Risque présumé d'effets graves pour les organes. |
| H411 | Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme. |
| H412 | Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme. |
| H413 | Peut être nocif à long terme pour les organismes aquatiques. |

2.6 Sources naturelles de benzotriazoles

Les benzotriazoles sont des substances d'origine anthropique et ne sont pas présentes de manière naturelle dans l'environnement.

2.7 Sources non-intentionnelles de benzotriazoles

Aucune donnée n'a été trouvée concernant des sources non intentionnelles de benzotriazoles.

3 Production et utilisations

3.1 Production et vente

3.1.1 Données économiques

3.1.1.1 Données économiques mondiales

Les benzotriazoles sont des composés chimiques produits mondialement. Ils ont un large éventail d'applications et sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels. Ces composés sont produits et commercialisés depuis la fin des années 1950 aux Etats-Unis. Un certain nombre de benzotriazoles sont produits à des volumes excédant 500 tonnes par an (Cantwell, Sullivan, & Burgess, 2015). A la fin des années 1990 la consommation de benzotriazoles dans le plastique a atteint presque 2000 tonnes en Amérique du Nord. En 2001, la consommation était d'environ 2500 tonnes (John C Crawford, 1999). En 2012, la production de 1H-benzotriazole s'est élevée à 850 tonnes (Shi, Liu, Xiong, Cai, & Ying, 2019). Plus de 9000 tonnes de benzotriazoles sont utilisées chaque année aux Etats-Unis (Chung, Lin, & Lin, 2018).

En Australie, l'importation annuelle de benzotriazoles s'élève à moins de 100 tonnes par an (Loi, Busetti, Linge, & Joll, 2013).

En Suède, Norvège, Finlande et Danemark, l'UV-328 (CAS 25973-55-1) est utilisé depuis 1999. Une diminution de 5,8 tonnes des quantités utilisées est constatée lors des dernières années de déclaration, la quantité de benzotriazoles étant passée de 8,1 tonnes en 2008 à 2,3 tonnes en 2011 (Environnement et Changement climatique Canada & Santé Canada, 2016). L'utilisation du benzotriazole (95-14-7) dans les préparations est en augmentation depuis les années 2000 en Suède, Norvège et au Danemark (Substance in Preparations in Nordic Countries, 2021).

Au Japon la consommation de benzotriazoles est passée d'environ 1050 tonnes en 1985 à 1 400 tonnes en 1996 (John C Crawford, 1999). La production annuelle et l'import d'UV-327 était de 2 310 tonnes d'avril 2004 à Mars 2008. La production d'UV-320 s'élevait à 717,1 tonnes d'avril 2002 jusqu'en Octobre 2005. Aujourd'hui, plus aucune production, importation ou utilisation de ce produit n'est possible du fait de son interdiction (Nakata, Murata, & Filatreau, 2009).

En Europe, l'utilisation de dérivés de benzotriazoles pour le plastique et pour les autres usages¹³ a crû passant de 725 tonnes en 1987 à un peu plus de 950 tonnes en 1996.

En 1999, « Ciba specialties Corporation » est le plus grand producteur mondial de benzotriazoles, suivi par « Cytec Industries ». Les autres producteurs occidentaux sont « Fairmount Chemical Co. » aux Etats-Unis et « Akcros Chemicals UK Ltd. » au Royaume-Uni (John C Crawford, 1999).

Nous n'avons pas obtenu d'information plus récente sur l'identité des plus importants producteurs de benzotriazoles dans le monde.

3.1.1.2 Données économiques européennes

Aujourd'hui, l'ensemble de la production et de l'importation des différents benzotriazoles est comprise entre 1 et 10 000 tonnes par an en Europe. Certaines substances sont également plus utilisées que d'autres.

¹³ La majorité des benzotriazoles est utilisée pour le plastique.

Tableau 7. Production et importation en Europe de benzotriazoles en tonnes par an (ECHA, 2021).

| Nom | CAS | Production/importation en Europe (tonnes/an) |
|---|--------------|--|
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol | 70321-86-7 | ≥ 1 000 à < 10 000 |
| Benzotriazole | 95-14-7 | ≥ 1 000 à < 10 000 |
| Bumetrizole | 3896-11-5 | ≥ 1 000 à < 10 000 |
| Methyl-1H-Benzotriazole | 29385-43-1 | ≥ 1 000 à < 10 000 |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol | 3147-75-9 | ≥ 1 000 à < 10 000 |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol | 2440-22-4 | ≥ 1 000 à < 10 000 |
| 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-6-(2-phenylpropan-2-yl)-4-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenol | 73936-91-1 | ≥ 1 000 à < 10 000 |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-ditertpentylphenol | 25973-55-1 | ≥ 100 à < 1 000 |
| 2,2'-Methylenebis[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol] | 103597-45-1 | ≥ 100 |
| 3-(2H-Benzotriazolyl)-5-(1,1-di-methylethyl)-4-hydroxy-benzenepropanoic acid octyl esters | 127519-17-9 | ≥ 100 |
| 1-hydroxybenzotriazole | 2592-95-2 | ≥ 10 à < 100 |
| 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-tert-butylphenol | 3147-76-0 | ≥ 1 à < 10 |
| 3-[3-tert-butyl-5-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxyphenyl]propionate | 84268-33-7 | ≥ 1 à < 10 |
| 5-methyl-1H-benzotriazole | 136-85-6 | ≥ 1 à < 10 |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(tert-butyl)-6-(sec-butyl)phenol | 36437-37-3 | Pas de données |
| 2,4-di-tert-butyl-6-(5-chlorobenzotriazol-2-yl)phenol | 3864-99-1 | Pas de données |
| 2-benzotriazol-2-yl-4,6-di-tert-butylphenol | 3846-71-7 | Pas de données |
| Phenol, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4- Methyl-6-(2-Methyl-3-(1,3,3,3-Tetramethyl-1-(Trimethylsilyl)Oxy)-Disiloxanyl)Propyl | 155633- 54-8 | Pas de données |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol | 125304-04-3 | Pas de données |
| 4-methyl-1H-benzotriazole | 29878-31-7 | Pas de données |
| 5,6-dimethyl-1H-benzotriazole | 4184-79-6 | Pas de données |
| 5-chlorobenzotriazole | 94-97-3 | Pas de données |

Les prix varient en fonction des benzotriazoles. Les benzotriazoles inhibiteurs de corrosion coutent 3 à 5 € par kilogramme. Le prix des BUV se situe dans la fourchette de la dizaine d'euros par kg. Certains benzotriazoles comme de drométrizole trisiloxane peuvent atteindre plusieurs centaines d'euros en fonction de la pureté (de 480 à 500€).

3.1.2 Procédé de production

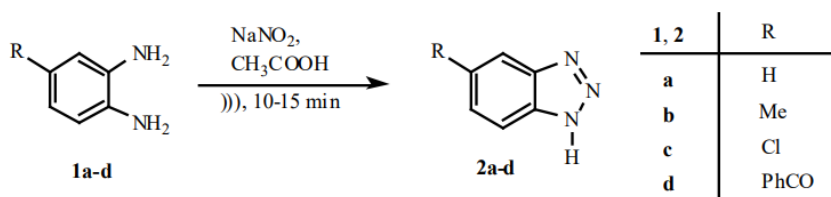
1) Synthèse du benzotriazole

La synthèse du benzotriazole se fait en traitant du o-phénylènediamine avec de l'acide nitreux afin de former du sel de mono-diazonium. Celui-ci se cyclise de manière spontanée pour produire du benzotriazole. La réaction dure 15 à 20 minutes (Labmonk, 2021).

2) Synthèse du benzotriazole et de ses dérivés

Le benzotriazole et ses dérivés peuvent être synthétisés grâce à du o-phenylenediamine avec du nitrite de sodium (NaNO_2) dans de l'acide acétique (CH_3COOH), irradiés par des ultrasons. Cette méthode permet un temps de réaction variant de 10 à 15 minutes suivant le produit synthétisé (Claudio M.P. Pereira et al., 2007).

Figure 1: Synthèse de benzotriazoles (Claudio M.P. Pereira, Stefani, Guzenc, & Orfão, 2007).



| Entry | Reaction time (min.) | Product 2 | Yield (%) ^a |
|-------|----------------------|-----------|------------------------|
| 1 | 10 | a | 91 |
| 2 | 12 | b | 65 |
| 3 | 12 | c | 60 |
| 4 | 15 | d | 90 |

^aYields of isolated products

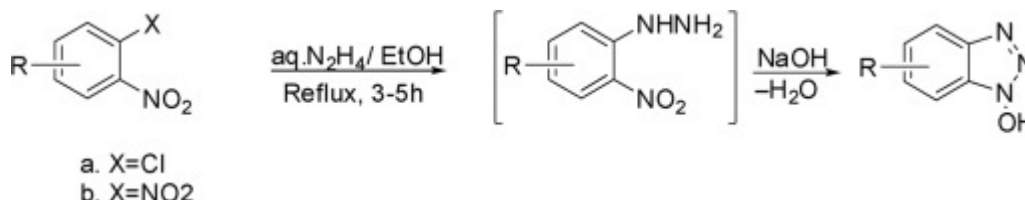
3) Synthèse du 1H-benzotriazole

La réaction entre du 1,3-dihydrobenzimidazol-2-one avec du nitrite de sodium et de l'eau à température élevée (190 à 300°C) sous pression, permet d'obtenir du 1-sodium benzotriazole qui, à la suite d'un traitement acide, donne du 1H-benzotriazole. Les rendements sont élevés (Vishnu Ji Ram, Arun Sethi, Nath, & Ramendra Pratap, 2019).

4) Synthèse du 1H-benzotriazol-1-ol

La réaction de 1-chloro-2-nitrobenzene ou du 1,2-dinitrobenzene avec de l'hydrazine permet de produire du 1H-benzotriazol-1-ol via du 2-nitrophenylhydrazine (Vishnu Ji Ram et al., 2019).

Figure 2. Synthèse du 1H-benzotriazol-1-ol (Vishnu Ji Ram et al., 2019).

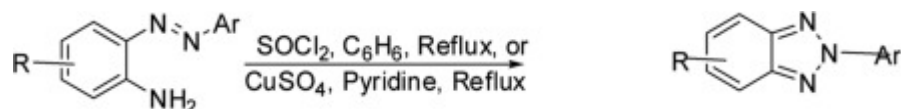


5) Synthèse de 2-arylbenzotriazoles

La production de 2-arylbenzotriazoles peut se faire par l'intermédiaire de :

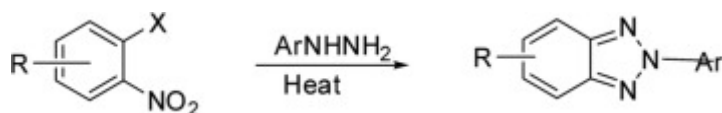
- La réaction de 2-aminobenzène avec du chlorure de thionyle ou de la pyridine sous reflux en utilisant du sulfate de cuivre comme oxydant.

Figure 3. Synthèse du 2-arylbenzotriazole (Vishnu Ji Ram et al., 2019).



- La réaction chauffée entre du 2-nitrochloobenzène ou du 1,2-dinitrobenzène avec de l'arylhiazine en excès (Vishnu Ji Ram et al., 2019).

Figure 4. Synthèse du 2-arylbenzotriazole (Vishnu Ji Ram et al., 2019).



3.1.3 Noms commerciaux des benzotriazoles

Le tableau below répertorie les noms commerciaux des benzotriazoles. Il n'est pas exhaustif.

