

l'actualité chimique

Novembre
1994

N°6

ISSN 01519093



■ « Le chlore »

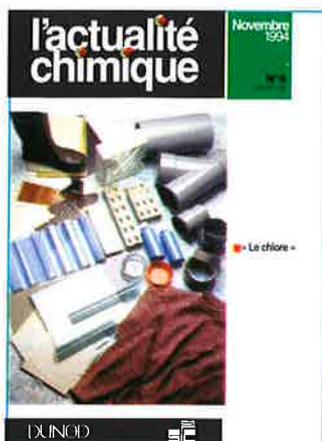
DUNOD



S O M M A I R E

<i>ÉDITORIAL</i>	■ Le monde est-il prêt à vivre un scénario sans chlore, par J. Rouanet	3
<i>COURRIER DES LECTEURS</i>	■ L'hexane, par A. Picot	4
<i>LE CHLORE, POURQUOI ?</i>	■ Le chlore et ses applications dans notre activité quotidienne, par J.-P. Detournay	5
	■ Chimie du chlore dans la nautre, par K. Naumann	11
<i>INDUSTRIE</i>	■ Syndicat des Halogènes et Dérivés. Une plateforme de dialogue pour l'industrie du chlore, par J. Grenier	19
	■ Syndicat des Producteurs de Matières Plastiques, Interview de Frédéric Sevenster	22
	■ Le chlore, un ressort de l'économie, par J. Verdier	23
	■ L'unité chlore-soude à membrane de Fos. Une bonne intégration, par J. Dugua, A. Ottaviani	28
	■ L'électrolyse à mercure, par J. Y. Van Diest	33
	■ Comment aborder un marché en déclin ? Le cas du chlore, Exposé de J. M. Heber	38
	■ Chlore et médicaments, par J. Gasset	40
<i>HYGIÈNE - SÉCURITÉ</i>	■ Toxicologie du chlore inorganique et dérivés, par A. Picot, J. Guéry	43
	■ Relations entre chloration de l'eau et santé, par L. Monjour	46
	■ La désinfection des eaux par le chlore, par A. Montiel	52
<i>ENVIRONNEMENT</i>	■ Le chlore et ses dérivés dans le contexte des conventions et accords internationaux, par J.-M. Massin	57
	■ L'écotoxicologie des insecticides organochlorés, par R. Cabridenc	59
	■ Les propriétés environnementales des dérivés organiques halogénés, par R. Papp	62
	■ Sécurisol : 35 ans de «Responsible Care», par A. Aubert	66
	■ L'exemple français du recyclage de la bouteille PVC : Recy PVC SA, par N. Duprez	68
	■ Ordures ménagères, chlore et PVC. Points de vue d'un ingénieur municipal, par R. Guillet	71
	■ La dioxine et ses analogues. Extrait du rapport commun Académie des sciences-Cadas	81
	■ La toxicité des dioxines en question : rapports EPA et Cadas, par A. Picot, A.C. Macherey	84
	■ Un rapport de Greenpeace sur la dioxine. Extrait d'un document de Greenpeace	88
	■ Chronique chimiophile : de la langue et des dessins, par G.O.	90
<i>ENSEIGNEMENT</i>	■ Situation socio-économique des ingénieurs des grandes écoles de chimie en 1993, par R. Sertin, M. Ansart	91
	■ Documentation pédagogique n° 6 : chlore-soude	96
<i>HISTOIRE DE LA CHIMIE</i>	■ A.M. Ampère et la découverte des halogènes, par M. Scheidecker-Chevallier	101
	■ Il y a cent ans	105
<i>LIVRES</i>	■	107
<i>NOUVEAUTÉS</i>	■ Appareils	109
<i>SFC INFO</i>	■	I-VIII

Ce numéro consacré au chlore a été coordonné par Jacques Rouanet, ingénieur chimiste, ancien directeur à la direction Produits chimiques, CECA.



De nombreux produits sont issus de bouteilles PVC régénérées. Parmi les applications : tuyaux, plaques, profilés, dalles, écrans anti-bruit, boîtes, bottes, textiles... (DR Recy PVC)

Rédaction

Rédacteur en Chef

Raymond Hamelin

Rédacteur en chef adjoint

Thérèse Chaudron

Rédacteur

Miren Hérou

Secrétaire de rédaction, coordination, réalisation, mise en page

Evelyne Girard

Comité de rédaction

G. Balavoine (CNRS, Toulouse)

G. Bram (GHDSO, Orsay)

J. Buendia (Roussel Uclaf)

P. Caro (Cité des Sciences)

A. Chauvel (IFP)

D. Decroq (IFP)

J.-P. Foulon (Lycée Henri IV)

G. Gaillard (GFGP)

J.-P. Guetté (CNAM)

R. Hamelin (SFC)

J.M. Lefour (Polytechnique)

P. Leprince (IFP)

J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem)

G. Montel (INP, Toulouse)

R. Ouliac (Rhône-Poulenc)

G. Ourisson (ULP, Strasbourg)

A. Picot (Prévention des risques chimiques, Gif-sur-Yvette)

Publication analysée ou indexée par

Chemical abstracts

la base de données PASCAL.

Édition

DUNOD Editeur

15, rue Gossin

F. 92543 Montrouge Cedex

Tél. : (33-1) 40 92 65 00

Fax : (33-1) 40 92 65 97

Coordination éditoriale et fabrication

J.-F. Timmel

Maquette

Andréas Streiff

Imprimerie

AGP - 28240 La Loupe

ISSN 0151 9093

Commission paritaire en cours

Publicité

Mercura Press

38, rue du Château des Rentiers

75013 Paris

Tél. : (33-1) 44 24 25 99

Abonnements

Dunod-Abonnements

15, rue Gossin

F. 92543 Montrouge Cedex

Tél. : (33-1) 40 92 65 00

Fax : (33-1) 40 92 65 97

Prix de vente au numéro : 200 FF

La revue *Actualité Chimique* est une publication de Gauthier-Villars, société anonyme, constituée pour 99 ans au capital de 3 089 600F. Siège social, 17 rue Rémy-Dumoncel, 75014 Paris. P.D.G.: J. Lissarrague. Actionnaire: Bordas S.A. (99,8 % des parts). **Direction de la publication:** J. Lissarrague.



L'Actualité Chimique

Revue de la Société Française de Chimie

250, rue St Jacques, 75005 Paris,

Tél. (33-1) 43 25 20 78,

Fax 43 25 87 63,

éditée par Dunod.

Tarifs

L'Actualité Chimique (7 numéros par an) 1994

Particuliers/Institutions

France	950 FF
Export	1100 FF

Etudiants*

France	360 FF
Export	500 FF

* Sur présentation de la carte d'étudiant

Membres de la SFC

Tarif préférentiel

© DUNOD, 1994

Tous droits réservés

Dépôt légal : Décembre 1994

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur, ou de ses ayants droit, ou ayants cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

Index des annonceurs

InterChimie 95	II ^e couv.
Horizon Chimie	III ^e couv.
Salon du Laboratoire	IV ^e couv.
CNRS.	p. 27
L'AC	p. 32
Centre scientifique d'Orsay	p. 37
HCA	p. 39
SFC	p. 42
CNAM	p. 58

Le Suédois Carl Wilhem Scheele (1742-1786) ne pouvait certainement pas imaginer l'importance considérable que prendrait le chlore dans notre vie quotidienne quand il isola, en 1774, ce gaz jaune vert d'odeur suffocante en faisant réagir l'acide muriatique (HCl) sur la pyrolusite (MnO_2). Il dénomma ce gaz «acide muriatique déphlogistiqué», pensant qu'il s'agissait d'une combinaison d'acide muriatique et d'oxygène.

Scheele avait quitté l'école à l'âge de quatorze ans pour devenir apprenti apothicaire. Se souciant peu de théorie, cet expérimentateur infatigable s'illustra par de très nombreuses découvertes en chimie minérale et organique.

Il ne quitta jamais son modeste emploi d'assistant d'apothicaire. Lorsque sa notoriété devint telle qu'on vint à lui proposer une position plus lucrative, il répondit : *«je ne peux manger plus qu'il ne m'en faut et du moment que je peux obtenir ici ce dont j'ai besoin, il est inutile que je cherche mon pain ailleurs»*. Et dans une autre correspondance : *«Peut-être penserez-vous que les soucis matériels vont m'absorber et me détacher de la chimie expérimentale ? Pas de danger ! cette noble science est mon idéal»*. Cet éminent chimiste, à la personnalité si attachante, mérite bien que nous lui rendions un hommage particulier dans ce numéro consacré au chlore.

La découverte de Scheele ne tarda pas à trouver une importante application : en 1785, Berthollet, au village de Javel, développa l'utilisation de ce gaz en solution aqueuse pour le blanchiment des textiles. D'autre part, le procédé Leblanc (1791), mis au point pour la fabrication industrielle d'alcali (CO_3Na_2), fournissait de l'acide chlorhydrique résiduel que l'on utilisa pour la production des chlorures décolorants de Berthollet.

Ainsi, en quelques années, la conjonction des découvertes de Scheele, Berthollet et Leblanc donnèrent naissance à l'industrie du chlore. En 1863, la législation anglaise interdit, par l'Alkali Act, tout rejet d'HCl à l'atmosphère.

La grande réactivité du chlore fut également mise à profit par les

chimistes en tant qu'intermédiaire pour la synthèse de nombreux produits. Le dictionnaire de chimie de Wurtz, édition 1873, en témoigne : *«il est impossible d'énumérer les services que cet agent énergique et précieux rend et a rendu aux chimistes et particulièrement dans l'étude des composés organiques»*. La suite jusqu'à nos jours est l'histoire d'un immense succès : 40 millions de tonnes de production dans le monde en 1993 ; 55 % de la chimie et 15 000 produits relèvent directement ou indirectement du chlore et un grand nombre d'activités humaines en dépendent.

Il est légitime que cette consommation importante de chlore suscite des interrogations relatives à la santé humaine et aux effets sur l'environnement de ses nombreux dérivés. La fragilité des écosystèmes terrestres, aquatiques et atmosphériques doit être, à juste titre, prise en considération. Quelques organochlorés jugés toxiques, bioaccumulables ou destructeurs d'ozone ont été réglementés et, dans certains cas, prohibés. D'aucuns affirment même que la nature, dans sa grande sagesse, ne procède jamais par la liaison covalente chlore-carbone. Nous savons en fait qu'il n'en est rien.

Réquisitoires et plaidoyers continuent toutefois à alimenter la controverse, le dernier acte en date (1er février 1994) provenant de l'Agence américaine pour l'environnement (EPA) sous la forme d'une proposition *«pour développer une stratégie nationale afin de substituer, réduire ou prohiber l'utilisation du chlore et des dérivés chlorés»*.

L'ensemble de la chimie du chlore doit elle donc être remise en question à partir de présomptions sur quelques dérivés ? Et le monde est-il prêt à vivre un scénario sans chlore et à en assumer, en connaissance de cause, toutes les conséquences ?

Une coopération étroite entre la communauté scientifique et le monde industriel, une information claire, objective et incessante du public feront seules progresser ce débat où les prises de positions idéologiques n'ont pas de place.

Jacques Rouanet

Le monde est-il prêt à vivre un scénario sans chlore ?

L'hexane

Faut il passer de la prohibition à un usage modéré de l'hexane ? Excellente question, car il ne semble pas qu'une lecture attentive de la littérature scientifique sur les effets toxiques de l'hexane justifie un tel anathème [1].

A ma connaissance, personne n'a lancé de campagne de prohibition totale de l'usage de l'hexane dans les laboratoires de recherche... pas plus du reste que pour le benzène, puissant agent leucémiant chez l'Homme ou certaines amines aromatiques, redoutables cancérrogènes vésicaux humains.

En effet toute prévention du risque chimique ne doit pas passer par une interdiction... même si des textes réglementaires communautaires particuliers, par exemple sur le benzène ou les amines aromatiques, font obligation de manipuler ces produits cancérrogènes dans des conditions strictes.

Dans les milieux de la recherche en contact avec des produits chimiques, l'essentiel est de faire prendre conscience aux personnels des risques réels encourus. Ceci ne peut en fait se faire qu'à partir d'informations scientifiques incontestées, ce qui n'est pas toujours évident, tant l'état des connaissances évolue rapidement dans le domaine de la toxicologie.

A titre d'exemple, la nature exacte du mécanisme d'action impliqué dans la neurotoxicité périphérique de l'hexane n'est, à l'heure actuelle, que partiellement élucidée. L'ancienne hypothèse [2] selon laquelle l'hexane-2,5-dione, toxique ultime du métabolisme de l'hexane, doit réagir avec les fonctions -SH d'enzymes de la glycolyse au niveau neuronal est abandonnée depuis les années 80 [3]. Maintenant il est admis que l'hexane-2,5-dione, qui est une γ -dicétone réagit avec la fonction amine primaire de restes lysine des protéines des neurofilaments pour former des adduits 2,5-diméthylpyrroles, hypothèse que nous avons émise dès 1979 [4] et qui fut confirmée en 1982 par De Caprio [5].

Cette formation d'adduits, qui apparaît être l'événement moléculaire initial dans le développement de la neuropathie périphérique, a été reportée dès 1984 dans *L'Actualité Chimique* [6]. Quel que soit



l'approche moléculaire du mécanisme intervenant dans la neurotoxicité périphérique très sélective de l'hexane, seul cet alcane linéaire en C_6 doit être considéré comme un toxique à haut risque et donc manipulé en conséquence [7].

Si l'hexane présente une faible toxicité aiguë chez l'Homme, comme chez l'animal, des études ont prouvé qu'une exposition prolongée à des concentrations moyennes de 50 ppm (179 mg/m³) à 70 ppm (250 mg/m³) suffisent à entraîner des effets néfastes sur le système nerveux périphérique (SNP) (polynévrite) [1].

La gravité de cette pathologie dépend de la durée d'exposition et l'Homme semble plus sensible que les animaux d'expérience [9]. Des atteintes du SNP ont pu être observées dans de nombreux secteurs d'activité dont les laboratoires de recherche. Il ne faut pas du reste oublier que la neurotoxicité périphérique de l'hexane est fortement potentialisée (par un facteur 10) en présence de cétones comme la méthyléthylcétone.

