

TRICHLOROBENZENES, TCB

Dernière mise à jour : 10/05/2005

RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : jean-marc.brignon@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPE A LA REDACTION

S. Soleille

TRICHLOROBENZENES, TCB

SOMMAIRE

1	Généralités	3
1.1	Définition et caractéristiques principales.....	3
1.2	Réglementation	3
2	Production et utilisation.....	4
2.1	Production	4
2.2	utilisations	4
3	Rejets et présence dans l'environnement	6
3.1	Rejets.....	6
3.2	Rejets industriels	7
3.3	Présence dans l'environnement	7
4	Possibilités de réduction des rejets.....	8
4.1	Interdiction	8
4.2	Produits de substitution.....	9
5	Aspects économiques	9
5.1	Coûts d'une interdiction du TCB.....	9
6	Conclusion	9
7	Références.....	10

TRICHLOROBENZENES, TCB

1 GENERALITES

1.1 Définition et caractéristiques principales

On distingue plusieurs isomères de TCB : le 1,2,3-trichlorobenzène (numéro CAS 87-61-6), le 1,2,4-trichlorobenzène (numéro CAS 120-82-1) et le 1,3,5-trichlorobenzène (numéro CAS 108-70-3). Ils ont pour formule chimique $C_6H_3Cl_3$.

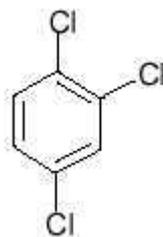


Figure 1. Formule développée du 1,2,4-trichlorobenzène

1.2 Réglementation

Le trichlorobenzène est couvert par plusieurs textes réglementaires :

- l'annexe I de la directive 67/548/CEE impose que le TCB soit étiqueté comme nocif (Xn) par voie orale (R22) et irritant pour la peau (R38) ; la classification environnementale est dangereux pour l'environnement (N), très toxique pour les organismes aquatiques et pouvant causer des effets adverses à long terme sur l'environnement aquatique (R50/R53) ;
- la directive 90/415/CEE fixe des valeurs limites d'émission de TCB dans l'eau, applicables à partir du 1^{er} janvier 1995 :
 - 0,5 gramme par tonne de capacité de production pour la production de chlorobenzène au moyen de la chloration directe du benzène (et 0,05 mg/l) ;
 - 10 grammes par tonne de capacité de production pour la production de TCB par pyrolyse de HCH (et 1 mg/l) ;
- cette directive fixe également un objectif de qualité des eaux de surface à 0,4 µg/l ;
- la directive 1999/13/CE sur les composés organiques volatils (VOC) ;
- la directive 86/280/CEE qui fixe des valeurs limites d'émission et des standards de qualité ;

TRICHLOROBENZENES, TCB

- l'OMS a fixé dans ses directives de qualité pour l'eau de boisson (1996) une teneur limite en trichlorobenzène (total) de 20 µg/l ;
- l'annexe 2 de la stratégie OSPAR concernant les substances dangereuses (OSPAR, 2000). [Corden, 2000]

2 PRODUCTION ET UTILISATION

2.1 Production

Actuellement le TCB commercial est du 1,2,4-TCB pur à 99,8 %. Précédemment le TCB commercial était un mélange de deux isomères : entre 80 et 100 % de 1,2,4-TCB et entre 0 et 20 % de 1,2,3-TCB. Le 1,3,5-TCB n'est que très faiblement utilisé (environ 200 tonnes par an en Europe), en tant qu'intermédiaire. [Eurochlor, 2002]

Les TCB sont obtenus par chloration directe du benzène, en même temps que des dichlorobenzènes. Ils peuvent également être obtenus lors de la production de lindane. En effet le lindane est le γ -isomère de l'hexachlorocyclohexane (HCH). Or le HCH brut contient seulement 20 % de cet isomère. Les 80 % restants (isomères α , β , etc.) sont pyrolysés avec formation de TCB et d'acide chlorhydrique, qui sont récupérés. [Eurochlor, 2002]