Tableau 8. Autres synonymes et noms commerciaux

| Synonymes et noms commerciaux {Echa, #11} | |
|---|--|
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-méthyl-1-phényléthyl)phénol | Eversorb 76, Milestab 234, UV-234, THASORB UV-234 |
| Benzotriazole | CAC-BT99, BTA |
| Bumetrizole | Eversorb 73, EVERSTAB 326, LOWILITE® 26, Milestab 326, THASORB UV-326, Tinuvin 326, TK 11048, TU 1104, UV-326 |
| Méthyl-1H-Benzotriazole | CAC-TT100, METHYL-1H-BENZOTRIAZOLE, PX 3844, Tolyltriazole |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol | CHISORB 5411, Eversorb 72, Milestab 329, THASORB UV-329, UV-329, UV-329 |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-crésol | ADK Stab LA 32, Arelite BT10, Benazol II, Benazol P, , Cyasorb UV5365, Drometrizole, Eversorb 71, K.SORB P, Lowilite 55, Mark LA 32, Seikalizer AZ, Sumisorb 200, Tinuvin P, UV-P, Uvasorb SV, Uvinul 3033P, Viosorb 520 |
| 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-6-(2-phénylpropan-2-yl)-4-(2,4,4-triméthylpentan-2-yl)phénol | CGL 120, Chiguard 5228, Eversorb 89, THASORB UV-928, Tinuvin 928, UV-928 |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-ditertpentylphénol | GSTAB® 328, Eversorb 74, UV-328 |
| 2,2'-Méthylènebis[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol] | ADK STAB LA-31RG, Chiguard 5431, Eversorb 78, Lowilite 36, Mixxim BB/100, MPI Milestab UV-360, SONGSORB 3600, SONGSORB 3600 PW, THASORB UV-360, TINUVIN 360, UV-360 |
| 3-(2H-Benzotriazolyl)-5-(1,1-di-méthylethyl)-4-hydroxy-benzènepropanoïque acid octyl esters | CGL 384, Chiguard® 5599, Chisorb 5582, EVERSORB 82-2, THASORB UV 384, TINUVIN 384, UV_BA 82, UVA 82 |
| 1-hydroxybenzotriazole | 1-HYDROXYBENZOTRIAZOLE, HYDRATE |

3.2 Utilisations

Les benzotriazoles ont deux fonctions principales : absorber les UV et inhiber la corrosion au sein des matériaux et produits dans lesquels ils sont incorporés.

3.2.1 Absorbeurs d'UV

Les absorbeurs d'UV (BUV) constituent un sous-groupe des stabilisateurs d'UV. Ils préviennent la dégradation des produits dans lesquels ils sont employés en transformant la radiation UV en chaleur. Les BUV sont généralement ajoutés en faible concentration : 0,1-0,5% du poids du produit (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; John C Crawford, 1999).

En termes de production et d'utilisation, les dérivés du benzotriazole de la forme 2-hydroxyphenyl constituent l'une des plus grandes familles d'absorbeur d'UV (Carpinteiro, Abuin, Rodriguez, Cela, & Ramil, 2010).

Les dérivés de benzotriazoles tels que l'UV-326, -327, -328, -329, -360, -P, comportent un groupe phénol qui absorbe les UV-a et UV-b (Montesdeoca-Esponda, Torres-Padron, Sosa-Ferrera, & Santana-Rodriguez, 2021).

50% des BUV sont utilisés dans les peintures, 40% dans les plastiques et 10% dans les cosmétiques (Germany, 2015).

Les diverses utilisations des benzotriazoles en tant qu'absorbeurs d'UV sont répertoriées dans les paragraphes suivants.

3.2.1.1 Matériaux de construction

Les benzotriazoles répertoriés dans le Tableau 9 sont utilisés dans de nombreux produits :

- Les revêtements (architecturaux, décoratifs...), dont les revêtements industriels pouvant être soumis à de hautes températures, parfois destinés aux surfaces en bois ou en métal ;
- Les peintures ;
- Les joints ;
- Les adhésifs.

Tableau 9. Benzotriazoles absorbeurs d'UV utilisés dans l'industrie des matériaux de construction.

| Nom | CAS | Abréviation | Sources |
|---|-------------|--------------------|---|
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-méthyl-1-phényléthyl)phénol | 70321-86-7 | UV-234 | (BV MPI Chemie, 2021; Chimilab Essor, 2021; Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015) |
| Bumetrizole | 3896-11-5 | UV-326 | (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015) |
| 2,4-di-tert-butyl-6-(5-chlorobenzotriazol-2-yl)phénol | 3864-99-1 | UV-327 | (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015) |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-ditertpentylphénol | 25973-55-1 | UV-328 | (Chimilab Essor, 2021; Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015) |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol | 3147-75-9 | UV-329 / Octrizole | (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; ECHA, 2021) |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(tert-butyl)-6-(sec-butyl)phénol | 36437-37-3 | UV-350 | (Germany, 2015) |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-crésol | 2440-22-4 | UV-P / Dométrizole | (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; ECHA, 2021) |
| 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-6-(2-phénylpropan-2-yl)-4-(2,4,4-triméthylpentan-2-yl)phénol | 73936-91-1 | UV-928 | (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015) |
| 2,2'-Méthylènebis[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol] | 103597-45-1 | UV-360 | (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; ECHA, 2021) |
| 3-(2H-Benzotriazolyl)-5-(1,1-di-méthylethyl)-4-hydroxy-benzenepropanoic acid octyl esters | 127519-17-9 | UV-384 | (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015) |
| 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-tert-butylphénol | 3147-76-0 | UV-PS | (ECHA, 2021) |
| 3-[3-tert-butyl-5-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxyphényl]propionate | 84268-33-7 | UV-1130 | (Chimilab Essor, 2021; Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015) |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-6-dodécyl-4-méthyl-phénol | 125304-04-3 | UV 571 | (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015) |
| Benzotriazole | 95-14-7 | Aucune | (Chung, Lin, & Lin, 2018) |
| 5-méthyl-1H-benzotriazole | 136-85-6 | Aucune | (Chung et al., 2018) |
| Méthyl-1H-Benzotriazole | 29385-43-1 | Aucune | (ECHA, 2021) |

Ils sont également utilisés dans les polymères (dont le polypropylène) destinés à produire des fibres, membranes de construction et isolations pour les bâtiments, des profilés de fenêtres, de portes, de terrasses, de clôtures, des tuyaux et raccords ainsi que des panneaux de signalisation (SpecialChem, 2021).

3.2.1.2 Automobile

Les hydroxyphenylbenzotriazoles, c'est-à-dire les benzotriazoles contenant 2(2-hydroxyphenyl)2H-benzotriazole) dans leur formule, tels que les UV-234, -328, -384, -928 et -1130, sont les absorbeurs d'UV les plus utilisés dans les vernis automobiles car ils possèdent une grande résistance photochimique (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015). Ce sont les plus importants et efficaces en ce qui concerne les revêtements automobiles (John C Crawford, 1999).

Les benzotriazoles sont aussi utilisés dans les fibres et parties en plastique de l'industrie automobile.

3.2.1.3 Plastique / caoutchouc

Les UV sont utilisés dans différents polymères pour la production de plastiques.

Ils sont couramment utilisés dans de nombreux polymères : polyesters, polyacétals, styrènes, polycarbonates, polyoléfines, polyamides, polyalkylènes (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; ECHA, 2021; Germany, 2015). L'ajout d'absorbeurs d'UV dans le PVC, par exemple, permet au matériau de garder sa couleur et son élasticité (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015).

Les UV contenant 2(2-hydroxyphenyl)2H-benzotriazole dans leur formule sont les plus utilisés dans les plastiques grâce à leur efficacité (John C Crawford, 1999).

Beaucoup d'articles en plastique sont destinés à être utilisés en extérieur et sont, de ce fait, fortement exposés aux rayons UV. Ainsi, les UV sont largement inclus dans ces produits. Ils sont également présents dans ceux d'intérieur (jouets, emballages, électroniques...). Ils évitent leur jaunissement (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015).

Tableau 10. Benzotriazoles utilisés dans les produits en plastique et/ou caoutchouc.

| Nom | CAS | Abréviation | Produits | Sources |
|--|------------|-------------|--|---|
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-méthyl-1-phenylethyl)phenol | 70321-86-7 | UV-234 | Jouets, chaussures, équipements électroniques, pneus, emballages alimentaires, matériaux de véhicules... | (BV MPI Chemie, 2021; Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; ECHA, 2021) |
| 2-benzotriazol-2-yl-4,6-di-tert-butylphenol | 3846-71-7 | UV-320 | Pas d'informations sur les produits | (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015) |
| Bumetrizole | 3896-11-5 | UV-326 | Emballage alimentaire, jouets... | (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; ECHA, 2021) |
| 2,4-di-tert-butyl-6-(5-chlorobenzotriazol-2-yl)phenol | 3864-99-1 | UV-327 | Emballages alimentaires | (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015) |

| Nom | CAS | Abréviation | Produits | Sources |
|---|-------------|--------------------|--|--|
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-ditertpentylphenol | 25973-55-1 | UV-328 | Chaussures, emballages alimentaires, jouets, téléphones... | (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; ECHA, 2021; Germany, 2014b) |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol | 3147-75-9 | UV-329 / Octrizole | Chaussures, jouets, téléphones... | (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015) |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(tert-butyl)-6-(sec-butyl)phenol | 36437-37-3 | UV-350 | Pas d'informations sur les produits | (Germany, 2015) |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol | 2440-22-4 | UV-P / Dométrizole | Jouets, emballages alimentaires, téléphones, équipements électroniques... | (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; ECHA, 2021) |
| 2,2'-Methylenebis[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol] | 103597-45-1 | UV-360 | Chaussures, emballages alimentaires, jouets, matériaux de construction, équipements électroniques, téléphones... | (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; ECHA, 2021) |
| 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-6-(2-phenylpropan-2-yl)-4-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenol | 73936-91-1 | UV-928 | Articles de voiture, jouets, chaussures, équipements électroniques, emballages alimentaires, téléphones... | (ECHA, 2021) |
| 3-(2H-Benzotriazolyl)-5-(1,1-di-méthylethyl)-4-hydroxy-benzenepropanoic acid octyl esters | 127519-17-9 | UV-384 | Jouets, chaussures, équipements, articles de voitures, machineries... | (ECHA, 2021) |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-méthylphenol | 125304-04-3 | UV 571 | Pas d'informations sur les produits | (BV MPI Chemie, 2021) |
| Benzotriazole | 95-14-7 | | Jouets, chaussures, emballages (sauf emballages alimentaires) | (ECHA, 2021) |
| 5-chlorobenzotriazole | 94-97-3 | | Pas d'informations sur les produits | (Hart, David, Erickson, & Callender, 2004; Shi et al., 2019) |

3.2.1.4 Cosmétiques

Le méthylène bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol et le drometrizole trisiloxane sont les seuls benzotriazoles approuvés en tant que filtre UV dans les cosmétiques. Ils sont notamment utilisés dans les crèmes solaires. Le méthylène bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol est présent dans des produits cosmétiques sous forme de particules microfines en raison de sa faible solubilité dans l'eau et dans la plupart des huiles cosmétiques. C'est un filtre à particule qui, en plus d'absorber les UV, disperse aussi la lumière. L'effet de dispersion ne contribue qu'à 10% de l'effet total de la protection UV. Le drometrizole trisiloxane, est quant à lui, soluble dans l'eau et les huiles cosmétiques (Bianca A.M.C. Santos et al., 2018). L'addition de ces filtres dans les cosmétiques permet de protéger la peau des effets néfastes des UV (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015).