Du fait de ses effets sur le SNP chez l'Homme et d'études récentes démontrant en expérimentation animale des atteintes du système nerveux central ainsi que des atteintes testiculaires, la Communauté européenne a décidé de ramener la valeur limite d'exposition professionnelle de l'hexane (TWA sur 8 heures) de 50 à 20 ppm soit 72 mg/m³ [1].

Si l'on se réfère à ces données, l'hexane doit être considéré comme un neurotoxique périphérique puissant, en particulier par rapport à ses homologues hydrocarbonés linéaires peu neurotoxiques comme le pentane ou l'heptane, ou à son homologue cyclique, le cyclohexane [6, 7, 8].

Il est exact que, globalement, la toxicité à long terme de l'hexane n'a pas de commune mesure avec celle du benzène, capable d'induire,

même à des concentrations très faibles (peut-être moins de 5 ppm), des leucémies chez l'Homme. Néanmoins, la polynévrite qu'en traîne l'hexane est très invalidante, bien que l'on puisse espérer après arrêt de l'exposition, une lente réversibilité de la pathologie, 2 à 3 ans, voir plus dans les cas graves.

Dans ces conditions, la seule question que l'on doit raisonnablement se poser à propos de l'hexane est : « Par quoi le remplacer ? ». Sûrement pas par de l'éther de pétrole type essence C qui contient 15 à 25 % d'hexane.

Par contre, la plupart des homologues de l'hexane sont de bons candidats pour une telle substitution, mais dans le choix il faut tenir compte, lors de leur manipulation, des conditions climatiques [8] en particulier par rapport à la volatilité. Le pentane, très volatil ($E_b = 36^\circ C$ sous 760 mm Hg) et très inflammable, n'est pas un bon candidat surtout dans les pays chauds.

Le cyclohexane ($E_b = 80,7^\circ C$ sous 760 mm Hg) présente des inconvénients dans les pays froids car il cristallise facilement, néanmoins l'addition d'une faible quantité (7 %) de méthylcyclohexane (non toxique) abaisse son point de congélation. Reste le dernier candidat, trop souvent oublié dans la liste des solvants de substitution de l'hexane : il s'agit de l'heptane [4].

Son point d'ébullition est plus élevé que celui de l'hexane ($E_b = 98,5^\circ C$ sous 760 mm Hg) ce qui constitue un léger inconvénient. Par contre, son coût est compétitif avec celui de l'hexane. L'heptane a remplacé l'hexane dans de nombreux groupes de l'industrie chimique et pharmaceutique, ainsi que dans certains laboratoires de la recherche publique. Ainsi, sous l'impulsion de Guy Ourisson, l'Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS de Gif-sur-Yvette a remplacé l'hexane par de l'heptane comme solvant de chromatographie.

Comme le rappelle Derek Barton dans la préface de l'ouvrage La sécurité en laboratoire de Chimie et de Biochimie [10], « La sécurité est indissociable d'un travail de bonne qualité ». Espérons que ce message soit entendu du plus grand nombre, même si cela doit entraîner, et c'est inévitable, quelques contraintes au niveau du changement d'habitude et d'attitude.

André Picot (CNRS, Gif-sur-Yvette)

Note

1 Hexane, *L'Actualité Chimique*, Courrier des lecteurs, sept-oct 1994, p. 4.

Références

- [1] Recommendation from Scientific Expert Group on Occupational Exposure Limits for n-hexane, Commission of the European Communities DGV, Luxembourg, 1993.
- [2] Sabri M.I., Moore C.L., Spencer P.S., Studies on the biochemical basis of distal axonopathies, part I, Inhibition of glycolysis by neurotoxic hexacarbon compounds, *J. Neurochem*, 1979, 32, p. 683-689.
- [3] Graham D.G., Abou-Donia M.B., Studies of the molecular pathogenesis of hexane neuropathy, part I, Evaluation of the inhibition of glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase by 2,5-hexanedione, *J. Toxicol. Environ. Health*, 1980, 6, G21-G31.
- [4] Picot A., Aspect biochimique de la toxicité de diverses substances chimiques, *L'hexane*, CNRS, Gif-sur-Yvette, 1979, p. 257-260.
- [5] De Caprio A.P., Olajos E.J., Weber P., Covalent binding of a neurotoxic n-hexane metabolite, conversion of primary amines to substituted pyrrole adducts by 2,5-hexanedione, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1982, 65, 440-450.
- [6] Picot A., Gagnault J.C., Glomot R., Les principaux aspects des relations entre la structure moléculaire et la toxicité, *L'Actualité Chimique*, avril 1985, p. 23-33.
- [7] Picot A., Archieri M.J., Guery J., Monographies de toxicochimie : Hydrocarbures saturés, CNRS Gif-sur-Yvette, sous presse.
- [8] Picot A., Approche chimique de la toxicologie, partie I. La toxicochimie organique, *L'Actualité Chimique*, oct-nov 1993, p. 51-60.
- [9] Takeuchi Y., Hisanaga N., Ono Y., Inoue T., Toxicity and dose response relationships to n-hexane, *Japan Ind. Health*, 1980, 22, p. 470-489.
- [10] Picot A., Grenouillet Ph., *La sécurité en laboratoire de Chimie et de Biochimie*, Tec et Doc. Lavoisier, Paris, 1992.

Le chlore et ses applications dans notre activité quotidienne

Jean-Paul Detournay* *ingénieur*

Regarder la télévision, se brosser les dents, conduire une voiture ou se regarder dans une glace, autant d'actions banales qui impliquent l'utilisation de produits contenant du chlore ou fabriqués grâce à lui. Sans chlore, de nombreux acquis de notre vie moderne n'existeraient pas. Cependant, la présence de chlore est souvent imperceptible dans le produit final et son rôle n'est pas toujours reconnu. Cet article a pour objet d'expliquer pourquoi l'utilisation du chlore est importante pour notre société et d'envisager l'avenir de ce produit.

Bien sûr, tous les objets de la vie courante ne sont pas liés au cycle du chlore. La relation entre le chlore et certains produits est cependant parfois inattendue et bien cachée. Dans la liste «à la Prévert» (*tableau 1*), nous estimons que seulement quatre articles échappent probablement à toute filiation au chlore.

Le chlore et la nature

La nature n'a d'ailleurs pas attendu l'homme pour reconnaître l'intérêt des composés organiques du chlore et des halogénés. La découverte de ce fait est

relativement récente. En 1990 encore, certains groupes de pression opposés au chlore n'hésitaient pas à affirmer que les produits organiques chlorés étaient étrangers au monde de la nature et, par là même, toxiques et persistants. Nous avons à présent identifié plus de 2000 composés naturels organiques halogénés¹ dont plus de 800 organiques chlorés (*figure 1*).

Les quantités mises en jeu sont importantes (*cf.* l'article de K. Naumann, p. 11)

Il est vrai que, tout comme l'homme, la nature peut prélever dans un réservoir virtuellement inépuisable de matière première : le sel de la mer qui contient en moyenne 3 % de chlorures (de sodium et de magnésium).

L'histoire du chlore

Pour l'homme, l'histoire du chlore commence en 1774, grâce à un chimiste suédois, Carl Wilhelm Scheele (1742-1786). Son procédé de fabrication était bien différent du procédé actuel. Il a en effet fait réagir de l'acide chlorhydrique et du bioxyde de manganèse :



D'ailleurs, le gaz produit ne fut pas reconnu immédiatement comme un corps élémentaire, si bien qu'il fut baptisé du nom quelque peu barbare de «acide muriatique déphlogistiqué». Il fallut attendre 1810 pour que Sir Humphrey Davy prouve le caractère élémentaire du gaz de Scheele et, 1813, pour que Gay-Lussac donne le nom définitif de «chlore».

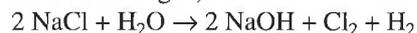
Mais entre-temps, les Français ont été les premiers à se rendre compte de la grande utilité du chlore. C'est vers

Tableau 1 - Les objets suivants sont-ils issus de la chimie du chlore ?

Objectif appareil photo
Peinture blanche pour façade
Microprocesseur Intel Pentium
Aspirine
Casque de moto
Siège voiture
Enceinte acoustique
Tubes colle Araldite
Pneu de voiture
Ballon de plage
Chaussures
Parachute
Chemise
Nivaquine (anti-malaria)
Verre de contact
Raquette de tennis
Cassette audio
Carte pour circuit imprimé
Vitamine C
Disque compact
Peinture blanche pour façade
Carte de crédit
Aspirine
Brique Légo

1790, à la Manufacture des Produits Chimiques du Comte d'Artois que Berthollet met au point une solution aqueuse de chlore destinée à blanchir la toile. Il se fait que cette manufacture se trouve sur le site du quartier de Javel : l'eau de Javel est née, et, avec elle, l'industrie du blanchiment des textiles au chlore.

Le développement de la demande pour ce débouché va conduire à rechercher de nouveaux procédés plus économiques et aboutir à la fin du XIXe siècle à la mise au point des procédés électrolytiques à diaphragme (Griesheim en Allemagne) et à mercure (Runcorn en Grande-Bretagne).



* Solvay SA, 33, rue du Prince Albert, 1050 Bruxelles, Belgique.
Tél. : +32 (2) 509 66 97.
Fax : +32 (2) 509 65 05.

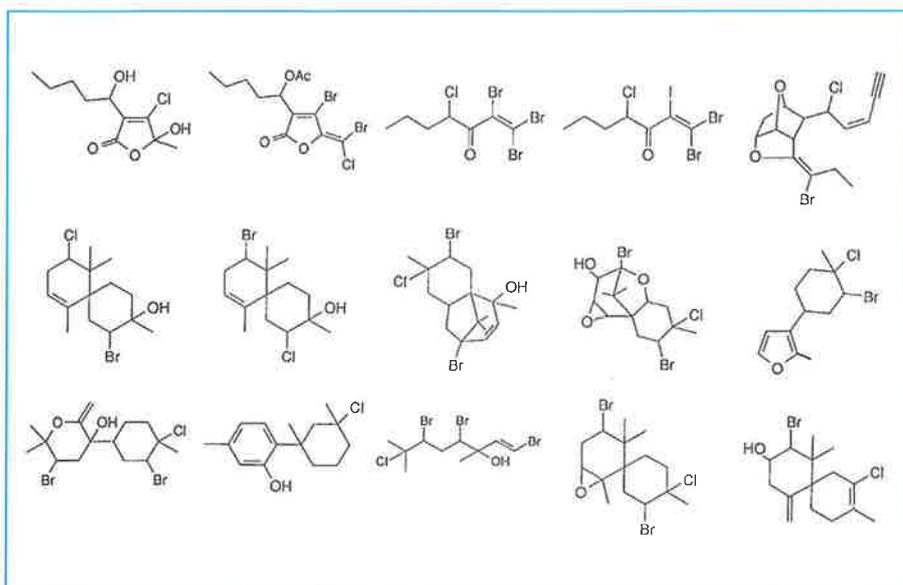
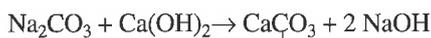


Figure 1 - Exemples de composés chlorés produits par certaines espèces de la flore marine.

Plus de 95 % de la production mondiale de Cl₂ sont assurés par ce procédé, et ceci va avoir deux conséquences importantes :

- la disponibilité de Cl₂ à un coût relativement faible va permettre le développement très important de la demande de chlore ;
- la coproduction de soude caustique (NaOH) dans un rapport fixé rigidement par la stoechiométrie (1,127 t NaOH/t Cl₂) va lier le développement de la NaOH à celui du chlore, au point que cette NaOH « fatale et coproduite » va provoquer la disparition complète vers 1950-1960, de la production de NaOH par caustification de carbonate de sodium.



Le chlore et la soude figurent actuellement parmi les dix premiers produits chimiques de base en ce qui concerne le tonnage mondial, derrière l'acide sulfurique, l'azote ou l'éthylène, mais largement devant le benzène, l'acide nitrique ou le méthanol. La production mondiale atteint environ 38 millions de tonnes Cl₂/an. Cette production peut être qualifiée d'universelle : tous les pays européens, de l'Ouest et de l'Est, sauf trois, ont au moins une électrolyse, et 85 pays dans le monde produisent du chlore. La production européenne des sociétés affiliées à Euro Chlor³ a atteint 8,4 millions de tonnes de Cl₂ en 1993, ce qui témoigne de l'importance de l'Europe dans la chimie mondiale. La France,

avec 1,4 million de tonnes Cl₂ est le deuxième pays européen, juste derrière l'Allemagne (figure 2).

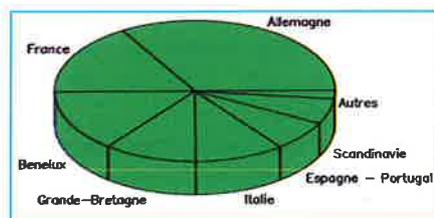


Figure 2 - Production de chlore en Europe de l'Ouest : 8 430 kt (1993).

Les usages du chlore et de la soude caustique

Le chlore est utilisé pour deux raisons essentielles :

- il apporte des caractéristiques positives au *dérivé chloré* qui sera utilisé par le consommateur final. Il en constitue d'ailleurs parfois un principe essentiel, comme dans de nombreux produits pharmaceutiques ;
- il permet d'améliorer l'efficacité des procédés de production de *dérivés souvent non chlorés*, en terme d'augmentation des rendements ou de baisse de la consommation d'énergie ou de matières premières. Dans de nombreux cas, il est même le seul médiateur permettant d'obtenir le produit final dans des conditions raisonnables d'économie et de sécurité.

La soude caustique trouve une palette d'application au moins aussi large que celle du chlore :

- elle fournit l'ion sodium pour la synthèse de produits sodiques requérant des conditions alcalines (silicates, perborates, phosphates...);

- elle assure un milieu réactionnel très basique provoquant des mécanismes de substitution ou de condensation et conduisant à des sous-produits purs et solubles, caractéristiques que des produits concurrents comme la chaux ne peuvent pas toujours assurer (par ex. pour le blanchiment de la pâte à papier ou la préparation de l'alumine, précurseur de l'aluminium).

