

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Dernière mise à jour : 28/06/2012

## RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : [JEAN-MARC.BRIGNON@INERIS.FR](mailto:JEAN-MARC.BRIGNON@INERIS.FR)

## REDACTEUR DE LA FICHE

A. GOUZY : [AURELIEN.GOUZY@INERIS.FR](mailto:AURELIEN.GOUZY@INERIS.FR)

*Veillez citer ce document de la manière suivante :*  
INERIS, 2011. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Les chloroalcane en C14-C17 (MCCP), DRC-11-118962-11080A, 73 p.  
(<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## SOMMAIRE

1	GENERALITES .....	4
1.1	DEFINITION ET CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES .....	4
1.2	RÉGLEMENTATIONS .....	7
1.3	VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE .....	10
1.4	AUTRES TEXTES.....	10
1.5	CLASSIFICATION ET ÉTIQUETAGE.....	11
1.6	SOURCES NATURELLES DES MCCP .....	14
2	PRODUCTION ET UTILISATIONS .....	15
2.1	PRODUCTION ET VENTE .....	15
2.2	SECTEURS D'UTILISATION .....	17
3	REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT.....	24
3.1	EMISSIONS NON-ANTHROPIQUES.....	24
3.2	EMISSIONS ANTHROPIQUES TOTALES .....	24
3.3	EMISSIONS ATMOSPHÉRIQUES .....	28
3.4	EMISSIONS VERS LES EAUX .....	30
3.5	EMISSIONS VERS LES SOLS .....	35
3.6	POLLUTIONS HISTORIQUES ET ACCIDENTELLES .....	35
3.7	FACTEURS D'EMISSIONS.....	36
4	DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT .....	38
4.1	COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT .....	38
4.2	PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT.....	40
5	PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS .....	46
5.1	REDUCTION DES EMISSIONS DE MCCP .....	46
5.2	ALTERNATIVES AUX USAGES INDUSTRIELS DES MCCP.....	53
5.3	PRODUITS ALTERNATIFS A CEUX CONTENANT DES MCCP .....	65
5.4	CONCLUSION SUR LES PERSPECTIVES DE REDUCTION DES EMISSIONS .....	66
6	CONCLUSION .....	69
7	LISTE DES ABREVIATIONS .....	70

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

---

8 BIBLIOGRAPHIE.....	72
----------------------	----

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## 1 GENERALITES

### 1.1 DEFINITION ET CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES

Les chloroalcane, ou paraffines chlorées, sont des mélanges de n-alcane polychlorés, produits par la réaction du chlore avec certaines fractions de paraffines issues de la distillation du pétrole. La longueur de la chaîne carbonée des produits commerciaux est généralement comprise entre C10 (chaîne carbonée comportant 10 atomes de carbone) et C30 avec un contenu en chlore entre 40 et 70 % (INERIS, 2005).

On distingue :

- les chloroalcane à chaîne courte (C10-C13) - SCCP (Short-chain chlorinated paraffins) ;
- les chloroalcane à chaîne moyenne (C14-C17) - MCCP (Medium-chain chlorinated paraffins) ;
- les chloroalcane à chaîne longue (C18-C20) -LCCP (Long-chain chlorinated paraffins);
- les cires en C24.

Ce document traite principalement des paraffines chlorées à chaîne moyenne et l'abréviation MCCP sera utilisée pour parler de ces substances.

La formule moléculaire des MCCP est  $C_xH_{(2x-y+2)}Cl_y$  où  $x = 14$  à  $17$  et  $y = 1-17$ . Deux exemples de structures moléculaires sont présentés sur la Figure 1 ci-après.

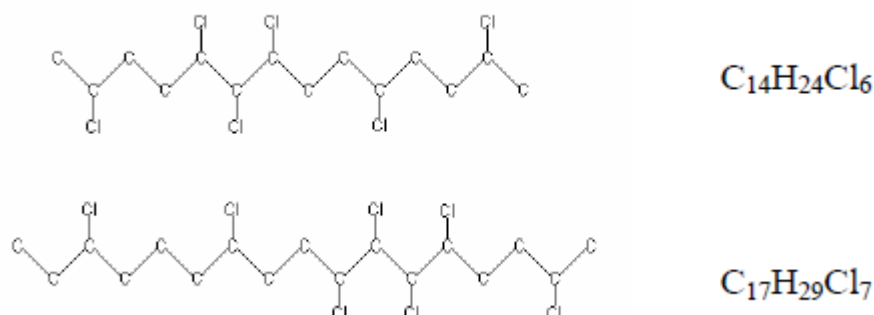


Figure 1. Exemple de structure moléculaire de deux MCCP (Commission Européenne, 2005).

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Les MCCP produites commercialement contiennent entre 45 % et 52 % de chlore en poids (Commission Européenne, 2005).

Le Tableau 1, ci-après, présente le contenu théorique en chlore de différentes MCCP et leur poids moléculaire associé (ECHA, 2009).

Tableau 1. Poids moléculaire et contenu en chlore des MCCP (ECHA, 2009).

Formule	Molecular weight	% Cl by weight	Formule	Molecular weight	% Cl by weight	Formule	Molecular weight	% Cl by weight
Formule	232.5	15.3	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>8</sub>	488.0	58.2	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>16</sub>	778.0	73.0
C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>3</sub>	301.5	35.3	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>12</sub>	626.0	68.1			
C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>6</sub>	405.0	52.6	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>15</sub>	729.5	73.0	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> Cl	274.5	12.9
C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>9</sub>	508.5	62.8				C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>4</sub>	378.0	37.6
C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>12</sub>	612.0	69.6	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> Cl	260.5	13.6	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>7</sub>	481.5	51.6
C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>14</sub>	681.0	73.0	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>4</sub>	364.0	39.0	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>10</sub>	585.0	60.7
			C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>7</sub>	467.5	53.2	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>13</sub>	688.5	67.0
C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> Cl	246.5	14.4	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>10</sub>	571.0	62.2	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>15</sub>	757.5	70.3
C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>4</sub>	350.0	40.6	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>13</sub>	674.5	68.4	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>17</sub>	826.5	73.0

Différents numéros CAS sont ou ont été utilisés pour décrire les paraffines chlorées commerciales : ces numéros sont résumés dans le Tableau 2 ci-après.

Tableau 2. Numéros CAS des paraffines chlorées (ECHA, 2009).

Numéro CAS	Définition	Numéro CAS	Définition
61788-76-9	Chloroalcanes	85535-85-9	Chloroalcanes C14-C17
63449-39-8	cires de paraffine et cires d'hydrocarbures, chloro	85535-86-0	Chloroalcanes C18-C28
68920-70-7	Chloroalcanes C6-C18	85536-22-7	Chloroalcanes C12-C14
71011-12-6	Chloroalcanes C12-C13	85681-73-8	Chloroalcanes C10-C14
84082-38-2	Chloroalcanes C10-C21	97553-43-0	Paraffines normales (pétrole), supérieures à C10, chloro
84776-06-7	Chloroalcanes C10-C32	97659-46-6	Chloroalcanes C10-C26
84776-07-8	Chloroalcanes C16-C27	106232-85-3	Chloroalcanes C18-C20

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Numéro CAS	Définition	Numéro CAS	Définition
85049-26-9	Chloroalcanes C16-C35	106232-86-4	Chloroalcanes C22-C40
85422-92-0	Huiles de paraffine, chloro	108171-26-2	Chloroalcanes C10-C12
85535-84-8	Chloroalcanes C10-C13	108171-27-3	Chloroalcanes C22-C26

On constate que différents numéros CAS sont associés à des substances ayant des longueurs de chaîne en carbone entre C14-17 (ECHA, 2009).

Néanmoins, selon la Commission européenne (2005), le numéro CAS inscrit dans IUCLID<sup>1</sup> (c'est à dire 85535-85-9) est celui qui représente les paraffines chlorées à chaîne moyenne commerciales utilisées en Europe.

Le Tableau 3, ci-après, présente les caractéristiques générales des paraffines chlorées à chaîne moyenne.

Tableau 3. Caractéristiques générales des paraffines chlorées à chaîne moyenne (Commission Européenne, 2011 ; Commission Européenne, 2005).

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
paraffines chlorées, C14-17	85535-85-9	287-477-0	Alkanes, C14-17, chloro chlorinated paraffins, C14-17 alcanes en C14-17, chloro- Medium-chain chlorinated paraffins Chlorparaffin, MCCP	liquide

<sup>1</sup> International Uniform Chemical Information Database : <http://esis.jrc.ec.europa.eu/index.php?PGM=dat>.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## 1.2 RÉGLEMENTATIONS

Les principaux textes réglementaires concernant les MCCP sont présentés ci-après.

### 1.2.1 TEXTES GÉNÉRAUX

Un certain nombre de secteurs utilisant les MCCP dépendent de la directive 2008/1/CE (directive IPPC<sup>2</sup>). Cette directive est en cours de déploiement par la directive IED (directive 2010/75/UE). Ces secteurs (en fonction de la quantité de MCCP utilisée) sont les suivants :

- les sites de production des MCCP ;
- les sites de travail des métaux (uniquement les grands sites du secteur des métaux ferreux et non ferreux) ;
- certains sites du secteur des plastiques et PVC ;
- les grands sites de travail du cuir.

Ces installations dépendent de la directive IPPC en raison de la nature et la capacité de production des installations, plutôt que du fait de leur utilisation en MCCP.

---

<sup>2</sup> La directive IPPC est relative à la prévention et à la réduction intégrée de la pollution. On notera qu'une nouvelle directive sur les émissions industrielles a été publiée au Journal officiel de l'Union européenne du 17 décembre 2010 : directive IED. Cette directive remplace, en la renforçant, la directive relative à la prévention et la réduction intégrées de la pollution (IPPC) de 1996. La refonte intègre sept directives en un cadre juridique unique, de manière à réduire clarifier le droit européen en matière d'environnement industriel directives 78/176, 82/883, 92/112, 1999/13, 2000/76 et 2008/1 sont abrogées à compter du 7 janvier 2014. La directive 2001/80 est abrogée avec effet au 1er janvier 2016. Les Etats membres doivent transposer la nouvelle directive au plus tard le 7 janvier 2013. Le Gouvernement français a pris par ordonnance les mesures permettant cette transposition : Ordonnance n° 2012-7 du 5 janvier 2012 portant transposition du chapitre II de la directive 2010/75/UE du Parlement européen et du Conseil du 24 novembre 2010 relative aux émissions industrielles (prévention et réduction intégrées de la pollution).

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

D'après le site ESIS de la commission européenne, les MCCP sont rapportées par les industries de l'Union Européenne comme substances HPV (high production volume<sup>3</sup>), ont été listées dans la liste prioritaires d'évaluation dans le cadre du programme européen des substances existantes (règlement CE N° 793/93) et à ce titre ont fait l'objet d'un rapport d'évaluation des risques<sup>4</sup>.

Les MCCP ne sont pas classées parmi les polluants organiques persistants « POPs » par le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE). Elles ne sont pas inscrites sur la liste des POPs retenue par le protocole d'Aarhus<sup>5</sup> (24/06/1998) et par la convention de Stockholm<sup>6</sup> du 22 mai 2001, qui concerne l'élimination des POPs (dont la France est devenue partie le 17 février 2004).

Les MCCP ne sont pas citées dans la stratégie communautaire concernant les perturbateurs endocriniens (Communication de la Commission au Conseil et au Parlement européen, du 17 décembre 1999, sur une stratégie communautaire concernant les perturbateurs endocriniens (COM(1999) 706 final)).

Les MCCP ne sont pas listées dans l'annexe I du règlement 689/2008 relatif à l'export et à l'import de substances dangereuses.

<sup>3</sup> HPV : High production volume i.e. Grand volume de production. Ces données sont extraites de la base de données IUCLID, où les données ont été rapportées par l'industrie (cf. <http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/datavail.pdf>).

<sup>4</sup> [http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/existing-chemicals/risk\\_assessment/REPORT/mccpENVreport331.pdf](http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/existing-chemicals/risk_assessment/REPORT/mccpENVreport331.pdf)

<sup>5</sup> [http://www.unece.org/env/lrtap/pops\\_h1.htm](http://www.unece.org/env/lrtap/pops_h1.htm). Le protocole d'Aarhus sur les polluants organiques persistants, adopté en 1998, fait suite à la convention de Genève de 1979 sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance. Entré en vigueur en 2003, ce traité international interdit la fabrication et l'utilisation d'un certain nombre de substances chimiques particulièrement polluantes en Europe, Amérique du Nord et Asie centrale, en raison de leurs caractéristiques.

<sup>6</sup> <http://chm.pops.int/Convention/The%20POPs/The%2012%20initial%20POPs/tabid/296/language/en-US/Default.aspx>.



# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## Les MCCP et REACH

Dans le cadre du règlement REACH (règlement (CE) n° 1907/2006 du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques...), les MCCP ne sont actuellement pas inscrites sur la « candidate list » de l'ECHA<sup>7</sup> (c'est-à-dire qu'elles ne sont pas actuellement identifiées pour intégrer la liste des substances soumises à autorisation).

Les MCCP font l'objet d'un rapport transitoire au titre de l'annexe XV de REACH<sup>8</sup>. Ces rapports visent à justifier quelles mesures de réduction des risques peuvent être envisagées comme par exemple, une restriction concernant la fabrication, la mise sur le marché ou l'utilisation de ces substances au sein de la Communauté. Concernant les MCCP, ce rapport conclut à l'existence d'un risque pour l'environnement (sédiments) pour l'utilisation et surtout la formulation des fluides de coupes pour métaux, et donc à un besoin de réduire les émissions pour ces deux cas d'utilisation des MCCP. Néanmoins, à l'heure actuelle, les MCCP ne sont pas soumises à restrictions selon l'annexe XVII de REACH.

De plus, certains pays ont une législation nationale couvrant l'utilisation de produits contenant des MCCP. En Allemagne, les déchets contenant des MCCP sont classés comme déchets potentiellement dangereux et sont incinérés (par exemple, certains liquides pour le travail des métaux dont la concentration en composé halogéné est supérieure à 2 g/kg et/ou contenant des plastifiants halogénés). En Norvège, les MCCP sont incluses dans la liste nationale des substances d'intérêt prioritaire pour lesquelles les émissions devaient être considérablement réduites d'ici 2010 au plus tard.

## 1.2.2 SEUILS DE REJETS POUR LES INSTALLATIONS INDUSTRIELLES

Lors de ce travail, nous n'avons pas identifié de réglementation spécifique aux MCCP.

## 1.2.3 REGLEMENTATION AYANT ATTRAIT AUX DECHETS

Lors de ce travail, nous n'avons pas identifié de réglementation spécifique à ces substances.

<sup>7</sup> <http://echa.europa.eu/web/guest/candidate-list-table>

<sup>8</sup> <http://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/transitional-measures/annex-xv-transitional-reports>

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## 1.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE

Lors de ce travail, nous n'avons pas identifié de valeur utilisée en milieu de travail ou pour la population générale pour les paraffines chlorées à chaîne moyenne.

De plus, nous n'avons pas identifié de réglementation spécifique à ces substances en termes de norme de qualité environnementale.

## 1.4 AUTRES TEXTES

### 1.4.1 ACTION DE RECHERCHE RSDE

Les MCCP n'appartiennent pas à la liste des substances pertinentes au titre de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets des substances dangereuses dans l'eau RSDE (cf. [rsde.ineris.fr](http://rsde.ineris.fr)). Ces substances n'appartiennent pas non plus à la liste des substances à rechercher dans les rejets des stations de traitement des eaux usées urbaines traitant une charge brute de pollution supérieure ou égale à 600 kg DBO5/j (Circulaire du 29 septembre 2010 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées).

### 1.4.2 AUTRES TEXTES

Les MCCP ne sont pas mentionnées dans la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (Directive 2000/60 du 23 octobre 2000). Celles-ci n'appartiennent pas non plus aux 15 substances prioritaires supplémentaires proposées par la Commission Européenne pour être ajoutées aux 33 substances de la DCE.

Les MCCP appartiennent à la liste des substances potentiellement préoccupantes selon la commission OSPAR<sup>9</sup> (section B - qui, quoique préoccupantes pour OSPAR, sont traitées de façon adéquate par des initiatives CE ou par d'autres forums internationaux).

---

<sup>9</sup> Convention OSPAR : Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du nord-est.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## 1.5 CLASSIFICATION ET ÉTIQUETAGE

En France, la classification et l'étiquetage des substance est réglementé par l'**arrêté du 20 avril 1994** relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances chimiques qui est complété par la **directive 2004/73/CE** de la Commission du 29 avril 2004 portant sur la 29<sup>ème</sup> adaptation au progrès technique de la **directive 67/548/CEE** du conseil.

Afin d'unifier les différents systèmes nationaux de classification et d'étiquetage des produits chimiques dangereux, le Système Général Harmonisé ou SGH (Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals ou GHS) a été créé. Il est entré en vigueur en France (et dans tous les pays de l'Union Européenne) le 20 janvier 2009. Ces recommandations internationales ont été mises en œuvre par le règlement « CLP », définissant les règles de classification, d'emballage et d'étiquetage des produits chimiques en Europe. Ainsi, le **règlement (CE) n°790/2009** de la Commission du 10 août 2009 modifiant le règlement dit CLP<sup>10</sup> (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil indique la réglementation relative à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des MCCP.

### 1.5.1 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE DES MCCP

Les données présentées dans le Tableau 4 ci-dessous sont relatives à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges. Ce tableau compare les deux classifications présentées ci-dessus.

<sup>10</sup> Le règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 dit CLP (L'acronyme « CLP » signifie en anglais, « Classification, Labelling, Packaging » c'est-à-dire « classification, étiquetage, emballage ».), modifie et abroge les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifie le règlement (CE) n°1907/2006. Ce texte européen définit les nouvelles règles en matière de classification, d'étiquetage et d'emballage des produits chimiques pour les secteurs du travail et de la consommation. Il s'agit du texte officiel de référence en Europe qui permet de mettre en application le SGH au sein de l'Union européenne dans ces secteurs.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Tableau 4. Informations relatives à la classification et à l'étiquetage et à l'emballage des MCCP.