En complémentarité des filtres UV, des absorbeurs d'UV peuvent être inclus afin de protéger le produit en lui-même (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015). En effet, certains constituants dans les cosmétiques peuvent ne pas être suffisamment stables à la lumière et se dégrader. L'ajout de BUV, particulièrement stables à la lumière, permettrait de filtrer les UV et de protéger la composition (J.C. Grognet, H. Richard, G. Lang, & S. Forestier, 1990).

Tableau 11. Benzotriazoles utilisés dans les cosmétiques.

| Nom | CAS | Abréviation | Produits | Sources |
|--|-------------|--------------------------|---|---|
| Bumetrizole | 3896-11-5 | UV-326 | Crèmes solaires, vernis, crèmes hydratantes, fonds de teint, fards à paupières... | (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; Incy Beauty, 2021; S. Montesdeoca-Esponda, T. Vega-Morales, Z. Sosa-Ferrera, & J.J. Santana-Rodríguez, 2013) |
| 2,2'-Methylenebis[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol] | 103597-45-1 | UV-360 | Crèmes solaires, crèmes pour le visage, produits de soin personnels | (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; ECHA, 2021) |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol | 125304-04-3 | UV 571 | Huiles pour le visage, fond de teint, gel douche | (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; Incy Beauty, 2021) |
| Phenol, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-Methyl-6-(2-Methyl-3-(1,3,3,3-Tetramethyl-1-(Trimethylsilyl)Oxy)-Disiloxanyl)Propyl | 155633-54-8 | Drometrizole trisiloxane | Crèmes solaires, shampoings, lotions, dentifrices | (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; National Center for Biotechnology Information, 2021b) |

3.2.1.5 Autres

Les BUV sont aussi utilisés dans les textiles et fibres, pour protéger le produit de la dégradation (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; ECHA, 2021). Ils permettent d'améliorer la résistance et la durabilité du produit (Liu, Xue, & Kannan, 2017). Les BUV utilisés dans cet objectif sont :

- 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol (CAS 70321-86-7)
- Bumetrizole (CAS 3896-11-5)
- 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol (CAS 3147-75-9)
- 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol (CAS 2440-22-4)
- Benzotriazole (CAS 95-14-7)
- 5-chlorobenzotriazole (CAS 94-97-3)

Les concentrations les plus élevées de benzotriazoles ont été mesurées sur les graphiques présents sur certains vêtements puis dans les chaussettes fabriquées de 97% de polyester et les vêtements contenant 60 % de coton. Dans le cas des chaussettes, le polyester est mélangé avec 1 ou 2% de spandex et 1% de caoutchouc. Il semblerait que des benzotriazoles soient inclus dans le spandex lors de sa production afin de renforcer et d'assurer la durabilité du produit (Liu et al., 2017).

3.2.2 Inhibiteurs de corrosion

Les benzo-1,2,3-triazoles sont couramment utilisés en tant qu'inhibiteur de corrosion dans de nombreux processus industriels et produits ménagers, majoritairement dans les produits ? vaisselles (Weiss et al., 2006a).

Le benzotriazole et ses dérivés sont des inhibiteurs très efficaces pour prévenir la corrosion des alliages à base de cuivre, par exemple, sur de longues périodes (Parook Feroz Khan, Shanthi, Babu, Muralidharan, & Barik, 2015). Il protège aussi l'acier, le cadmium et le nickel.

Le 1H-benzotriazole (ou encore benzotriazole) et le tolyltriazole forment un mince complexe sur les surfaces métalliques qui protège le métal sous-jacent de la corrosion. C'est pourquoi, les benzotriazoles sont ajoutés dans de nombreux produits qui entrent en contact avec du métal (Weiss et al., 2006a).

L'utilisation de benzotriazoles se fait principalement dans les fluides en mécanique et dans les produits d'entretien ménagers. Les applications en tant qu'inhibiteur de corrosion sont développées dans les paragraphes suivants.

3.2.2.1 Mécanique

Les benzotriazoles du Tableau 12 sont particulièrement utilisés dans les avions et les automobiles dans des :

- Fluides dégivrant/antigivrant ;
- Liquides de refroidissement ;
- Liquides de freinage ;
- Lubrifiants.

au sein desquels ils évitent la corrosion des circuits empruntés par ces fluides.

Tableau 12. Benzotriazoles inhibiteurs de corrosion utilisés dans l'industrie mécanique.

| Nom | CAS | Sources |
|-------------------------------|------------|---|
| Benzotriazole | 95-14-7 | (ECHA, 2021; Hart et al., 2004; Janna, Scrimshaw, Williams, Churchley, & Sumpter, 2011; Shi et al., 2019) |
| 4-methyl-1H-benzotriazole | 29878-31-7 | (Janna et al., 2011; Shi et al., 2019) |
| 5-methyl-1H-benzotriazole | 136-85-6 | (Janna et al., 2011; Shi et al., 2019) |
| Methyl-1H-Benzotriazole | 29385-43-1 | (ECHA, 2021; Hart et al., 2004) |
| 5,6-dimethyl-1H-benzotriazole | 4184-79-6 | (Janna et al., 2011; Shi et al., 2019) |
| 5-chlorobenzotriazole | 94-97-3 | (Janna et al., 2011; Shi et al., 2019) |

Ils sont souvent utilisés dans les fluides dégivrants/antigivrants des avions à des concentrations s'élevant jusqu'à 10%. Ils servent aussi d'ignifuge dans cette application (X. Wu, 1998).

Les benzotriazoles sont également utilisés dans les revêtements (peintures, vernis) destinés aux surfaces métalliques (Copper Development Association) dont les voitures.

3.2.2.2 Entretien ménager

En Allemagne, 80 tonnes de benzotriazoles ont été utilisées dans les lave-vaisselles en 2010 (Vetter & Lorenz, 2013).

Les benzotriazoles sont utilisés dans les détergents de lave-vaisselle pour réduire la corrosion de métaux non ferreux. Ils protègent notamment les produits en argent et servent d'agent de polissage (Janna et al., 2011).

Les benzotriazoles ci-dessous sont utilisés dans les détergents pour lave-vaisselle, liquides vaisselle et lessives en poudre contenant des agents blanchissants.

Tableau 13. Benzotriazoles inhibiteurs de corrosion utilisés dans les produits ménagers.

| Nom | CAS | Sources |
|---|------------|--|
| Bumetrizole | 3896-11-5 | (ECHA, 2021) |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-ditertpentylphenol | 25973-55-1 | (ECHA, 2021) |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol | 3147-75-9 | (ECHA, 2021) |
| Benzotriazole | 95-14-7 | (Janna et al., 2011; Shi et al., 2019) |
| 4-methyl-1H-benzotriazole | 29878-31-7 | (Janna et al., 2011; Shi et al., 2019) |
| 5-methyl-1H-benzotriazole | 136-85-6 | (Janna et al., 2011; Shi et al., 2019) |
| Methyl-1H-Benzotriazole | 29385-43-1 | (ECHA, 2021) |
| 5,6-dimethyl-1H-benzotriazole | 4184-79-6 | (Janna et al., 2011; Shi et al., 2019) |
| 5-chlorobenzotriazole | 94-97-3 | (Janna et al., 2011; Shi et al., 2019) |
| 1-hydroxybenzotriazole | 2592-95-2 | (ECHA, 2021) |

3.2.2.3 Autre secteur utilisant des substances appartenant à la famille des benzotriazoles comme inhibiteurs de corrosion

Les benzotriazoles sont aussi utilisés dans les encres afin de protéger les parties en métal des imprimantes et photocopieurs (Shi et al., 2019).

3.2.3 Autres utilisations

Les benzotriazoles sont largement utilisés dans les synthèses organiques et la chimie pharmaceutique. Ils sont d'importants intermédiaires pour la synthèse de produits organiques tels que :

- Les β -amido cétones ;
- Les aldéhydes ;
- Les β -cétosters.

Ils peuvent aussi :

- Être des réactifs pour les réactions d'acylation et de thioacylation
- Faire office de liquides ioniques (Claudio M.P. Pereira et al., 2007).

Enfin, ils peuvent servir de groupes de protection et permettre lors de réactions de bloquer volontairement la réactivité de groupes fonctionnels d'une molécule (Muvvala S. Sudhir, Nadh, & Radhika, 2013).

Les dérivés du 1,2,3-benzotriazole font l'objet de nombreuses recherches dans l'industrie pharmaceutique car ils ont de nombreuses applications notamment grâce à leurs activités biologiques en tant que :

- Analgésique ;
- Antifongique ;
- Antibactérien ;
- Antiparasite ;
- Antiviral ;
- Anti-inflammatoire ;
- Anti convulsant ;
- Inhibiteur de protéine kinase (Muvvala S. Sudhir et al., 2013).

Le groupe fonctionnel benzotriazole a été fréquemment utilisé pour développer des médicaments innovants, notamment dans la lutte contre le cancer. Le vorozole est un dérivé du benzotriazole testé cliniquement en tant qu'agent anti-cancéreux. Le 4,5,6,7-tetrabromobenzotriazole, quant à lui, est un composé de traitement du cancer disponible sur le marché (Yu Ren, 2014).

3.2.4 Synthèse des utilisations

Le tableau below synthétise les fonctions et utilisations des benzotriazoles rencontrés dans les parties précédentes.

Tableau 14. Synthèse des utilisations de benzotriazoles.

| Nom | CAS | Absorbant d'UV | | | | | | | Inhibiteur de corrosion | | | Autre | | | Sources |
|--|------------|------------------------|---------------------------|------------|----------|-----------|-------------|--------|-------------------------|-------------------|-------------------------|------------|-------------|--------|---|
| | | Plastique / caoutchouc | Matériaux de construction | Automobile | Textiles | Polymères | Cosmétiques | Autres | Mécanique | Produits ménagers | Revêtements pour métaux | Parfumerie | Cosmétiques | Chimie | |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-méthyl-1-phényléthyl)phénol | 70321-86-7 | X | X | X | X | | | X | | | | | | | (BV MPI Chemie, 2021; Chimilab Essor, 2021; Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; ECHA, 2021) |
| Benzotriazole | 95-14-7 | X | X | | X | X | | | X | X | X | | X | | (Chung et al., 2018; Copper Development Association; CosmeticObs, 2020; ECHA, 2021; Janna et al., 2011; Shi et al., 2019) |

| Nom | CAS | Absorbant d'UV | | | | | | | Inhibiteur de corrosion | | | Autre | | | Sources |
|---|------------|------------------------|---------------------------|------------|----------|-----------|-----------------|--------|-------------------------|-------------------|-------------------------|------------|-------------|--------|--|
| | | Plastique / caoutchouc | Matériaux de construction | Automobile | Textiles | Polymères | Cosmétiques | Autres | Mécanique | Produits ménagers | Revêtements pour métaux | Parfumerie | Cosmétiques | Chimie | |
| Bumetrizole | 3896-11-5 | X | X | | X | X | X ¹⁴ | X | | | | X | | | (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; ECHA, 2021; Incy Beauty, 2021; S. Montesdeoca-Esponda et al., 2013) |
| Methyl-1H-Benzotriazole | 29385-43-1 | | X | | | X | | | X | X | | X | | X | (ECHA, 2021; Hart et al., 2004) |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol | 3147-75-9 | | X | X | X | | | X | | | | X | | X | (BV MPI Chemie, 2021; Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; ECHA, 2021) |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol | 2440-22-4 | X | X | | X | X | | X | | | | | | | (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; ECHA, 2021) |