Chaque région du monde présente évidemment ses propres caractéristiques, mais il existe une ressemblance générale des usages dans les trois grandes régions industriellement développées que sont les États-Unis, le Japon et l'Europe. Les usages du chlore en Europe Occidentale sont détaillés sur la figure 3.

Dérivés chlorés

Le PVC

La production de CVM (chlorure de vinyle monomère) et de PVC (polychlorure de vinyle) constitue de loin le principal débouché du chlore, soit pour la consommation domestique européenne, soit pour l'exportation. Le PVC est utilisé depuis plus de 30 ans dans des applications très variées, essentiellement de longue durée : châssis de fenêtre, conduites d'eau, isolation des câbles électriques, recouvrement de sols et de toitures.

Mais il est également essentiel dans l'emballage des denrées alimentaires périssables et des médicaments, ainsi que pour fabriquer des poches à sang et

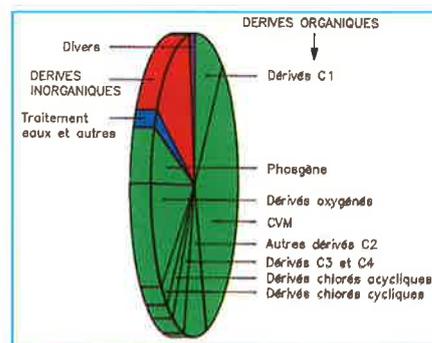


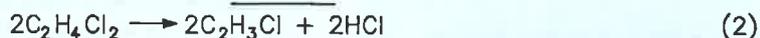
Figure 3 - Usages du chlore en Europe en 1993 (source Euro Chlor).

Schéma 1 - Étapes de la synthèse du CVM.

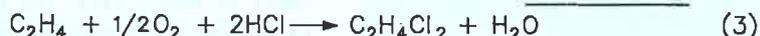
. Synthèse du dichloréthane (DCE) par chloration :



. Production de CVM par pyrolyse du DCE :



. Transformation de l'HCl coproduit en DCE par oxychloration :



des cathéters stériles, applications médicales dans lesquelles il est à ce jour irremplaçable. On l'utilise aussi pour produire une multitude d'articles qui nous sont familiers : cartes bancaires, jouets gonflables, tuyaux d'arrosage, bâches d'étanchéité, tapis de sol en vinyle entre autres. Plus de 60 % du PVC produit en Europe sont destinés au secteur du bâtiment dans des produits dont la durée de vie peut être estimée entre 10 et plus de 50 ans. Le développement de la consommation en Europe (+ 1 à + 2 % par an), aux États-Unis (+ 4 à + 5 % par an) et surtout dans les pays en décollage économique (Amérique du Sud, Asie du Sud-Est) (jusque +10 % par an) est imputable à son excellent rapport «niveau de performance/prix» - les différences de taux de croissance entre régions résultent du niveau de consommation déjà atteint actuellement, et qui est plus élevé en Europe qu'aux États-Unis et, a fortiori, qu'ailleurs. Son grand domaine de propriétés mécaniques (grâce aux additifs variés), sa capacité à être facilement imprimé, collé ou soudé, sa consommation modérée en hydrocarbures non renouvelables (0,4 kg carbone/kg PVC pour 0,85 kg carbone/kg pour les polyoléfinés) en font un produit très difficilement substituable. Plusieurs sociétés commerciales ou autorités locales qui avaient édicté une politique de bannissement du PVC ont dû faire marche arrière, le plus souvent par simple inexistence de substituts techniquement acceptables. Il n'est donc pas étonnant que le PVC soit sorti grandi des différents écoprofiles qui l'ont comparé à la plupart des matériaux concurrents (écoprofiles de Buwal en Suisse, 1991, de l'université de Berlin, 1988, de Eco Bilan SA en France, 1992 ; et d'autres en Autriche ou en Belgique).

Notons que la synthèse du PVC

produit et consomme à la fois de grandes quantités d'acide chlorhydrique au cours des trois réactions successives et bouclées qui aboutissent à la production du chlorure de vinyle monomère (CVM), dont la polymérisation conduit au PVC (*schéma 1*).

En pyrolyse «équilibrée», les quantités d'HCl produites à la pyrolyse et consommées à l'oxychloration sont égales, de même que les quantités de DCE issues de la chloration et de l'oxychloration.

Il est cependant possible de soutirer de l'HCl pour d'autres usages, ou d'absorber de l'HCl fatal issu d'autres procédés et qui aurait peut-être dû être détruit sans cette souplesse du procédé CVM. Dans le premier cas, il faut pousser, à CVM constant, l'allure de la chloration et ralentir celle de l'oxychloration. Dans le deuxième cas, il faut pousser l'allure de l'oxychloration et ralentir celle de la chloration.

Cette fonction de régulateur du bilan d'acide chlorhydrique, à la fois matière première essentielle et sous-produit de nombreuses chloration, donne au PVC une place encore plus importante dans la chimie moderne.

Les autres polymères chlorés

Si le PVC est le premier produit qui vient à l'esprit lorsqu'on associe chlore et matières plastiques, il ne faut pas conclure qu'il soit le seul. De nombreux autres polymères chlorés sont d'application courante.

Le polychlorure de vinylidène PVDC (Ixon) forme des films dont les propriétés «barrière» sont remarquables, et qui bloquent presque complètement les transferts d'oxygène ou de vapeur d'eau. La nourriture ainsi emballée garde plus longtemps sa fraîcheur et sa qualité. Certaines chaînes de grands magasins, qui avaient rejeté l'usage du PVDC sous

le prétexte d'une campagne «produits sans chlore», ont vu croître spectaculairement le taux de nourriture avariée ou défraîchie à rejeter, et ont dû revenir à des politiques plus conformes à l'intérêt général. La même propriété «barrière» permet à la fois d'éviter la déshydratation dans les congélateurs et la transmission des odeurs d'un produit à l'autre.

Les élastomères chlorés résultent soit de la polymérisation d'un monomère chloré (par exemple le chloroprène qui donne le néoprène), soit d'une chloration simple ou complexe d'un polymère non chloré (caoutchouc Butyl, polyéthylène chlorosulfoné comme Hypalon). Le polychloroprène est l'un des caoutchoucs qui se rapproche le plus du caoutchouc naturel, tout en apportant des performances accrues sur la tenue à l'abrasion, aux huiles, aux graisses, à la lumière, aux oxydants.

On l'utilise pour des courroies transporteuses, des tuyauteries d'huile dans les voitures, des gainages de câbles électriques spéciaux, des semelles de souliers. Le caoutchouc Butyl chloré a une excellente imperméabilité aux gaz et est, entre autres, utilisé comme couche interne des pneus sans chambre à air.

Les polyoléfinés chlorés sont aussi obtenues par la chloration directe des polymères correspondants. Selon leur poids moléculaire, elles sont malléables (paraffines chlorées) ou rigides. Elles peuvent être utilisées comme additifs pour améliorer la résistance au feu de plusieurs plastiques non chlorés (résines ABS ou polyéthylène), ou comme couche intermédiaire de revêtement (sur certains pare-chocs en polypropylène).

Les dérivés non chlorés de la chimie du chlore

A côté de ces dérivés chlorés, sait-on suffisamment que les polymères fluorés, les silicones, les polyuréthanes, les résines époxy et les polycarbonates n'existeraient pas sans la chimie du chlore, ou n'auraient pas dépassé le stade de l'utilisation confidentielle pour des débouchés coûteux, voire de curiosité de laboratoire ?

Aucun de ces produits ne contient du chlore, et pourtant tous passent par l'utilisation de dérivés chlorés. Analyser le schéma réactionnel de synthèse de chacun d'eux dépasserait le cadre de cet

Schéma 2 - Synthèse des polyuréthanes.

Monomères de départ :



Polymère obtenu :

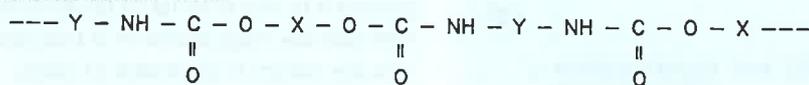


Schéma 3 - Synthèse des isocyanates.

Production (in situ) du phosgène :



Réaction du phosgène sur une diamine :

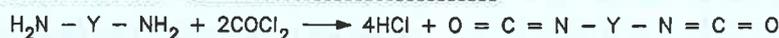


Schéma 4 - Synthèse des polycarbonates.

Electrolyse :



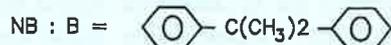
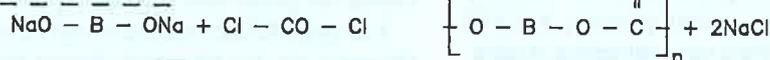
Phosgène :



Mise en solution basique du bisphénol A :



Polymérisation :



article. Nous nous limiterons donc à quelques exemples comme les polyuréthanes, les polycarbonates et les silicones.

Les polyuréthanes

Les polyuréthanes sont surtout connus au travers des mousses, souples ou rigides, utilisées pour les matelas, des sièges de voiture ou comme isolation thermique dans la construction ou l'industrie du froid.

Mais le polymère lui-même présente une très bonne résistance à l'usure et de grandes propriétés mécaniques qui justifient son emploi comme semelles de chaussures ou comme fibres textiles. Enfin, l'industrie des peintures profite de ses qualités d'adhérence et de tenue aux conditions atmosphériques.

Les polyuréthanes sont produits par addition de polyols et de diisocyanates (schéma 2).

Les polyols proviennent notamment de l'hydrolyse de l'oxyde de propylène, dont environ 50 % de la capacité mondiale utilise la voie à la chlorhydrine. Les isocyanates sont, dans leur grande majorité (> 95 %), deux dérivés aromatiques, les TDI (toluène diisocyanate) et MDI (méthyl-diphényldiisocyanate). Ces derniers sont entièrement issus d'une filière chlore, par réaction du phosgène sur une diamine (schéma 3).

On voit bien que tout le chlore mis en œuvre, qui représente plusieurs centaines de milliers de tonnes par an en Europe, est finalement libéré sous forme d'HCl. Plusieurs sites européens sont couplés avec un atelier CVM qui reprend cet acide et permet ainsi au même chlore d'être valorisé plusieurs fois.

Si la synthèse sans chlore de quelques isocyanates aliphatiques est envisagée par certains producteurs, dans le cadre de produits spéciaux à volume limité, nul procédé sans chlore ne se prépare à

concurrencer la synthèse des isocyanates aromatiques comme le TDI et le MDI.

Les polycarbonates

La synthèse des polycarbonates fait, elle, appel à la condensation du phosgène et d'un diol (le bisphénol A) en milieu basique, si bien que le coproduit est le NaCl et plus l'HCl. Au total, c'est l'ensemble du sel NaCl introduit en électrolyse qui finit par être rejeté à la mer dont il était issu, après avoir contribué à la synthèse du polymère (schéma 4).

Le polycarbonate est à présent universellement connu comme le support des disques compacts et des disques optiques. Pourtant, cet usage ne représente que 5 % des débouchés de ce polymère, qui dispose de propriétés exceptionnelles de transparence, de stabilité dimensionnelle et de résistance au choc.

On l'utilise donc essentiellement comme vitrage incassable, ou pour des pièces de mécanique de précision (pour la réalisation d'objectifs de photo, en remplacement du boîtier métallique) ou pour des pièces à haute résistance mécanique (casques de moto).

Les silicones

Les silicones se présentent sous trois formes selon leur poids moléculaire : des huiles, des caoutchoucs ou des résines. Le remplacement de la structure carbonée des autres polymères par une chaîne de silicium et d'oxygène donne à ces produits des propriétés remarquables, et les chercheurs découvrent sans cesse de nouveaux domaines d'application, ce qui confère à toute cette chimie un caractère de haute technologie. La tenue mécanique constante à toute température, haute ou basse, leur a valu d'être utilisés sur la navette spatiale. L'excellente tenue chimique leur vaut d'être utilisés pour des peintures spéciales. Enfin, la tolérance du tissu humain envers les silicones a justifié d'en faire le matériau des «verres» de contact.

La synthèse de ces polymères peut ne pas mettre en œuvre de chlore à l'état élémentaire, mais elle ne pourrait se passer de l'utilisation de dérivés chlorés organiques, en particulier du chlorure de méthyle. En effet, le monomère commun à toutes ces résines de silicone est le méthylchlorosilane, obtenu par la synthèse de Rochow au départ de sili-

Schéma 5 - Synthèse du méthylchlorosilane.

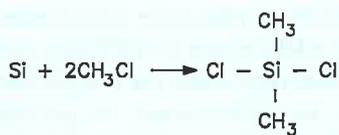


Schéma 6 - Synthèse des silicones par hydrolyse.

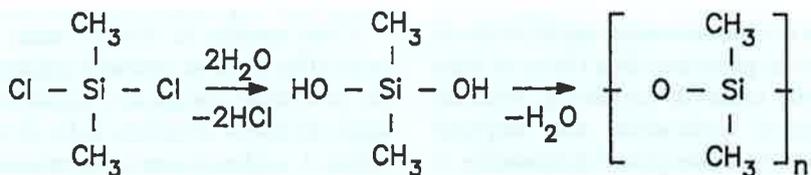


Schéma 7 - Synthèse du chlorure de méthyle.

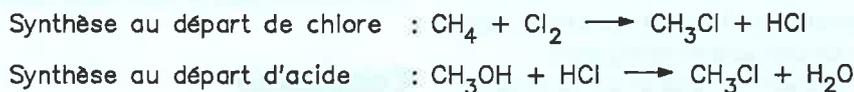


Schéma 8 - Synthèse des silicones par méthanolyse.