Substances	Système Global Harmonisé (SGH) (règlement (CE) n°790/2009 de la Commission du 10 août 2009)			Ancienne classification (directive 67/548/CEE)		
	classification	étiquetage		Classification	Étiquetage	Indication(s) de danger - pictogrammes
Identification chimique internationale Numéros CE Numéros CAS	Codes des mentions de danger	Code des pictogrammes mention d'avertissement	Code des mentions des dangers			
Paraffines chlorées à chaîne moyenne ; MCCP 287-477-0/ 85535-85-9	H362 H400 H410	SGH09 Wng (danger)	H362 H410	R64 R66 N; R50-53	R64 R66 R50/53 S2 S24 S60 S61	N

Les Tableau 5 et Tableau 6, ci-après, présentent respectivement la signification des phrases de risque et de sécurité, la signification des pictogrammes de l'ancienne réglementation ainsi que la signification des codes de danger et des Informations additionnelles d'après la commission européenne et la signification des pictogrammes du règlement CLP pour les MCCP.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Tableau 5. Signification des phrases de risque et de sécurité attachés aux MCCP d'après la directive 67/548/EEC ainsi que des pictogrammes.



Phrase de risque	
R50/R53	Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.
R64	Risque possible pour les bébés nourris au lait maternel.
R66	L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.
Phrase de sécurité	
S2	Conserver hors de la portée des enfants
S24	Eviter le contact avec la peau.
S60	Éliminer le produit et son récipient comme un déchet dangereux.
S61	Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.
Pictogrammes	
	Dangereux pour l'environnement

Tableau 6. Signification des codes de danger et des Informations additionnelles attachées aux MCCP, d'après la Commission Européenne (2011) ainsi que des pictogrammes.

Code de danger et information additionnelle	
H362	Peut être nocif pour les bébés nourris au lait maternel.
H400	Très toxique pour les organismes aquatiques.
H410	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.
Pictogrammes	
	SGH09 : Danger pour le milieu aquatique

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## 1.5.2 AUTRE CLASSIFICATION (SEVESO)

Les MCCP ne sont pas concernées par la directive européenne dite SEVESO II (directive 96/82/CE concernant la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses).

## 1.6 SOURCES NATURELLES DES MCCP

Selon la Commission Européenne (Commission Européenne, 2005), il est impossible d'affirmer catégoriquement que les paraffines chlorées d'origine naturelle n'existent pas. Un grand nombre de composés organohalogénés sont connus pour être produits naturellement dans l'environnement (en particulier dans le milieu marin, où il y a une abondance de chlore et de brome).

Néanmoins, selon cette même source, il semblerait que même s'il y a une possibilité de formation naturelle de ces substances, il n'existe actuellement aucune preuve de l'existence d'une source naturelle importante de paraffines chlorées à chaîne moyenne.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## 2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

### 2.1 PRODUCTION ET VENTE

#### 2.1.1 DONNEES ECONOMIQUES

En 2004, il y avait six producteurs européens de MCCP (ECHA, 2009 ; Commission Européenne, 2005).

Selon le site internet d'Euro Chlor consulté en 2012 (Euro Chlor, 2012), les principaux producteurs européens de paraffines chlorées (toutes paraffines chlorées confondues) sont :

- INEOS Chlor (Royaume-Uni et France<sup>11</sup>) ;
- Caffaro (Italie) ;
- Química del Cinca (Espagne) ;
- Leuna Tenside (Allemagne) ;
- Novácke Chemické Závody (Slovaquie).

Pour l'année 2004, la capacité de production totale de MCCP indiquée dans IUCLID était comprise entre 45 000 et 160 000 tonnes/an.

En 2006, Entec (2008) ont indiqué que 63 691 tonnes de MCCP ont été vendues dans l'Union Européenne des 25. L'évolution de ces ventes entre 1994 et 2006 est présentée dans le Tableau 7 ci-après.

Tableau 7. Quantités de MCCP vendues en Europe (Entec, 2008).

	1994	1997	2003	2006
Vente de MCCP dans l'Union Européenne (en tonnes)	56 573	65 256	53 820	63 691

<sup>11</sup> Site de Verdun. L'actualité de cette information nous a été confirmée lors d'un entretien téléphonique mené en mars 2012.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Actuellement, au niveau mondial, la production totale de paraffines chlorées est estimée à 300 000 tonnes par an (Euro Chlor, 2012).

## 2.1.2 PROCÉDES DE PRODUCTION

Les paraffines chlorées sont produites par chloration directe de mélanges d'hydrocarbures avec du chlore moléculaire ( $\text{Cl}_2$ ), à haute température. Selon la longueur de la chaîne de l'hydrocarbure, la température de la réaction est maintenue entre 80 et 100°C, avec refroidissement si nécessaire. Aucun catalyseur n'est nécessaire, bien que la lumière visible soit souvent utilisée pour initier la réaction. Une fois le degré souhaité de chloration atteint (ce dernier étant déterminé par la densité, la viscosité ou l'indice de réfraction), l'ajout de chlore est stoppé. De l'air ou de l'azote sont ensuite utilisés pour purger le réacteur de l'excès de chlore et d'acide chlorhydrique gazeux et de petites quantités d'un stabilisateur (par exemple, une huile végétale époxydée) peuvent être ajoutées au produit. Ce dernier est ensuite filtré, canalisé et stocké. Le principal sous-produit réactionnel est le chlorure d'hydrogène. Celui-ci est piégé par absorption dans de l'eau et recyclé comme acide chlorhydrique (Commission Européenne, 2005).

### Additifs :

On notera que les stabilisateurs ou additifs utilisés dans le process de production des MCCP (comme les huiles végétales époxydées) sont utilisés à des concentrations inférieures à 1 % en poids. De plus, pour certaines formulations de haute stabilité thermique, d'autres additifs, comme les composés organophosphorés peuvent également être utilisés conjointement à ces huiles (HELCOM, 2011).

### Impuretés en MCCP dans les autres paraffines chlorées :

Il a récemment été rapporté que certaines paraffines chlorées à chaîne longue (longueur de C18-20 de carbone) pouvaient contenir une proportion importante de paraffines chlorées à chaîne moyenne (C17) (Commission Européenne, 2008). Les niveaux sont de 17 % de C17 et de < 1 % de C16. Généralement, la concentration d'impureté en C17 est rapportée entre 10-20 % (ECHA, 2009).



# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## 2.2 SECTEURS D'UTILISATION

### 2.2.1 SECTEURS D'UTILISATION DES MCCP

Les principales utilisations des MCCP sont décrites ci-après au sein de paragraphes dédiés.

#### 2.2.1.1 UTILISATION DANS LE SECTEUR DES PLASTIQUES ET CAOUTCHOUCS

##### ○ Polychlorure de vinyle - PVC

Les MCCP sont utilisées en tant que plastifiant secondaire<sup>12</sup> principalement dans le PVC, les plastifiants primaires étant généralement des phtalates ou d'autres plastifiants. La quasi-totalité des MCCP utilisées dans le PVC en tant que plastifiant secondaire ont des teneurs en chlore comprise entre 45 % et 50 - 52 % en poids (Commission Européenne, 2005).

Les applications classiques pour les produits en PVC contenant des MCCP comprennent, selon Entec (2008) :

- les câbles (utilisation représentant environ 16,7 % de la quantité de PVC avec MCCP) ;
- les revêtements de sol (environ 33,3 %) ;
- les revêtements muraux (environ 33,3 %) ;
- les matières plastiques moulées par injection ou extrudées (environ 16,7 %).

##### ○ Plastique

Les MCCP sont également utilisées dans les mousses en polyuréthane et en particulier dans les mousses rigides. Leur fonction principale est liée à leurs propriétés ignifuges (Entec, 2008). On notera cependant que les MCCP ne sont pas considérées comme un additif ignifugeant spécifique pour les plastiques en raison du degré de chloration nécessaire qui doit être compris entre 70 à 72 % en poids de chlore (Commission Européenne, 2005).

---

<sup>12</sup> Les plastifiants secondaires, quand ils sont utilisés en combinaison avec les plastifiants primaires, permettent d'augmenter les effets plastifiants ou de les étendre.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

*Selon le CRITT Polymères Picardie interrogé dans le cadre de ce travail, il semblerait que les paraffines chlorées à chaîne moyenne ne soient quasiment pas employées dans le secteur des matières plastiques en France. Ces substances seraient plutôt utilisées pour l'usinage des métaux. Dans les matières plastiques, ce sont les paraffines chlorées à chaîne courte qui sont employées en tant que plastifiant secondaire et en remplacement du DEHP. Ces paraffines, au coût moins élevé que le DEHP, ne sont plus fabriquées en France mais en Italie (CRITT Polymères Picardie, 2011).*

*La société BASF Polyuréthane France nous a également informé que les MCCP ne sont pas utilisées dans ses produits (BASF Polyuréthanes, 2011).*

## ○ Caoutchouc

Les MCCP sont utilisées comme additif assouplissant avec des propriétés ignifugeantes dans les caoutchoucs. Les paraffines chlorées ont généralement une haute teneur en chlore et peuvent représenter jusqu'à 15 % du poids total du caoutchouc (applications dans le secteur automobile, de la construction et des bandes (tapis) « transporteuses ») (Commission Européenne, 2005).

### 2.2.1.2 UTILISATION DANS LE SECTEUR DES PEINTURES ET VERNIS

Les MCCP, avec des teneurs en chlore de 50 à 60 % en poids sont utilisées comme plastifiants dans certaines peintures, vernis et autres revêtements. La propriété recherchée est la résistance à la corrosion et aux intempéries pour les constructions en acier, les navires, les conteneurs, les piscines, les façades et pour le marquage routier... (Commission Européenne, 2005). Ces substances sont généralement utilisées à des concentrations de 1 à 5 %, mais elles peuvent atteindre 25 % (Entec, 2008).

Les paraffines chlorées à chaîne moyenne peuvent être utilisées comme plastifiants dans les peintures à base de résines mais elles sont le plus couramment utilisées dans le caoutchouc chloré ou peintures à base de copolymère (Commission Européenne, 2005).

*Interrogés lors de ce travail, différents professionnels nous ont dit ne pas employer de paraffines chlorées à chaîne moyenne :*

- *BASF coatings à Clermont de l'Oise (BASF Coatings, 2011). Cette société fabrique, développe et commercialise des peintures et vernis principalement destinés au secteur automobile ;*

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

- La société RECA Paint<sup>13</sup>. Cette société nous a confirmé que les MCCP (CAS n° 85535-85-9) avaient été utilisées comme agent plastifiant dans les peintures en phase solvant mais compte tenu de leur effet toxique pour l'environnement, elles sont désormais remplacées par des paraffines à chaîne longue en C18-C28 (CAS n° 63449-39-8) qui ne sont pas classées dangereuses (Reca Paint, 2011) ;
- L'UNIFAP (Union des Fabricants de Peintures et de vernis). Ses adhérents ont supprimé les paraffines à chaînes moyennes (C14 à C 17) en 2009 ou 2010 (UNIFAP, 2011).

## 2.2.1.3 UTILISATION DANS LE SECTEUR DES COLLES ET MASTICS

Les paraffines chlorées sont employées comme plastifiant/retardateur de flamme dans les adhésifs et mastics. Ces substances représentent généralement 10 à 14 % en poids des adhésifs/mastics mais peuvent, dans certains cas exceptionnels, représenter jusqu'à 20 % en poids du mastic final. Les MCCP utilisées dans ces applications ont généralement une teneur en chlore de 50 à 58 % en poids. Ces substances sont également employées comme additifs ignifugeants dans certains produits d'étanchéité. Elles agissent également comme plastifiants et ont donc une double fonction (Commission Européenne, 2005).

On retrouve ces substances dans les mastics polysulfures, polyuréthanes, acryliques ou de butyle pour un usage dans le bâtiment, y compris dans le double et triple vitrage (Entec, 2008).

On notera que, comme pour dans le secteur des plastiques, les MCCP sont utilisées comme additifs ignifugeants dans certaines applications. Néanmoins, dans le cas d'un usage principal en tant qu'agent ignifugeant, ce sont les paraffines chlorées à forte teneur en chlore (par exemple 70 % en poids de chlore) qui sont utilisées. Comme les MCCP ne sont pas produites avec ces teneurs en chlore élevées, elles ne sont pas considérées comme retardateur de flamme « principal ». Cependant, certaines applications utilisent à la fois leur propriété « plastifiante » et d'ignifugation (Commission Européenne, 2005).

A titre d'illustration, rapportons ici que le CREPIM (Centre de recherche et d'étude pour les procédés d'ignifugation des matériaux) n'emploie pas de paraffines chlorées à chaîne moyenne dans ses activités de recherche et développement. Néanmoins, dans le cadre de ses activités de tests en laboratoire, il est quelquefois mis en évidence la présence de MCCP dans des produits (type caoutchoucs, élastomères...) (CREPIM, 2011).

<sup>13</sup> <http://www.reca.tm.fr/web/FR/2-accueil.php>

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## 2.2.1.4 UTILISATION DANS LES FLUIDES LUBRIFIANTS ET DE REFROIDISSEMENT POUR LE TRAVAIL DU METAL

Les MCCP sont employées dans un large éventail d'opérations de refroidissement et dans des fluides lubrifiants utilisés lors d'opérations métallurgiques (coupe, façonnage..). Pour ces opérations, les deux principaux types de lubrifiants utilisés sont des émulsions à base d'eau, dont la fonction est principalement le refroidissement et les lubrifiants à base d'huile. On notera que les MCCP sont employées indifféremment dans ces lubrifiants en tant qu'additif extrême-pression<sup>14</sup> (Commission Européenne, 2005).

Les teneurs en chlore de ces paraffines sont comprises entre 40 et 55 % en poids. La concentration en MCCP dans ces fluides peut varier entre quelques % à près de 100 % (Commission Européenne, 2005). La libération de chlore par la chaleur de friction fournit une couche de chlorure sur la surface métallique, la réduction des niveaux de friction au niveau des points de contact entre l'outil et la pièce et entre l'outil et les copeaux. Elles peuvent être employées dans une plus large gamme de températures que de nombreuses alternatives et sont particulièrement adaptées pour des applications à basse température (Entec, 2008).

## 2.2.1.5 UTILISATION DANS LE SECTEUR DU CUIR

Les MCCP peuvent être utilisées dans les solutions de graissage du cuir. Ces paraffines ont une relativement faible teneur en chlore, c'est-à-dire environ 40 % en poids (Commission Européenne, 2005). Généralement, ces substances sont utilisées pour les cuirs haut de gamme et permettent entre autre :

- une haute résistance à la lumière ;
- une très bonne souplesse.

Les paraffines à chaîne moyenne représentent environ 10 % du poids du liquide de graissage.

L'utilisation de MCCP dans le traitement du cuir a cessé au Royaume-Uni, bien que les MCCP soient encore utilisées dans d'autres pays européens. L'emploi de ces substances dans les solutions de graissage est une alternative aux huiles naturelles. Environ 30 % des solutions de graissage du cuir formulées au sein de l'Union Européenne sont utilisées dans les tanneries européennes et les 70% restants sont exportés à l'étranger (Entec, 2008).

---

<sup>14</sup> Ces additifs réduisent les risques de grippage entre les surfaces en frottement par formation d'un film protecteur.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## 2.2.1.6 UTILISATION DANS LES PAPIERS « AUTOCOPIANTS » SANS CARBONE

Les paraffines chlorées ont également été utilisées comme solvant dans la fabrication de papiers « autocopiants » sans carbone. En 1992, les membres de l'Association des fabricants européens de papier autocopiant ont convenu de cesser d'utiliser les paraffines chlorées dans la production de ces articles. Ainsi, la consommation européenne de MCCP pour le papier autocopiant sans carbone est passée de 710 000 tonnes/an en 1996 à 0 en 2006. Les applications les plus courantes pour ce type de papier comprenaient les bordereaux de livraison, les bordereaux de carte de crédit et de formulaires commerciaux (Commission Européenne, 2005).

## 2.2.2 DONNEES ECONOMIQUES

La quantité de MCCP utilisées en Europe entre 1994 et 2006 est présentée dans le Tableau 8 ci-après par secteur d'activité (Entec, 2008).

Tableau 8. Consommation européenne en MCCP en fonction de leur application (Entec, 2008).

Application	Consommation européenne en MCCP (en tonnes)			
	1994	1997	2003	2006
PVC	45 476	51 827	32 450	34 676
Métallurgie	2 611	5 953	8 113	9 907
Peintures, colles et mastics	3 079	3 541	8 236	11 323
Caoutchouc / polymères (autres que le PVC)	2 497	2 146	3 521	7 077
Graissage du cuir	1 614	1 048	1 411	708
Papier autocopiant	1 296	741	89	0
<b>Total</b>	<b>56 573</b>	<b>65 256</b>	<b>53 820</b>	<b>63 691</b>

On notera que l'augmentation des chiffres de consommation des MCCP entre 2003 et 2006 est considérée comme étant due, en partie, à l'augmentation du nombre de pays de l'Union Européenne (passant de 15 à 25) (Entec, 2008).

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

On constate que l'utilisation de MCCP dans le PVC a considérablement diminué depuis 1997, tandis que l'utilisation de ces substances dans le secteur de la métallurgie (et fluides de coupe) s'est amplifiée sur la même période. Cette augmentation résulte de la substitution des paraffines chlorées à chaîne courte (C10-13) par les MCCP dans ce domaine (Entec, 2008).

## ○ PVC

Les ventes PVC avec MCCP sont en baisse. Cela est dû en partie à la substitution de l'un des plastifiants primaires les plus utilisés, le DEHP<sup>15</sup> par le phtalate de diisononyl (DINP). En effet, l'utilisation de MCCP comme plastifiant secondaire est moins aisée avec le DINP qu'avec le DEHP, ce qui entraîne une diminution de leur emploi dans les formulations de PVC. La réduction de l'utilisation des MCCP est également le résultat de la pression réglementaire sur ces substances (Entec, 2008).