¹⁴ A noter que le bumetrizole (CAS 3896-11-5) ne peut pas entrer dans la composition d'un produit cosmétique en tant que filtre UV au sein de l'UE d'après l'annexe VI du règlement cosmétiques (UE) n°1223/2009.

| Nom | CAS | Absorbant d'UV | | | | | | | Inhibiteur de corrosion | | | Autre | | | Sources |
|---|-------------|------------------------|---------------------------|------------|----------|-----------|-------------|--------|-------------------------|-------------------|-------------------------|------------|-------------|--------|---|
| | | Plastique / caoutchouc | Matériaux de construction | Automobile | Textiles | Polymères | Cosmétiques | Autres | Mécanique | Produits ménagers | Revêtements pour métaux | Parfumerie | Cosmétiques | Chimie | |
| 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-6-(2-phenylpropan-2-yl)-4-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenol | 73936-91-1 | X | X | | | | | X | | | | | | | (BV MPI Chemie, 2021; ECHA, 2021) |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-ditertpentylphenol | 25973-55-1 | X | X | X | | X | | X | | X | | X | | X | (BV MPI Chemie, 2021; Chimilab Essor, 2021; Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; ECHA, 2021; Germany, 2014b) |
| 2,2'-Methylenebis[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol] | 103597-45-1 | X | X | | | X | X | | | | | | | | (BV MPI Chemie, 2021; Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; ECHA, 2021) |
| 3-(2H-Benzotriazolyl)-5-(1,1-di-methylethyl)-4-hydroxy-benzenepropanoic acid octyl esters | 127519-17-9 | X | X | X | | | | X | | | | | | | (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; ECHA, 2021) |
| 1-hydroxybenzotriazole | 2592-95-2 | | | | | | | | | X | | | | X | (ECHA, 2021) |
| 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-tert-butylphenol | 3147-76-0 | | X | X | | | | | | | | | | | (ECHA, 2021) |

| Nom | CAS | Absorbeur d'UV | | | | | | | Inhibiteur de corrosion | | | Autre | | Sources | |
|---|------------|------------------------|---------------------------|------------|----------|-----------|-------------|--------|-------------------------|-------------------|-------------------------|------------|-------------|---------|---|
| | | Plastique / caoutchouc | Matériaux de construction | Automobile | Textiles | Polymères | Cosmétiques | Autres | Mécanique | Produits ménagers | Revêtements pour métaux | Parfumerie | Cosmétiques | | Chimie |
| 3-[3-tert-butyl-5-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxyphenyl]propionate | 84268-33-7 | | X | X | | | | | | | | | | X | (BV MPI Chemie, 2021; Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; ECHA, 2021) |
| 5-methyl-1H-benzotriazole | 136-85-6 | | X | | | X | | | X | X | | | | X | (Chung et al., 2018; ECHA, 2021; Janna et al., 2011; Shi et al., 2019) |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(tert-butyl)-6-(sec-butyl)phenol | 36437-37-3 | X | X | | | X | | | | | | | | | (Germany, 2015) |
| 2,4-di-tert-butyl-6-(5-chlorobenzotriazol-2-yl)phenol | 3864-99-1 | X | X | | | X | | X | | | | | | | (Baoxu Chemical; Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015) |
| 2-benzotriazol-2-yl-4,6-di-tert-butylphenol | 3846-71-7 | X | | | | X | | | | | | | | | (Baoxu Chemical; Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015) |

| Nom | CAS | Absorbant d'UV | | | | | | | Inhibiteur de corrosion | | | Autre | | | Sources |
|--|-------------|------------------------|---------------------------|------------|----------|-----------|-----------------|--------|-------------------------|-------------------|-------------------------|------------|-------------|--------|--|
| | | Plastique / caoutchouc | Matériaux de construction | Automobile | Textiles | Polymères | Cosmétiques | Autres | Mécanique | Produits ménagers | Revêtements pour métaux | Parfumerie | Cosmétiques | Chimie | |
| Phenol, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-Methyl-6-(2-Methyl-3-(1,3,3,3-Tetramethyl-1-(Trimethylsilyl)Oxy)-Disiloxanyl)Propyl | 155633-54-8 | | | | | | X | | | | | X | | | (Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; National Center for Biotechnology Information, 2021b) |
| 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol | 125304-04-3 | X | X | | | X | X ¹⁵ | | | | | | | | (BV MPI Chemie, 2021; Danish Ministry of Environment and Food & The Danish Environmental Protection Agency, 2015; Incy Beauty, 2021) |
| 4-methyl-1H-benzotriazole | 29878-31-7 | | | | | | | | X | X | | | | | (Janna et al., 2011; Shi et al., 2019) |
| 5,6-dimethyl-1H-benzotriazole | 4184-79-6 | | | | | | | | X | X | | | | | (Janna et al., 2011; Shi et al., 2019) |
| 5-chlorobenzotriazole | 94-97-3 | X | | | X | | | | X | X | | | | | (Hart et al., 2004; Janna et al., 2011; Liu et al., 2017; Shi et al., 2019) |

¹⁵ A noter que le 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol (CAS 125304-04-3) ne peut pas entrer dans la composition d'un produit cosmétique en tant que filtre UV au sein de l'UE d'après l'annexe VI du règlement cosmétiques (UE) n°1223/2009.

Pour conclure, les benzotriazoles absorbeurs d'UV sont majoritairement utilisés dans les produits en plastique (jouets, emballages, équipements électroniques...) ainsi que dans les produits de revêtements dans les industries des matériaux de construction et de l'automobile. Les benzotriazoles inhibiteurs de corrosion sont couramment utilisés, soit dans les produits d'entretien ménagers, soit dans les produits de mécanique (fluides caloporteurs, dégivrants, antigivrants, liquide de freins...). La diversité des benzotriazoles absorbeurs d'UV semble plus importante que celle des inhibiteurs de corrosion.

4 Rejets dans l'environnement

4.1 Émissions anthropiques totales

Les benzotriazoles ne font pas partie des substances déclarées dans le registre européen E-PRTR (European Pollutant Release and Transport Register, registre européen des rejets et transferts de polluants) développée dans le cadre du Règlement 166/2006/CE, qui impose aux exploitants de sites industriels visés par ce règlement de déclarer leurs rejets, en fonction de seuils prédéfinis. Les émissions de benzotriazoles dans l'eau, le sol et l'air ne sont donc pas répertoriées au niveau européen.

En France, les benzotriazoles ne font pas partie des substances dont les rejets dans l'air, le sol et l'eau doivent être déclarés lorsqu'ils dépassent un certain seuil¹⁶ (cf. paragraphe 2.3.1).

4.2 Émissions atmosphériques

Pas de données.

4.3 Émissions vers les eaux

Il y a peu de données disponibles en France, aucun benzotriazole n'ayant fait l'objet de campagne de recherche systématique (dans le cadre des actions RSDE par exemple). Ils ne sont ni mentionnés dans l'arrêté du 2 février 1998 concernant les émissions des ICPE, ni dans la note technique du 12 août 2016 relative à la recherche de micropolluants dans les eaux brutes et dans les eaux usées traitées de stations de traitements des eaux usées.

Les projets du programme « *Innovations et changements de pratiques : lutte contre les micropolluants des eaux urbaines* » lancé conjointement par les agences de l'eau, le Ministère de l'Ecologie et l'Onema (OFB à partir de 2020) en 2013 pour accompagner un dispositif national de lutte contre la contamination des milieux aquatiques par les micropolluants a néanmoins permis d'acquérir quelques données sur les concentrations de benzotriazole (CAS 95-14-7) dans les rejets de STEU. Sur 119 analyses, 35 (soit 29%) ont quantifié la substance (seuil de quantification toujours égale à 2 µg/L). La concentration médiane observée a été de 8,18 µg/L, le 90ème percentile étant de 41,3 µg/L et la concentration maximale de 61,1 µg/L¹⁷.

Le benzotriazole et le tolyltriazole ont été analysés dans les rejets de 24 STEU en Suisse. Les concentrations de benzotriazole étaient toujours supérieures d'un facteur 10 ou 100 à celles du tolyltriazole. La valeur médiane de la concentration en benzotriazole dans les effluents primaires et secondaires est de 18 et 10 µg/L respectivement. L'élimination du benzotriazole et du tolyltriazole par les stations d'épuration utilisant un système de traitement biologique-mécanique est partielle. Ceci est dû à leur grande polarité, leur solubilité dans l'eau et à leur résistance à la biodégradation (Voutsas, Hartmann, Schaffner, & Giger, 2006).

Lors d'études menées sur l'île de La grande Canarie en Espagne, 7 échantillons d'effluents de différentes stations de traitement des eaux usées (STEU) ont été analysés courant 2012 concernant la concentration en UV-P, -329, -326, -328, -327, -571, -360. Ces différentes stations de traitements possédaient toutes un procédé à boues activées en tant que traitement secondaire à l'exception d'une utilisant un bioréacteur à membrane. Deux d'entre elles utilisaient aussi un système tertiaire basé sur la microfiltration et l'osmose inverse. La présence de BUV a été relevée dans tous les échantillons mais les quantités retrouvées ne sont pas homogènes. La concentration maximale pour les différents BUV était de :

- 8,8 ng/L pour l'UV-P
- 4,0 ng/L pour l'UV-329

¹⁶ Arrêté du 31/01/08 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions et des transferts de polluants et des déchets modifié par l'arrêté du 11 décembre 2014.

¹⁷ Résultats issus d'une analyse interne des résultats des projets du programme cité.

- 11 ng/L pour l'UV-326
- 13 ng/L pour l'UV 328
- 4,8 ng/L pour l'UV-327
- 6,6 ng/L pour l'UV-360

Une autre étude menée aux Iles Canaries en 2015 sur 3 des précédentes stations d'épuration a permis de déterminer les concentrations en UV-328 et UV-360. Les mesures d'UV-328 et d'UV-360 sont comprises entre 17-60,5 ng/L et 69,3-99,2 ng/L respectivement. Les concentrations les plus élevées ont été relevées dans les stations n'utilisant que les traitements primaires et secondaires. Il semblerait que les techniques d'épuration influent sur l'occurrence et la concentration des BUV détectés (Montesdeoca-Esponda, Sosa-Ferrera, Kabir, Furton, & Santana-Rodriguez, 2015).

Les stations de traitement des eaux usées sont une source d'émissions des benzotriazoles vers les eaux. Il n'y a pas de données sur les flux mais des informations sur l'efficacité des STEU sont développées dans le paragraphe 6.1.

4.4 Émissions vers les sols

Pas de données

4.5 Pollutions accidentelles et lors des usages

D'après la base de données de l'ECHA, les usages suivants peuvent être à l'origine d'émissions accidentelles :

- de liquide de refroidissement ou de freinage,
- de lubrifiant et d'huile pour véhicules ;

D'autres émissions de benzotriazoles peuvent être émises lors de l'usage :

- de liquide dégivrant/antigivrant pour avions (Hart et al., 2004), il est estimé que 80% de ces fluides se déposent sur le sol (X. Wu, n.d) ;
- de matériaux traités (bois, métaux, plastiques, caoutchoucs, textiles, fibres), notamment lors de l'usure de ces matériaux (Nunez, Vallecillos, Marce, & Borrull, 2020) ;
- processus de production ou lors du nettoyage de vêtements et textiles (Liu et al., 2017)
- de produits ménagers (liquide vaisselle, tablettes pour lave-vaisselle).