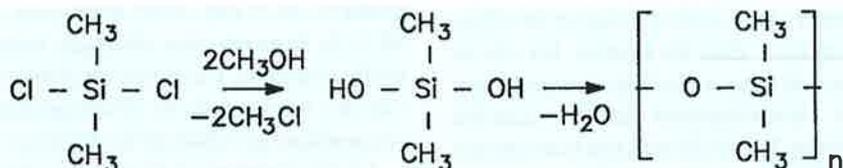
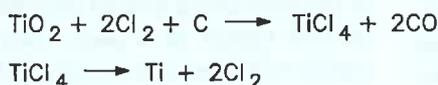


Schéma 9 - Production du titane métallique.



cium élémentaire et de chlorure de méthyle (schéma 5).

La polymérisation se fait par hydrolyse et déshydrochloration (schéma 6).

Le chlorure de méthyle peut être produit soit avec du chlore élémentaire, soit avec de l'acide chlorhydrique (schéma 7). Dans le premier cas, l'ensemble du procédé conduit à la coproduction d'acide chlorhydrique, valorisable éventuellement, comme nous l'avons vu, dans d'autres synthèses. Dans le second cas, l'acide est recyclé et la boucle du chlore se referme.

Le développement récent du procédé permet d'envisager la réduction du nombre d'étapes du procédé, via la méthanolyse directe du méthylchlorosilane (schéma 8).

Le chlorure de méthyle est ainsi directement régénéré à la polymérisation. Le procédé se trouve ainsi simplifié, mais sa dépendance envers la chimie organique du chlore est maintenue.

Le PTFE

Le PTFE (par exemple Teflon, Hostaflon) est lui aussi issu de la chimie du chlore : la première étape de sa

synthèse est la production de chloroforme (CHCl_3). Chacun connaît ses qualités : stabilité chimique extraordinaire, résistivité électrique très élevée, et très faible adhérence dont profitent toutes les ménagères grâce aux poêles non adhérentes.

Les résines époxy

Les résines époxy de base sont produites par addition de l'épichlorhydrine et de bisphénol A. Le produit final est alors obtenu en faisant réagir cette résine «de base» avec des durcisseurs (usuellement des polyols), et d'autres additifs (diluants, épaississeurs, etc.). La souplesse de cette chimie (choix des conditions de polymérisation, choix des composés utilisés) donne une versatilité très grande au produit fini et explique son très large domaine d'application : peintures, génie civil, matériaux composites de haute technologie, colles, sans que cette liste soit limitative. L'importance des résines époxy pour l'informatique ne saurait être sous-estimée : toutes les cartes supports des composants électroniques sont en résines époxy, tandis que les composants électroniques eux-mêmes (puces, mémoires, etc.) sont encapsulés dans des résines très particulières et de haute technologie, adaptées à chaque cas particulier. L'incendie à mi-93 d'un atelier japonais produisant des résines

d'encapsulation pour mémoires RAM a conduit, pendant plusieurs mois, à une pénurie mondiale de ces mémoires et à un accroissement significatif de leur prix !

Quelques autres polymères

Les films en polyamides aromatiques sont utilisés dans les avions et les bateaux comme barrière anti-feu et comme isolant électrique. Les fibres en polyamides à très haute résistance mécanique (Kevlar, Twaron) sont de plus en plus employées car sans rivales en ce qui concerne le rapport ténacité/poids, largement supérieur à celui des meilleurs aciers. Les résines en sulfure de polyphénylène servent à la construction de pompes et d'engrenages. Le gainage ininflammable des câbles électriques et des fibres optiques des avions est réalisé en polyéthercétone et en polyfluorure de vinylidène (Solef). Chacun de ces matériaux se base sur le chlore comme élément intermédiaire de synthèse.

Au total, les matières plastiques consomment environ 60 % du chlore produit, que ce soit en Europe, aux États-Unis et au Japon.

Les métaux

D'autres matériaux essentiels sont aussi issus de la chimie du chlore. Le titane, un des matériaux d'avenir de la construction aéronautique et spatiale, est produit par pyrolyse de TiCl_4 , laissant une éponge métallique et libérant le chlore qui tourne en navette pour la synthèse du TiCl_4 (schéma 9).

De même, le magnésium et le nickel métalliques sont extraits de leurs minerais par un courant de chlore.

Le silicium de haute pureté, qui est la base de toute l'électronique moderne, est obtenu par affinage de silicium de pureté moindre via la synthèse de SiHCl_3 avec du chlore et de l'acide chlorhydrique et la pyrolyse de ce composé.

L'alimentation et la santé

De nombreuses autres applications du chlore ne pourraient être citées ici dans le cadre limité de cet article. Nous ne voudrions cependant pas négliger l'apport du chlore pour l'alimentation et la santé humaine, sous trois aspects essentiels : la qualité de l'eau, la disponibilité de produits de protection des récoltes et celle de médicaments.

Selon l'Organisation Mondiale de la Santé, 80 % des maladies infectieuses sont véhiculées par l'eau, et chaque année, plus de 3 millions d'enfants en-dessous de 5 ans meurent des suites d'entérites imputables à l'absence de désinfection des eaux. Or, le chlore et les produits à base de chlore comme l'hypochlorite de sodium (eau de Javel) et de calcium offrent trois caractéristiques uniques : le faible coût des produits, la facilité d'utilisation et, surtout, la rémanence de la protection (cf. les articles de L. Monjour, p. 46, et de A. Montiel, p. 52). D'autres produits comme le chlorure ferrique ou le PAC (polychlorure d'aluminium) sont des flocculants efficaces qui assurent la disponibilité d'eaux de grande clarté.

Même si les famines apparaissent en Europe comme un phénomène du passé, elles restent suspendues sur l'humanité comme une menace récurrente. En effet, aujourd'hui encore, plus du tiers des récoltes mondiales est détruit par les maladies et les ravageurs, alors que la moitié de la population de notre planète souffre de malnutrition. On estime que 10 % des récoltes de céréales sont victimes des mauvaises herbes, 5 à 15 % sont victimes des maladies et presque 30 % sont détruites par les insectes. Plus de 95 % des produits destinés à la protection des récoltes sont basés sur le chlore, même si le produit final n'est pas chloré. Ainsi la synthèse du Trifluralin part de toluène, successivement chloré sur le noyau puis sur le groupe méthyle. Les quatre atomes de chlore ainsi ajoutés

sont remplacés par trois atomes de fluor et par de la di-N-propylamine (schéma 10).

Cette somme de dérivés utiles que nous offre le chlore permet d'augmenter les ressources mondiales, garantissant ainsi, de mieux en mieux, notre alimentation. L'enthousiasme compréhensible des agriculteurs devant tant de succès a conduit, dans un premier temps, à négliger l'importance des effets secondaires engendrés par les produits utilisés, ainsi que les interactions biologiques.

Aujourd'hui, tirant les leçons du passé, les produits phytosanitaires ont un niveau de sécurité comparable à celui des médicaments : leur mode d'action et les effets secondaires dans les plantes, les sols et l'eau sont connus et suivis avec précision. Leur homologation n'est accordée qu'après des essais très stricts et chaque produit est ensuite surveillé en permanence par des organismes officiels.

C'est avant tout de notre santé que dépend notre bien être, et donc notre espérance de vie. Là encore, le chlore, par certains de ses dérivés est aussi vital pour nous que l'air que nous respirons, aussi vital que l'eau que nous buvons. Notre sang contient près de 1 % de chlorure de sodium, ainsi que des chlorures de potassium et de magnésium. Le chlorure de sodium est également présent dans la constitution de notre peau et de nos dents. L'acide chlorhydrique joue un rôle essentiel dans le processus de digestion. Le chlore et ses dérivés sont des matières de base pour la fabrication de nombreux médicaments et désinfectants, de même que pour la synthèse de certaines vitamines. Plus de huit médicaments sur dix contiennent du chlore ou nécessitent l'intervention de chlore durant leur synthèse (cf. l'article de J. Gasset p. 40).

Pour certaines classes de médicaments, cette proportion confirme à la quasi-totalité, comme les antibiotiques de synthèse ou les préparations à base d'alcaloïdes. Sans le chlore, le tourisme ou le travail des occidentaux que nous

sommes dans les régions où sévit la malaria représenterait un risque que nous ne percevons plus guère actuellement.

En additionnant les différents usages du chlore représentés par le traitement de l'eau, les médicaments, les polymères utilisés en milieu médical (gant de chirurgiens en Kevlar), etc., plus de 15 % du chlore produit sont utilisés directement ou indirectement pour protéger notre santé.

Conclusion

Ainsi, le chlore intervient d'une manière ou d'une autre dans plus de 50 % de la production chimique industrielle mondiale. La chimie du chlore est l'un des fondements du développement économique et industriel du XXe siècle.

Le développement de la consommation de chlore à long terme dans une région, dans un pays, a toujours été lié à la progression du produit national brut de cette région, de ce pays. Cette relation se vérifie encore aujourd'hui dans les régions à fort potentiel de croissance que sont l'Extrême-Orient et l'Amérique du Sud.

L'activité «chlore» fournit des emplois pour plusieurs millions de personnes dans le monde et plus d'un demi-million uniquement en Europe occidentale. Le chiffre d'affaires de l'industrie ouest-européenne, imputable au chlore, est supérieur à 1000 milliards de FF (cf. l'article de J. Verdier, p. 23).

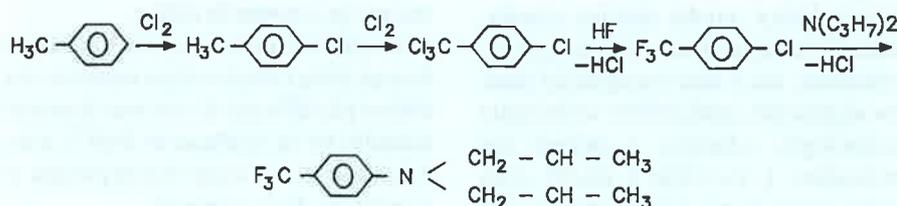
Le chlore, élément à la fois naturel et synthétique, est donc bien à la disposition du monde industriel auquel il revient de l'utiliser uniquement pour l'amélioration du bien-être et de la santé du genre humain.

Notes

- 1 Dérivés du chlore, brome, iode et fluor.
- 2 Produits organiques halogénés retenus sur charbon actif.
- 3 Géographiquement, Euro Chlor recouvre les fonctions de la future Communauté européenne (y compris Scandinavie et Autriche) plus la Suisse

La Fédération Euro Chlor est née en 1991 suite à la fusion de différentes associations traitant du chlore, des solvants chlorés et des paraffines chlorées. Par la mise en commun des forces, tant des producteurs que des utilisateurs de chlore, la Fédération Euro Chlor vise à développer et promouvoir les meilleures pratiques industrielles en matière de protection de la santé, de la sécurité et de l'environnement.

Schéma 10 - Synthèse du Trifluralin.



Chimie du chlore dans la nature

Klaus Naumann* *docteur ès sciences*

L'élément chlore intervient dans les produits du métabolisme de nombreux organismes marins et terrestres en fonction de sa biodisponibilité. Le nombre de composés chlorés naturels connus à ce jour est estimé à plus de 800 et ceci avec une tendance à la croissance. On doit admettre que la production naturelle totale au niveau mondial de ces composés est bien supérieure à ce que nous en connaissons aujourd'hui. Il existe également pour des composés chlorés naturels des capacités naturelles de dégradation et de nombreux mécanismes de dégradation. La recherche dans ce domaine n'en est encore cependant qu'à ses débuts et constitue un domaine important de la recherche appliquée sur l'environnement. Le fait de reconnaître que la nature réalise également une chimie du chlore ne doit cependant pas nous conduire à sous-estimer les problèmes de l'environnement provoqués par des composés chlorés organiques bien définis de la production industrielle. Ces problèmes doivent être définis spécifiquement selon les produits.

Des techniques modernes telles que des circuits fermés et des mesures prises dans le cadre de la protection intégrée de l'environnement, mais également, suivant les circonstances, la mise en place de produits de remplacement, empêcheront à l'avenir que les produits posant problèmes ne viennent accroître la charge de l'environnement.

Depuis quelques années, la discussion autour de la chimie du chlore prend une part croissante et fait l'objet de controverses multiples sur le rôle de l'industrie chimique.

Ceci a débuté en 1962 avec le livre de Rachel Carsons «Le Printemps Silencieux» (Silent Spring), dans lequel l'auteur, avec un ton dramatique, mettait l'accent sur les effets écologiques menaçants et dévastateurs dus à l'introduction massive d'hydrocarbures polychlorés persistants, tels les insecticides du type Heptachlor, dieldrine, DDT, Lindane et autres composés analogues. Les préoccupations sont nombreuses : les biphenyles polychlorés (PCB), jadis largement utilisés en raison de leurs caractéristiques techniques favorables, se sont répandus, à l'état de traces, au point d'atteindre les pingouins ; les bouteilles en PVC, pratiques et bon marché, polluent de manière durable les plages du sud ; la tétrachlorodibenzodioxine, même en quantités infimes, est considérée comme extrêmement toxique pour l'homme ; tous les produits chlorés ont un effet oestrogène [1] et les hydrocarbures chlorofluorés (CFC) mettent toujours notre couche d'ozone en

danger. Toutes ces hypothèses ont eu pour effet de concentrer les soupçons sur les auteurs communs présumés de tous ces problèmes : l'élément chlore, dix septième élément du tableau de Mendeleiev, et ses applications industrielles. Ainsi, l'activité de base pour l'ensemble de la chimie, la chlorochimie, est mise en accusation.

Jusque là, le point culminant des activités politiques «autour» de cet élément constitue l'introduction d'un processus législatif provenant de l'administration des États-Unis, avec pour objectif d'interdire la fabrication de chlore et l'utilisation des composés chlorés pour tous usages au cours des prochaines années (1er février 1994) [2]. Mais l'action politique n'a de signification que sur la base des connaissances actuellement disponibles, parmi lesquelles il faut prendre en compte la production naturelle des composés organiques chlorés.

Un argument important des adversaires du chlore consiste à dire que la nature a su exclure son poison de l'environnement, le chlore, sous forme de sels très stables. Selon eux, la science a créé deux péchés mortels, à savoir la fission de l'atome et la scission du sel gemme [3]. Ils affirment également que la bonne nature évite autant que possible d'utiliser l'élément chlore dans ses propres produits : les substances naturelles [4]. Est-ce bien exact ?