## ○ Peintures

Selon une estimation réalisée par Entec (2008), le marché des peintures contenant des MCCP représentait environ 1 % des ventes de peinture de l'UE pour une valeur d'environ 140 millions d'euros par an en 2001.

Cette estimation est basée sur les éléments suivants :

- environ un tiers de la quantité de MCCP employée dans le secteur des peintures, mastics et colles est utilisé dans les peintures, soit environ 2 600 tonnes de MCCP par an (Commission Européenne, 2005) ;
- la concentration moyenne en MCCP dans les peintures est d'environ 5 % ;
- la quantité de peintures (avec MCCP) produites peut être estimée à environ 50 000 tonnes par an ;
- les ventes de peintures dans l'Union Européenne (UE des 15) plus celles de la Norvège, et de la Suisse représentaient 5,6 millions de tonnes en 2001 pour une valeur 16 milliards euros.

## ○ Colles et mastics

En 2003, les ventes de colles et mastics en Europe étaient d'environ 6 milliards d'euros par an (Entec, 2008).

<sup>15</sup> <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/749>.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## ○ Cuir

Selon Entec (2008), Il faut environ 12 kg de MCCP par tonne de cuir «wet blue»<sup>16</sup>. En 2006, la quantité de cuir produite à l'aide des MCCP était d'environ 59 000 tonnes par an. Par comparaison, environ 206 000 m<sup>2</sup> de cuir (soit environ 600 000 tonnes) ont été fabriqués dans l'Union Européenne (dont 84% en Italie). Sur la base de ces chiffres, on peut estimer qu'en 2006, le cuir produit avec des MCCP représentait environ 10 % du cuir produit au sein de l'Union Européenne.

## ○ Prix des MCCP

En se basant sur la quantité vendue en 2003 et sur un prix des paraffines chlorées cité dans la littérature de l'ordre de 0,32 dollar/kg en 2003 (et une évaluation du prix d'environ 500 euros/tonne par rapport au taux de change dollar/euro), Entec (2008) estime que le marché annuel de MCCP dans l'Union Européenne était d'environ 28 millions d'euros par an en 2003 et de 32 millions d'euros par an en 2006.

---

<sup>16</sup> Il s'agit d'un cuir qui sort du tannage. Sa couleur provient des sels de chrome qui l'ont tanné. Il est donc imputrescible à ce stade de fabrication, mais doit encore passer par des étapes de corroyage et de finition avant d'être vendu aux utilisateurs (issu de <http://www.ctc.fr/>).

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## 3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT

### 3.1 EMISSIONS NON-ANTHROPIQUES

Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.6, il est impossible d'affirmer catégoriquement que les paraffines chlorées d'origine naturelle n'existent pas. Néanmoins, il n'existe actuellement aucune preuve de l'existence d'une source naturelle importante de MCCP (Commission Européenne, 2005).

### 3.2 EMISSIONS ANTHROPIQUES TOTALES

Les émissions anthropiques de paraffines chlorées dans l'environnement peuvent se produire pendant la production, le stockage, le transport et l'utilisation de produits contenant des paraffines chlorées ou pendant l'élimination de déchets et l'enfouissement de produits contenant ces substances (Feo *et al.*, 2009 ; Environnement Canada, 2008).

Une source non négligeable de rejets de paraffines chlorées (PC) dans l'environnement résulte des pertes pendant l'utilisation de produits faits de polymères contenant ces substances (PVC, autres plastiques, peintures, joints, etc.). Ces rejets sont principalement limités aux sols et aux eaux usées des zones urbaines ou industrielles (Environnement Canada, 2008).

Au vu du peu de données sur les rejets en paraffines chlorées à chaîne moyenne au niveau de la France, les informations sur les émissions anthropiques qui sont ci-après présentées sont celles recueillies à l'échelle européenne (principalement extraites de l'Evaluation des Risques rédigée par la Commission Européenne<sup>17</sup>) ainsi que celles rapportées dans le cadre du programme COHIBA<sup>18</sup>.

<sup>17</sup> Commission Européenne (2005). RAR- alkanes, C14-17, chloro (MCCP) - Part I - environnement. EUR 21640 EN.

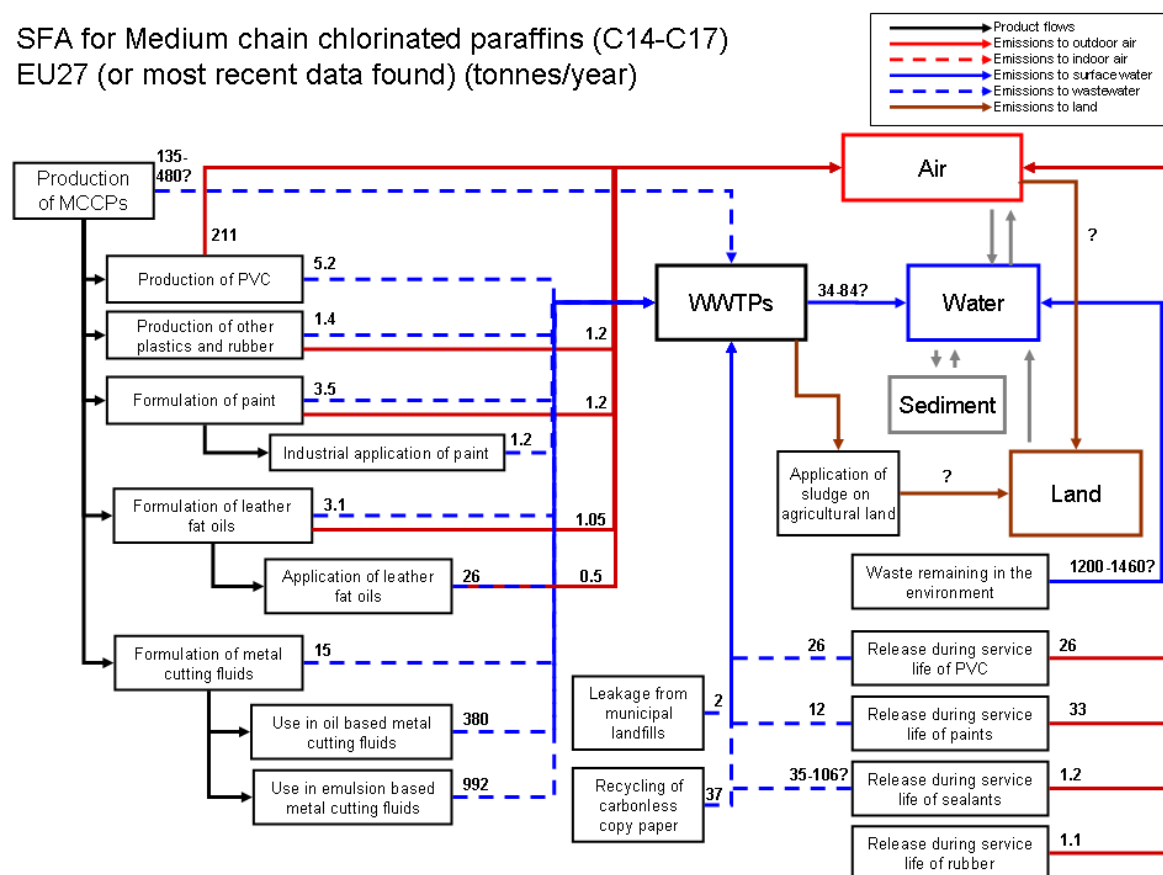
<sup>18</sup> Le projet COHIBA a pour objectifs d'identifier les sources et les apports en 11 substances dangereuses dont les SCCP et MCCP, ainsi que d'élaborer des mesures visant à réduire les émissions de ces substances (<http://www.cohiba-project.net/>).



# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Anderson *et al.*, (2012) ont construit un diagramme présentant les différents émissions en MCCP vers les différents compartiments environnementaux et cela, à l'échelle européenne. Ce diagramme est repris sur la Figure 2 ci-après.

SFA for Medium chain chlorinated paraffins (C14-C17)  
EU27 (or most recent data found) (tonnes/year)



Légende :

- formulation of leather fat oils : formulation des solutions de graissage du cuir ;
- formulation of metal cutting fluids : formulations des fluides de coupe ;
- leakage from municipal landfills : pertes/émissions des décharges municipales ;
- WWTPs : stations d'épuration urbaines ;
- Application of sludge on agricultural land : épandage de boues de stations d'épuration ;
- Waste remaining in the environment : déchets « entreposés » à même l'environnement ;
- Release during service life ... : rejet/émission durant le cycle de vie des produits...

Figure 2. Emissions en MCCP à travers les différents compartiments environnementaux (Anderson *et al.*, 2012).

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

On notera que, bien que les MCCP ne soient plus utilisées dans les papiers auto-copiants, le recyclage de ces derniers est une source non négligeable d'émissions de MCCP dans l'environnement.

De plus, au niveau des stations d'épuration, un taux d'élimination des MCCP par adsorption de les boues de 93 % a été estimé (Commission Européenne, 2008). Ainsi, l'épandage des boues conduit au transfert des MCCP dans l'environnement (sol et eau via les sols).

Dans leur rapport datant de 2011, HELCOM a rapporté, pour l'Europe, les différentes sources de MCCP dans l'environnement et leur distribution. Le Tableau 9, ci-après, présente ces valeurs.

Tableau 9. Emissions de MCCP dans l'environnement (HELCOM, 2011).

Source	Emissions vers les stations d'épuration	Emissions vers le milieu aquatique	Emissions vers l'air	Emissions vers les sols
Production de MCCP	4 - 13 %	-	-	-
Utilisation des MCCP dans les fluides de coupes en émulsion <sup>19</sup>	27 - 33 %	-	-	-
Utilisation des MCCP dans les de fluides de coupes - huiles	10 - 12 %	-	-	-
Production de PVC	0,13 %	-	5,7 - 6,9 %	-
Rejets de MCCP lors de l'utilisation de mastics	1,2 - 2,9 %	-	0,03 %	-
Déchets « entreposés » à même l'environnement	-	39 %	-	-
Emissions des Stations d'épuration	-	1,16 %	-	2,1 - 2,6 %
<b>Total</b>	<b>51 - 53 %</b>	<b>39 - 40 %</b>	<b>5,7 - 7,0 %</b>	<b>2,1 - 2,6 %</b>

<sup>19</sup> On sépare les fluides de coupe en deux catégories principales :

- les huiles entières, généralement sans eau, sont employées lorsque la propriété majeure recherchée est la lubrification.
- les fluides aqueux, sont préférés lorsque la propriété majeure recherchée est le refroidissement. Ils sont utilisés sous la forme d'émulsions, de micro-émulsions ou de solutions vraies d'huile dans l'eau. (extrait de <http://www.technologies-propres.com/pdf/fluidedecoupe.pdf>).

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

On constate, de façon concordante d'après ces deux sources bibliographiques, que :

- les émissions vers les stations d'épuration représentent environ la moitié des émissions totales en MCCP (de 51 à 53 %) et celles vers le milieu aquatique environ 40 % ;
- la principale source de MCCP vers les stations d'épuration concerne le secteur des fluides de coupes (métallurgie) et que la source majoritaire de MCCP vers le milieu aquatique concerne les produits usagers laissés à l'abandon dans l'environnement.

## Programme COHIBA

De façon quantitative, concernant les sources d'émissions majeures en paraffines chlorées à chaîne courte et moyenne, Brorström-Lundén (2011) présente les résultats repris dans la Figure 3 ci-après. Les émissions lors du cycle de vie des produits contenant des paraffines chlorées représentent une part très importante des émissions totales en MCCP et SCCP dans l'environnement.

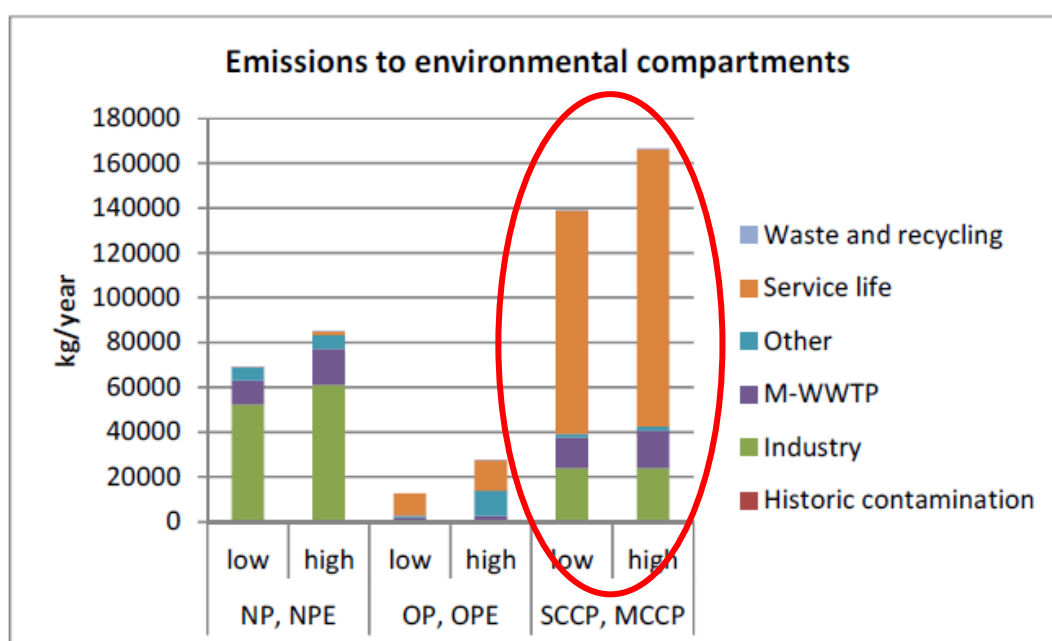


Figure 3. Sources d'émissions en SCCP et MCCP dans l'environnement (Brorström-Lundén, 2011).

Ces chiffres correspondent aux émissions estimées pour les pays de la baltique et sont donc présentés pour évaluer la répartition des sources de MCCP, plutôt que pour les quantités émises.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Sainio (2011) a également rapporté les concentrations maximales en MCCP mesurées dans différents effluents en fonction des sources d'émissions, et cela, toujours dans le cadre du projet COHIBA, autour de la Mer Baltique (campagne de mesures). Ses résultats sont présentés sur la Figure 4 ci-après.

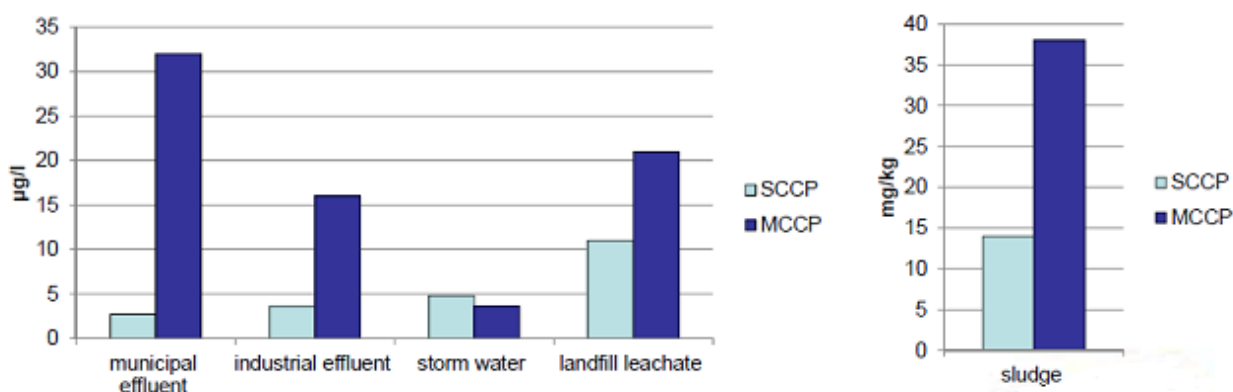


Figure 4. Concentrations maximales observées en MCCP dans les différentes sources d'émissions (Sainio, 2011).

On notera, enfin, que dans le cadre de la réglementation REACH, l'ECHA publie des guides dont « le Guide des exigences d'information et évaluation de la sécurité chimique<sup>20</sup> ». Dans ce guide, un chapitre (R18) est consacré à l'évaluation de l'exposition des substances. Une méthodologie spécifique y est développée pour les MCCP (ECHA, 2010).

## 3.3 EMISSIONS ATMOSPHÉRIQUES

Comme nous l'avons vu précédemment (cf. Tableau 9 ci-avant), les émissions atmosphériques en MCCP représentent environ 5,7 à 7 % des émissions totales.

<sup>20</sup> <http://echa.europa.eu/fr/web/guest/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Dans le rapport de la Commission Européenne (2008 - version draft), les émissions locales en MCCP vers le compartiment atmosphérique selon le secteur d'utilisation de la substance ont été soit recueillies auprès d'industriels soit calculées (la méthodologie de calcul est détaillée dans le document). De plus, les émissions en MCCP ont également été calculées à l'échelle européenne (la méthodologie des calculs est également présentée dans le document). La synthèse de ces émissions est proposée dans le Tableau 10 ci-après.

Tableau 10. Emissions atmosphériques en MCCP (issues de Commission Européenne, 2008).