La contamination de l'environnement par cette substance se ferait surtout par le biais d'applications en tant qu'inhibiteur de corrosion (X. Wu, n.d).

Les eaux usées sont également une source de relargage de benzotriazoles (Germany, 2014).

5 Devenir et présence dans l'environnement

5.1 Comportement dans l'environnement

Les benzotriazoles sont largement répandus dans l'environnement à la fois dans les zones rurales, les espaces naturels, et dans les zones urbaines. Les substances sont présentes dans toutes les matrices environnementales : l'air, les dépôts, les eaux de surface, les sédiments, le sol et le biote.

5.1.1 Dans l'atmosphère

En cas de rejet dans l'air, le benzotriazole dont la pression de vapeur estimée est de $2,5 \times 10^{-5}$ mmHg à 25 °C, peut exister à la fois sous forme vapeur et particulaire dans l'atmosphère. Le benzotriazole en phase vapeur sera dégradé dans l'atmosphère par réaction photochimique avec des radicaux hydroxyles ; la demi-vie de cette réaction dans l'air est estimée à 16 jours. Le benzotriazole en phase particulaire sera éliminé de l'atmosphère par dépôt humide ou sec.

Le benzotriazole absorbe à des longueurs d'onde supérieures à 290 nm et peut donc être sensible à une photolyse directe extrêmement lente avec une demi-vie de 57 heures, la demi-vie du 5-méthylbenzotriazole est de 14 heures (HSDB, 2018a).

Les benzotriazoles phénoliques (UV-328, UV-327, UV-320 et UV-350) sont principalement utilisés comme absorbeurs d'UV. Ils ont une faible hydrosolubilité, un fort coefficient de partage octanol-eau et une faible pression de vapeur. Ces substances ne devraient pas être présentes de manière significative dans l'air, et ne devraient pas être transportées dans l'atmosphère sur de grandes distances (Santé Canada, 2016).

5.1.2 Dans le milieu aquatique

Le benzotriazole et ses dérivés 4-TTri, 5-TTri, CBT, XTri ont un coefficient de partage octanol-eau (log Kow) compris entre 1,17 et 2,26 et un coefficient de partage carbone organique-eau (Koc) de 62,3 à 177 L.kg⁻¹, ce qui indique qu'ils sont faiblement hydrophobes et sont facilement distribués dans les milieux aqueux.

Les benzotriazoles sont persistants dans le milieu aquatique car la biodégradation, l'élimination par sorption ou la sédimentation n'est pas attendue en raison de leur log Kow. Par conséquent la dégradation photochimique peut être le processus d'élimination dans les eaux de surface. La photodégradation des benzotriazoles dépend du pH, elle diminue quand le pH augmente.

L'irradiation du benzotriazole conduit à deux voies de dégradation différentes : l'élimination de l'azote (avec production d'aniline) suivie d'un hydroxylation, et la dimérisation (la phénazine étant le principal sous-produit) (Benitez, Acero, Real, Roldan, & Rodriguez, 2013; Hem, Hartnik, Roseth, & Breedveld, 2003).

Les benzotriazoles phénoliques (UV-328, UV-327, UV-320 et UV-350) sont peu solubles dans l'eau et ont un coefficient de partage octanol-eau élevé (log Kow estimé à 7,25 et mesuré à plus de 6,5 pour UV-328) (Santé Canada, 2016).

Rejetés dans l'eau, ils devraient s'adsorber sur les matières en suspension dans les sédiments. On s'attend à ce que la volatilité à partir de l'eau de surface soit négligeable, d'après leur faible pression de vapeur et leur constante de la loi d'Henry.

La biodégradation ne semble pas constituer un mécanisme d'élimination important pour les benzotriazoles phénoliques.

L'hydrolyse ne devrait pas constituer une voie pertinente d'élimination des benzotriazoles phénoliques dans l'environnement en raison du manque de groupes fonctionnels.

D'après un BCF mesuré de 6000, la forte lipophilie, et le faible taux de transformation métabolique, on considère que l'UV-328 possède un potentiel de bioaccumulation élevé dans les organismes.

5.1.3 Dans le milieu terrestre

Le benzotriazole ne semble que faiblement se sorber sur les sols (Jia, Breedveld, & Aagaard, 2007) et la biodégradation en subsurface est lente car le composé a été retrouvé dans des puits d'alimentation en eau potable après plusieurs mois de transit souterrain (Weiss et al., 2006a).

Une étude sur six sols différents (sol argileux, tourbe, compost et trois sols sablonneux) a montré que le benzotriazole et le 5-méthylbenzotriazole ont tendance à mieux se sorber sur le compost et les sols riches en matière organique (Breedveld, Roseth, Sparrevik, Hartnik, & Hem, 2003).

Les benzotriazoles phénoliques ne sont pas mobiles dans le sol (valeur estimée de Koc pour UV-328 de 450 000) et la volatilisation à partir de surfaces de sols humides ou secs n'est pas attendue (HSDB, 2018b).

5.2 Présence dans l'environnement

5.2.1 Dans le milieu aquatique

Aux Etats-Unis, au Japon et en Chine, les benzotriazoles UV-P, UV-327, UV-320, UV-326, UV-327 ont été recensés dans des échantillons de sédiments dans des concentrations variant de 0,2 ng/kg à 5 200 mg/kg. La concentration maximale de 5 200mg/kg a été relevée dans un échantillon situé dans la rivière Pawtuxet aux Etats-Unis (Cantwell et al., 2015).

5.2.1.1 France

En France, seul deux dérivés de benzotriazoles (le benzotriazole et le tolyltriazole) sont régulièrement analysés dans le milieu aquatique. La contamination des eaux par les autres benzotriazoles n'est donc pas connue.

Entre mai 2017 et mai 2018, la base de données Naïades¹⁸ recense 1 622 mesures de concentrations de benzotriazoles (code SANDRE 7543 et no CAS 95-14-7) supérieures au seuil de quantification (compris entre 0,02 et 0,5 µg/L) sur 11 314, soit une fréquence de quantification de 14 La valeur médiane est 0,1 µg/L. La valeur du 75^{ème} et du 90^{ème} percentile est 0,5 µg/L. La concentration maximale en benzotriazole s'éleve à 9,66 µg/L,

Sur cette même période, sur 7 182 analyses de tolyltriazole (aussi appelé methyl-1H-benzotriazole et de code SANDRE 6660 et no CAS 29385-43-1), 2 841, soit 40% font état de mesures supérieures au seuil de quantification (compris entre 0,005 et 0,5 µg/L). La valeur médiane est 0,5 µg/L. La valeur du 75^{ème} et du 90^{ème} percentile est 0,5 µg/L. La concentration maximale s'éleve à 11,26 µg/L.

Le projet Roulépur a montré la présence de benzotriazoles dans les eaux de voirie en ile de France. Quatre benzotriazoles ont été recherchés (les substances ne sont pas précisées dans l'étude). Les benzotriazoles ont été quantifiés dans 30% à 70% des eaux de voirie analysées. Les concentrations relevées sont comprises entre 1 et 10 µg/L (Gasperi & al, 2019).

5.2.1.2 Europe

Les benzotriazoles sont des contaminants organiques plus fréquemment détectés dans les eaux de surface européennes (Vetter & Lorenz, 2013; Janna et al., 2011).

En particulier, le tolyltriazole et le benzotriazole ont été détectés dans de multiples cours d'eau en Allemagne, en Suisse et plus généralement en Europe, notamment dans le Rhin, l'Elbe, la Weser, l'Ems et l'Escaut. Les concentrations varient de 1 à 1200 ng/L (Cantwell et al., 2015).

La présence du benzotriazole, du 5-methyl-1H-benzotriazole, du 4-methyl-1H-benzotriazole et du 5,6-dimethyl-1H-benzotriazole a été démontrée dans les boues et sédiments¹⁹ (Alotaibi, McKinley, Patterson, & Reeder, 2015).

L'analyse d'échantillons d'eau de mer côtière des Iles Canaries a révélé la présence des UV-P et UV-360 dans presque tous les échantillons à des concentrations comprises entre 2,8-4,4 ng/L et 3,6-5,2 ng/L respectivement (Montesdeoca-Esponda, Sosa-Ferrera, & Santana-Rodriguez, 2012 ; Montesdeoca-Esponda et al., 2021).

¹⁸ <http://naiades.eaufrance.fr/>

L'étude (Wick & al, 2016) a montré la présence de benzotriazoles (UV 360, UV-326, UV-234, UV-328, UV-327, UV-329, UV-320, UV-928) dans les sédiments de rivières allemandes. Parmi ces substances l'UV 360, est la substance avec la plus forte concentration quantifiée avec 21ng pour un gramme de sédiment séché.

En résumé, les benzotriazoles sont largement retrouvés dans les rivières, les eaux de mers côtières et cours d'eau d'Europe à des concentrations de l'ordre du ng/L. Leur présence dans les effluents de STEU démontre que les traitements ne peuvent complètement les éliminer.

5.2.2 Dans le milieu terrestre

5.2.2.1 Eaux souterraines

D'après la base de données ADES²⁰, entre mai 2017 et mai 2018 :

- Entre mai 2017 et mai 2018, la base de données ADES recense 2 597 points d'eau analysés pour mesurer la concentration en benzotriazoles (code SANDRE 7543 et no CAS 95-14-7). Sur 5 642 mesures, 36 (soit 0,6%) sont supérieures au seuil de quantification (compris entre 0,02 et 0,5 µg/L). La valeur médiane est 0,1 µg/L. La valeur du 75^{ème} percentile est 0,5µg/L et celle du 90^{ème} percentile est 1 µg/L. La concentration maximale s'élevait à 1 µg/L et a été relevée pour 728 analyses.
- Sur cette même période, 2 602 points d'eau ont été analysés pour mesurer la concentration en tolyltriazole (code SANDRE 6660 et no CAS 29385-43-1). 5 724 analyses ont été effectuées. 233 mesures (soit 4%) présentent une concentration supérieure à la limite de quantification comprise en 0,005 et 0,5 µg/L. La valeur médiane est 0,05 µg/L. La valeur du 75^{ème} et du 90^{ème} percentile est 0,5 µg/L.

5.2.2.2 Sol

Il n'y a pas de données en France.

En suède, plusieurs benzotriazoles absorbeurs d'UV ont été recensés dans les sols : UV-320, UV-327, UV-328 et UV-329 (Germany, 2014b).

La concentration en UV-320 dans le sol suédois est de l'ordre de 0,4 à 0,91 µg/g dans les zones rurales. Cette concentration peut être interprétée comme une preuve de la persistance de ce benzotriazole (Germany, 2014a).

Le 1H-benzotriazole et le 4 ou 5-methyl-1H-benzotriazole ont été détectés dans des échantillons provenant de zones industrielles du Nord de l'Italie. Les concentrations étaient de l'ordre de centaines de ng/g (Shi et al., 2019).

5.2.3 Dans l'atmosphère

Aucune donnée n'a été trouvée concernant la présence de benzotriazoles dans l'air en France.

D'après des études européennes, les benzotriazoles absorbeurs d'UV suivants ont été détectés dans des échantillons d'air en Suède : UV-320, UV-327, UV-329, UV-360, UV-P, UV-328 (Germany, 2014b, Cantwell, 2015).