Produits naturels contenant du chlore : un problème de recherche

A première vue et selon d'anciens chimistes cela paraît être le cas. C'est

* Bayer AG, Centre phytosanitaire Monheim, Alfred-Nobel Strasse 50, D- 51368 Leverkusen, Allemagne. Tél. : +49 (2173) 38.3801. Fax : +49 (2173) 38.4107.

seulement en 1934 [5] que le «Diploïcien 32»¹, produit contenu dans le lichen, déjà isolé en 1904 [6], était reconnu comme le premier produit naturel contenant du chlore. Mais on enseignait encore dans les années 60 que la nature évite le chlore [40] [41]. Des produits naturels chlorés n'existaient que comme une curiosité et ne justifiaient pas une ligne dans les journaux les plus lus. Mais, déjà une revue de J.F. Suida de l'année 1973 [42] publiée dans un journal à peine connu, regroupait plus de 170 produits naturels contenant du chlore, issus de nombreux organismes. L'auteur supposait déjà à l'époque que ces produits étaient plus largement répandus dans la nature (ce qui ne cadre pas très bien avec la discussion écologique de l'époque) et exprimait l'espoir que les rédacteurs des articles, à l'époque d'une nouvelle génération d'ordinateurs, introduiraient le mot-clé. «Natural halogenated compounds» pour que le thème fasse l'objet de recherches face à l'importance des travaux. En vain malheureusement. Aujourd'hui encore, la recherche (simple et peu coûteuse grâce à l'ordinateur) en direction des produits naturels chlorés demeure improductive. Le vœu d'un mot-clé incorporé est toujours et encore d'actualité. Comment se présente la réalité ? L'étude des articles abrégés [40] [56], qui ne revendiquent même pas l'exhaustivité, fournit l'image suivante (nombre des produits naturels contenant du chlore) :

- 1968 : 30.
- 1971 : 65 (uniquement dans les champignons).
- 1973 : 171 (dans 70 types d'organismes)
- 1986 : 130 (uniquement dans les plantes)
- 1992 : plus de 500 (estimation 750 dans 275 familles)

Un examen des Abstracts «Natural Products update» (qui suivent environ 190 journaux), de 1987 à 1992 donne 170 produits naturels chlorés. Sur environ 2 500 produits naturels (par an) dont la structure a été élucidée, il y a environ 1,5 % de chlorés et 1,5 % de produits seulement bromés ; à ce rythme, s'y ajouteraient donc par an 30 à 40 de ces produits (figure 1). En ce qui concerne la chimie du chlore, il est regrettable que aujourd'hui même, des informations existantes ne soient pas portées

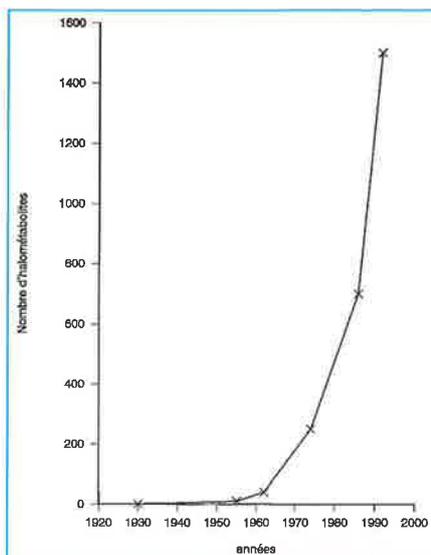


Figure 1 - Taux d'identification de métabolites d'origine naturelle [24]. (≈50 % contiennent du Cl, ≈50 % contiennent seulement du Br, peu contiennent de l'iode et très peu du fluor.

suffisamment à la connaissance, telle que l'excellente monographie de Neideman de 1986 [43] relative aux bio-halogénations.

Le chlore dans la biosphère

Le chlore élémentaire très réactif ne se présente que très rarement dans la nature dans des laves de volcan [7]. Le chlore naturel dans le sens de cet article est soit un chlorure inorganique non réactif, Cl⁻, soit lié à l'élément carbone dans des produits naturels sous forme de chlore organique plus ou moins réactif.

Un litre prélevé dans 1,4.10¹⁸ t d'eau de l'océan contient 19 g de chlore, cela donne environ 26 .10¹⁵ t de chlore. Dans la croûte terrestre, l'élément est présent à 0,031 %. Les chlorures représentent 5 % des éléments inorganiques des cours d'eau naturels [7]. Nous-mêmes, nous possédons dans la composition ionique de nos liquides corporels, une image particulièrement «chlorée» de notre origine marine [8]. Comme une bonne partie du chlore est fixée dans des mines de sel gemme de plusieurs centaines de mètres d'épaisseur, l'élément important pour la vie, dans la biosphère terrestre, est limité et précieux. Les prix pratiqués jadis pour le sel en sont la preuve, fait confirmé par la richesse culturelle des anciennes villes du «sel» et par la longueur des routes commerciales historiques du sel.

La décomposition des roches libère constamment de faibles quantités de chlore, c'est pourquoi les lichens jouissent, dans cette optique, d'un avantage local. Plus de 80 produits chlorés contenus dans le lichen sont connus [44]. Les volcans émettent chaque année, selon la puissance de l'éruption, entre 0,5 et 11 millions de tonnes d'acide chlorhydrique. [9, 10, 11] qui à plus de 90 % parviennent sur terre avec la pluie. De fortes éruptions expédient des quantités considérables d'acide chlorhydrique dans la stratosphère [9] où elles peuvent avoir une importance pour l'ozone. La fraction la plus importante (10 milliards de tonnes) [12, 13, 14] du chlorure terrestre disponible biologiquement est soufflée sur les continents par le biais des aérosols d'eau de mer provoqués par une mer démontée.

Utilisation du chlore par les organismes

De nombreux champignons [43] et plantes [45] fixent du chlorure qui leur est offert et incorporent cet élément dans de nombreux composés à bas poids moléculaire ou dans la biomasse. Un dépouillement des produits naturels chlorés, décrits dans la littérature de 1987 à 1993, fournit les origines suivantes à partir du monde vivant : algues marines 20 % - animaux marins 16 % - bactéries terrestres 29 % - champignons 18 % - lichens 8 % - plantes 9 %. Un regard posé sur l'état actuel de la connaissance du potentiel génétique pour la synthèse de produits chlorés issus de 300 types d'organismes est représenté (tableaux I et II). 75 % de tous les types connus produisant des organochlorés, vivent sur la terre ferme, parmi lesquels on compte environ 80 types de plantes terrestres [45] constituées partiellement de plusieurs espèces. On a identifié jusque-là dans environ 200 espèces d'algues, des organochlorés naturels [43].

Organochlorés naturels

Un rôle particulier dans le cycle global du chlore est joué par environ 5 millions de tonnes de chlorure de méthyle «bio-généré» par an [13, 15, 16], qui mettent dans l'ombre les 30 000

tonnes de chlorure de méthyle d'origine industrielle. Ces 5 millions de tonnes sont libérées aussi bien par des organismes marins (70 %) que par des processus terrestres de décomposition du bois, particulièrement par les champignons mais aussi - en plus de la tétrachlorodibenzodioxine [17] - sans influence humaine par combustion du bois (incendies de forêt [18]) ; ces émissions représentent le quart de la teneur globale en chlore de l'atmosphère. Les algues marines produisent en plus de grandes quantités de bromoforme, de chloroforme, du CH₂BrCl, CH₂ClI [16], ainsi que du tétra- et du trichloréthylène [19]. Leur dégagement spontané de la surface des glaces sous le soleil printanier arctique est en corrélation, depuis un assez long temps d'observation, avec une perte d'ozone dans l'ozonosphère plus basse dans les zones arctiques. Les microbes terrestres responsables de la décomposition de la biomasse dans les sols produisent comme substances secondaires inévitables du tétrachloroéthylène, du trichloréthylène [20], de l'acide trichloroacétique et, en plus des oligochloroacétones, du chloroforme dans des quantités qui se trouvent bien au-dessus des valeurs de référence de l'eau potable selon les prescriptions réglementaires (0,1 ppb). Ainsi, les eaux souterraines les plus pures directement issues de la nature, peuvent, en partie, accuser des teneurs de 2,5 ppb [21] [22].

Des eaux souterraines, abandonnées à elles-mêmes, non contaminées ou fossiles particulièrement situées sous des forêts, contiennent des acides fulviques et humiques de teneur variable en chlore (5 à 75 atomes Cl pour 15 000 atomes C [21] [23] [25]). Mais, également, les eaux de surface contiennent ces produits naturels organochlorés. Ils représentent actuellement 70 % de l'AOX² total dans le Rhin [22]. Cela signifie pour le Rhin une pénétration naturelle dans la mer du Nord de 1000 t/an de chlore lié aux produits humiques ou, pour les marais suédois seuls, 300 000 t/an de chlore sous forme TOX³ [24] [25]. Pour la totalité de la nature suédoise, on a ainsi calculé une quantité de 7 millions de t [25]. Les découvertes de savants scandinaves sont surprenantes ; elles montrent qu'on a pu identifier dans les dépôts de lacs intérieurs, des composés naturels inattendus, bien

Tableau I - Origine des produits naturels halogénés (état des connaissances en 1992).

Les valeurs entre parenthèses sont les nombres approchés des espèces (total 274), sans identification, des divers types et souches ; les valeurs entre crochets sont les fractions en % des produits ramenés au nombre total des produits naturels chlorés.

Produits	Fluor	Chlore	Brome	Iode
bactéries terrestres	+	+ (17) [29]	+	-
champignons	-	+ (64) [19]	-	-
plancton marin	-	+(12) [20]	+	+
algues marines	-	+ (27) [20]	+	-
lichens	-	+ (34) [8]	-	-
plantes supérieures	+	+ (88) [9]	+	-
animaux marins	-	+ (29) [16]	+	+
autres animaux	-	+ (3)	+	+
humains	-		+	+

Tableau II - Espèces constituant des sources très généreuses de composés organochlorés.

Bactéries terrestres	Streptomyces, pseudomonas
Champignons de moisissure	Penicillium, aspergillus
Varech marin	Laurencia, plocamium, asparagopsis
Lichen	Lecanora
Eponge marine, coraux	
et autres animaux marins	Briareum, spongia
Mollusques marins	Aplysia

connus dans l'industrie. Dans ce type de sédiments moyennageux, temporellement éloignés de toute pollution industrielle, on a pu caractériser des tritétrachlorophénols ! Des essais contrôlés de compostage effectués avec du feuillage, de l'herbe et d'autres déchets horticoles non contaminés ont montré qu'en peu de temps, se forme dans le compost la série des chlorophénols qui, en final, via le pentachlorophénol, se transforment en hepta et octachlorodibenzodioxine [28]. On a pu auparavant montrer la génération enzymatique de tels produits à partir de chlorophénols en présence de chloroperoxydases en éprouvette [29]. Dans les stations d'épuration, également, ces produits se forment en quantité allant jusqu'à 6 mg/t [28]. Il n'est donc pas étonnant de caractériser de l'octachlorodibenzodioxine dans des sédiments côtiers japonais datant de 8000 ans [30]. Il faut bien accepter qu'au cours de processus de putréfaction de tout type, soient générés en faible quantité et de manière naturelle de tels produits fortement chlorés [31]. Parfois, les connaisseurs se fâchent après débouchage d'une bouteille de vin à cause du goût «bouchonné». La cause se trouve dans le tétrachlorophénol et le trichloro-anisol. Tous les deux appartiennent au groupe des métabolites des moisissures (*Penicillium sp.*). Cette moisissure peu désirée se loge dans les interstices des bouchons de qualité médiocre [39a, 39b].

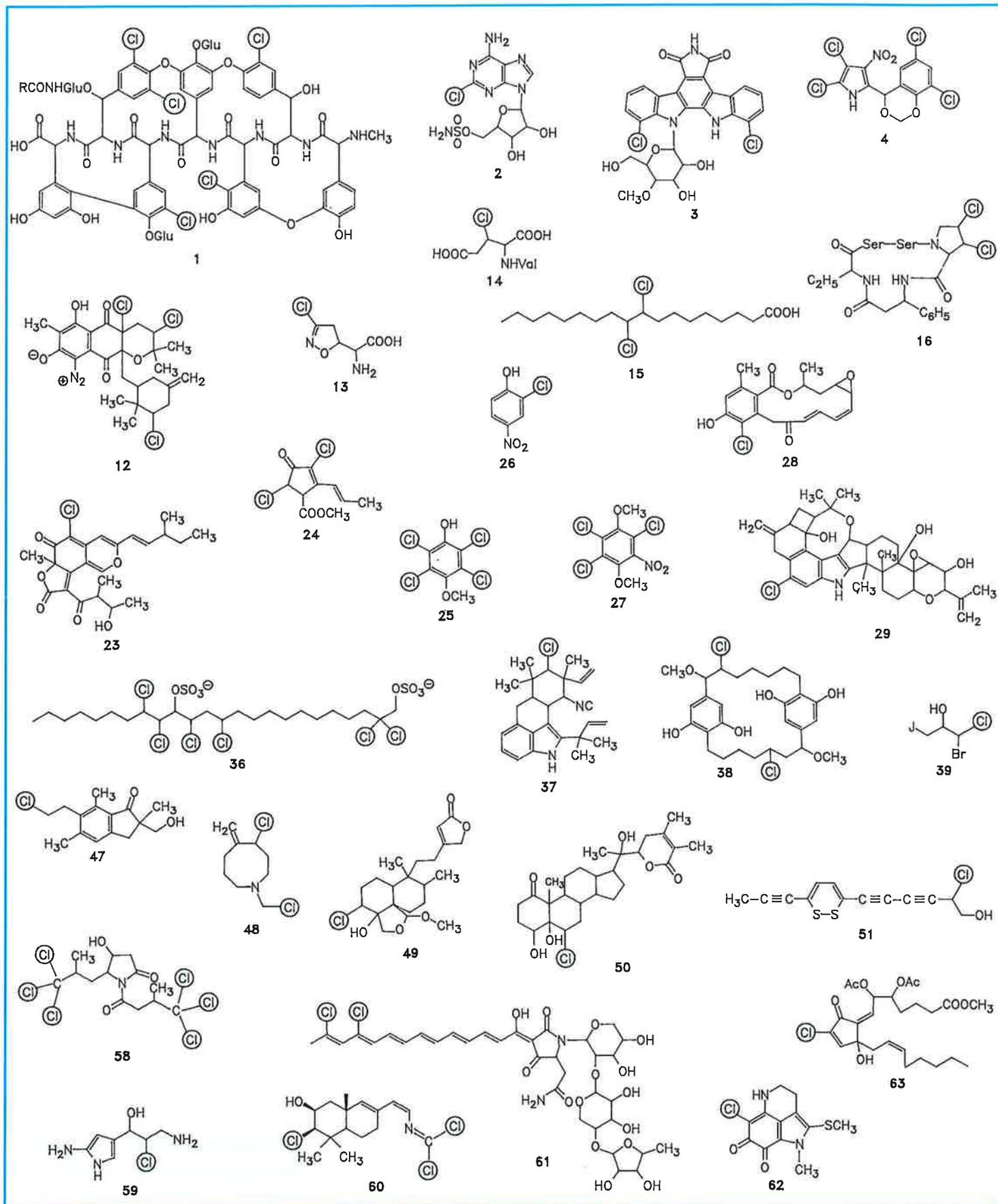
La plupart des organismes vivants possèdent des haloperoxydases pouvant ou non contenir des métaux. Leur pouvoir d'oxydation dépend de la présence d'halogénures et d'H₂O₂ [32] [33]. Il apparaît alors, selon l'enzyme, différentes espèces à pouvoir chlorant différent (radicaux ou hypochlorite). Ces réactions de chloration ont lieu soit dans l'organisme lui-même, soit après excrétion des chloroperoxydases, même en dehors de l'organisme. Ces exochloroperoxydases résistantes et l'hypochlorite qu'elles génèrent sont responsables de la réaction de chloration naturelle dans les sols, sédiments et eaux [24].