Secteur d'utilisation des MCCP	Détails de l'origine des émissions	Emissions locales estimées	Emissions européennes estimées en MCCP
Utilisation dans le PVC revêtements « plastisol <sup>21</sup> »	Site de conversion/transformation	0,185 kg/jour sur 300 jours	3 155 kg/an pour les sites de formulation
	Site de formulation et de transformation	0,185 kg/jour sur 300 jours	
Utilisation dans le PVC extrusion et autres	Site de formulation	0,055 ; 0,3 et 0,0255 kg/j sur 300 j	91 935 kg/an pour les sites de transformation
	Site de conversion/transformation	0,28 ; 0,3 et 0,255 kg/j sur 300 j	
	Site de formulation et de transformation	0,335 ; 0,6 et 0,0281 kg/jour sur 300 j	
Utilisation dans les plastiques et caoutchoucs	Site de formulation	0,0155 kg/jour sur 300 jours	96,75 kg/an pour les sites de formulation
	Site de conversion/transformation	0,155 kg/jour sur 300 jours	966 kg/an pour les sites de transformation
	Site de formulation et de transformation	0,171 kg/jour sur 300 jours	
Mastics et adhésifs	Formulation/utilisation	Négligeables	Négligeables
Peintures et vernis	Formulation	0,05 kg/jour sur 300 jours	1 062 kg/an
Solutions de graissage du cuir	Formulation	0,35 kg/jour sur 300 jours	943 kg/an

<sup>21</sup> Un plastisol est un mélange formé d'une suspension de résine de PVC préparée suivant le procédé de polymérisation en émulsion et d'adjuvants (Techniques de l'Ingénieur). Les PVC plastisols ont de multiples applications (tissus enduits type skaï, revêtements de sols, mobilier ...).

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Secteur d'utilisation des MCCP	Détails de l'origine des émissions	Emissions locales estimées	Emissions européennes estimées en MCCP
Polymères (PVC, autres plastiques, peintures, joints...)	Cycle de vie	-	55 035 kg/an
Déchets « entreposés » à même l'environnement	Cycle de vie et fin de vie des produits	-	990 - 1 170 kg/an

Comme nous l'avons vu dans la partie 2.1.2, les MCCP sont également présentes en tant qu'impuretés dans les paraffines chlorées à chaîne longue. Ces dernières sont utilisées dans le PVC, les peintures et les solutions de dégraissage du cuir. La Commission Européenne dans son rapport de 2008 rapporte des émissions en MCCP calculées et liées à l'utilisation des LCCP. Ces émissions sont de l'ordre de 10 439 à 14 542 kg/an vers l'atmosphère. La contribution de ces émissions sont prises en compte dans les calculs des émissions européennes présentés dans le tableau ci-dessus aussi bien dans le cycle de vie des produits (PVC, peintures...) que pour les déchets « entreposés » à même l'environnement.

On notera que ces émissions européennes en MCCP sont globalement cohérentes avec celles schématisées dans la Figure 2 présentée au paragraphe 3.2.

Concernant les sites de production des MCCP, les rejets vers l'atmosphère sont considérés comme négligeables en raison de la faible pression de vapeur saturante de ces substances (Commission Européenne, 2008).

## 3.4 EMISSIONS VERS LES EAUX

Comme nous l'avons vu précédemment (cf. Tableau 9 ci-dessus), les émissions aquatiques en MCCP représentent environ 39 à 40 % des émissions totales tandis que celles vers les stations d'épuration comptent pour 51 à 53 %.

Les sources possibles de rejet dans l'eau à partir d'activités de productions des paraffines chlorées (PC) sont les déversements accidentels, le lavage des installations et le ruissellement des eaux pluviales. Les PC présentes dans les fluides servant au travail et à la coupe des métaux peuvent aussi être rejetées dans le milieu aquatique lorsqu'il y a élimination de bidons usagés, écoulement à partir des pièces travaillées et vidange des bains épuisés. Ces rejets sont recueillis par les réseaux d'eaux usées et se retrouvent dans les effluents des stations d'épuration (Gouvernement du Canada, 1993).

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Concernant les émissions vers le milieu aquatique à partir des sites d'enfouissement de déchets via le lessivage, elles sont considérées comme presque négligeables étant donné la forte liaison des PC avec le sol. Cependant, de faibles émissions de ces produits, qui sont dissous dans des polymères, pourraient se produire pendant des siècles après leur élimination (Environnement Canada, 2008).

Dans le rapport de la Commission Européenne (2008 - version draft), les émissions locales en MCCP vers le compartiment aquatique selon le secteur d'utilisation de la substance ont été soit recueillies auprès d'industriels soit calculées (la méthodologie de calcul est détaillée dans le document). De plus, les émissions européennes en MCCP ont également été calculées (la méthodologie des calculs est présentée dans le document). La synthèse de ces émissions est proposée dans le Tableau 11 ci-après. Les émissions sont présentées principalement avant traitement. A titre illustratif, un taux d'élimination de 93 % par adsorption sur les boues d'épuration est rapporté dans l'Evaluation des Risques de ces substances (chiffre basé sur les données de paraffines chlorées à chaîne courte) (ECHA, 2009).

Tableau 11. Emissions vers le milieu aquatique en MCCP (issues de Commission Européenne, 2008).

Secteur d'utilisation des MCCP	Détails	Emissions locales estimées	Emissions européennes estimées en MCCP
Production des MCCP		Site A : 0,22 kg/jour sur 300 jours avant traitement  Sites B & C : 0,06 kg/jour sur 300 jours vers les eaux de surface  Site D : $1 \cdot 10^{-5}$ kg/jour sur 300 jours vers les eaux de surface	37 kg/an avant traitement

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Secteur d'utilisation des MCCP	Détails	Emissions locales estimées	Emissions européennes estimées en MCCP
Utilisation dans le PVC - revêtements « plastisol <sup>22</sup> »	Site de formulation	0,025 kg/jour avant traitement	7 817 kg/an avant traitement pour les sites de formulation
	Site de conversion/transformation	0,185 kg/jour avant traitement	
	Site de formulation et de transformation	0,21 kg/jour avant traitement	91 935 kg/an avant traitement pour les sites de transformation
Utilisation dans le PVC - extrusion et autres	Site de formulation	0,092 ; 0,50 et 0,0425 kg/jour avant traitement	91 935 kg/an avant traitement pour les sites de transformation
	Site de conversion/transformation	0,28 ; 0,30 et 0,255 kg/jour avant traitement	
	Site de formulation et de transformation	0,372 ; 0,80 et 0,298 kg/jour avant traitement	
Utilisation dans les plastiques et caoutchoucs	Site de formulation	0,0465 kg/jour avant traitement	290,3 kg/an avant traitement pour les sites de formulation
	Site de conversion/transformation	0,155 kg/jour avant traitement	966 kg/an avant traitement pour les sites de transformation
	Site de formulation et de transformation	0,202 kg/jour avant traitement	
Mastics et adhésifs	Formulation/ utilisation	Négligeable	Négligeable

<sup>22</sup> Un plastisol est un mélange formé d'une suspension de résine de PVC préparée suivant le procédé de polymérisation en émulsion et d'adjuvants (Techniques de l'Ingénieur). Les PVC plastisols ont de multiples applications (tissus enduits type skaï, revêtements de sols, mobilier ...).



# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Secteur d'utilisation des MCCP	Détails	Emissions locales estimées	Emissions européennes estimées en MCCP
Peintures et vernis	Formulation	0,15 kg/jour avant traitement	3 186 kg/an avant traitement
	Application industrielle des peintures	0,059 kg/jour avant traitement et sur 300 jours	1 062 kg/an avant traitement
	Application « domestique/ privée » des peintures	$3 \times 10^{-7}$ kg/jour avant traitement	
Fluides de coupe / Travail du métal	Formulation	0,83 kg/jour avant traitement et sur 300 jours	13 875 kg/an avant traitement
	Utilisation dans les fluides à base d'huile (transformation)	0,33 kg/jour avant traitement (site industriel de grande taille) 0,3 kg/jour avant traitement (site industriel de petite taille) Sur 300 jours	342 900 kg/an avant traitement
	Utilisation dans les fluides en émulsion (transformation)	0,025 kg/jour avant traitement sur 300 jours + rejets ponctuels d'environ 25 kg avant traitement	892 800 kg/an avant traitement
Solutions de graissage du cuir	Formulation	1,1 kg/jour avant traitement	2 829 kg/an avant traitement
	Utilisation pour le traitement des peaux brutes	0,9 kg/jour avant traitement	9 430 kg/an avant traitement
	Utilisation pour le traitement du cuir «wet blue»	3,6 kg/jour	
Papier auto-copiant	Recyclage	14,8 kg/jour avant traitement	33 345 kg/an avant traitement

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Secteur d'utilisation des MCCP	Détails	Emissions locales estimées	Emissions européennes estimées en MCCP
Polymères (PVC, autres plastiques, peintures, joints...)	Cycle de vie	-	133 110 kg/an avant traitement
Déchets « entreposés » à même l'environnement	Cycle de vie et fin de vie des produits	-	90 000 - 149 400 avant traitement (63 000 - 104 580 vers la STEP et 27 000 - 44 820 vers les eaux de surface)  247 500 - 291 600 kg/an vers les eaux de surface (rejet direct)

Comme nous l'avons vu dans la partie 2.1.2, les MCCP sont également présentes en tant qu'impuretés dans les paraffines chlorées à chaîne longue. Ces dernières sont utilisées dans le PVC, les peintures et les solutions de dégraissage du cuir. La Commission Européenne dans son rapport de 2008 rapporte les émissions en MCCP calculées et liées à l'utilisation des LCCP. Ces émissions sont de l'ordre de :

- 2 033 à 2 288 kg/an vers les stations d'épuration ;
- 1 922 à 3 398 kg/an vers les eaux de surface (rejet direct).

La contribution de ces émissions sont prises en compte dans les calculs des émissions européennes présentés dans le tableau ci-dessus aussi bien dans le cycle de vie des produits (PVC, peintures...) que pour les déchets « entreposés » à même l'environnement.

On notera que ces émissions européennes en MCCP sont globalement cohérentes avec celles schématisées dans la Figure 2 ci-dessus excepté pour les émissions en MCCP liées à leur utilisation dans le secteur du PVC, qui sont beaucoup plus faibles pour Anderson *et al.*, (2012) que celles figurant dans le rapport de la Commission Européenne de 2008.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## 3.5 EMISSIONS VERS LES SOLS

Comme nous l'avons vu précédemment (cf. Tableau 9 ci-dessus), les émissions vers les sols en MCCP représentent environ 2,1 à 2,6 % des émissions totales.

Les émissions européennes en MCCP liées aux « Waste remaining in the environment » ont été estimées de l'ordre de 743 400 à 875 700 kg/an vers les sols industriels et urbains par la Commission Européenne (Commission Européenne, 2008).

Comme nous l'avons vu dans la partie 2.1.2, les MCCP sont également présentes en tant qu'impuretés dans les paraffines chlorées à chaîne longue. Ces dernières sont utilisées dans le PVC, les peintures et les solutions de dégraissage du cuir. La Commission Européenne dans son rapport de 2008 rapporte les émissions en MCCP calculées et liées à l'utilisation des LCCP. Ces émissions sont de l'ordre de 31 600 à 7 275 kg/an vers les sols. La contribution de ces émissions sont prises en compte dans les calculs des émissions européennes pour les déchets « entreposés » à même l'environnement.

## 3.6 POLLUTIONS HISTORIQUES ET ACCIDENTELLES

Lors de ce travail, nous n'avons pas identifié d'informations concernant les pollutions historiques aux MCCP. En effet, les MCCP ne sont pas recensées dans la base de données BASOL<sup>23</sup> (BASOL, 2011).

Selon la base de données ARIA<sup>24</sup> qui recense les incidents ou accidents qui ont, ou auraient, pu porter atteinte à la santé ou la sécurité publiques, l'agriculture, la nature et l'environnement, un accident a concerné un site chimique fabriquant des esters et des paraffines chlorées (BARPI, 2011) sans préciser le type de paraffines chlorées. Une fuite a eu lieu sur un stockage (4 réservoirs verticaux de 10,5 m<sup>3</sup> chacun) recevant des produits non recyclables issus de la régénération par distillation des excès d'alcools d'estérification.

<sup>23</sup> Cette dernière est la base de données française sur les sites et sols pollués ou potentiellement pollués appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif.

<sup>24</sup> <http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/index.html>

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## 3.7 FACTEURS D'EMISSIONS

### ○ Sites de production de MCCP

Dans le rapport de la Commission Européenne (version draft, 2008), des émissions en MCCP par défaut et vers les eaux usées ont été évaluées à environ 65 kg/an pour les sites de production (sur 300 jours). La production de ces sites est estimée entre 10 000 à 20 000 kg/jour. Par calcul, on obtient un facteur d'émission en MCCP compris entre 2,25 et 6,5 g/tonne de MCCP produites.

### ○ Sites de production (formulation & conversion) de PVC contenant des MCCP

Toujours selon la même source, environ 345 333 à 518 000 tonnes/an de PVC contenant des MCCP sont produites au sein de l'Union Européenne. De plus, les émissions à l'échelle européenne en MCCP des sites de formulation et de conversion de PVC sont estimées à :

- 7 817 (formulation) + 91 935 (conversion) soit 99 752 kg/an vers les eaux et avant traitement ;
- 3 155 (formulation) + 91 935 (conversion) soit 95 090 kg/an vers l'atmosphère.

Soit des facteurs d'émissions de l'ordre de :

- de 192 à 288 g de MCCP/tonne de PVC vers les eaux et avant traitement ;
- de 183 à 275 g de MCCP/tonne de PVC vers l'atmosphère.

### ○ Sites de formulation des fluides de coupe à base de MCCP

Toujours selon la même source, environ 59 500 à 119 000 tonnes/an de fluides de coupe contenant des MCCP pour l'usinage des métaux sont produites au sein de l'Union Européenne. De plus, les émissions à l'échelle européenne en MCCP des sites de formulation de ces produits sont estimées à 13 875 kg/an vers les eaux et avant traitement soit un facteur d'émission compris entre 117 et 233 g de MCCP/tonne de fluide de coupe produite.

### ○ Sites utilisant des fluides de coupe à base de MCCP

Les informations rapportées dans le rapport de la Commission Européenne (version draft, 2008) permettent de calculer des facteurs d'émission pour les sites utilisant des fluides de coupe à base de MCCP. Ces chiffres sont présentés dans le Tableau 12 ci-après.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Tableau 12. Facteurs d'émissions calculés pour les sites utilisant des fluides de coupe à base de MCCP (calculs basés sur les données de la Commission Européenne (2008)).

Site de travail des métaux	Consommation de fluide de coupe en tonne/an	Emissions en MCCP vers l'eau en tonne/an	Facteur d'émissions vers l'eau en kg de MCCP/tonne de fluide coupe consommé	Emissions en MCCP vers l'air en tonne/an	Facteur d'émissions vers l'air en kg de MCCP/tonne de fluide coupe consommé
Fluides de coupe à base d'huile					
Aciéries	4 463	41,3	10	44,6	10
Autres applications	1 785	16,5	9	17,8	10
Fluides de coupe à base d'eau					
Aciéries	71 400	56,6	0,8	35,8	0,5
Autres applications	23 800	18,8	0,8	11,9	0,5

o Sites de formulation des solutions de graissage du cuir

La production de solutions de graissage du cuir contenant des MCCP est estimée à 10 480 tonnes/an au sein de l'Union Européenne (Commission Européenne, 2008) et les émissions en MCCP à partir des sites de formulation à :

- 2 829 kg/an vers les eaux (avant traitement) ;
- 943 kg/an vers l'atmosphère.

Les facteurs d'émissions calculés sont, ainsi, de l'ordre de :

- 270 g de MCCP/tonne de solution de graissage produite vers le milieu aquatique (avant traitement) ;
- 90 g de MCCP/tonne de solution de graissage produite vers le milieu atmosphérique.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## 4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

### 4.1 COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT

En raison des propriétés physiques des paraffines chlorées (cf. Tableau 13 ci-après pour les MCCP), le comportement attendu de ces substances dans l'environnement est une relative « immobilité », car restant adsorbées sur les particules du sol ou des sédiments et une dégradation lente (Feo *et al.*, 2009).

Tableau 13. Propriétés physiques des MCCP (Feo *et al.*, 2009).

Propriétés physiques des paraffines chlorées à chaîne moyenne	
Solubilité dans l'eau	0,029 - 14 µg/L
Pression de vapeur	$1,7 \cdot 10^{-8}$ - 2,5 Pa
Constante d'Henry	0,01- 51,3 (Pa.m <sup>3</sup> /mol)
Coefficient de partage eau-octanol (K <sub>ow</sub> )	6,83 - 8,96

Les paraffines chlorées sont généralement considérées comme persistantes dans l'eau et les sédiments (Feo *et al.*, 2009 ; Friden, 2010). La photolyse, l'hydrolyse et l'oxydation par le rayonnement visible ou proche UV ne sont pas des processus significatifs parmi les mécanismes de transformation de ces substances à température ambiante (Feo *et al.*, 2009).

Dans l'eau et l'air, le « transport » des paraffines chlorées est censé se faire par sorption sur des particules en suspension mais à ce jour, il n'existe pas de mesures qui démontrent ce processus (Friden, 2010).

#### 4.1.1 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

Les MCCP ne sont pas facilement biodégradables. Cependant, il a été prouvé que certains micro-organismes sont capables de dégrader les MCCP dans l'environnement dans certaines conditions mais il n'a pas été possible d'estimer un temps de demi-vie lié à ce processus de biodégradation (ECHA, 2009).

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

La dégradation biologique des paraffines chlorées dépend fortement des 3 facteurs suivants (Feo *et al.*, 2009) :

- une population microbienne « adaptée » ;
- la longueur de la chaîne ;
- le degré de chloration.

Le taux de dégradation semble être inversement corrélé à la longueur de chaîne carbonée, à la teneur en chlore et au coefficient de partage « eau - octanol » (Friden, 2010).

Dans les sédiments, les paraffines chlorées sont fortement adsorbées. Cependant, elles sont facilement biodisponibles pour certains microorganismes (type oligochètes) présents dans certains sédiments (Friden, 2010). Une expérience a montré un temps de demi-vie pour une paraffine chlorée à 16 atomes de carbone de 12 et 58 jours pour un contenu en chlore respectivement de 35 % et de 69 % (Feo *et al.*, 2009).