²⁰ <http://www.ades.eaufrance.fr/>

6 Perspectives de réduction des émissions

6.1 Réduction des émissions de benzotriazoles

Plusieurs études confirment la présence de benzotriazoles dans les milieux aquatiques à des teneurs de l'ordre du ng/L. Comme mentionné dans le paragraphe 4.3, ces composés ne sont en effet pas totalement éliminés par les traitements des STEU et peuvent donc être présent dans les rejets (Vetter & Lorenz, 2013).

L'étude (Liu, Ying, Shareef, & Kookana, 2012) a déterminé si les traitements actuels utilisés dans une STEU en Australie permettaient d'éliminer efficacement les benzotriazoles suivants : le benzotriazole, le 5-méthyl-1H-benzotriazole, le 5-chlorobenzotriazole, 5,6-diméthyl-benzotriazole, l'UV-326 et l'UV-329. Parmi ces composés appartenant à la famille des benzotriazoles, le benzotriazole est le composant majoritairement retrouvé dans les effluents. Les traitements de la station étudiée consistent en une sédimentation primaire, des boues activées, un bassin de stabilisation et un flottateur à air dissous. Les pourcentages d'élimination des BUV et des benzotriazoles sont variés. Le 5-méthyl-1H-benzotriazole, le 5,6-diméthyl-benzotriazole, l'UV-326 et UV-329 ont été éliminés à plus de 85% tandis que le 5-chlorobenzotriazole et le benzotriazole ont été éliminés à moins de 75%. La sorption par les boues activées n'a joué un rôle prédominant que pour l'élimination de l'UV-326 (réduction de 54% à 92% des concentration influentes).

L'étude (Reemtsma, Mieke, Duennbier, & Jekel, 2010) a relevé la présence de benzotriazoles dans les rejets de quatre STEU en Allemagne, toutes équipées des techniques de sédimentation primaire, de boues activées éliminant l'azote et le phosphore et d'un clarificateur secondaire. Les benzotriazoles analysés étaient le benzotriazole, le 4-tolyltriazole et le 5-tolyltriazole. Tous ont été retrouvés dans les rejets.

Néanmoins, une différence d'efficacité de traitement a été observée pour le 4 et 5-tolyltriazole. Le 5-tolyltriazole a pu être minéralisé par les boues activées contrairement au 4-tolyltriazole qui semble persistant. Cette différence serait attribuée à la position du substituant méthyl sur le cycle aromatique. D'après cette étude, l'élimination du 5-tolyltriazole et du benzotriazole pourrait être améliorée d'environ 60% grâce à l'utilisation d'un bioréacteur à membrane. Cet ajout n'aurait cependant pas de conséquence sur l'élimination du 4-tolyltriazole.

L'ajout d'une étape de floculation et de filtration rapide sur sable a été étudié. Cela n'a eu aucun impact sur l'élimination des benzotriazoles hormis pour le 5-tolyltriazole puisque sa présence a diminué de 50%.

Finalement, l'étude a montré que l'ajout de charbon actif en poudre pendant la floculation permettrait d'améliorer l'efficacité de l'abattement. Le benzotriazole a été réduit de 40%. Le 4-tolyltriazole et le 5-tolyltriazole confondus ont diminué de 80%.

Une autre étude (Weiss et al., 2006a) menée également en Allemagne, a comparé la présence du benzotriazole et de deux isomères du tolyltriazole (4-tolyltriazole et 5-tolyltriazole) dans les rejets de STEU avec ou sans traitements complémentaires.

Dans la station d'épuration conventionnelle utilisant les boues activées, en moyenne 37% de benzotriazole ont été éliminés. L'élimination de benzotriazole n'est pas stable et peut varier de 5% à 60%. La concentration en 4-tolyltriazole n'a pas diminué, mais celle en 5-tolyltriazole a diminué de manière non significative de 11%. En comparaison, en Suisse, une élimination de 13 à 60% a été estimée pour le benzotriazole et de 23 à 74% pour le tolyltriazole (4-tolyltriazole et 5-tolyltriazole confondus) pour des STEU utilisant également le traitement par boues activées.

L'ajout de traitements complémentaires a été étudié afin de déterminer si cela permettait d'améliorer le traitement de ces trois substances. Un bioréacteur à membrane a permis de réduire la concentration totale en benzotriazole et en 5-tolyltriazole de 61% en moyenne. L'abattement est donc amélioré avec l'ajout d'un traitement complémentaire. Néanmoins pour le 4-tolyltriazole, l'élimination de 14% n'est pas significative.

Un traitement tertiaire de type ozonation a également été étudié pour améliorer l'élimination de traces de polluants polaires dans les eaux traitées par les stations d'épuration. Cette alternative s'avérerait être la plus efficace et pourrait s'appliquer au traitement des benzotriazoles étant donné leur système aromatique riche en électrons. Ce traitement, suivant les conditions, a permis une élimination comprise entre 90% et 99% des trois benzotriazoles étudiés (benzotriazole, 4- et 5-tolyltriazole). Seul le benzotriazole peut encore être détecté à des concentrations de 10 ng/L (Weiss et al., 2006a).

En conclusion, les benzotriazoles étudiés plus tôt (benzotriazole, 4- et 5-tolyltriazole) ainsi que le 5-méthyl-1H-benzotriazole semblent être retrouvés dans les eaux usées des STEU conventionnelles (Chung et al., 2018). D'après les données disponibles, l'occurrence et les concentrations en benzotriazoles varient suivant les techniques d'épuration utilisées et suivant le type de benzotriazole. Parmi les traitements complémentaires étudiés dans les travaux présentés ci-avant, aucun n'éliminerait totalement les benzotriazoles, mais il semblerait que le traitement complémentaire qui permette une plus grande réduction de la présence des benzotriazoles dans les rejets soit l'ozonation.

6.2 Alternatives aux usages de benzotriazoles

Ce chapitre présente par type d'usage, les alternatives potentielles aux benzotriazoles. Cette partie ne constitue pas une analyse exhaustive des alternatives. Nous avons exclu les substances présentant des risques environnementaux et/ou sanitaires supérieurs à ceux encourus par l'utilisation des benzotriazoles. Pour certaines substances la différence de risques entre ceux générés par les substituts et les benzotriazoles n'est pas évidente. Pour ces substances une étude plus approfondie de comparaisons des risques pour la santé humaine et l'environnement est requise.

6.2.1 Absorbants d'UV

6.2.1.1 Matériaux de construction

Les alternatives aux benzotriazoles utilisés dans les revêtements pourraient être :

- Les benzophénones comme la 2,2'-Dihydroxy-4-méthoxybenzophénone, néanmoins d'après les enregistrements des entreprises auprès de l'ECHA, il semblerait que ces composés soient sensibilisants pour la peau ;
- Les benzylidène malonates notamment pour les revêtements industriels ;
- Les HALS.

Ces trois alternatives peuvent aussi être utilisées pour les revêtements automobiles (SpecialChem, 2021).

Dans les adhésifs et joints les benzotriazoles absorbent entre 390 et 280 nm et offrent une bonne stabilité des couleurs. Ils pourraient être remplacés par :

- Les benzophénones (comme la 2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophénone et la 2-hydroxybenzophénone, notifiées comme sensibilisantes pour la peau (ECHA, 2021)). Les benzophénones offrent une absorption modérée entre 390 et 230 nm et peuvent être soumises à haute température ;
- Des esters d'aryle qui absorbent fortement entre 390 et 280 nm et offrent une bonne stabilité des couleurs ;
- Les oxanilides qui absorbent entre 320 et 280nm et sont adaptés au traitement à haute température ;
- Les esters acryliques, généralement moins efficaces que les autres composés mais stables sur le long terme ;
- La formamidine qui offre une large plage d'absorption (SpecialChem, 2021).

Les amines à encombrement stérique (Hindered Amine Light Stabilizers, HALS) peuvent aussi être utilisées mais ne sont pas des absorbants d'UV. Elles interviennent en inhibant la propagation en donnant des protons (Germany, 2015) lors de la photodégradation plutôt que l'initiation. Elles sont particulièrement efficaces et ont déjà été utilisées en tant qu'additif dans les joints en polymères modifiés silane afin de remplacer les benzotriazoles absorbants d'UV. Cet additif produit à partir d'amine à encombrement stérique et d'antioxydant empêche le jaunissement et les craquements qui se produisent lors de longues et fortes expositions au soleil et à la chaleur. Ses performances comparées aux benzotriazoles sont reconnues. Ces joints alternatifs peuvent être utilisés dans des applications demandant une haute performance par exemple dans l'industrie automobile ou les applications extérieures (Omya, 2020).

6.2.1.2 Plastique

Les HALS sont utilisées dans de nombreux polymères et peuvent aussi intervenir dans la protection UV de matériaux en plastique. Celles possédant un poids moléculaire élevé présenteraient une meilleure performance et résistance à la migration et seraient donc plus respectueuses de l'environnement que ceux à faible poids moléculaire (Qian Zhang, Fabrice Leroux, Pinggui Tang, Dianqing Li, & Feng, 2018).

Les HALS peuvent être utilisées dans les polyamides aliphatiques, le polypropylène, polychlorure de vinyle (PVC), polyuréthane et les polymères styréniques. Outre les HALS, qui sont la plupart du temps les plus efficaces, d'autres alternatives sont disponibles dans l'industrie du plastique :

- Les benzoates qui inhibent la dégradation oxydative en piégeant les radicaux libres dans les polyoléfines. Ces composés ont le désavantage d'être consommés durant cette réaction. Ils sont également utilisés dans le HDPE (polyéthylène haute densité) et le polypropylène.
- Les benzophénones, utilisés dans les polyamides aromatiques, le polypropylène, PVC, HDPE, LDPE (polyéthylène basse densité), polystyrène et copolymère styrène-acrylonitrile (SAN). Ces substances selon les enregistrements des entreprises pour l'ECHA pourraient présenter des risques pour les organes en cas d'exposition prolongée et pourraient présenter un danger pour les organismes aquatiques.
- Les oxanilides, utilisés pour le polyamide et le PVC (SpecialChem, 2021).

6.2.1.3 Cosmétiques

Il existe plusieurs alternatives pour filtrer les UV dans les cosmétiques. Les alternatives organiques sont :

- Les salicylates (ethylhexyl salicylate, homosalate...) qui ont pour avantage de coûter peu cher (environ 1 à 8€ par kilogramme suivant le composé) mais dont l'efficacité est plus faible comparée aux autres filtres. Ces composés ne filtrent que les UV-b ;
- Les cinnamates (ethylhexyl methoxycinnamate, iso-amyl methoxycinnamate, octocrylène...), quant à eux, apparaissent très efficaces pour filtrer les UV-b mais présentent, sauf l'octocrylène, une faible photostabilité. En plus d'une meilleure photostabilité, l'octocrylène (en cours d'évaluation pour ses propriétés PBT et toxique pour l'environnement aquatique d'après l'ECHA) aurait la capacité de stabiliser d'autres filtres UV ;
- La benzophénone (3 ou 4) peut absorber les UV-a et UV-b. Son efficacité est faible mais elle permet l'augmentation du SPF (indice de protection) lorsqu'elle est combinée à d'autres filtres. La benzophénone-3 (ou benzophénone) est rarement utilisée en Europe pour des préoccupations en matière de sécurité. Ce composé, en cours d'évaluation en tant que perturbateur endocrinien, serait, d'après les enregistrements disponibles sur l'ECHA, toxique pour l'environnement aquatique. Il est donc nécessaire d'effectuer une étude plus détaillée pour déterminer si l'alternative est viable. Les dérivés dibenzoyl (tels que le butyl methoxydibenzoylmethane, actuellement en cours d'évaluation pour ses propriétés PBT, et le biethylamino hydroxybenzoyl hexyl potentiellement nocif pour l'environnement aquatique selon les enregistrements disponibles sur l'ECHA) sont très efficaces pour absorber les UV-a. Cependant la photostabilité de ces composés est généralement faible ;

Il existe des alternatives inorganiques comme le dioxyde de titane (filtre UV-b) (SpecialChem, 2021).