A partir du nombre sans cesse croissant de métabolites chlorés, on obtient une grande variété de structures (*voir Composés chlorés d'origine naturelle*, p. 14-16) et types de liaison Cl-C. Dans quelques espèces, la palette d'une structure donnée se présente avec une grande variété. Par exemple, dans les produits contenus dans le lichen [44] ou dans les diterpènes plusieurs fois chlorés/bromés, isolés de l'algue rouge *Plocamium* [46]. Des espèces de streptomycètes sont, là aussi, des agents chlorants pleins de fantaisie.

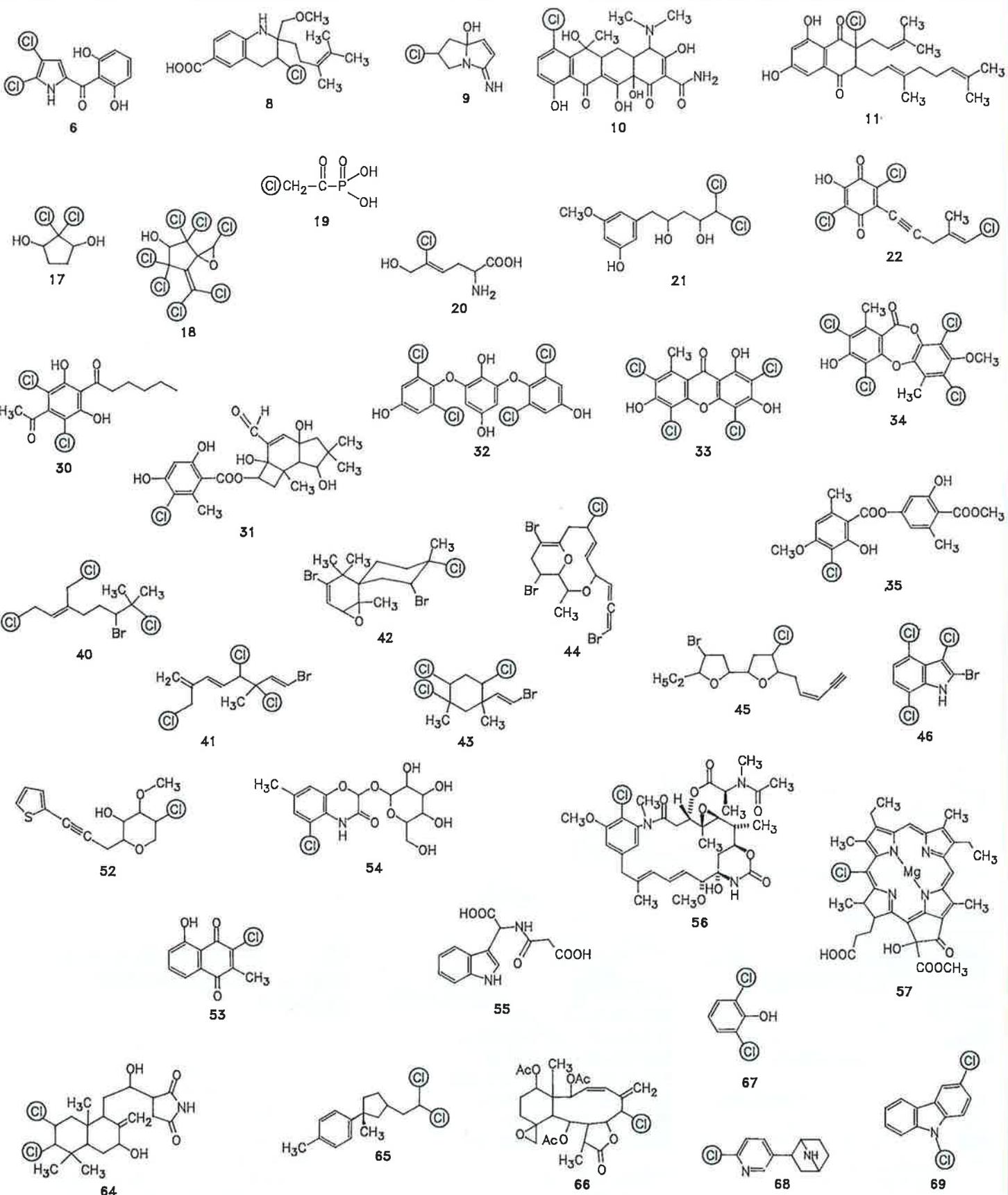
Produits chlorés naturels biologiquement actifs

On peut trouver le chlore dans un environnement aliphatique pur, au

Composés chlorés d'origine naturelle



Reproduit avec l'autorisation de *Chemie in unserer Zeit* (7 janv. 1993,1, p.38-39) [57].



contact d'aromatiques iso- ou hétérocycliques, sur des doubles liaisons et dans des positions réactives allyliques, ou à côté de groupes carbonyle ; partout où le chimiste de synthèse peut placer, en laboratoire, le chlore. Une partie des caractéristiques désagréables de certains organismes marins ou les propriétés thérapeutiques d'un produit que l'on a isolé, peuvent être attribuées à la réactivité spécifique du chlore, par exemple en position 2-chloroéthylamino d'un composé naturel du type Yperite N. Dans

la plupart des cas, la nature a anticipé un principe d'efficacité de la recherche de produits actifs industriels : un atome Cl non réactif en position très spécifique dans la molécule, et seulement à cet endroit, accroît l'activité biologique. Ceci est le cas pour un métabolite à l'intérieur de l'organisme dans son activité comme hormone, aussi bien que pour un produit de défense vis-à-vis des autres organismes. Grâce à un tel substituant chloré, on peut obtenir le même effet biologique dans certains cas avec

une quantité de produit 10 à 100 fois plus faible, comparativement à la molécule sans chlore. De façon correspondante, 13 % des produits pharmaceutiques et 25 % des phytosanitaires actuels contiennent du chlore.

Comme agent protecteur chloré formé naturellement, citons aussi l'hypochlorite généré dans les leucocytes humains en cas d'infection [25a] dont les réactions de chloration ou bien nuisent directement aux bactéries ou bien activent par chloration des produits antibiotiques endogènes.

Composés chlorés d'origine naturelle

(voir formules p. 14-15)

• Bactéries

- 1 d'*Amycolatopsis* sp.
- 2 Ascamycin, de *Streptomyces* sp.
- 3 Rébeccamycine, de *Nocardia aerocolonigenes*
- 4 Dioxapyrrolomycine, de *Streptomyces* sp.
- 6 Pyolutéorine, de *Pseudomonas fluorescens*
- 8 de *Streptomyces nitrosporeus*
- 9 de *Streptomyces puniceus*
- 10 Auréomycine, de *Streptomyces aureofaciens*
- 11 de *Streptomyces* sp.
- 12 de *Streptomyces aculeolatus*
- 13 Avicidine, de *Streptomyces aviceus*
- 14 *Streptomyces xanthocidius*

• Champignons

- 15 de *Verticillium daliae*
- 16 Islanditoxine, de *Penicillium islandicum*
- 17 Caldariomycine, de *Caldariomyces fumago*
- 18 de *Mollisia ventosa*
- 19 Fosfonomycine, de *Fusarium* sp. et *Talaromyces flavus*
- 20 d'*Amanita abrupta*
- 21 de *Penicillium* sp.
- 22 Mycénone, de *Mycena* sp.
- 23 Chaetoviridine, de *Chaetomium globosum* (plancton)
- 24 Cryptosporiopsine, de *Sporormia affinis*
- 25 de *Drosophila substrata*
- 26 de *Stephanospora caroticolor*
- 27 de *Fomes robiniae*
- 28 Monorden de *Monosporium bonorden*
- 29 Pénitrem de *Penicillium* sp.
- 30 de *Dictyostelium discoideum*
- 31 Mellodonal, d'*Armillaria mellea*
- 32 de *Russula subnigricans*

• Lichens

- 33 de *Lecanora* sp.

34 Diploicine, de *Buellia canescens*

35 d'*Erioderma wrightii*

• Algues unicellulaires

- 36 d'*Ochromonas danica*
- 37 Hapalindol, de *Hapalosiphon fontinalis*
- 38 Nostocyclophane, de *Nostoc linckia*

• Algues marines

- 39 d'*Asparagopsis* sp.
- 40 de *Portiera hornemannii*
- 41 de *Plocamium cartilagineum*
- 42 de *Laurencia okamurai* et *Aplysia californica*
- 43 Telfairine, de *Plocamium telfairiae*
- 44 Bromobutusalène, de *Lauriencia obtusa*
- 45 Notoryne, de *Laurencia nipponica*
- 46 de *Rhodophyllus membranacea*

• Plantes supérieures

- 47 de *Pteridium aquilinum*, *Pteris podophylla*
- 48 Oxyptérine, de *Lotononis oxyptera*
- 49 de *Gutierrezia dracunenboides*
- 50 de *Physalis peruviana*
- 51 d'*Ambrosia chamissonis*
- 52 d'*Helichrysum* sp.
- 53 de *Plumbago zeylanica*
- 54 de *Zea mais*
- 55 de *Pisum sativum*
- 56 Maytansine, de *Maytenus ovatus*
- 57 de l'épinard

• Animaux marins

- 58 Dysidamide, de *Dysidea herbacea*
- 59 Girolline, de *Pseudaxinyssa cantharella*
- 60 de *Pseudaxinyssa pitys*
- 61 Aurantoside, de *Theonella* sp.
- 62 Batzelline, de *Batzella* sp.
- 63 Punaglandine, de *Telesto rüsei*
- 64 de *Lissoclinum voeltzkowii*
- 65 d'*Aplysia dactylomelia*
- 66 Juncine, de *Juncella juncea*

• Animaux terrestres

- 67 d'urine de ruminants
- 68 d'*Epibates tricolor*
- 69 *Amblyomia americanum*

Synthons chloroactifs naturels en biosynthèse

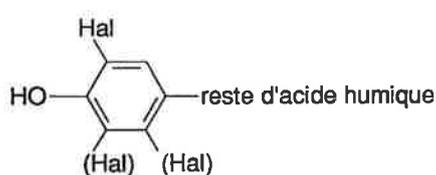
Le chlorure de méthyle mentionné plus avant est caractérisé dans un nombre croissant d'organismes. Quelques-uns parmi ces derniers l'utilisent pour la méthylation enzymatique [34]. Dans d'autres cas, on peut faire l'hypothèse que la transposition de Favorski d'une α -chlorocétone, caractérisée dans l'organisme en question, serait utilisée comme principe de biosynthèse pour un produit naturel sans chlore qui a également été caractérisé. Face à l'omniprésence des chloroperoxydases [24] et de la mise en évidence croissante de l'existence de matières organochlorées partiellement réactives (par exemple dans le foin jusqu'à 100 mg/kg [25], dans les champignons de moisissures de bois comme le halimasch jusqu'à 90 mg/kg de matière sèche, dans les algues [43] 2 mg/kg de matière humide), on peut exprimer l'hypothèse que la nature réalise également la synthèse organique via des produits intermédiaires «chloroactifs» comme une des nombreuses stratégies de synthèse [43].

Chimie naturelle du chlore. Une grande production planétaire

Il a été d'abord surprenant de voir que la nature était en mesure de produire des composés polychlorés qui n'étaient connus que dans les activités industrielles (figure 2).

Quelques-uns des composés indiqués sont considérés comme des produits posant des problèmes écologiques à l'industrie, car leur aptitude à la décomposition biologique est rendue difficile à

grande échelle. Pour ces produits, il existe dans la nature visiblement des voies de décomposition, car, depuis des millions d'années, on aurait assisté à une forte accumulation. En réalité ce n'est pas le cas. Mais une grande partie d'entre eux est engagée dans des cycles de très longue durée, via les produits humiques chlorés à poids moléculaire élevé. Dans des eaux et des roches fossiles issues d'anciens récifs coralliens (sols calcaires), on peut encore caractériser aujourd'hui sous forme de traces [36] les constituants humiques terrestres chlorés et marins contenant chlore - brome et iode.



Les glaciers préindustriels suédois et les glaces de l'Antarctique (là où ont lieu les précipitations de l'hémisphère Sud peu industrielle) contiennent respectivement 0,19 µg/l et 0,26 µg/l d'acide trichloroacétique [27a]. Cela fournit une représentation de l'apport naturel annuel de cet acide par les précipitations.