D'après Corden (2000), on répertoriait deux producteurs de 1,2,4-TCB dans l'Union européenne qui en produisaient 7 000 tonnes par an en 1994-1995 : Bayer (en Allemagne) et Rhodia (en Belgique). D'après ces deux producteurs, entre 70 % et 90 % de la production était exportée (80 % en moyenne). [Hansen et al., 2003] Un troisième producteur a commencé à en fabriquer en 1997-1998, avec une production d'environ 3 000 tonnes par an (ce qui a réduit légèrement la production des deux autres). 80 % de la production sont exportés hors de l'Union européenne. [Corden, 2000]

2.2 utilisations

2.2.1 Utilisateurs intentionnels

D'après Eurochlor (2002), le 1,2,3-trichlorobenzène et le 1,2,4-trichlorobenzène sont utilisés en tant qu'intermédiaire dans divers produits de chimie fine, particulièrement pour certains herbicides, pigments et teintures. Ils sont également utilisés comme agents de teinture et comme solvants de procédés. L'Europe a cessé d'utiliser les TCB comme solvants dans les fluides diélectriques (application qui fut importante). Le 1,2,3-TCB est en outre utilisé comme intermédiaire dans la production de pesticides (production de 2,3,4-trichloronitrobenzène).

TRICHLOROBENZENES, TCB

À cause des importantes exportations, seules 1 400 tonnes par an de 1,2,4-TCB étaient utilisées dans l'Union européenne en 1994-1995. Les principales utilisations étaient les suivantes :

- comme intermédiaire chimique, particulièrement pour certains herbicides, des benzènes plus chlorés, pigments et teintures (1 100 tonnes par an, soit 79 % de l'utilisation totale) ;
- comme solvant de procédé (200 tonnes par an, 14 % du total) ; d'après le principal utilisateur, cet usage du 1,2,4-TCB a été arrêté en 1997 dans son usine ;
- comme solvant, lubrifiant et additif (100 tonnes, 7 % du total) ;
- comme agent de teinture dans l'industrie du textile (1,4 tonnes, 0,1 %) ; le CSTE¹ (2001), s'appuyant sur des données des industriels, affirme que cette substance n'est plus utilisée dans l'industrie du textile dans l'Union européenne ;
- en outre, du 1,2,4-TCB est encore présent dans les équipements électriques existants, comme fluide diélectrique, solvant, moyen de transfert de chaleur ; une évaluation pessimiste estimait que la quantité de TCB liée à ces applications dans l'Union européenne s'élevait à 5 000 tonnes. [Danish Environmental Protection Agency, 2002]

Tableau 1. Production et utilisation du TCB en Europe occidentale entre 1983 et 1995 (en tonnes)
(Source : Srour, 1989 et 1996 ; in Hansen et al., 2003)

Années	1983	1988	1993	1995
Production	17 000	14 000	9 000	6 000
Importations	500	-	-	-
Exportations	7 000	7 000	5 000	3 500
Consommation	9 500	7 000	3 700	1 800
Dont :				
Fluides diélectriques	1 500	1 200	500	-
Solvants	3 300	3 500	1 400	-
Fabrication de tétrachlorobenzènes	3 000	-	-	-
- Dichlorophénols	400	-	-	-
- Aclonifen	-	1 000	1 500	1 500
- Trichloroaniline	200	250	300	300

¹ Scientific Committee for Toxicity, Ecotoxicity, and the Environment.

TRICHLOROBENZENES, TCB

L'Agence danoise de protection de l'environnement (2002) liste également les utilisations suivantes, sans doute d'importance mineure, et pour lesquels les quantités employées ne sont pas connues :

- fluide de travail des métaux ;
- peinture anticorrosion et produits de maintenance ;
- inhibiteur de corrosion dans des sprays ;
- additif pour la production d'isolant à haute performance pour des câbles ;
- produit de mélange pour certaines substances utilisées pour les bains de plomb/étain.

Il semble être utilisé en outre dans certains produits pharmaceutiques. Depuis cette époque, les deux producteurs européens de cette période disent avoir arrêté de vendre du 1,2,4-TCB pour les usages à l'air libre. L'utilisation comme agent de teinture a également été volontairement éliminée. [Corden, 2000]

2.2.2 Production non intentionnelle

Le TCB est également formé lors de la combustion de substances organiques en présence de chlore (incinération de déchets, PVC et autres substances organiques) et lors de la production du lindane [Eurochlor, 2002].