En station d'épuration : un taux d'élimination de 93 % par adsorption sur les boues d'épuration est rapporté dans l'Évaluation des Risques de ces substances (chiffre basé sur les données de paraffines chlorées à chaîne courte) (ECHA, 2009). Il n'y a pas d'élimination des MCCP par volatilisation ou par dégradation dans les eaux usées (ECHA, 2009).

## 4.1.2 DANS LE MILIEU TERRESTRE

Dans le sol, un coefficient de partage « carbone organique-eau » ( $K_{oc}$ ) de 588 844 L/kg a été estimé à partir d'un coefficient de partage octanol-eau ( $\log K_{ow}$ ) de 7,0. Les MCCP montrent, ainsi, un haut degré d'adsorption sur le sol, les sédiments et les sédiments en suspension (ECHA, 2009).

## 4.1.3 DANS L'ATMOSPHERE

Un temps de demi-vie atmosphérique de 1 à 2 jours a été estimé pour les MCCP (réaction de dégradation avec les radicaux OH) (ECHA, 2009).

Certains produits commerciaux pourraient avoir des propriétés entraînant un transport à longue distance via l'atmosphère (ECHA, 2009).

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## 4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Actuellement, les informations concernant les concentrations environnementales des paraffines chlorées sont rares en raison, principalement, de la difficulté d'analyser ces substances (de composition chimique complexe) dans les matrices environnementales. En outre, la plupart de ces informations concernent les paraffines chlorées à chaîne courte et une partie seulement les MCCP (Feo *et al.*, 2009).

La Figure 5 présente de récentes estimations des niveaux de concentrations des paraffines chlorées à chaîne courte (nommées sPCA sur la figure) et à chaîne moyenne (nommées mPCA sur la figure) dans les différents milieux environnementaux (air, sédiment, sludge/boues et eau) (Feo *et al.*, 2009).

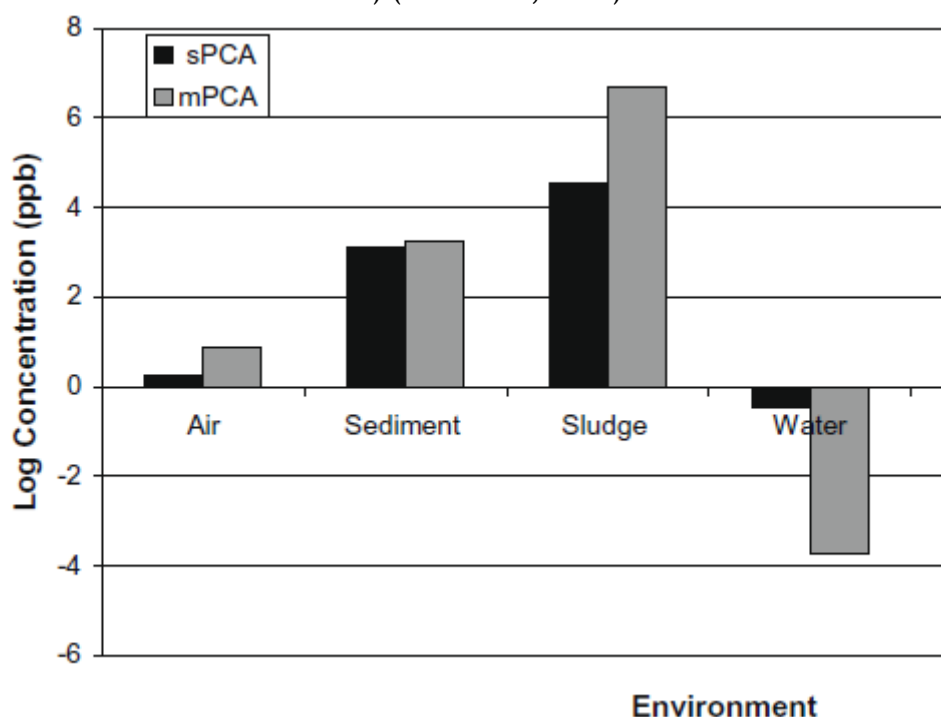


Figure 5. Niveaux de concentrations en paraffines chlorées dans les différents milieux environnementaux (Feo *et al.*, 2009).

On constate que les paraffines chlorées sont principalement présentes dans les sédiments et les boues.



# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Dans ce rapport, les concentrations en MCCP mesurées dans les différents milieux environnementaux sont présentées milieu par milieu au sein de paragraphes dédiés. Un tableau récapitulatif est présenté à la fin de cette partie. Ce dernier est complété par des données de concentrations en paraffines chlorées totales ou à chaîne courte mesurées dans l'environnement et cela, en raison du faible nombre de données disponibles dans la littérature concernant les MCCP.

## 4.2.1 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

Coelhan (2010) a mesuré les niveaux de paraffines chlorées dans des échantillons d'eau prélevés sur différents sites d'Europe centrale (au niveau de stations d'épuration : eau non traitée et traitée ainsi que des eaux de rivières). Les paraffines chlorées n'ont pas été détectées dans les échantillons d'eau de rivière, dans les influents filtrés et les effluents des stations d'épuration (limite de détection : 0,1 µg/L). Toutefois, les paraffines chlorées à chaîne moyenne étaient souvent présentes dans les matières solides en suspension des influents avec des concentrations comprises entre la limite de détection et 4 600 ng/L adsorbées sur les matières solides en suspension.

Ces données sur la fraction liquide sont confortées par des mesures effectuées en 1999 en aval de stations d'épuration dans cinq régions du Royaume-Uni : des concentrations en MCCP n'excédant pas 0,1 µg/L ont été mesurées en 1999 (Nicholls *et al.*, 2001).

A titre illustratif, rapportons ici l'observation de concentrations en MCCP dans le lac Ontario, Canada, à des niveaux inférieurs à 20 pg/L (Muir *et al.*, 2003 cités par Friden, 2010). Toujours dans les eaux de surface du Lac Ontario (à 4 m de profondeur et entre 1999 et 2004), des concentrations en MCCP comprises entre <0,0005 and 0,047 ng/L ont été mesurées (Houde *et al.*, 2008 cités par Coelhan, 2010).

## 4.2.2 DANS LE MILIEU TERRESTRE

### ○ Dans les sols

Au sein du réseau de surveillance MONARPOP<sup>25</sup>, les niveaux de paraffines chlorées ont été évalués dans les sols (7 profils d'échantillonnages à des altitudes différentes dans les Alpes). Les concentrations en paraffines chlorées variaient entre 7 et 199 ng g<sup>-1</sup> poids sec (ps) (Iozza *et al.*, 2009).

<sup>25</sup> MONARPOP: Monitoring Network in the Alpine Region for Persistent and other Organic Pollutants (<http://www.monarpop.at/>).

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## ○ Boues de station d'épuration

L'analyse de paraffines chlorées dans les boues de station d'épuration au Royaume-Uni a révélé des niveaux élevés (de 30 à 9 700 mg/kg pour les MCCP) par rapport à certains polluants organiques persistants (POP) classiques (Stevens *et al.*, 2002 cités par Bayen *et al.*, 2006). Des concentrations de l'ordre de 590 mg/kg en paraffines chlorées à chaîne courte et chaîne moyenne ont été mesurées dans des boues résiduaires d'un bassin rural ne recevant aucun effluent industriel (Stevens *et al.*, 2002 cités par Environnement Canada, 2008).

Stevens *et al.*, (2002) et Nicholls *et al.*, (2001) ont noté que les sols agricoles pouvaient aussi être des réservoirs notables en paraffines chlorées à la suite de l'épandage de boues résiduaires.

## ○ Dans les Sédiments

### Dans les sédiments des lacs

Une carotte sédimentaire du lac de Thoue, en Suisse, portant sur 105 ans (1899-2004) a été analysée afin d'obtenir un aperçu de la tendance historique des paraffines chlorées. Une concentration en paraffines chlorées de 5 ng/g en poids sec a été mesurée pour les années 1930, puis cette valeur a augmenté lentement entre les années 1950 à 1970. Dans les années 1980, le niveau en paraffines chlorées a ensuite augmenté plus rapidement et il est plus ou moins stable depuis les années 1990. Une concentration maximale de 58 ng/g a été mesurée en 2000. Les auteurs ont démontré que les concentrations en paraffines chlorées étaient cohérentes avec leur production à l'échelle mondiale. Enfin, les concentrations mesurées en MCCP étaient comprises entre 5 et 26 ng/g en poids sec (Iozza *et al.*, 2008 cités par Feo *et al.*, 2009).

A titre illustratif, rapportons ici les observations de Tomy *et al.*, (1999, cités par Feo *et al.*, 2009) quant à des concentrations en MCCP dans des sédiments du lac Erie au Canada de l'ordre de 68 ng/g.

### Dans les sédiments marins

Hüttig et Oehme (2005) rapportent des concentrations en MCCP dans les sédiments marins (Mer du Nord et Mer Baltique) comprises :

- entre 5 et 499 ng/g dans des sédiments collectés en septembre 2001/2002 et mars 2003 ;
- entre 22 et 140 ng/g dans des sédiments collectés en mai 2003 et mai - juin 2004.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

A titre illustratif, rapportons ici que Kemmlein *et al.* (2002 et cités par Feo *et al.*, 2009) ont mesuré des concentrations en MCCP entre 2,14 et 18,87 µg/g en poids sec dans des sédiments marins influencés par un site de production de paraffines chlorées (à Yarmaville en Australie).

## Dans les sédiments de rivières

Pribylova *et al.*, 2006) ont mesuré des concentrations en MCCP comprises entre 18 et 5 575 ng/g en poids sec dans les sédiments de rivière en République Tchèque (36 échantillons prélevés dans 11 rivières tchèques). Les plus fortes concentrations en paraffines chlorées totales dans les sédiments de rivière ont été mesurées à proximité de sites industriels chimiques et d'équipements électriques.

Ces substances ont également été quantifiées dans des sédiments au Royaume-Uni, en aval de stations d'épuration en 1999. Leurs concentrations variaient entre < 0,2 et 65,1 mg/g de poids sec, avec les niveaux les plus élevés dans les régions industrialisées de la région des Midlands et du nord de l'Angleterre (Nicholls *et al.*, 2001).

Enfin, des MCCP ont été détectées dans les sédiments de sites d'enfouissement de déchets en Norvège à des niveaux allant jusqu'à 11 400 ng/g de poids sec avec des pics associés à des dépôts de déchets provenant des industries métallurgiques et navales (Boreen *et al.*, 2003 cités par Bayen *et al.*, 2006).

## 4.2.3 DANS L'ATMOSPHERE

Deux études ont été menées par Barber *et al.*, (2005) au Royaume-Uni en 2003 :

- une près de l'Université de Lancaster (site semi-rural) ;
- une à travers 20 sites du Nord de l'Angleterre (surveillance spatiale pour caractériser les différences entre les sites ruraux à urbains).

Les résultats de la première étude ont montré une concentration moyenne journalière en MCCP de 3 020 pg.m<sup>-3</sup> (les concentrations variant entre < à la limite de détection (811) et 14 500 pg.m<sup>-3</sup>). Ces niveaux se sont révélés supérieurs à ceux mesurés pour les paraffines chlorées à chaîne courte mais également du même ordre que les HAP typiquement mesurés sur ce site et supérieurs d'un ordre de grandeur aux PCB mesurés.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Les résultats de la seconde étude ont révélé des concentrations moyennes en MCCP de 3 430 ng. La gamme de concentration était comprise entre < à la limite de détection à Stafford (site semi-rural) et 12 300 ng à Manchester (site urbain/industriel). Les concentrations urbaines montrent des niveaux supérieurs à celles mesurées en milieu rural (cf. Tableau 14 ci-après). Cela suggère que la source la plus probable de MCCP dans l'air est la volatilisation de ces composés à partir des zones de forte utilisation. Toujours selon Barber *et al.* (2005), la concentration atmosphérique moyenne au Royaume-Uni est probablement inférieure à 3 000 pg. m<sup>-3</sup>, mais supérieure à 1 000 pg. m<sup>-3</sup>.

Tableau 14. Niveaux atmosphériques en MCCP mesurés au Royaume-Uni (Barber *et al.*, 2005).

Site	Concentration moyenne de la somme des MCCP (ng/échantillon)
Zone urbaine/industrielle	7 140 (3 247-22 292)
Zone rurale	2 140 (598 - 3 509)

Des mesures en paraffines chlorées dans des appartements de Stockholm (Suède) (44 échantillons d'air intérieur et 6 de poussières) ont été réalisées par Friden *et al.*, (2011). Les concentrations mesurées en paraffines chlorées (somme des paraffines chlorées à chaîne courte et chaîne moyenne) étaient comprises entre < 5 et 210 ng.m<sup>-3</sup> dans l'air (concentration médiane de 65 ng.m<sup>-3</sup>) et inférieures au µg.g<sup>-1</sup> dans les poussières.

Ces différents niveaux en paraffines chlorées mesurées dans l'environnement (tous milieux) sont résumés dans le Tableau 15 ci-après ainsi que certaines concentrations en paraffines chlorées totales et à chaîne courte.

Tableau 15. Concentrations en paraffines chlorées mesurées dans l'environnement.

Type d'échantillon	Lieu	Concentration	Référence
Air intérieur	Suède	< 5 et 210 ng m <sup>-3</sup>	Friden <i>et al.</i> , 2011
Air	Angleterre	MCCP : < 811 - 14 500 pg/m <sup>3</sup>	Barber <i>et al.</i> , 2005
Sol	Royaume-Uni (zone industrielle)	PA totales : < 0,1 mg/g	Nicholls <i>et al.</i> , 2001

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Type d'échantillon	Lieu	Concentration	Référence
Sol	Alpes	PA totales : 7 à 199 ng/g	Iozza <i>et al.</i> , 2009
Sédiment (lac)	Suisse	MCCP : 5 - 26 ng/g	Iozza <i>et al.</i> , 2008
Sédiment (lac)	Canada	MCCP : 68 ng/g	Tomy <i>et al.</i> , 1999
Sédiment (mer)	Mer Baltique et du Nord	MCCP : 22 - 140 ng/g	Hüttig et Oehme, 2005
Sédiment (mer)	Australie	MCCP : 2,14- 18,87 µg/g	Kemmlin <i>et al.</i> , 2002
Sédiment (rivière)	République Tchèque	MCCP : n. d. - 5 575 ng/g	Pribylova <i>et al.</i> , 2006
Sédiment (rivière)	Norvège	MCCP : 2 700 - 11 400 ng/g	Boreen <i>et al.</i> , 2003
Boues d'épuration	Royaume-Uni	MCCP : 30 - 9 700 µg/g	Stevens <i>et al.</i> , 2002
Boues d'épuration	Royaume-Uni (zone industrielle)	PA totales : 1,8- 93,1 µg/g	Nicholls <i>et al.</i> , 2001
Lac	Canada	MCCP : < 20 pg/L SCCP : < 100 - 1 200 pg/L	Muir <i>et al.</i> , 2003
Lac	Canada	MCCP : <0,0005 and 0,047 ng/L	Houde <i>et al.</i> , 2008
Rivière	Royaume-Uni (zone industrielle)	MCCP : < 0,1 µg/L SCCP : < 100 - 1 700 ng/L	Nicholls <i>et al.</i> , 2001
Rivière	Barcelone, Espagne	SCCP : 300 - 1 100 ng/L	Castells <i>et al.</i> , 2004

PA : paraffines chlorées

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## 5 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS

Les paraffines chlorées à chaîne moyenne remplacent couramment les paraffines chlorées à chaîne courte (SCCP) suite aux restrictions de l'Union Européenne en 2002. Elles sont estimées moins dangereuses que les SCCP mais restent, néanmoins, préoccupantes en raison de leur persistance dans l'environnement comme nous l'avons vu précédemment.

Les MCCP font l'objet d'un rapport transitoire au titre de l'annexe XV de REACH<sup>26</sup>. Ce rapport conclut à l'existence d'un risque pour l'environnement (sédiments) pour l'utilisation et surtout la formulation des fluides de coupes pour métaux, et donc à un besoin de réduire les émissions pour ces deux cas d'utilisation des MCCP.

Ainsi, de nombreuses démarches ont été entreprises pour identifier des alternatives à ces substances ainsi que des techniques de réduction des rejets. Celles-ci sont présentées ci-dessous.

### 5.1 REDUCTION DES EMISSIONS DE MCCP

Dans le cadre de la réduction des émissions en substances dangereuses en Mer Baltique, la Commission HELCOM dans le cadre du programme COHIBA a réalisé un état des lieux des mesures de réduction des paraffines chlorées à courte et chaîne moyenne (HELCOM, 2011). Les principales mesures évaluées sont présentées ci-après.

#### 5.1.1 TRAITEMENTS AVANCES DES EAUX USEES (CHARBON ACTIF, FILTRATION SUR MEMBRANE, TECHNIQUES D'OXYDATION)

Les types et les charges de polluants dans les eaux usées varient considérablement suivant les villes mais également dans le temps. Par conséquent, prédire quels types de polluants et quelles charges sont traités par une station d'épuration se relève extrêmement difficile (HELCOM, 2011).

<sup>26</sup> <http://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/transitional-measures/annex-xv-transitional-reports>

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

D'après la littérature, environ 90 à 93 % des paraffines à chaîne courte et encore plus des MCCP se retrouvent dans les boues d'épuration. Les 7 à 10 % restants traversent l'usine de traitement des eaux usées et pourraient être traités par une technique avancée, tels que le charbon actif, la filtration membranaire ou les techniques d'oxydation (HELCOM, 2011). Ces technologies seraient en mesure d'améliorer les taux d'élimination des usines de traitement des eaux usées urbaines à l'égard de diverses substances prioritaires et des MCCP (HELCOM, 2011).

## 5.1.1.1 TRAITEMENT PAR CHARBON ACTIF

La filtration sur charbon actif est une technologie éprouvée pour l'élimination des polluants des eaux usées. Le charbon actif possède une grande surface et est un adsorbant efficace pour de nombreuses substances. Différents systèmes techniques sont disponibles dans le commerce (par exemple en poudre ou en granules) (HELCOM, 2011).