Quelques chercheurs dans le domaine des produits naturels halogénés supposent que la quantité des composés organohalogénés naturels est beaucoup plus forte que nous le savons aujourd'hui [43], et qu'elle n'est pas inférieure à la quantité des composés organochlorés fabriqués dans l'industrie [37] [38]. Un petit calcul approximatif le démontre : un produit naturel organochloré ubiquiste issu de micro-organismes terrestres correspondrait, si on le trouvait dans les 10 premiers centimètres du sol, à une teneur de 0,1 mg/kg (0,1 ppm), à une introduction de 200 g/ha, soit une quantité de l'ordre de grandeur réaliste de l'emploi d'un produit phytosanitaire. Calculé sur la superficie de la France 5,5.10⁷ ha, cela donnerait une quantité de 11 000 t. Ceci est un ordre de grandeur typique pour la production d'un agent phytosanitaire très prisé, fabriqué industriellement pour les marchés mondiaux.

Des estimations d'un autre genre [25] conduisent à une productivité moyenne globale annuelle des sols vivants de 100 kg de matière organochlorée par hectare. Car indépendamment du lieu d'origine

CH₃Cl, CH₃I, CH₃Br, CH₂Cl₂, CHCl₂Br, CHClBr₂, CHCl₃, CHBr₂, CF₂Cl₂, CF₃Cl, CCl₄, ClCH₂COOH, Cl₂CHCONH₂, FCH₂COOH, ClCH₂COCHCl₂, CCl₃-COCCl₃, CCl₃COOH.

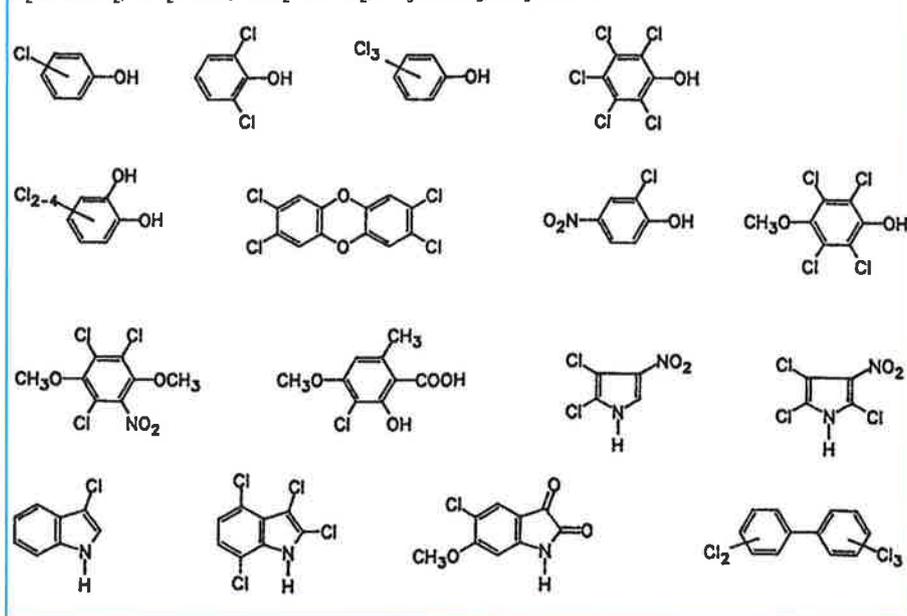


Figure 2 - Composés organohalogénés produits par la nature (et fabriqués récemment par l'industrie chimique).

d'un grand nombre d'échantillons de sols de toutes les parties du monde, on a relevé partout des activités chlorochimiques significatives atteignant jusqu'à 800 kg/ha de ces substances. Dans les aérosols marins cités au début, ont lieu d'autres réactions de chloration sous l'influence de la lumière [14]. On en déduit qu'avec les précipitations, des organochlorés naturels pleuvent en quantité de quelques millions de tonnes à l'échelle mondiale (rien qu'en Suède environ 5 000 t) [24] [39].

Comment éviter les divergences entre la loi de la nature et celle des humains ?

Les estimations de l'inventaire mondial des organochlorés naturels ne font que commencer. Mais il est déjà évident actuellement que le cumul des quantités de ces produits décelables à l'état de traces au niveau local conduit à l'échelle planétaire à plusieurs millions de tonnes et donne un fond naturel à la chimie du chlore. Il faut le prendre en compte dans les valeurs limites légales et raisonnables pour les produits chimiques industriels dans l'environnement ; les quantifications des paramètres globaux tels AOX, EOX⁴, TOX, etc., n'ont plus de sens dans le cadre de l'analyse de

traces écochimiques des composés organiques halogénés. Une valeur AOX, résultant de produits naturels pour 90 %, ne peut plus servir de mesure pour la pollution de l'environnement liée à l'activité industrielle. Concernant le nombre (ramené à une vue d'ensemble) de produits à problèmes de la grande industrie, potentiellement important pour l'environnement, il existe des méthodes de caractérisation ciblées. On peut ainsi s'assurer que l'industrie chimique travaille proprement sous l'angle écologique mais investit également de façon économiquement raisonnable. Car ce ne peut être le rôle de l'industrie chimique d'épurer la nature de ses propres traces d'organochlorés naturels. L'objectif de l'industrie est de fabriquer des produits utiles et de maintenir notre environnement à l'abri des charges dues aux produits chimiques à problèmes. Cela est également assuré dans le cadre du progrès technique de la civilisation.

Notes

- 1 Cf. figure 2, composé n° 32.
- 2 AOX (adsorbable organic halogen) : composés organiques halogénés adsorbés.
- 3 TOX (total organic halogen) : composés organiques halogénés totaux.
- 4 EOX (extractable organic halogen) : composés organiques halogénés extractibles.

Références

- [1] Hileman B., *Chem. Eng. News*, 19 avril **1993**, 11.
- [2] *Chem. Eng. News*, 4 Février 1994, 3.
- [3] Greenpeace, Argument «Chlorchimie» 12/1991, Chlorchimie - die organisierete Vergiftung.
- [4] Greenpeace, tract, Allemagne, 4.7.1992.
- [5] Nolan J., *Sci. Proc. Roy. Dub. Soc.*, **1934**, 21, 67.
- [6] Zopf W., *Liebigs Ann. Chem. Chemie*, **1904**, 336, 46.
- [7] Gmelin, *Handbuch der Anorg. Chemie*, vol. VII (Chlor), **1926**.
- [8] Sverdrup, H.U., Fleming M.V., Jonston H.R., «*The Ocean*», New York, **1942**.
- [9] Symonds K.B., Rose W.I., Reed M.H., *Nature*, **1988**, 334, 415.
- [10] Parnell R.A., *Soil Sci.*, **1986**, 142, 43.
- [11] Pinto J.P., Turco R.P., Toon O.B., *Geophys. J., Res.*, **1989**, 94, 11165.
- [12] Friend J.P., *Natural Chlorine and Fluorine in the Atmosphere Water and Precipitation*. World Meteorological Organisation, Global Ozone Research and Monitoring Project N° 20, Scientific Assessment of Stratospheric Ozone 1989, II. Dept. of Environment (RU), NASA et NOAA (États-Unis), UNO Environmental Program.
- [13] Warneck P., in *Chemistry of Natural Atmosphere*, Academic Press, Londres, **1988**, 267.
- [14] Keene W.C., Univ. Charlottesville, Virginie, in [56].
- [15] Cowan M.T., Glen T.A., Hutchinson S.A., McCartney M.E., *Trans. Br. Mycol. Soc.*, **1973**, 60, 347.
- [16] Harper D.B., Univ. Belfast, communication à la 1st International Conference on Naturally produced Organohalogenes, Delft 9/1993. Actes à paraître, Edit. A. Grimwall, E.W.B. De Leer.
- [17] Thoma H., *Chemosphere*, **1988**, 17, 1369.
- [18] Tashiro C., Clement R.E. et al., *Chemosphere*, **1990**, 20, 1533.
- [19] Abrahamson K., Univ. Göteborg, in [56].
- [20] Hoekstra E.J., TNO Delft, in [56].
- [21] Grön C., Univ. Lyngby, in [56].
- [22] De Leer E.W.B., TNO Delft, in [56].
- [23] Asplund G., Grimwall A., Peterson C., *The Science of the total Environment*, **1989**, 81/82, 239.
- [24] Asplund G., Grimwall A., Peterson C., *The Science of the total Environment*, 1989, 81/82, 239.
- [24] Asplund G., thèse, Univ. Linköping, à paraître.
- [25] Asplund G., Univ. Linköping, in [56].
- [25a] Utrecht J.P., *Drug. Metab. Rev.*, **1992**, 24, 299.
- [26] Manninen P.K.G., VIT Finland, in [56].
- [27] Paasivirta J., Knuutinen J.K., Maatela P., Pauku R., Soikkeli J., Särkka J., *Chemosphere*, **1988**, 17, 137.
- [27a] von Sydow L., Boren H., Grimwall A., à paraître en 1994.
- [28] Öberg L., Univ. Umea, in [56].
- [29] Öberg L., Glas B., Swanson S.E.S., Rappe C., Paul K.G., *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **1990**, 19, 930.
- [30] Hashimoto S., Wakimoto T., Tatsukawa R., *Chemosphere*, **1991**, 21, 825.
- [31] Grimwall A., Univ. Linköping, in [56].
- [32] Vilter H., *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1991**, 39, 686.
- [33] van Peé K.H., Haag T., Lingens F., *Angew.*, **1991**, 103, 1550.
- [34] Harper D.B., Hamilton J.T., Kennedy J.T., McNalley K.I., *Appl. Environ. Microbiol.*, **1989**, 55, 1981.
- [35] de Jong E., UNiv. Wageningen, communication à la 1st Int. Conf. on Nat. produced Organohalogenes, Delft 9/1993. Actes à paraître, Edit. A. Grimwall, E.W.B. De Leer.
- [36] Johanson C., Grimwall A., Univ. Linköping, in [56].
- [37] Gschwend Ph. M., McFarlane J.K., *Science*, **1985**, 227, 1033.
- [38] Sturges W.T., Cota G.F., Buckley P.T., *Nature*, **1992**, 358, 660.
- [39] Laniewski K., Grimwall A., Univ. Linköping, in [56].
- [39a] Tanner H., *Naturwissenschaft Rundschau*, **1989**, 36, 524.
- [39b] Maujean A., Millery H., Lemaesquier H., *Rev. Franc. Oenol.*, 1985, 99, 55.
- Turner W.B., *Fungal Metabolites*, Academic Press, Londres, **1971**, S.446.
- Neidleman S.L., *Crit. Rev. Microbiol. Cleveland*, **1975**, 5, 333.
- DGMK - Forschungsbericht 461-01. 1991. Bearbeiter D. Witt, GSF Forsch.-Zentr. Neuherberg, ISBN 3-928164-17-1.
- Naya Y., *Kagaku Sosetsu*, **1979**, 25, 88.
- van Peé K.H., *Kontakte Merck*, **1990**, (1) 41.
- Gribble G.W., *J. Nat. Prod.*, **1992**, 55, 1353.
- Nauman K., *Chemie in unserer Zeit*, **1993**, 27, 33.
- Actes du 1st Internat. Conf. on Naturally produced Organohalogenes, Delft Sept. 1993, à paraître Ed. A. Grimwall, E.B.W. De Leer
- Naumann K., *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1994**, 42, 389.

Pour en savoir plus

- Pretty M.A., *J. Bacteriol.*, **1961**, 25, 11.
- Fowden L., *Proc. Roy. Soc.*, **1968**, 171, 5.
- Suida S.F., De Bernardis, *Lloydia*, **1973**, 36, 107.
- Neidleman S.L., Geigert J., *Biohalogenations*, Ellis Horwood, Chichester, **1986**.
- Flechteninhaltsstoffe : Huneck S., *Fortschr. Chem. Org. Naturst.*, **1971**, 29, 255. Elix J.S., Whitton A.A., Sargent M.V., *Fortschr. Chem. Org. Naturst.*, **1984**, 45, 124.
- Engvild K.C., *Phytochemistry*, **1986**, 25, 781.
- Faulkner D.J., Hutzinger O. *The Natural Environment and the Biochemical Cycles I*, Springer, **1980**, 1, s. 229.
- Huneck S., in *Lichen Substances* (Edit. : L. Reinhold), *Progress in Phytochemistry*, Intersci, London, **1968**, 224-346.
- Fenical W., *Elsevier Oceanogr. Ser.*, **1981**, 31, 375.

Syndicat des Halogènes et Dérivés

Une plateforme de dialogue pour l'industrie du chlore

Interview de Joseph Grenier* *président*

L'Actualité Chimique : Le chlore, en tant que substance chimique de base représente 55 % des fabrications de la chimie. Comment expliquer le rôle éminent qu'a pu prendre cette matière première ?

Joseph Grenier : La découverte du chlore remonte à deux cents ans, mais ce n'est qu'à la fin du siècle dernier, avec l'avènement de l'électricité, que les chimistes ont pu être en mesure de lui bâtir un avenir industriel. Je voudrais à cet égard citer deux chiffres : en 1900 la production mondiale était d'environ 35 000 tonnes, elle est aujourd'hui de 40 millions de tonnes : donc une croissance continue qui devrait se poursuivre dans les années à venir avec une légère augmentation de la demande. En fait, il faut bien voir que le chlore et la soude caustique restent des intermédiaires essentiels pour la synthèse de très nombreux produits. Expliquer comment le chlore est à la base de 55 % des fabrications de la chimie reviendrait à faire l'énumération d'une centaine de produits chimiques. Retenons que le chlore est rarement utilisé en tant que tel, gazeux ou liquide, mais c'est grâce à lui que l'on a pu fabriquer à bon escient des matières aussi essentielles que sont aujourd'hui le PVC, les chlorures métalliques, les dérivés oxygénés, les polyuréthanes, les polycarbonates, les résines époxydées, le silicium, les silicones et tant d'autres substances. Le chlore est un produit indispensable à la chimie et s'il n'avait pas existé, il aurait fallu l'inventer.