3 REJETS ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1 Rejets

Le TCB peut être émis dans l'environnement lors de la production, la préparation et l'utilisation de la substance. Un sondage effectué en 1997 auprès de 78 sites européens produisant ou utilisant du TCB estimait les émissions dans l'eau à 553 kg/an et celles dans l'air à 351 kg/an. Les émissions dans l'eau ont été réduites de 97 % entre 1985 et 1997 [Eurochlor, 2002].

L'Agence danoise de protection de l'environnement (2002) estime les émissions totales de TCB en Europe à environ 16 tonnes par an.

D'après l'Agence danoise de protection de l'environnement (2002), il semblerait que les principales sources de 1,2,4-TCB en Europe soient :

- la production et l'utilisation du 1,2,4-TCB ;
- les fluides diélectriques ;
- la biodégradation et la photo dégradation du HCB, du lindane et de ses isomères ;
- les émissions des décharges et des sites contaminés.

TRICHLOROBENZENES, TCB

En comparaison de ces sources, les émissions dues aux procédés de combustion ou à certaines usines de production de papier sont sans doute d'importance mineure. Dans la mesure où certaines réglementations actuelles demandent la destruction du PCB et d'autres composés chlorés dans les fluides diélectriques des équipements électriques, ces émissions sont en train de diminuer. [Danish Environmental Protection Agency, 2002]

La base de données EPER² répertorie deux installations comme émettrices de TCB dans l'Union européenne en 2001, mais aucune en France. Ces deux usines, situées en Allemagne, produisent des produits de chimie inorganique et des engrais. Elles ont émis chacune entre 30 et 40 kg de TCB dans l'air en 2001.

3.2 Rejets industriels

D'après la DRIRE Rhône-Alpes, les rejets de TCB de 168 établissements industriels de la région, parmi les plus émetteurs, se sont élevés à 8 137 g/j en 1993 et à 4 804 g/j en 1998. Ceux de 1,2,4-TCB se sont élevés à 17 897 g/j en 1993 et à 3 254 g/j en 1998. En 1998, pour le TCB comme pour le 1,2,4-TCB, ces rejets proviennent à plus de 99 % des 47 établissements du secteur de la chimie/pétrochimie (notamment de l'usine Atofina de Jarrie qui doit faire une auto surveillance journalière pour les TCB, la plate-forme Rhodia de Pont de Claix et l'usine Rhodia organique à Saint Fons). Une part marginale provient de cinq établissements de traitement de déchets/régénération de solvants, de quatre stations d'épuration, de huit établissements de peinture et de trois tanneries. En 1993, 26 établissements de textile émettaient des quantités importantes de TCB (15 % des rejets totaux de 1,2,4-TCB et 42 % de ceux des TCB) mais ils n'en émettaient plus en 1998. [DRIRE Rhône-Alpes, 2001]

En Midi-Pyrénées, la pelleterie (tannerie) Rial à Briatexte (81) émettait 305 g/j de 1,2,4-TCB en 1997 (PEC/PNEC > 1) [DRIRE Midi-Pyrénées, 1998].

3.3 Présence dans l'environnement

Dans le Rhin, le TCB est considéré comme substance prioritaire depuis 1987. Chaque année, entre 1990 et 2000, les concentrations en 1,2,3-TCB, 1,2,4-TCB et 1,3,5-TCB dans le Rhin ont été sensiblement inférieures aux objectifs de référence (la valeur de percentile de 90 %, ou le double de la valeur du percentile de 50 %, est inférieure à la moitié de l'objectif de référence), sauf en 1993 et 1994 pour le 1,2,4-TCB, pour lequel les concentrations étaient alors proches des objectifs de référence. [Braun et al., 2003]

Les concentrations de fond dans les grandes rivières de France et d'autres pays européens (Allemagne, Pays-Bas et Royaume-Uni) sont généralement inférieures à 0,4 µg/l. [Eurochlor, 2002]

En 1995, deux études ont mesuré la concentration en TCB dans la Seine : l'Agence de bassin a trouvé une concentration inférieure à 0,4 µg/l à Honfleur (1996) ; la base de données

² <http://www.eper.cec.eu.int>.