Selon le rapport soumis par l'Allemagne et proposant l'UV-350 en tant que substance extrêmement préoccupante dans le cadre du règlement européen REACH, la substitution des benzotriazoles absorbants d'UV serait possible mais nécessiterait plusieurs années compte tenu des tests nécessaires pour s'assurer des performances à long terme des produits (Germany, 2015).

6.2.2 Inhibiteur de corrosion

Les benzotriazoles pourraient être remplacés par des inhibiteurs de corrosion biodégradables, notamment dans les fluides dégivrants pour avions. Des dégivrants contenant des inhibiteurs de corrosion dits biodégradables sont déjà commercialisés (Weiss et al., 2006a).

L'acide glucarique (ou saccharique) est un produit chimique dérivé de la biomasse dont la production durable peut se faire à partir de glucose. Ce composé est déjà utilisé en tant qu'inhibiteur de corrosion. Il est également utilisé dans les dégivrants et détergents (Vaishali B. Thaore et al., 2020). Le revenu du

marché d'acide glucarique et de ses dérivés (calcium D-glucarate, D-Glucaric acid-1,4-lactone, Potassium sodium D-glucarate et autres) est croissant depuis 2014 aux Etats-Unis. Celui-ci s'élevait à 83,6 millions de dollars en 2014 (Grand View Research, 2017). La capacité de production mondiale d'acide glucarique est de 50 500 tonnes par an. « Rennovia Inc. » et « Rivertop Renewables » sont les producteurs majoritaires (Kutemba K. Kapanji, Kathleen F. Haigh, & Görgens, 2019). D'après les enregistrements des entreprises auprès de l'ECHA l'acide glucarique serait inflammable et causerait des sérieux dommages aux yeux et des brûlures à la peau (ECHA, 2021).

Le molybdate de sodium est un inhibiteur de corrosion utilisé dans les produits antigel, lubrifiants et fluides caloporteurs. Il est également utilisé dans les traitements de métaux. Il est capable d'inhiber la corrosion dans des environnements froids, chauds, à des variétés de pH différents. Il est efficace sur le cuivre et l'aluminium (ECHA, 2021; Monarch Chemicals Ltd, 2021). Le volume de production est estimé aux Etats-Unis entre 4 500 et 22 300 tonnes (National Center for Biotechnology Information, 2021a). En Europe, l'importation et la production sont comprises entre 1 000 et 10 000 tonnes par an (ECHA, 2021). Ce composé a pour inconvénient d'être cher comparé aux benzotriazoles inhibiteurs de corrosion (environ 10€ par kilogramme contre 3 à 5€ pour les benzotriazoles) (SpecialChem, 2021).

Enfin, les alternatives aux benzotriazoles dans les revêtements pour métaux sont :

- Les polymères conducteurs comme la polyaniline qui a l'inconvénient de devoir être directement en contact avec la surface métallique pour être efficace ;
- Les pigments actifs comme les gels de silice modifiés par le calcium, le calcium strontium phosphosilicate qui peut être utilisé dans une grande variété de peintures à base de solvant et d'eau ou encore l'aluminium phosphate qui peut également être utilisé dans une grande variété de peinture dont les peintures résistantes à la chaleur (SpecialChem, 2021).

6.2.3 Coûts de la substitution

Durant la réalisation de cette fiche nous n'avons pas réussi à consulter des d'études proposant des estimations de coûts et/ou bénéfiques qui pourraient être générés par la substitution des benzotriazoles pour les différents usages présentés dans cette fiche.

7 Conclusion

Les benzotriazoles sont utilisés dans de nombreuses industries et produits, particulièrement en tant qu'inhibiteur de corrosion (en mécanique et dans l'entretien ménager) et absorbeur d'UV (principalement dans les plastiques et revêtements). Ils sont également utilisés dans la production de cosmétiques et de produits pharmaceutiques.

Ils sont présents dans les eaux de surface, les sédiments et le sol. Leur présence dans l'environnement pourrait être persistante car ils sont stables et peu sensibles aux mécanismes de dégradation comme par exemple la biodégradation.

Les données consultées montrent que les benzotriazoles ne sont pas totalement éliminés par les stations de traitement des eaux usées utilisant des méthodes conventionnelles telles que les boues activées. Cependant, il semblerait que l'ajout de traitements complémentaires pourraient réduire leurs rejets. Le bioréacteur à membrane réduit significativement les concentrations de benzotriazoles. Il semblerait que le traitement par ozonation soit le plus efficace puisqu'il élimine presque la totalité des benzotriazoles. Sa mise en place pourrait réduire leur présence dans l'eau.

La fonction d'absorbeur d'UV peut être assurée par d'autres substances et des alternatives aux benzotriazoles sont disponibles dans la plupart des applications. Ces alternatives sont les benzophénones (ces composés nécessiteraient une étude plus approfondie compte tenu des dangers intrinsèques), les esters acryliques, les cinnamates... Les HALS sont déjà utilisées dans l'industrie du plastique et dans les matériaux de construction, plus particulièrement dans les joints.

Il en est de même concernant les applications des benzotriazoles en tant qu'inhibiteur de corrosion. Des inhibiteurs de corrosion dits « verts » sont développés. L'acide glucarique, composé dérivé de la biomasse, est déjà utilisé dans les détergents et dégivrants. Le molybdate de sodium est également une alternative puisqu'il a l'avantage d'être peu toxique et peut être utilisé dans les fluides dégivrants, lubrifiants et traitements de métaux. Cependant, il a l'inconvénient d'être coûteux. Aujourd'hui, des dégivrants contenant des inhibiteurs de corrosion biodégradables ont déjà été commercialisés.

8 Références

8.1 Sites internet consultés

AEGIS <http://www.aegisasia.com/frequently-asked-questions/>

8.2 Bibliographie

- Alotaibi, M. D., McKinley, A. J., Patterson, B. M., & Reeder, A. Y. (2015). Benzotriazoles in the Aquatic Environment: a Review of Their Occurrence, Toxicity, Degradation and Analysis. *Water, Air, & Soil Pollution volume*, 226. doi:10.1007/s11270-015-2469-4
- Baoxu Chemical. Additives for polymer. Retrieved from <https://www.additivesforpolymer.com/>
- Benitez, F. J., Acero, J. L., Real, F. J., Roldan, G., & Rodriguez, E. (2013). Photolysis of model emerging contaminants in ultra-pure water: kinetics, by-products formation and degradation pathways. *Water Research*, 47(2), 870-880.
- Bianca A.M.C. Santos, Silva, A. C. P. d., Bello, M. L., Gonçalves, A. S., Gouvêa, T. A., Rodrigues, R. F., . . . Rodrigues, C. R. (2018). Molecular modeling for the investigation of UV absorbers for sunscreens: Triazine and benzotriazole derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 356, 219-229. doi:10.1016/j.jphotochem.2017.12.036
- Breedveld, G. D., Roseth, R., Sparrevik, M., Hartnik, T., & Hem, L. J. (2003). Persistence of the de-icing additive benzotriazole at an abandoned airport. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 3(3), 91-101.
- BTC Europe Chemical Distribution. (2021). Solution Finder. Retrieved from <https://www.btc-europe.com/fr/FR/solution-finder/industrie/industrie-automobile-petroliere/metal-working/lubricants-and-additives/lubrifiants-et-additifs-pour-le-travail-du-metal/>
- BV MPI Chemie. (2021). Absorbants UV. Retrieved from <https://mpi.eu/chemie/fr//produits/absorbants-uv>
- Cantwell, M. G., Sullivan, J. C., & Burgess, R. M. (2015). Benzotriazoles: History, Environmental Distribution, and Potential Ecological Effects. In E. Y. Zeng (Ed.), *Comprehensive Analytical Chemistry* (Vol. Persistent Organic Pollutants (POPs): Analytical Techniques, Environmental Fate and Biological Effects, pp. 313-545).
- Carpinteiro, I., Abuin, B., Rodriguez, I., Cela, R., & Ramil, M. (2010). Headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatography tandem mass spectrometry for the sensitive determination of benzotriazole UV stabilizers in water samples. *Anal Bioanal Chem*, 397(2), 829-839. doi:10.1007/s00216-010-3584-0
- Chimilab Essor. (2021). EVERLIGHT. Retrieved from <http://www.chimilab-essor.com/index.php?id=62&L=904>
- Chung, K. H.-Y., Lin, Y.-C., & Lin, A. Y.-C. (2018). The persistence and photostabilizing characteristics of benzotriazole and 5-methyl-1H-benzotriazole reduce the photochemical behavior of common photosensitizers and organic compounds in aqueous environments. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 5911-5920. doi:10.1007/s11356-017-0900-7
- Claudio M.P. Pereira, Stefani, H. A., Guzenc, K. P., & Orfão, A. T. G. (2007). Improved Synthesis of Benzotriazoles and 1-Acylbenzotriazoles by
- Ultrasound Irradiation. *Letters in Organic Chemistry*, 4, 43-46. doi:10.1002/chin.200731104
- Copper Development Association. Benzotriazole : An effective corrosion inhibitor for copper alloys. Retrieved from https://www.copper.org/publications/pub_list/pdf/a1349.pdf
- CosmeticObs. (2020). Les ingrédients perturbateurs endocriniens en cosmétique. Retrieved from <https://cosmeticobs.com/fr/articles/lactualite-des-ingredients-59/les-ingredients-perturbateurs-endocriniens-en-cosmetique-4414>
- Danish Environmental Protection Agency. (2013). *Benzotriazole and Tolyltriazole. Evaluation of health hazards and proposal of health based quality criteria for soil and drinking water*. Retrieved from
- Danish Ministry of Environment and Food, & The Danish Environmental Protection Agency. (2015). *Survey and health assessment of UV filters*. Retrieved from <http://i2.cdn.turner.com/cnn/2016/images/04/14/978-87-93352-82-7.pdf>
- ECHA. (2021). Substance Infocard Database.
- Environnement et Changement climatique Canada, & Santé Canada. (2016). Rapport d'évaluation préalable sur 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-pentylphénol (BDTP). Retrieved from https://www.ec.gc.ca/ese-ees/78FEE504-0718-4ECE-8C6E-126F1D4EF58D/FSAR_BDTP_FR.pdf