Les traitements avancés des eaux usées ont très probablement un effet positif sur la réduction des émissions des MCCP. Toutefois, les données sont rares. Nielsen *et al.* (2011) rapportent une efficacité de traitement des MCCP est comprise entre 90 et 99 %.

L'efficacité des filtres à charbon actif pour l'élimination des polluants dépend de la gamme de concentration des polluants, de paramètres techniques et de la matrice. Le charbon actif en fin de vie sur lequel les MCCP sont adsorbés doit être incinéré.

Cette mesure de réduction peut avoir d'importants effets croisés, par exemple la suppression d'autres substances comme le TBT (tributylétain), le PFOS (perfluorooctane sulfonate), le nonylphénol, le cadmium, le mercure et d'autres polluants...

L'analyse économique dans le projet «Strategie MicroPoll » (projet Suisse) présente des coûts de 10 à 60 euros par personne et par an, y compris les coûts d'investissement et les coûts de fonctionnement (Sterkele et Gujer, 2009 cités par HELCOM, 2011). Ces coûts sont fortement dépendants de la taille de la station d'épuration urbaine. Ainsi, pour une station d'épuration de 500 000 équivalents habitants, les coûts sont dimensionnées entre 15 à 20 €/hab/an.

## 5.1.1.2 TRAITEMENT PAR FILTRATION MEMBRANAIRE

Cette technologie est un procédé physique de séparation qui filtre les particules de taille variable en fonction de la taille des pores de la membrane. Il existe plusieurs techniques de filtration membranaire en fonction de la taille des particules : la micro-, l'ultra- et la nanofiltration ainsi que l'osmose inverse.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Dans l'industrie, cette technologie est déjà utilisée à grande échelle (pour séparer des substances ou traiter les eaux usées). Concernant l'usage de la filtration par membrane dans les stations d'épuration urbaines, il se développe depuis quelques années (HELCOM, 2011).

La filtration sur membrane peut être soit intégrée en substitution d'une clarification finale classique (pour séparer les boues activées), soit en aval de clarification finale classique pour un traitement avancé de l'effluent (HELCOM, 2011).

Selon HELCOM (2011), des données fiables concernant l'efficacité de la filtration membranaire pour le traitement des MCCP ne sont pas disponibles, mais il est supposé que les taux de rétention sont compris entre 75 et 99 %.

Concernant les coûts, les membranes, elles-mêmes, représentent une part importante de l'investissement total. De plus, la durée de vie de la membrane est généralement beaucoup plus courte que la durée d'amortissement des infrastructures de traitement. Cependant, ces dernières années, on observe une nette diminution des coûts des membranes. Des tentatives sont faites pour réduire les coûts de remplacement des membranes à la fois par la réduction des coûts des membranes spécifiques et l'allongement du temps de vie de la membrane (7 à 10 ans).

Il faut également prendre en compte :

- les coûts énergétiques (consommation totale d'énergie entre 0,8 et 1,6 kWh/m<sup>3</sup> pouvant aller jusqu'à 2,0 kWh/m<sup>3</sup> ; comparativement dans les systèmes conventionnels, sans désinfection de l'eau, la consommation énergétique est de 0,3 à 0,5 kWh/m<sup>3</sup>) ;
- les coûts des produits chimiques nécessaires, qui constituent également une part importante des coûts d'exploitation (0,20 à 1,10 euro/m<sup>2</sup> de membrane/an).

## 5.1.1.3 TRAITEMENT PAR OXYDATION

Les différentes techniques d'oxydation disponibles sont, par exemple, l'ozonation, le rayonnement UV. Les molécules à longue chaîne sont attaquées et oxydées, soit directement par les molécules d'ozone très réactives ou indirectement par les radicaux générés par le processus. Cependant, les données fiables concernant l'efficacité des techniques d'oxydation pour l'élimination des MCCP sont rares, de même que les coûts liés à ces techniques (HELCOM, 2011).



# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## 5.1.2 TRAITEMENT DES BOUES D'EPURATION - INCINERATION CONTROLEE

Selon Bolliger et Randegger-Vollrath (2003) cités par HELCOM (2011), environ 90 % à 93 % des MCCP sont adsorbés dans les boues d'épuration et le reste demeure dans la phase aqueuse.

Environ 50 % des boues d'épuration provenant des stations d'épuration dans l'UE 27 sont recyclées, et donc épandues dans la majorité des cas. Environ 16 % sont mis en décharge, 16 % incinérés et 16 % subissent un autre traitement (par exemple, l'exportation) (HELCOM, 2011).

Parmi ces différents traitements des boues d'épuration, l'incinération contrôlée semble la plus efficace vis-à-vis du contrôle des substances dangereuses. L'incinération des boues d'épuration peut être réalisée soit par co-incinération<sup>27</sup> dans les centrales électriques ou dans les cimenteries, soit par incinération dans les usines dédiées à ce procédé. Les procédés techniques sont similaires, à savoir des températures supérieures à 850°C et un traitement des gaz de combustion (HELCOM, 2011).

Concernant l'efficacité de l'incinération, il existe peu de données fiables ; néanmoins il est supposé que les taux d'élimination de 90 à 100 % peuvent être atteints (HELCOM, 2011).

Les coûts de traitement pour les boues d'épuration dans les usines dédiées à l'incinération varient selon de nombreux paramètres (taille, emplacement...). Pour une usine d'incinération d'une capacité de 30 000 tonnes de matière sèche/an, Schaum *et al.*, (2010) cités par HELCOM (2011) ont déclaré des coûts d'investissement de l'ordre de 64 à 69 millions d'euros et des coûts de fonctionnement de 235 euros/tonne de matière sèche. Les coûts d'investissement d'une usine de co-incinération sont de l'ordre de 34 à 43 millions d'euros.

## 5.1.3 GESTION CONTROLEE DES DECHETS CONTENANT DES MCCP - ENFOUISSEMENT/STOCKAGE OU INCINERATION

Le stockage des déchets en décharge contrôlée signifie que le site doit être équipé d'un système de rétention et de collecte des lixiviats. Concernant l'incinération contrôlée des déchets, les températures d'incinération sont comprises entre 850 et 950°C. Les gaz de combustion qui sont générés au cours du processus sont traités afin de réduire les quantités de substances dangereuses émises (HELCOM, 2011).

<sup>27</sup> Incinération de déchets dans des installations non dédiées initialement au traitement des déchets, telles que les cimenteries ou les chaufourneries (Industries de la fabrication de la chaux). Le principal intérêt pour ces installations est de substituer des déchets énergétiques aux combustibles fossiles utilisés pour produire l'énergie nécessaire à la fabrication du ciment ou de la chaux (source ADEME).

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Le stockage est toujours l'option la moins coûteuse en termes d'élimination des déchets, mais les coûts de mise en décharge pour les déchets dangereux sont actuellement en augmentation. La situation géographique du site ainsi que le coût lié à la manipulation des déchets dangereux varient d'un site d'enfouissement à l'autre.

Selon les rapports cités par HELCOM (2011), les coûts d'enfouissement peuvent être de l'ordre de 150-200 euros/m<sup>3</sup>, de 260-350 euros/tonne ou de 309 euros/tonne.

## 5.1.4 BILAN

Le Tableau 16 ci-après dresse un résumé et une comparaison des différentes mesures de réduction des paraffines chlorées présentées ci-dessus (HELCOM, 2011).

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Tableau 16. Comparaison des différentes mesures de réduction des MCCP (HELCOM, 2011).

Mesures	Efficacité	Coût	Effets secondaires Environn.	Faisabilité technique	Echelle de temps pour voir les effets	Rapport Efficacité /coût
Mesure 1 - Restriction <sup>28</sup> de l'utilisation des MCCP dans le secteur des fluides de coupe de métaux	++	++		++	+	
Mesure 2 - Substitution <sup>28</sup> des MCCP dans le secteur des fluides de coupe de métaux	+++	++		++	+	++
Mesure 3 - Traitements avancés des eaux usées (charbon actif, filtration sur membrane, techniques d'oxydation)	++	++ <sup>29</sup>	+++	++	++	++
Mesure 4 - Traitement des boues d'épuration - incinération contrôlée	++	++	+++	+++	++	++
Mesure 5 - Gestion contrôlée des déchets - enfouissement ou incinération contrôlés	++	++	+++	+++	++	++
<b>Légende</b>						
+	Efficacité limitée	Très fort coûts	Effets second. négatifs	Pas encore disponible	A long terme >> 10 ans	Forts coûts par kg émis
++	Efficacité partielle	Coûts modérés	Plusieurs effets positifs	Etudes pilotes	Moyen terme 3 à 10 ans	Moyen à fort coût par kg
+++	Efficacité significative	Faibles coûts	Nombreux effets positifs	disponible	Rapide 1 à 3 ans	Faible à moyen coût par kg

<sup>28</sup> On notera que les alternatives aux MCCP dans le secteur du travail des métaux sont détaillées au paragraphe 5.2.

<sup>29</sup> A dire d'experts, les coûts entraînés par les traitements avancés des eaux usées semblent sous-estimés dans ce tableau. Ces techniques entraîneraient plutôt des coûts importants (très fort coûts).

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

La conclusion du rapport est donc que toutes les mesures choisies montrent une bonne efficacité pour la réduction des émissions et cela, à des coûts modérés. Les effets environnementaux secondaires sont positifs étant donné que ces mesures (traitements des effluents avancés, incinération des boues...) ne sont pas nécessairement spécifiques aux paraffines chlorées. Toutes les mesures décrites ci-dessus ont été testées ou sont des technologies éprouvées et disponibles et leur rapport coût-efficacité a été évalué comme modéré.

Selon HELCOM (2011), les coûts concernant les techniques de traitements avancés des eaux usées varient entre 0,02 et 0,71 millions d'euros par kg traité de MCCP. Cette large gamme de prix est principalement due à des charges variables en MCCP dans les eaux usées.

Pour l'incinération des boues de stations d'épuration, des coûts entre 0,19 et 0,75 millions d'euros par kilo traité de paraffines chlorées à chaîne courte. Pour les MCCP, des données fiables sur leurs charges dans les boues ne sont pas disponibles.

Les coûts des différentes mesures de réductions des émissions de paraffines chlorées ont été reportés sur la Figure 6 ci-après.

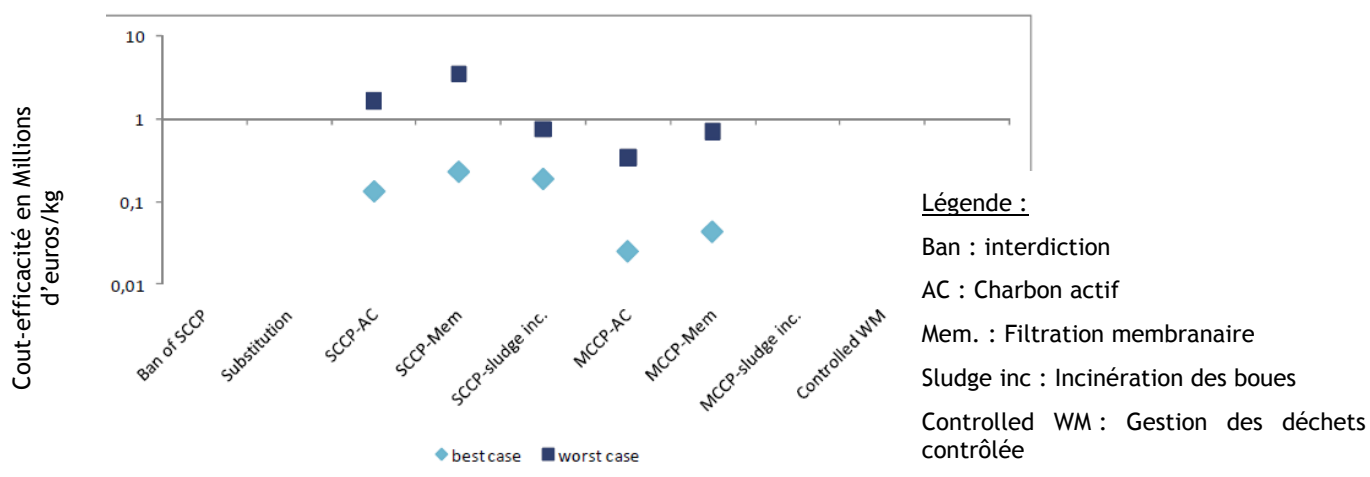


Figure 6. Coûts de mesures des réductions des émissions de paraffines chlorées à courte et chaîne moyenne (HELCOM, 2011).

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## 5.2 ALTERNATIVES AUX USAGES INDUSTRIELS DES MCCP

Dans cette partie du document, un premier état des lieux des alternatives aux MCCP existantes est dressé à l'aide de tableaux synthétiques puis ces alternatives sont détaillées secteur par secteur.

Ainsi, Entec (2008) a dressé une synthèse des potentielles alternatives aux MCCP secteur d'activité par secteur d'activité. Le Tableau 17 ci-après reprend leurs conclusions.

Tableau 17. Alternatives potentielles aux MCCP par secteur d'activité (Entec, 2008).

Application	Alternative potentielle	Faisabilité technique	Coûts
<p>Caoutchoucs et polymères autres que le PVC :</p> <p>(a) bandes transporteuses et tubes pour l'air comprimé dans l'industrie minière.</p> <p>(b) Soufflet pour les autobus, métro et trains.</p> <p>(c) profilés pour portes coupe-feu.</p>	<p>Paraffines chlorées à longue chaîne (LCCP)<sup>30</sup></p>	<p>(a) Substitution semble possible.</p> <p>(b) trop fragile pour les soufflets d'autobus.</p> <p>(c) Problèmes posés par rapport à la résistance au feu.</p>	<p>6 millions d'€ pour le réaménagement et les tests dans l'industrie du caoutchouc de l'Union Européenne dans son ensemble.</p> <p>375 k€/an (surcoût lié au changement de matières premières).</p>
<p>Revêtements muraux en PVC.</p>	<p>Utilisation uniquement d'un plastifiant primaire (par exemple les phtalates).</p>	<p>Performances presque identiques.</p>	<p>Augmentation du coût des matières premières d'environ 4 %.</p>

<sup>30</sup> On notera que dans le rapport d'HELCOM (2011), les auteurs précisent que le devenir et le comportement des LCCP n'ont pas encore suffisamment été évalués mais ils sont supposés être similaires à ceux des paraffines chlorées à courte et chaîne moyenne. Par conséquent, les LCCP ne peuvent pas être recommandées en tant que substituts aux MCCP à l'heure actuelle.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Application	Alternative potentielle	Faisabilité technique	Coûts
Revêtements muraux en PVC.	Plastifiants primaires comme le phtalate de diisononyle.	Performance supérieure sur plusieurs points.	3 % d'augmentation du coût des matières premières de l'ensemble de plastisol <sup>31</sup>
Revêtements de sol en PVC	Trialkylphosphates (éventuellement avec des produits ignifugeants à base de bore)	Performances similaires mais coloration possible.	Environ 45 k€ de coûts de réaménagement et 100 k€ de coût de remplacement pour 100 tonnes utilisées (selon une entreprise).  Une autre entreprise estime à environ 200 k€ par 100 tonnes utilisées pour la substitution par des phosphates.
Câbles en PVC	Di-isononyl-phtalate - DINP (avec de l'antimoine, si nécessaire comme ignifugeant).	Performances similaires attendues.	Le DINP est environ 50 % plus cher que les MCCP et l'antimoine coûte environ 4 k€ par tonne (mais les quantités requises sont plus faibles).
Métallurgie	Esters (voir Tableau 18)	-	-
Métallurgie - tubes et fils	Aucune alternative appropriée identifiée. Les LCCP sont utilisées pour certaines applications.	-	> 3 500 k€ dépensés pour l'évaluation d'alternatives

<sup>31</sup> Un plastisol est un mélange formé d'une suspension de résine de PVC préparée suivant le procédé de polymérisation en émulsion et d'adjuvants (Techniques de l'Ingénieur). Les PVC plastisols ont de multiples applications (tissus enduits type skaï, revêtements de sols, mobilier ...).

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Application	Alternative potentielle	Faisabilité technique	Coûts
Peintures - revêtement anticorrosion ou de finition pour les métaux et à base de PVC	Mélange de LCCP Polymères sans chlore	Non connu Non connu	Selon une entreprise : 5 k€ à 75 k€ de reformulation.  Selon une autre entreprise : 10-15 k€ de reformulation  Coût des matières premières 4 à 5 fois supérieur aux MCCP.
Peintures- peintures murales extérieures, acryliques	LCCP	Bonnes performances	2 k€ en R & D comme coût de formulation pour une entreprise.  0,8 € par kg de matière brute.
Peintures - peintures acryliques ; certaines peintures antifouling <sup>32</sup> ; certains apprêts acryliques et époxydes pour des applications sous-marines	Polybutène <sup>33</sup>	Evaluation plus poussée nécessaire.	Non connus.
Mastics de polysulfure	Terphényles	Performances inférieures.	5 fois plus chers  Coût total estimé à 100 k€ pour le Royaume-Uni.

<sup>32</sup> Un antifouling (ou peinture antifouling) est une peinture dite « antisalissure » contenant des biocides destinée à empêcher les organismes aquatiques de se fixer sur la coque des navires ou sur d'autres objets immergés (source wikipedia).

<sup>33</sup> Polymère thermoplastique qui appartient à la famille des polyoléfines.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Dans le rapport de la société Entec (2008), les auteurs reprennent également les principales conclusions du rapport de la société RPA (2002) concernant les alternatives aux MCCP. Ces conclusions sont présentées dans le Tableau 18 ci-après avec des indications sur d'éventuels risques sur la santé. On notera que ce rapport date de 2002 et donc que les informations présentes dans ce tableau sont susceptibles d'avoir évoluées aussi bien sur la disponibilité des alternatives que des risques sanitaires et environnementaux associés.