TRICHLOROBENZENES, TCB

COMMPS fait part d'une concentration inférieure à 0,02 µg/l dans l'estuaire (1998) [Eurochlor, 2002].

Lors d'une campagne de mesure dans les eaux du Rhône (1993-1997), on a observé un résultat positif sur 153 échantillons. Le seuil de détection était de 1 ou de 10 µg/l. Pour les matières en suspension et les sédiments, il y avait six résultats positifs sur 153. Le seuil de détection variait entre 10 et 100 µg/kg. La concentration moyenne était de 5,1 µg/kg dans les sédiments et de 34,3 µg/kg dans les matières en suspension. [Banque nationale de l'eau, 1998 ; in Hansen et al., 2003]

Lors d'une campagne de mesure dans le Rhin et la Meuse en 1997, les concentrations en 1,2,4-TCB étaient inférieures au seuil de détection (0,02 µg/l) pour les 88 mesures. Une autre campagne de mesure dans le Rhin et la Meuse (1992-1996) a permis d'estimer que la concentration moyenne de 1,2,4-TCB était de 3,4 µg/kg dans les sédiments et de 8,2 µg/kg (poids sec) dans la matière en suspension. [Agence de l'eau Rhin-Meuse, 1998 ; in Hansen et al., 2003].

4 POSSIBILITES DE REDUCTION DES REJETS

Des mesures de différents types peuvent être prises pour limiter les rejets de TCB :

- interdiction totale ou partielle ;
- taxation ;
- communication, étiquetage ;
- réduction de la quantité de TCB dans les rejets industriels.

Ce produit n'étant pas produit en France, pour réduire les émissions de TCB dans ce pays, il faut viser l'utilisation et non la production de TCB.

4.1 Interdiction

D'après Bayer et Rhodia, il n'existe pas de substitut au 1,2,4-TCB pour la production de pesticide. Actuellement, la production de pesticide avec du 1,2,4-TCB a lieu aux États-Unis. [Danish Environmental Protection Agency, 2002]

L'Agence danoise de protection de l'environnement (2002), recommande une interdiction de tous les usages ouverts et des importations de produits contenant du 1,2,4-TCB. Elle estime en effet que l'effet des émissions de TCB dues aux usages ouverts est assez élevé et que l'impact économique sur l'industrie est probablement modéré.

TRICHLOROBENZENES, TCB

4.2 Produits de substitution

D'après les principaux producteurs, de nombreux substituts au TCB comme agent de teinture existent : biphenyl (CAS no 92-52-4), n-butyl-phthalamide (CAS n° 1515-72-6), esters d'acide o-crésotinique (par exemple le méthylester d'acide 2-hydroxy-3-méthyl-benzoïque, CAS n° 23287-26-5), alkylbenzènes en C3 et C4, diméthylphthalate, 2-méthyl-naphtalène, etc. Parmi ces produits, certains ont des impacts sur l'environnement et la santé qui les rendent sans doute inappropriés pour se substituer au TCB : biphenyl, certains alkylbenzènes en C3 et C4 ; d'autres sont encore trop peu connus pour que l'on puisse déterminer s'ils peuvent convenablement remplacer le TCB : n-butyl-phthalamide, 2-méthyl-naphtalène, esters d'acide o-crésotinique. [Danish Environmental Protection Agency, 2002]

Le principal producteur de TCB recommande de remplacer le 1,2,4-TCB comme solvant de procédé par du nitrobenzène [Danish Environmental Protection Agency, 2002].

Il est sans doute difficile de trouver des substituts pour le trichlorobenzène utilisé dans l'industrie pharmaceutique. [Corden, 2000]

5 ASPECTS ECONOMIQUES

5.1 Coûts d'une interdiction du TCB

Sur la base d'expériences danoises, l'Agence danoise de protection de l'environnement (2002), estime que le coût moyen de reformulation d'une recette est inférieur à 15 000 €. Cela comprend le développement d'une nouvelle formule, une phase de test et la certification du nouveau produit. L'Agence estime qu'au total un maximum de 50 recettes devraient être reformulées et re-certifiées en cas d'interdiction du 1,2,4-TCB. Les coûts maxima de reformulation peuvent être estimés à 750 000 €. À ces coûts, il est possible que s'ajoutent notamment des coûts liés au fait que les produits remplaçant le TCB sont susceptibles d'être plus chers (actuellement le TCB est relativement peu cher).