- Gasperi, J., & al. (2019). *VERS UNE CARACTÉRISATION PLUS FINE DES MICROPOLLUANTS ET DE LEURS SOURCES - FOCUS SUR LES EAUX DE VOIRIE*. Récupéré sur <https://www.leesu.fr/micropolluants-et-eaux-pluviales-20-mai-2019>
- Germany. (2014a). *Proposal for identification of a substance of very high concern on the basis of the criteria set out in REACH article 57 : UV-320, CAS 223-346-6*. Retrieved from https://echa.europa.eu/documents/10162/13641/rac_opinion_annex_UV-320_en.pdf
- Germany. (2014b). *Proposal for identification of a substance of very high concern on the basis of the criteria set out in REACH article 57 : UV-328, CAS 25973-55-1*. Retrieved from https://echa.europa.eu/documents/10162/21732369/annex_xv_svhc_ec_247-384-8_uv_328_en.pdf/6815509e-96e5-44c0-a46f-3ac1b16b1cf0
- Germany. (2015). *Proposal for identification of a substance of very high concern on the basis of the criteria set out in REACH article 57 : UV-350, CAS 36437-37-3*. Retrieved from <https://echa.europa.eu/documents/10162/0a09c8af-c7d2-4524-a880-6cb10ddcd1ac>
- Grand View Research. (2017). *Glucaric Acid Market Size, Share & Trends Analysis By Product (Pure Glucaric Acid, D-Glucaric Acid-1,4-lactone), By Application (Food Ingredients, Detergents, Corrosion Inhibitors), & Segment Forecasts, 2017 - 2025*. Retrieved from <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/glucaric-acid-market>
- Hart, D. S., David, L. C., Erickson, L. E., & Callender, T. M. (2004). Sorption and partitioning parameters of benzotriazole compounds. *Microchemical Journal*, 77, 9-17. doi:10.1016/j.microc.2003.08.005
- Hem, L. J., Hartnik, T., Roseth, R., & Breedveld, G. D. (2003). Photochemical degradation of benzotriazole. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 38(3), 471-481. doi:10.1081/ese-120016907
- HSDB. (2018a). 1,2,3-Benzotriazole. from Hazardous Substances Data Bank.
- HSDB. (2018b). 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-pentylphenol. from Hazardous Substances Data Bank
- Incy Beauty. (2021). Ingrédients utilisés dans les cosmétiques. Retrieved from <https://incibeauty.com/ingredients>
- J.C. Grognet, H. Richard, G. Lang, & S. Forestier. (1990). *Utilisation en cosmétique de diorganopolysiloxanes à fonction benzotriazole et nouvelles compositions cosmétiques contenant ces composés, destinées à la protection de la peau et des cheveux*. Retrieved from <https://patentimages.storage.googleapis.com/15/48/08/7c2848d22d9d07/CA2010162C.pdf>
- Janna, H., Scrimshaw, M. D., Williams, R. J., Churchley, J., & Sumpter, J. P. (2011). From dishwasher to tap? Xenobiotic substances benzotriazole and tolyltriazole in the environment. *Environ Sci Technol*, 45(9), 3858-3864. doi:10.1021/es103267g
- Jia, Y., Breedveld, G. D., & Aagaard, P. (2007). Column studies on transport of deicing additive benzotriazole in a sandy aquifer and a zerovalent iron barrier. *Chemosphere*, 69(9), 1409-1418.
- John C Crawford. (1999). 2(2-hydroxyphenyl)2H-benzotriazole ultraviolet stabilizers. *Progress in Polymer Science*, 24(1), 7-43. doi:10.1016/S0079-6700(98)00012-4
- Kutemba K. Kapanji, Kathleen F. Haigh, & Görgens, J. F. (2019). Techno-economic analysis of chemically catalysed lignocellulose biorefineries at a typical sugar mill: Sorbitol or glucaric acid and electricity co-production. *Bioresource Technology*, 289. doi:10.1016/j.biortech.2019.121635
- Labmonk. (2021). Synthesis of benzotriazole. Retrieved from <https://labmonk.com/synthesis-of-benzotriazole>
- Liu, W., Xue, J., & Kannan, K. (2017). Occurrence of and exposure to benzothiazoles and benzotriazoles from textiles and infant clothing. *Sci Total Environ*, 592, 91-96. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.03.090
- Liu, Y. S., Ying, G. G., Shareef, A., & Kookana, R. S. (2012). Occurrence and removal of benzotriazoles and ultraviolet filters in a municipal wastewater treatment plant. *Environ Pollut*, 165, 225-232. doi:10.1016/j.envpol.2011.10.009
- Loi, C. H., Busetti, F., Linge, K. L., & Joll, C. A. (2013). Development of a solid-phase extraction liquid chromatography tandem mass spectrometry method for benzotriazoles and benzothiazoles in wastewater and recycled water. *J Chromatogr A*, 1299, 48-57. doi:10.1016/j.chroma.2013.04.073
- MDDH. (2019). *Toxicological summary for tolyltriazole and 5-methyl-1H-benzotriazole. Health-Based Guidance for Water*. Retrieved from
- MDDH. (2020). *Toxicological summary for 1H-benzotriazole. Health-Based Guidance for Water*. Retrieved from

- Monarch Chemicals Ltd. (2021). Sodium Molybdate. Retrieved from <https://www.monarchchemicals.co.uk/Chemicals/A-to-Z/315-/Sodium-Molybdate>
- Monbaliu, J.-C. M. (2016). *The chemistry of benzotriazole derivatives*: Springer.
- Montesdeoca-Esponda, S., Sosa-Ferrera, Z., Kabir, A., Furton, K. G., & Santana-Rodríguez, J. J. (2015). Fabric phase sorptive extraction followed by UHPLC-MS/MS for the analysis of benzotriazole UV stabilizers in sewage samples. *Anal Bioanal Chem*, 407(26), 8137-8150. doi:10.1007/s00216-015-8990-x
- Montesdeoca-Esponda, S., Sosa-Ferrera, Z., & Santana-Rodríguez, J. J. (2012). On-line solid-phase extraction coupled to ultra-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry detection for the determination of benzotriazole UV stabilizers in coastal marine and wastewater samples. *Anal Bioanal Chem*, 403(3), 867-876. doi:10.1007/s00216-012-5906-x
- Montesdeoca-Esponda, S., Torres-Padron, M. E., Sosa-Ferrera, Z., & Santana-Rodríguez, J. J. (2021). Fate and distribution of benzotriazole UV filters and stabilizers in environmental compartments from Gran Canaria Island (Spain): A comparison study. *Sci Total Environ*, 756, 144086. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.144086
- Muvvala S. Sudhir, Nadh, R. V., & Radhika, S. (2013). Antifungal activities of novel 1,2,3-benzotriazole derivatives synthesized by ultrasonic and solvent-free conditions. *Drug Invention Today*, 5(2), 126-132. doi:10.1016/j.dit.2013.06.004
- Nakata, H., Murata, S., & Filatreau, J. (2009). Occurrence and concentrations of benzotriazole UV stabilizers in marine organisms and sediments from the Ariake Sea, Japan. *Environ Sci Technol*, 43(18), 6920-6926. doi:10.1021/es900939j
- National Center for Biotechnology Information. (2021a). PubChem Compound Summary for CID 61424, Sodium molybdate. Retrieved from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/61424#section=U-S-Production>
- National Center for Biotechnology Information. (2021b). Pubchem Compound Summary for CID 9848888, Drometrizole trisiloxane. Retrieved from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Drometrizole-trisiloxane#section=Uses>
- NRMMC. (2008). Australian guidelines for water recycling: Managing health and environmental risks (Phase 2): Augmentation of drinking water supplies, Environment Protection and Heritage Council, National Health and Medical Research Council. *Natural Resource Management Ministerial Council, Canberra*.
- Nunez, A., Vallecillos, L., Marce, R. M., & Borrull, F. (2020). Occurrence and risk assessment of benzothiazole, benzotriazole and benzenesulfonamide derivatives in airborne particulate matter from an industrial area in Spain. *Sci Total Environ*, 708, 135065. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.135065
- Omya. (2020). AddWorks IBC 760 - Outstanding Light and Heat Stabilizer for Silyl Modified Polymer (SMP) Sealants. Retrieved from <https://smpsealants.omya.com/>
- Parook Feroz Khan, Shanthi, V., Babu, R. K., Muralidharan, S., & Barik, R. C. (2015). Effect of benzotriazole on corrosion inhibition of copper under flow conditions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 10-19. doi:10.1016/j.jece.2014.11.005
- Qian Zhang, Fabrice Leroux, Pinggui Tang, Dianqing Li, & Feng, Y. (2018). Low molecular weight hindered amine light stabilizers (HALS) intercalated MgAl-Layered double hydroxides: Preparation and anti-aging performance in polypropylene nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 154, 55-61. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2018.05.027
- Reemtsma, T., Miehe, U., Duennbier, U., & Jekel, M. (2010). Polar pollutants in municipal wastewater and the water cycle: occurrence and removal of benzotriazoles. *Water Res*, 44(2), 596-604. doi:10.1016/j.watres.2009.07.016
- S. Montesdeoca-Esponda, T. Vega-Morales, Z. Sosa-Ferrera, & J.J. Santana-Rodríguez. (2013). Extraction and determination methodologies for benzotriazole UV stabilizers in personal-care products in environmental and biological samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 51, 23-32. doi:10.1016/j.trac.2013.05.012
- Santé Canada. (2016). *Rapport d'évaluation préalable sur 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-pentylphénol (BDTP) - Numéro de registre du Chemical Abstracts Service 25973-55-1*. Retrieved from
- Shi, Z. Q., Liu, Y. S., Xiong, Q., Cai, W. W., & Ying, G. G. (2019). Occurrence, toxicity and transformation of six typical benzotriazoles in the environment: A review. *Sci Total Environ*, 661, 407-421. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.01.138
- SpecialChem. (2021). Special Chem. Retrieved from <https://specialchem.com>

- Substance in Preparations in Nordic Countries. (2021). BENZOTRIAZOL. Retrieved from <http://spin2000.net/spinmy-graphics/?Report=SPINuseTotal&Casnr=95147&command=Render>
- Vaishali B. Thaore, Armstrong, R. D., Hutchings, G. J., Knight, D. W., Chadwick, D., & Shah, N. (2020). Sustainable production of glucaric acid from corn stover via glucose oxidation: An assessment of homogeneous and heterogeneous catalytic oxidation production routes. *Chemical Engineering Research and Design*, 153, 337-349. doi:10.1016/j.cherd.2019.10.042
- Vetter, W., & Lorenz, J. (2013). Determination of benzotriazoles in dishwasher tabs from Germany and estimation of the discharge into German waters. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 4435-4440. doi:10.1007/s11356-012-1386-y
- Vishnu Ji Ram, Arun Sethi, Nath, M., & Ramendra Pratap. (2019). *Chapter 5 - Five-Membered Heterocycles* (Vol. The Chemistry of Heterocycles : Nomenclature and Chemistry of Three-to-Five Membered Heterocycles).
- Voutsas, D., Hartmann, P., Schaffner, C., & Giger, W. (2006). Benzotriazoles, alkylphenols and bisphenol A in municipal wastewaters and in the Glatt River, Switzerland. *Environ Sci Pollut Res Int*, 13(5), 333-341. doi:10.1065/espr2006.01.295
- Weiss, S., Jakobs, J., & Reemtsma, T. (2006b). Discharge of three benzotriazole corrosion inhibitors with municipal wastewater and improvements by membrane bioreactor treatment and ozonation. *Environmental Science & Technology*, 40(23), 7193-7199. doi:10.1021/es061434i
- Wick, A., & al. (2016). Benzotriazole UV stabilizers in sediments, suspended particulate matter and fish of German rivers: New insights into occurrence, time trends and persistency. *Environmental Pollution* .
- X. Wu, N. C., D. Lupher, and L.C. Davis. (1998). BENZOTRIAZOLES: TOXICITY AND DEGRADATION. *Proceedings of the 1998 Conference on Hazardous Waste Research*. Retrieved from <https://engg.ksu.edu/HSRC/98Proceed/32Wu/32wu.pdf>
- Yu Ren, L. Z., Cheng-He Zhou and Rong-Xia Geng. (2014). Recent Development of Benzotriazole-based Medicinal Drugs. *Medicinal chemistry*, 4, 640-662. doi:10.4172/2161-0444.1000207