Tableau 18. Principales conclusions du rapport RPA (2002) sur les alternatives aux MCCP (citées par Entec, 2008)

Application	Alternative potentielle	Faisabilité technique	Risques sanitaires et environnementaux
PVC	Phtalates (DINP and DIDP)	Plastifiants efficaces mais n'ont pas de propriétés ignifuges.	L'évaluation des risques de l'Union Européenne concernant le DINP n'a conclu sur aucune nécessité de limiter les risques vis-à-vis de cette substance.  Concernant le DIDP (phtalate de di-isodécyle), l'UE conclut à la nécessité de limiter les risques vis-à-vis de l'exposition des consommateurs.
	Esters de phosphate	Propriétés ignifugeantes.	Nécessité d'obtenir des informations supplémentaires (notamment par rapport au triphényl phosphate).  Evaluation environnementale en cours pour différents esters de phosphate.
	Retardateurs de flamme inorganiques (par exemple Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , hydroxyde d'Al...)	Bonnes performances à des faibles concentrations.	Données insuffisantes.



# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Application	Alternative potentielle	Faisabilité technique	Risques sanitaires et environnementaux
Métallurgique	Esters soufrés	Convient pour certaines applications, mais pas pour toutes en raison de la coloration, l'odeur...	Pas d'information.
	Zinc-dialkyldithiophosphate Sulfonates de calcium	Performances incertaines.	Informations insuffisantes.
	phosphate de tributyle	Ne convient pas aux conditions de température et pression extrêmes.	Informations disponibles insuffisantes.
	Polysulfures et esters soufrés synthétiques	Ne peuvent pas couvrir toutes les applications.	Pas d'information.
Cuir	LCCP	Discutable.	Draft - Evaluation des risques de l'Agence Européenne.
	Composés phosphorés	Inconnue mais propriétés ignifuges.	Pas d'information.
	Huiles végétales et animales	Propriétés généralement bonnes, mais pas de propriétés ignifugeantes.	Pas d'information.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## 5.2.1 SECTEUR DU TRAVAIL DES METAUX

Dans le cadre de la rédaction du dossier annexe XV (de transition) établi par l'ECHA en 2009, des questionnaires ont été envoyés aux professionnels du secteur (fluide de coupe à base d'huile) sur la disponibilité d'alternatives aux MCCP. Excepté pour un producteur anglais de lubrifiants, la réponse de l'industrie était qu'une alternative pour ces substances n'était pas encore disponible (ECHA, 2009).

Une étude menée par RPA (RPA, 2002 cité par ECHA, 2009) incluait également une consultation des acteurs du secteur sur les alternatives, techniques de substitution et les coûts ... L'analyse des réponses a montré des opinions variées sur les possibles alternatives des MCCP dans les fluides de coupe :

- quelques experts ont répondu que presque 95 % des applications des MCCP dans les fluides de coupes des métaux avaient ou allaient avoir une alternative ;
- d'autres professionnels pensaient que la qualité de la lubrification fournie par les MCCP n'est pas encore atteinte par les alternatives connues et plus particulièrement dans certaines applications comme le forgeage, l'emboutissage, le perçage, le filetage, le perçage et le découpage. Dans ces applications, les MCCP montrent d'excellentes performances et un très bon rapport coût/efficacité.

Le remplacement des paraffines chlorées dans les lubrifiants en métallurgie utilisés pour les procédés de coupe d'acier « classique », cuivre, laiton, aluminium est généralement réussi. Néanmoins, il a été rapporté des difficultés pour trouver des substituts aux MCCP dans les procédés concernant les alliages de titane et l'acier inoxydable.

Les potentiels substituts chimiques identifiés sont les composés à base de phosphore, de soufre et de sulfonates surbasiques<sup>34</sup> dans les fluides de travail des métaux (ECHA, 2009).

Les additifs à base de soufre et de phosphore agissent comme les MCCP et sont activés par réaction avec la surface du métal (procédé dépendant de la température). Les sels de phosphore et de sulfates, qui sont libérés, forment un film pour lubrifier et éviter le soudage de la surface métallique (ECHA, 2009).

<sup>34</sup> Surbasique ou hyperbasique ou surbasé : indice de base de 150 à plus de 500 mg KOH/g d'additif - pour apporter des propriétés « antiacide » (neutralisantes) et, par conséquent, anticorrosives (source : Techniques de l'ingénieur - Lubrifiants - Additifs à action physique ou physiologique).

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Les additifs à base de sulfonates surbasiques opèrent par un mécanisme différent. Ils vont agir par dispersion colloïdale ultrafine de carbonate de calcium (ou autre) et former un film qui agit comme une barrière entre les surfaces des métaux. Ce procédé n'est pas dépendant de la température (ECHA, 2009).

- Additif à base de phosphore

Les composés à base de phosphore comprennent une large gamme de substances. Néanmoins, les esters de phosphate (mono-, di- et tri- esters) sont les principaux composés employés comme additif « extrême pression ». Les phosphites et phosphonates sont quelquefois employés et les derniers sont considérés comme ayant d'excellentes performances à haute température en raison de leur stabilité thermique (ECHA, 2009).

Les radicaux organiques dans les additifs phosphatés sont soit aliphatiques soit aromatiques et les phosphates d'alkyle sont considérés comme meilleurs par rapport aux dérivés aryles (ECHA, 2009).

- Additif à base de soufre

Les composés soufrés, notamment les esters, les composés gras et les polysulfures ont été identifiés comme la famille la plus appropriée pour remplacer les MCCP dans ces fluides. Les sulfures sont solides, ainsi leur viscosité ne change pas avec la température et la pression tant que la température du point de fusion n'est pas dépassée. Les conditions d'utilisation de ces additifs sont des hautes températures, c'est à dire 600 à 1 000 °C. Quelques limites à leur usage dans le travail des métaux sont leur exigence pour les hautes températures, l'agressivité sur les métaux jaunes, l'odeur intense et leur couleur sombre (ECHA, 2009).

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## ○ Sulfonates surbasiques

Les sulfonates de calcium et de sodium surbasiques (avec un indice de base total<sup>35</sup> (TBN) compris entre 300 et 400) ont été proposés comme agents « extrême pression » possibles. Plusieurs personnes consultées dans le cadre de l'étude menée par le RPA ont confirmé que lorsqu'ils étaient utilisés en combinaison avec des esters soufrés, les sulfonates de calcium surbasiques avaient de bonnes performances en tant qu'additifs « extrême pression » (EP) dans les fluides de coupe à base d'huile (ECHA, 2009).

Le principal inconvénient identifié est qu'ils attaquent, de façon agressive, les métaux jaunes, et cela beaucoup plus que les esters sulfurés eux-mêmes. Néanmoins, cet inconvénient n'en est pas un avec des matériaux comme l'acier inoxydable et les alliages de titane (ECHA, 2009). Ainsi, le consensus général est que, bien que les sulfonates puissent être une alternative aux MCCP comme additifs EP, surtout en présence d'esters soufrés, ils ne peuvent pas se substituer aux MCCP pour chaque application. Pour une pression extrême et des conditions de température où la coloration causée par les fluides à base d'huile n'est pas un problème, les sulfonates semblent avoir le potentiel d'agir comme des alternatives appropriées aux MCCP (RPA, 2002 cité par ECHA, 2009).

## ○ Zinc-dialkyldithiophosphate (CAS : 2215-35-2)

Le zinc-dialkyldithiophosphate (ZDDP) est un composé phosphoré-soufré utilisé comme agent PE dans des formulations anti-usures pour moteurs et mais également dans des lubrifiants pour le travail des métaux. Toutefois, son efficacité en tant que substitut potentiel des MCCP dans ces fluides est limitée en raison du fait qu'en brûlant le ZDDP laisse un résidu. Bien que la combustion ne soit pas intentionnelle, elle est inévitable compte-tenu de la pression et la température extrême qui prévalent au cours des processus nécessitant des fluides PE. Ce résidu (cendres déposées sur le métal) doit être retiré de la surface du métal (nettoyage et élimination), cette opération entraînant des retards dans les processus et des coûts supplémentaires. La conclusion du rapport du RPA sur le ZDDP est qu'il pourrait être considéré comme un substitut aux MCCP partiellement adapté dans des conditions de température et de pression non extrêmes (RPA, 2002 cité par ECHA, 2009).

<sup>35</sup> Indice de Base Total (TBN) : permet de vérifier la réserve d'alcalinité de l'huile selon norme ASTM D 2896. Ce contrôle permet d'apprécier la faculté du produit à rester en service et de vérifier l'aptitude du lubrifiant à neutraliser l'acidité contenue dans l'huile, devenant corrosive pour les éléments métalliques de l'organe lubrifié (issu de [http://www.afim.asso.fr/actifs/diagnostic/Huile/huile\\_presentation.asp](http://www.afim.asso.fr/actifs/diagnostic/Huile/huile_presentation.asp)).

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## ○ Etude danoise (Danish EPA, 2005)

Une étude a été réalisée pour l'Agence pour la Protection de l'Environnement danoise sur « l'état des lieux et le développement des alternatives aux paraffines chlorées à chaîne moyenne dans l'industrie des métaux » (Danish EPA, 2005). L'objectif du projet était de promouvoir la substitution des paraffines chlorées pour le travail des métaux (opérations « lourdes » telles que l'emboutissage, le poinçonnage, l'extrusion) et en se concentrant sur les domaines de la métallurgie où des solutions non-chlorées n'avaient généralement pas été identifiées. Cinquante types de lubrifiants ont été identifiés auprès d'un large panel de fournisseurs. De ce nombre, seulement quatre ont été considérés comme présentant des propriétés de lubrification « prometteuses » et ont été soumis à un essai de production à grande échelle (le projet consistait dans un premier temps à attribuer des scores par rapport à une classification « environnement et santé » des composants clés des lubrifiants reformulés). Cependant, aucun des quatre lubrifiants n'a montré des qualités lubrifiantes satisfaisantes dans ces tests. Une des principales conclusions est qu'il serait nécessaire de reformuler en profondeur le système de graissage/lubrification plutôt que, de simplement remplacer les paraffines chlorées. En ce qui concerne les effets sanitaires et environnementaux, il a été conclu que certains sulfures d'alkyle (polysulfures) et composés à base de phosphore pouvaient causer des effets néfastes sur la santé et l'environnement.

## ○ Conclusion

Dans les différents rapports, les composés à base de soufre, de phosphore ou surbasiques ont été identifiés comme des substituts chimiques potentiels aux MCCP dans les fluides de travail des métaux.

Cependant, les différents rapports cités précédemment indiquent que la substitution des MCCP se révèle difficile à réaliser pour toutes les applications des MCCP dans ce secteur des métaux. En effet, pour certaines applications, des alternatives ont été identifiées tandis que pour d'autres applications, aucune solution n'est actuellement satisfaisante (comme le brochage<sup>36</sup> ou l'emboutissage profond). Les résultats des essais à grande échelle menés par le cadre de l'étude du Danish EPA indiquent que le remplacement des MCCP par une seule substance est quasiment non viable techniquement dans des procédés métallurgiques lourds de formage. Il a été conclu que pour la substitution des paraffines chlorées dans cette application, il est nécessaire de reformuler de manière approfondie les systèmes de lubrification, plutôt que de remplacer les MCCP.

<sup>36</sup> Procédé d'usinage fondé sur l'utilisation d'un outil broche monté sur une brocheuse (source Wikipedia).

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

En conclusion, il ne semble pas qu'une seule substance puisse actuellement « offrir » les mêmes performances et rentabilité que les MCCP pour l'ensemble de ses applications dans le secteur du travail des métaux.

## 5.2.2 SECTEUR DU PVC

Les différentes alternatives aux MCCP dans le PVC disponibles sur le marché sont, selon Entec (2008) :

- Les paraffines chlorées à longue chaîne (LCCP) ;
- les Phtalates (par exemple, le DINP) ;
- les Tri-alkyl-phosphates ;
- les Aryl-phosphates ;
- les composés inorganiques comme l'hydroxyde d'ammonium ou le polyphosphate d'aluminium.

Concernant la faisabilité technique, les informations recueillies par les auteurs sont les suivantes :

- les LCCP sont appropriées pour certaines applications ;
- les phtalates (DINP, par exemple) sont une bonne alternative si une haute résistance au feu n'est pas nécessaire ;
- les esters phosphoriques sont très appropriés si besoin d'une haute résistance au feu.

Concernant la faisabilité économique, les auteurs rapportent :

- pour les LCCP, leur prix d'achat peut-être de 20 % à 160 % plus élevé que celui des MCCP (il dépend de l'application et de la formulation utilisée) ;
- les phtalates (DINP) sont environ 60 % plus chers que les MCCP ;
- les esters de phosphate sont nettement plus chers que les MCCP (jusqu'à 4 fois leur prix) ;
- il faut également tenir compte des coûts supplémentaires liés à la reformulation, l'approbation des produits, etc...

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

On notera que les auteurs du rapport HELCOM (2011) précisent que le devenir et le comportement des LCCP n'ont pas encore suffisamment été évalués mais ils sont supposés être similaires à ceux des paraffines chlorées à courte et chaîne moyenne. Par conséquent, les LCCP ne peuvent pas être recommandées en tant que substituts aux MCCP à l'heure actuelle. De plus, il pourrait encore y avoir des utilisations pour lesquelles ces alternatives (LCCP) ne remplissent pas toutes les exigences techniques et de sécurité.

Il faut également noter que parmi les phtalates, le DEHP est une substance prioritaire DCE, et que la tendance actuelle, est, ainsi que pour d'autres phtalates de bas poids moléculaire, de les remplacer eux-mêmes par des phtalates de haut poids moléculaire ou des plastifiants sans phtalates.

En conclusion, des alternatives à l'utilisation des MCCP dans le secteur du PVC sont actuellement disponibles. Cependant, l'usage de ces substituts entraîne un surcout.

## 5.2.3 SECTEUR DU CAOUTCHOUC ET POLYMERES (AUTRES QUE PVC)

Les différentes alternatives aux MCCP<sup>37</sup> dans le secteur du caoutchouc et polymères (autres que le PVC) disponibles sur le marché sont, selon Entec (2008) :

- les LCCP identifiées comme une alternative potentielle (par exemple pour les bandes transporteuses et les tubes d'air comprimé dans l'industrie minière, les soufflets pour les autobus et les trains, les profils de portes coupe-feu) ;
- autres formulations de retardateurs de flamme utilisées dans diverses formulations de caoutchouc et des polymères. Le trioxyde d'antimoine, l'hydroxyde d'aluminium, les polymères acryliques et de composés à base de phosphore ont ainsi été identifiées comme alternatives dans le rapport d'HELCOM (2011).

Les esters de phtalates peuvent être également utilisés comme solution alternative pour l'utilisation de paraffines chlorées à chaîne moyenne des mastics d'étanchéité (HELCOM, 2011). Il faut toutefois noter que parmi eux, le DEHP est une substance prioritaire DCE, et que la tendance actuelle, est, ainsi que pour d'autres phtalates de bas poids moléculaire, de les remplacer eux-mêmes par des phtalates de haut poids moléculaire ou des plastifiants sans phtalates.

Ces alternatives conviennent dans certaines applications (par exemple, profils pour portes coupe-feu). Cependant, dans certains cas, les produits finaux apparaissent trop fragiles pour certaines bandes transporteuses et l'approbation de l'usage des LCCP pour la résistance au feu dans un soufflet pour les autobus et les trains reste à confirmer.

<sup>37</sup> Les MCCP sont employées dans ce secteur en tant que plastifiant avec des propriétés ignifugeantes.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

L'estimation financière de l'industrie pour le réaménagement et les tests au sein de l'Union Européenne dans son ensemble est de 6 millions d'euros avec une possible augmentation du coût des matières premières d'environ 20 % (soit 375 000 € par an).

En conclusion, des alternatives aux MCCP ont été identifiées pour certaines applications du secteur des polymères et caoutchouc. La mise en place de celles-ci pourrait entraîner un surcoût d'environ 20 % au niveau des matières premières.

## 5.2.4 SECTEUR DU CUIR

Les alternatives aux MCCP disponibles pour leur application pour le graissage du cuir sont les LCCP, les composés phosphorés ainsi que les huiles végétales et animales (Entec, 2008).

Les huiles végétales et animales fournissent généralement une bonne performance technique (RPA, 2002 cité par Entec, 2008). L'utilisation des LCCP induit une augmentation des coûts en matières premières de près de 20 % par rapport aux MCCP (représentant une augmentation du prix de 2 % pour la solution de graissage).

## 5.2.5 SECTEUR DES PEINTURES

Entec (2008) rapporte que la dernière version de l'Evaluation des Risques de la Commission Européenne n'a pas d'identifiée un besoin de limiter les risques associés à l'utilisation des MCCP dans les peintures (sur la base des ratios  $PEC^{38}/PNEC^{38}$ ). Néanmoins, des éléments d'information concernant la substitution ont été rassemblés :

- les alternatives aux MCCP dans les peintures sont les mélanges de LCCP, certains polymères sans chlore ou le polybutène (cf. Tableau 17 ci-dessus) ;
- il existe, cependant, des risques potentiels pour l'environnement introduits par l'utilisation de certaines alternatives ;
- certaines entreprises semblent actuellement incapables de substituer les MCCP dans leurs produits (par exemple, dans les peintures acryliques), sans en détériorer la qualité.

De plus, HELCOM cite dans son rapport les alternatives suivantes aux MCCP dans les peintures et revêtements : les esters de phtalate, les esters polyacryliques, le diisobutyrate ainsi que les composés à base de phosphore et de bore (HELCOM, 2011).

<sup>38</sup> PEC : Concentration prévisible dans l'environnement et PNEC : Concentration prédite sans effet dans l'environnement.



# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## 5.3 PRODUITS ALTERNATIFS A CEUX CONTENANT DES MCCP

Toujours d'après le rapport rédigé par Entec (2008), il est également possible de mettre en place des alternatives aux principaux produits contenant des MCCP. Ces substitutions sont recensées et reprises dans le Tableau 19 ci-après.