6 CONCLUSION

Les trichlorobenzènes ne sont plus produits en France. Il reste encore deux, peut-être trois, producteurs importants de ces produits en Europe. Ils exportent hors d'Europe environ 80 % de leur production.

Les trichlorobenzènes sont encore utilisés, principalement comme intermédiaire chimique (particulièrement pour certains herbicides, des benzènes plus chlorés, pigments et teintures), comme solvant de procédé, comme lubrifiant et comme additif. La production et la consommation de ces substances ont respectivement baissé de 64 % et de 81 % entre 1983 et 1995 en Europe occidentale.

TRICHLOROBENZENES, TCB

Les rejets de ces substances ont également beaucoup diminué depuis le début des années 1980, notamment grâce à l'arrêt de leur utilisation comme fluide diélectrique.

De nombreux substituts aux TCB semblent exister. Ils ne sont toutefois pas forcément toujours préférables aux TCB d'un point de vue environnemental. En outre, pour certains usages des TCB (fabrication de pesticides, industrie pharmaceutique), il ne semble pas exister encore de substituts viables.

Les diverses sources de TCB sont variées et, prises individuellement, émettrices de quantités relativement faibles de TCB. Il est sans doute possible d'atteindre des rejets négligeables d'ici 2015. L'obtention d'émissions nulles d'ici à 2015 est toutefois rendue délicate à cause de la difficulté d'identifier clairement les responsables des rejets de TCB. D'après l'Agence de protection de l'environnement, une mesure radicale comme l'interdiction d'utiliser des produits contenant des TCB pourrait permettre d'atteindre cet objectif à un coût raisonnable.

7 REFERENCES

Braun, M., Besozzi, D., Herata, H., Falcke, H., van Dokkum, R., Langenfeld, F. et al. (2003). Rhin - Inventaire 2000 des émissions de substances prioritaires. Commission Internationale pour la Protection du Rhin.

Corden, C. (2000). Socio-Economic Impacts of the Identification of Priority Hazardous Substances under the Water Framework Directive. Risk & Policy Analysts Limited, Prepared for European Commission, Directorate-General Environment.

CSTEE (2001). Opinion on the results of the Risk Assessment of: 1,2,4-Trichlorobenzene. Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment, Opinion expressed at the 25th CSTEE plenary meeting, Brussels, 20 July 2001.

Danish Environmental Protection Agency (2002). 1,2,4-trichlorobenzene. Chemicals Stakeholder, Seventh Meeting 12th March 2002.

DRIRE Midi-Pyrénées (1998). Résultats de la campagne de mesures des 132 substances toxiques dans les rejets aqueux des principaux industriels de Midi-Pyrénées. Direction régionale de l'industrie, de la recherche et de l'environnement Midi-Pyrénées, Division environnement industriel.

DRIRE Rhône-Alpes (2001). 2^{ème} inventaire des rejets de micropolluants dans 168 établissements industriels de la région Rhône-Alpes. Direction régionale de l'industrie, de la recherche et de l'environnement Rhône-Alpes, ministère de l'Aménagement du territoire et de l'Environnement.

EPER (European Pollutant Emission Register) : <http://www.eper.cec.eu.int>.

TRICHLOROBENZENES, TCB

Eurochlor (2002). Eurochlor Risk Assessment for the Marine Environment - 1,2,4-Trichlorobenzene. Eurochlor, OSPARCOM Region - North Sea.

Hansen, B.G., Munn, S.J., Luotamo, M., Musset, C., Pakalin, S., de Bruijn, J. et al. (2003). European Union Risk Assessment Report - 1,2,4-trichlorobenzene. Joint Research Center, European Chemicals Bureau, Existing substances, 2nd Priority List, Volume: 26.

INERIS (2003). Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - Trichlorobenzènes. Version n°2-1/décembre 2003, INERIS-DRC-01-25590-ETSC-API/SD N°00df296.