Tableau 19. Alternatives aux principaux usages des MCCP (extraits de Entec, 2008).

Utilisations	Alternatives potentielles	Faisabilité
Revêtements muraux en PVC	Papiers peints de nature non vinyliques. Peintures murales.	Pas d'utilisation des MCCP ou d'autres substances ayant des effets potentiels sur l'environnement (dans le revêtement).  Incidence économique pour l'industrie du PVC et des revêtements muraux.  Choix du consommateur réduit.
Revêtements de sols en PVC	Linoléum, bois, pierre, ardoise tuiles.	Possibles impacts environnementaux (par exemple, consommation énergétique plus importante).  Répercussions vis-à-vis des coûts potentiellement plus élevés pour les utilisateurs finaux et les consommateurs.
Câbles PVC	Polyéthylène, polypropylène, plastique fluoré, ...	Nécessite l'ajout d'additifs (par exemple, stabilisants de chaleur / UV, des retardateurs de flamme) dont certaines avec des profils de risque inconnus.  Les performances des MCCP peuvent être atteintes.  Coûts de production plus élevés de 50 à 200 % (coûts supplémentaires pour l'installation électrique globale de 10 à 20 % plus élevés).
PVC - autres (par exemple, les produits extrudés)	Large gamme de produits - impossibilité d'identifier et/ou de lister des alternatives.	

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Utilisations	Alternatives potentielles	Faisabilité
Fluides en métallurgie	Amélioration des techniques de moulage de précision.	Peut éviter l'utilisation de MCCP dans certaines applications.  Ne convient pas pour toutes les applications où les MCCP sont utilisées.
Cuir	Matériaux alternatifs (par exemple, d'autres textiles).	Les implications environnementales, les coûts et les implications techniques dépendent des solutions de rechange choisies.
Caoutchoucs / matières plastiques autres que le PVC	Pas d'alternative identifiée pour des utilisations principales (bandes transporteuses dans l'exploitation minière, soufflets pour les autobus et les métros, les portes coupe-feu)	
Papier autocopiant	Copie électronique ...	Plus besoin d'utiliser les MCCP.  Incidences sur les coûts et la faisabilité prévus dans certains cas.

## 5.4 CONCLUSION SUR LES PERSPECTIVES DE REDUCTION DES EMISSIONS

D'après Entec (2008), il n'existe pas de mesure unique qui pourrait être prise afin de limiter les risques associés aux MCCP et qui, en même temps, ne poserait pas des inconvénients en termes de coût et/ou d'efficacité technique et/ou de risques potentiels vis-à-vis des substitutions. Par conséquent, il a été conclu qu'une combinaison de mesures était nécessaire. En particulier, des contrôles en vertu de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) et la Directive IPPC pourraient cibler un certain nombre d'utilisations différentes et leurs rejets dans l'environnement.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## Directive Cadre sur l'Eau

Afin de lutter contre les émissions dans l'environnement des installations industrielles, il a été jugé approprié d'envisager l'inclusion des MCCP dans la liste prioritaire de l'annexe X de la directive 2000/60/CE (DCE) au cours de la prochaine révision de la présente annexe. Il a été conclu dans le rapport d'Entec (2008) que cette mesure pouvait répondre à un certain nombre de risques identifiés. La mise en place d'une norme de qualité environnementale (NQE) en vertu de la DCE pourrait ainsi permettre de mieux cibler les risques pour le milieu terrestre et la chaîne alimentaire à condition que les émissions soient réduites à la source.

Notons que les MCCP n'appartiennent pas aux 15 substances prioritaires supplémentaires proposées par la Commission Européenne pour être ajoutées aux 33 substances de la DCE.

## Directive IPPC

Les recommandations d'Entec (2008) sont les suivantes :

- Les autorités compétentes des États membres concernés devraient définir, dans les autorisations délivrées en vertu de la directive 2008/1/CE du Parlement européen et du Conseil, les conditions, les valeurs limites d'émission ou paramètres équivalents ou des mesures techniques concernant les MCCP pour que les installations concernées fonctionnent avec les meilleures techniques disponibles («BAT») en tenant compte des caractéristiques techniques des installations, leur localisation géographique et les conditions environnementales locales ;
- Afin de faciliter leur surveillance au titre de la directive 2008/1/CE, les MCCP devraient être incluses dans les travaux en cours pour élaborer documents de référence sur les « meilleures techniques disponibles ».

Un résumé des conclusions du rapport pour chacun des secteurs d'activité est présenté dans le Tableau 20 ci-après.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

Tableau 20. Principales conclusions sur les mesures appropriées concernant les MCCP (Entec, 2008).

Usages	Restriction de la commercialisation et l'utilisation des MCCP	Directive IPPC	Directive Cadre sur l'Eau	Directive 75/439/CEE concernant l'élimination des huiles usagées <sup>39</sup>
Travail des métaux		X	X	X
Cuir	X			
PVC		X	X	
Caoutchoucs et autres polymères (hors PVC)			X	
Papier autocopiant		X	X	
Autres usages		X	X	

<sup>39</sup> On notera que cette directive a été abrogée avec effet au 12 décembre 2010 par l'article 41 de la directive n°2008/98/CE du Parlement européen et du Conseil du 19 novembre 2008.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## 6 CONCLUSION

Les paraffines chlorées à chaîne moyenne (MCCP) sont des dérivés chlorés de n-alcane dont la chaîne carbonée contient entre 14 et 17 atomes de carbone. Ces substances sont utilisées en tant que plastifiant et/ou pour leurs propriétés ignifugeantes dans les secteurs des plastiques, caoutchoucs, PVC, peintures, vernis, colles, mastics .... De plus, elles sont employées dans les fluides de coupe pour le secteur de la métallurgie mais également dans le secteur du cuir (solution de graissage). On notera que, par le passé, les MCCP ont été utilisées en grande quantité en tant que solvant dans la fabrication de certains papiers autocopiants.

Les paraffines chlorées à chaîne moyenne remplacent couramment les paraffines chlorées à courte chaîne (SCCP) suite aux restrictions de l'Union Européenne en 2002. Elles sont censées être moins nocives que les SCCP mais restent, néanmoins, préoccupantes en raison de leur persistance dans l'environnement.

Les émissions en MCCP sont anthropiques et sont susceptibles de se produire au cours du cycle de vie des produits en contenant (de l'usine de production à leur élimination).

Bien que, selon le rapport publié par Entec en 2008, il n'existe pas de mesure unique permettant de limiter les risques liés aux MCCP. Néanmoins, des substances alternatives (produits sulfuro-chlorés ou non chlorés voire non halogénés, esters de phosphate ou soufrés, composés phosphorés, huiles végétales ...) ainsi que des matériaux alternatifs sont actuellement disponibles en fonction des secteurs d'activités concernés. On notera, que des difficultés de substitution subsistent néanmoins pour certains domaines d'application des MCCP. En effet, dans le secteur des métaux, qui est une source d'émissions significative de MCCP dans l'environnement, aucune solution n'est actuellement satisfaisante pour remplacer ces substances dans les procédés métallurgiques lourds. La conclusion de l'étude du Danish EPA (2005) est qu'il est nécessaire de reformuler en profondeur les systèmes de lubrification plutôt que de remplacer les MCCP. Toujours pour ce secteur, il ne semble pas qu'une seule substance puisse actuellement « offrir » les mêmes performances et rentabilité que les MCCP pour l'ensemble de ses applications dans le secteur du travail des métaux.

Il existe également des solutions de réduction des rejets telles que le traitement par charbon actif, par filtration membranaire ou par oxydation. La gestion contrôlée des déchets (enfouissement ou incinération) permet également de limiter la présence des MCCP dans l'environnement.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## 7 LISTE DES ABREVIATIONS

ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
Agent PE	Agent extrême-pression
ARIA (base de données)	Analyse, Recherche et Information sur les Accidents
BARPI	Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industriels
BASOL	Base de données des sites faisant l'objet d'une action de la part des pouvoirs publics à titre préventif ou curatif
CLP	Classification, Labeling, Packaging
COHIBA (programme)	Control of hazardous substances in the Baltic Sea region - <a href="http://www.cohiba-project.net/">http://www.cohiba-project.net/</a>
Commission OSPAR	Commission Oslo-Paris
DCE	Directive Cadre Eau
ECHA	European Chemicals Agency
EEA	European Environment Agency
ESIS	European chemical Substances Information System
HELCOM	The Helsinki Commission (Baltic Marine Environment Protection Commission)
ICPE	Installations Classées pour la Protection de l'Environnement
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
IUCLID	International Uniform Chemical Information Database
LCCP	Paraffines chlorées à longue chaîne
MCCP	Paraffines chlorées à chaîne moyenne
OECD ou OCDE	Organisation for Economic Co-operation and Development
PC	Paraffines chlorées
POP	Polluant Organique Persistant
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances REACH est le règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques. Il est entré en vigueur le 1er juin 2007. REACH rationalise et améliore l'ancien cadre
RSDE	Action Nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

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

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

## 8 BIBLIOGRAPHIE

- Anderson, H., A. Palm-Cousins, et al. (2012). COHIBA - WP4 background paper : Identification of sources and estimation of inputs to the Baltic Sea. Version 2.0 2012.
- Barber, J. L., A. J. Sweetman, et al. (2005). "Spatial and Temporal Variability in Air Concentrations of Short-Chain (C10-C13) and Medium-Chain (C14+C17) Chlorinated n-Alkanes Measured in the U.K. Atmosphere." *Environmental Science & Technology* **39**(12): 4407-4415.
- BARPI. (2011). "Consultation de la base de données ARIA." Retrieved novembre, 2011, from [http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/recherche\\_accident.jsp](http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/recherche_accident.jsp).
- BASF Coatings (2011). Informations concernant les nonylphénols et paraffines chlorées à moyenne chaîne. INERIS.
- BASF Polyuréthanes (2011). Informations concernant les nonylphénols et paraffines chlorées à moyenne chaîne. INERIS.
- BASOL. (2011). "Base de données BASOL sur les sites et sols pollués (ou potentiellement pollués) appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif ", from <http://basol.ecologie.gouv.fr/resultat.php>.
- Bayen, S., J. P. Obbard, et al. (2006). "Chlorinated paraffins: A review of analysis and environmental occurrence." *Environment International* **32**(7): 915-929.
- Bolliger, R. and A. Randegger-Vollrath (2003). Kurzkettige Chlorierte Paraffine . Stoffflussanalyse. in Schriftenreihe Umwelt- vol 354.
- Boreen, A. R., M. Schlabach, et al. (2003). *Screening of chlorinated paraffins in Norway*. Vienna, AUTRICHE, Federal Environmental Agency.
- Brorström-Lundén, E. (2011). *Which are the major sources and flows of hazardous substances in the Baltic Sea Region ?* COHIBA Final Conference, Helsinki.
- Castells, P., F. J. Santos, et al. (2004). "Evaluation of three ionisation modes for the analysis of chlorinated paraffins by gas chromatography/ion-trap mass spectrometry." *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **18**(5): 529-536.
- Coelhan, M. (2010). "Levels of Chlorinated Paraffins in Water." *CLEAN - Soil, Air, Water* **38**(5-6): 452-456.
- Commission Européenne (2005). RAR- alkanes, C14-17, chloro (MCCP) - Part I - environment. EUR 21640 EN.
- Commission Européenne (2008). Draft Risk Assessment Report for Alkanes, C14-17, Chloro (MCCP-CAS No. 85535-85-9, EINECS No. 287-477-0). Prepared by the UK Competent Authority.
- Commission Européenne. (2011). "ESIS." *European chemical Substances Information System* from <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>.
- CREPIM (2011). Informations concernant les paraffines chlorées à moyenne chaîne. INERIS.
- CRITT Polymères Picardie (2011). Communication personnelle concernant les MCCP dans le domaine des plastiques et polymères. INERIS.
- Danish EPA (2005). Mapping and development of alternatives to chlorinated lubricants in the metal industry (KLORPARAFRI). *Environmental Project No. 1039 2005*.
- ECHA (2009). Medium chain chlorinated paraffins (MCCPs) - ANNEX XV Transitional Report.



# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

- ECHA (2010). Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.18: Exposure scenario building and environmental release estimation for the waste life stage.
- Entec (2008). Environmental risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks of medium-chain chlorinated paraffins (MCCPs) - updated report. For Department for Environment, Food and Rural Affairs (DEFRA).
- Environnement Canada (2008). Rapport de suivi d'une évaluation de substances de la LSIP1 pour laquelle les données étaient insuffisantes pour conclure si elles étaient « toxiques » pour l'environnement et la santé humaine - Paraffines chlorées.
- Euro Chlor. (2012). "What are chlorinated paraffins?" from <http://www.eurochlor.org/chlorinated-paraffins-%28cpsg%29/what-are-chlorinated-paraffins.aspx#comments>.
- Feo, M. L., E. Eljarrat, et al. (2009). "Occurrence, fate and analysis of polychlorinated n-alkanes in the environment." TrAC Trends in Analytical Chemistry **28**(6): 778-791.
- Friden, U. E. (2010). Sources, emissions, and occurrence of chlorinated paraffins in Stockholm, Sweden, Stockholm University. **Thesis.**
- Friden, U. E., M. S. McLachlan, et al. (2011). "Chlorinated paraffins in indoor air and dust: Concentrations, congener patterns, and human exposure." Environment International **37**(7): 1169-1174.
- Gouvernement du Canada (1993). Liste des substances d'intérêt prioritaire, rapport. Paraffines chlorées. Santé et Bien-être social Canada- Ottawa- Ontario (ISBN 0-662-20515-4; Catalogue no En40-215/17F).
- HELCOM. (2011). "COHIBA guidance document n°8. Measures for reducing emissions of short chain chlorinated paraffins (SCPP) and medium chain chlorinated paraffins (MCCP) to the Baltic Sea." from <http://www.cohiba-project.net/publications/>.
- Houde, M., D. C. G. Muir, et al. (2008). "Bioaccumulation and Trophic Magnification of Short- and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Food Webs from Lake Ontario and Lake Michigan." Environmental Science & Technology **42**(10): 3893-3899.
- Hüttig, J. and M. Oehme (2005). "Presence of Chlorinated Paraffins in Sediments from the North and Baltic Seas." Archives of Environmental Contamination and Toxicology **49**(4): 449-456.
- INERIS. (2005). "Données technico-économiques sur les substances chimiques en France - Chloroalcanes C10-C13." from [http://rsde.ineris.fr/fiches\\_technico.php](http://rsde.ineris.fr/fiches_technico.php).
- Iozza, S., C. E. Müller, et al. (2008). "Historical Profiles of Chlorinated Paraffins and Polychlorinated Biphenyls in a Dated Sediment Core from Lake Thun (Switzerland)." Environmental Science & Technology **42**(4): 1045-1050.
- Iozza, S., P. Schmid, et al. (2009). "Altitude profiles of total chlorinated paraffins in humus and spruce needles from the Alps (MONARPOP)." Environmental Pollution **157**(12): 3225-3231.
- Kemmlin, S., A. Hermeneit, et al. (2002). "Carbon skeleton analyses of chloroparaffins in sediment, mussels and crabs." Organohalogen Compds. **59**: 279-282.
- Muir, D., E. Braekevelt, et al. (2003). "Medium chain chlorinated paraffins in great lakes food webs." Organohalogen compounds **64**: 4.
- Nicholls, C. R., C. R. Allchin, et al. (2001). "Levels of short and medium chain length polychlorinated n-alkanes in environmental samples from selected industrial areas in England and Wales." Environmental Pollution **114**(3): 415-430.

# CHLOROALCANES EN C14-C17 (MCCP)

- Nielsen, U., B. M. Pedersen, et al. (2011). COHIBA - WP5 MANAGEMENT MEASURES - Copenhagen Case Study on Hazardous Substances - Estimation of loads from land based point sources, To days Management Practice, End-of-pipe measures for MWWTPs, CSO and Urban runoff. Final draft.
- Pribylova, P., J. Klanova, et al. (2006). "Screening of short- and medium-chain chlorinated paraffins in selected riverine sediments and sludge from the Czech Republic." Environmental Pollution **144**(1): 248-254.
- Reca Paint (2011). Informations concernant les nonylphénols, les paraffines chlorées à moyenne chaîne et les cyanures. INERIS.
- RPA (2002). Information on substitutes for medium chain chlorinated paraffins. Risk and Policy Analysts Ltd for the Department of Environment - Food & Rural Affairs.
- Sainio, P. (2011). Comprehensive screening of sources of hazardous substances. COHIBA Final Conference, Helsinki.
- Schaum, C., L. Schröder, et al. (2010). "Klärschlammfäulung und -verbrennung: das Behandlungskonzept der Zukunfts? Ergebnisse einer Grundsatzstudie zum Stand der Klärschlammbehandlung." Ka-Korrespondenz Abwasser **57**: 252-258.
- Sterkele, B. and W. Gujer (2009). Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus dem Abwasser - 2. Zwischenbericht im Rahmen des BAFUProjekts "Strategie MicroPoll". V. Eidgenössisches Departement für Umwelt, Energie und Kommunikation UVEK; Bundesamt für Umwelt BAFU.
- Stevens, J. L., G. L. Northcott, et al. (2002). "PAHs, PCBs, PCNs, Organochlorine Pesticides, Synthetic Musks, and Polychlorinated n-Alkanes in U.K. Sewage Sludge: Survey Results and Implications." Environmental Science & Technology **37**(3): 462-467.
- Tomy, G. T., G. A. Stern, et al. (1999). "Occurrence of C10-C13 Polychlorinated n-Alkanes in Canadian Midlatitude and Arctic Lake Sediments." Environmental Science & Technology **33**(17): 2858-2863.
- UNIFAP (2011). Informations concernant les nonylphénols, les paraffines chlorées à moyenne chaîne et les cyanures. INERIS.