Joseph Grenier, directeur de la division Chlore-brome et dérivés, Elf Atochem ; président du Syndicat des Halogènes et Dérivés.

AC : Pourtant malgré cette présence éminente dans toute la chimie, comment expliquer les controverses dont le chlore et ses dérivés font l'objet aujourd'hui ?

J. Grenier : Je crois qu'il s'agit d'un mauvais procès fait à ce secteur de l'industrie chimique, car en attaquant le chlore c'est en fait à une multiplicité de secteurs industriels très diversifiés que l'on nuit. Une étude économique menée en France par le Syndicat des Halogènes, en 1994, montre que le chlore et ses dérivés sont utilisés dans 17 filières économiques par 20 000 entreprises en France, dont les effectifs sont évalués à plus de 200 000 personnes réparties dans les secteurs du textile, de la papeterie, de la métallurgie, de l'électronique, de l'automobile, de la pharmacie

et de la santé, du bâtiment, bref dans tous les domaines d'activités industrielles qui régissent la vie quotidienne à l'aube du XXI^e siècle.

Il faut avouer que s'il y a mauvais procès, nous en sommes - nous les chimistes - en partie responsables. Nous ne nous sommes pas suffisamment préoccupés d'expliquer la chimie du chlore sous l'aspect des techniques, de l'environnement, de la santé et nous avons à faire face aujourd'hui à un déficit d'information auquel nous entendons bien remédier.

AC : Cette nécessité d'expliquer ne va-t-elle pas alimenter la controverse ?

J. Grenier : Précisément, notre souci dans ce domaine est d'éviter toute position défensive qui nous enfermerait dans un débat stérile. S'agissant du chlore et de ses dérivés, il y a plusieurs niveaux de discours. Le niveau scientifique qui se réfère à l'impact de nos produits sur la vie, au sens biologique du terme et à l'environnement. Nous estimons que c'est aux experts de s'expliquer. L'industrie, qui a aussi ses propres experts, entretient des relations très étroites de travail et d'études avec la communauté scientifique et les laboratoires qui lui sont associés. Par contre lorsqu'il s'agit de technique, tant en ce qui concerne les procédés que les applications, nous avons les compétences et les solutions et je crois que c'est ce que le public, à juste titre, attend de l'industrie. Nous devons être porteur de solutions pour remédier aux impacts négatifs que toute substance peut avoir sur les milieux extérieurs.

AC : Quelles sont ces solutions ?

J. Grenier : Le Syndicat des Halogènes travaille très activement avec d'autres entités à l'échelle européenne,

* Syndicat des Halogènes et Dérivés, Cedex 99, 92909 Paris-La-Défense.
Tél. : (1) 46.53.10.41. Fax : (1) 46.53.10.48.

comme la Fédération Euro Chlor, organisme qui dépend du Cefic. Nous contribuons ainsi à l'élaboration des meilleures technologies disponibles en collaboration avec les ministres de l'Environnement et de l'Industrie ; ces travaux permettent de garantir une production propre pour un environnement propre. Pour en juger, considérons les solutions apportées par l'industrie pour diminuer sensiblement les émissions ou les rejets dans l'environnement dans le cadre des « engagements de progrès » auxquels souscrit toute la chimie.

Dans le domaine, par exemple, des émissions de mercure issues des ateliers d'électrolyse en France, nous nous situons en dessous des normes européennes. Dans le domaine des solvants chlorés, nous avons lancé, avec les utilisateurs, des systèmes efficaces de récupération et de régénération des solvants chlorés usagés. Ainsi, par exemple, sous l'impulsion de l'Association Européenne des Solvants Chlorés (ECSA), organisme dépendant d'Euro Chlor, nous multiplions, toujours avec les utilisateurs, les « accords volontaires de progrès ». L'un de ces accords, la convention 33/96, a permis de réduire les émissions de 20 % en deux ans, pour un objectif de 33 % à l'horizon 1996. Nous avons, il y a un an, signé une autre convention, la « charte des distributeurs » dans le but d'amplifier largement l'information indispensable aux utilisateurs partant du principe qu'un bon produit est un produit bien employé.

Le deuxième axe de travail, tout aussi important, est celui de la sécurité. Il faut, à cet égard, consulter les recommandations qui ont pu être mises sur pied depuis plus de trente ans par la profession : elles concernent particulièrement la sécurité et la santé dans tous les aspects de nos métiers : production, transport, stockage, et applications. Toutes ces recommandations fondées sur l'expérience ont donné lieu en vingt ans à de très nombreuses réunions avec échange d'informations entre les producteurs européens, sur plus de 700 cas d'incidents ou de situations dangereuses. Pour compléter, je dirais que cet échange d'informations se pratique au niveau mondial, en particulier avec les États-Unis. Ceci me permet d'affirmer

que l'industrie du chlore est l'une des plus sûres du monde.

Le troisième axe de notre travail consiste à établir un dialogue très ouvert et constructif avec les autorités, la communauté scientifique, la presse, les associations. Notre communication dans ce domaine est très orientée vers la santé car c'est un thème fondamental dans lequel le chlore et ses dérivés jouent un rôle éminent. Nous avons créé un groupe de réflexion composé d'experts dans le but de formuler une vision objective sur le rôle du chlore dans la lutte contre les maladies endémiques, malheureusement à la une de l'actualité, dans la pharmacie, la protection des récoltes, l'eau potable.

AC : Mais, objectivement, parmi les solutions possibles, l'industrie du chlore ne devrait-elle pas apporter un effort plus constructif dans la voie de la substitution ?

J. Grenier : Les détracteurs du chlore considèrent qu'il suffit de trouver des produits de substitution pour couper court à toute interrogation. Cette approche est sans fondement technique ou scientifique, car il faut s'interroger aussi sur le bien fondé de la substitution par un bilan rigoureux appliqué au produit et aux substituts.

Citons le cas du DDT dont la production a été arrêtée il y a une dizaine d'années. Depuis, on a noté une forte recrudescence de maladies endémiques comme la malaria. J'ajouterai, à ce sujet, que deux études épidémiologiques récemment publiées n'ont pas permis de mettre en évidence un lien de causalité entre l'usage de ce produit et le cancer du sein.

Notre souci, à cet égard, est de se prémunir de toute décision hâtive qui nous conduirait à proposer un remède pire que le mal.

Il faut aussi garder en mémoire qu'une substance chimique nouvelle est évaluée avec la même rigueur qu'une molécule pharmaceutique : Il n'y a aucune différence et les précautions à prendre sont évidemment les mêmes. Dois-je rappeler qu'il faut, dans bien des cas, une décennie pour aboutir à l'autorisation de mise sur le marché d'un médicament ?

Enfin, la substitution n'est pas nécessairement une priorité. Pour l'industrie chimique, le bien fondé de la substitu-

tion - et nous l'avons démontré - passe par la mise au point de produits d'une qualité meilleure que les produits qu'ils remplacent.

AC : D'autant que certains produits issus du chlore ne sont pas au contact du consommateur.

J. Grenier : La moitié seulement du chlore produit arrive au consommateur final, principalement dans des applications ou des produits de grande diffusion. Le PVC, l'eau potable et les médicaments en sont les meilleures illustrations. En d'autres termes, une bonne moitié de notre chlore, en fait, parvient à l'utilisateur ou au consommateur sous une forme neutre. Je rappellerai aussi que, même si 55 % des fabrications de la chimie passent par le chlore, la grande majorité de nos produits ne contient plus de chlore in fine ; je rappellerai, enfin, qu'en Europe, plus de 80 % des productions de chlore et dérivés restent sur les sites industriels.

L'autre moitié du chlore est utilisée comme intermédiaire efficace de synthèse, et il faut ajouter que les produits résiduels de ces procédés de synthèse sont éminemment récupérables et recyclables... en chlorure de sodium.

AC : Mais en clair, où en est-on dans la substitution ?

J. Grenier : Nombreuses ont été les tentatives pour la mise au point de procédés sans chlore : dans le cas de la synthèse des silicones, des isocyanates ou des polycarbonates, des procédés de substitution existent au niveau théorique, mais posent toujours de redoutables problèmes d'efficacité, de coût et de sécurité. Rappelons que la synthèse des polycarbonates, par exemple, a même effectué le chemin inverse : elle a commencé par un procédé sans chlore, et passe actuellement par le phosgène. Certains procédés de fabrication par le chlore s'avèrent être, en fait, des procédés beaucoup moins dangereux pour l'environnement que les alternatives possibles : c'est le cas par exemple du blanc de titane ou du silicium.

Autre cas de figure : l'oxyde de propylène qui peut être produit sans chlore, et c'est le cas pour 50 % de sa production mondiale ; toutefois, ce procédé n'est accessible que dans des cas spécifiques, vu les quantités importantes de coproduits inévitables dont il

faut trouver l'usage. Il existe un procédé de production de soude sans chlore : la soude ex-carbonate. Ce procédé ne peut être exploité que dans les rares régions du monde où l'on trouve les gisements de matière première. Le procédé n'aboutit en fait qu'à moins de 1 % de la production mondiale de soude. Je pense qu'il est raisonnable et objectif de reconnaître que les procédés sans chlore sont encore trop loin pour peser techniquement et économiquement en cette fin du XXe siècle sur l'évolution de la demande en chlore.

AC : Le chlore a une image de produit vieillot et pourtant vous venez d'expliquer qu'il s'agit d'un produit toujours très actuel. Comment mieux faire comprendre le rôle éminent qu'il joue dans notre société ?

J. Grenier : Historiquement une des premières applications du chlore était le blanchiment des textiles et du papier.

Avec la mise en évidence par Louis Pasteur des microbes, on a très vite compris le parti que l'on pouvait tirer des propriétés du chlore en termes de désinfection, puis, de la désinfection, on est passé tout naturellement au domaine de la santé. Je crois qu'on ne le redira jamais assez : le chlore et certains de ses dérivés sont des auxiliaires indispensables à la protection de la vie humaine. Le choléra, la typhoïde, la malaria ont été pratiquement éradiqués dans certains continents, et malheureusement l'actualité nous rappelle que ces maladies demeurent une menace très sérieuse dans d'autres continents. Il faut rappeler que le chlore permet d'alimenter les populations du monde entier en ressources d'eau potable, il a donné à chacun le privilège de bénéficier des ressources alimentaires indispensables, d'élever le niveau du confort quotidien. Le chlore est beaucoup plus qu'une simple substance chimique : c'est 85 % de nos ressources pharmaceutiques, 98 % de l'eau potable, 96 % de la protection des cultures et des productions agricoles. De tels pourcentages sont édifiants.

AC : Cette image ne tient-elle pas au fait que les usages du chlore sont méconnus ?

J. Grenier : Il faut redire que pratiquement peu de matériau de synthèse

n'existe sans chlore. Toutes ces matières sont à l'origine des grandes applications industrielles du XXe siècle : les transistors, les puces électroniques, les cellules solaires, les composants électroniques et tous les produits qui ont conditionné le futur des techniques spatiales, de l'aéronautique, des télécommunications, de l'informatique. Plus près de nous, la médecine, la santé, l'habitat, l'automobile sont des secteurs qui ont bénéficié du chlore. On le voit bien, le chlore est source de modernité, tout en restant un élément naturel : la nature qui en contient par millions de tonnes nous le prouve tous les jours ; en fait, nous le savons, le chlore intervient dans les produits du métabolisme de nombreux organismes marins et terrestres.

On estime aujourd'hui à plus de 1 500 le nombre de composés orga-

Le Syndicat des Halogènes et Dérivés

Le syndicat regroupe notamment l'ensemble des producteurs de chlore : Albemarle-PPC, Elf Atochem, Métaux Spéciaux, Produits Chimiques de Loos, Produits Chimiques d'Harbonnières, Rhône-Poulenc Chimie et Solvay.

Ses missions sont :

- étudier les problèmes économiques et techniques pouvant avoir une influence sur le marché des établissements, les productions et les conditions de vente des produits ;
- favoriser tous les organismes professionnels ou d'intérêt général ayant pour objet des recherches scientifiques ou économiques ;
- rechercher, avec les divers organismes professionnels existant déjà, les moyens d'action pour la protection de l'industrie du chlore ; soumettre au gouvernement des propositions concrètes en vue de son développement et de la défense de ses intérêts ;
- rechercher sur le plan social avec des syndicats de cadres ou d'ouvriers, toutes les fois que son action sera utile, les solutions adéquates pour créer le climat nécessaire à la bonne marche des entreprises ;
- en général, s'occuper de tout ce qui concerne la défense et la représentation des intérêts professionnels de ses membres.

niques chlorés naturels connus à ce jour et nous continuons à en découvrir. Pour bien illustrer ce propos, rappelons-nous que la Terre, par des procédés naturels, fabrique chaque année environ 700 millions de tonnes de composés chlorés, soit près de vingt fois la production industrielle mondiale. Autre comparaison intéressante : 5 millions de tonnes de chlorure de méthyle sont émises par la mer alors que les émissions dues aux activités humaines sont évaluées à 26 000 tonnes par an.

En bref, et en ma qualité de président d'un syndicat professionnel, je dirais que l'industrie du chlore et de ses dérivés a devant elle un bel avenir. J'en veux pour preuve les très nombreux investissements en matière d'électrolyse et en unités PVC dans le monde : en Europe, aux États-Unis et en Asie du Sud-Est où l'on prévoit des taux de croissance qui pourront atteindre 10 % par an. Cette conclusion rassurante, je tiens aussi à le souligner, ne pourra se confirmer que dans la mesure où notre industrie parviendra à maintenir les performances élevées qu'elle a su atteindre en matière d'économie, de sécurité et d'environnement, bref en appliquant *stricto sensu* les objectifs des « engagements de progrès » auxquels toute la chimie a adhéré.

Syndicat des Producteurs de Matières Plastiques

Interview de Frédéric Sevenster * président de la section PVC

L'Actualité Chimique : Le PVC est actuellement l'objet d'une polémique écologique, plus ou moins active selon les pays. Qu'en est-il en France ?

Frédéric Sevenster : Il s'agit bien d'une polémique écologique. En effet, le PVC connaît en France, comme dans d'autres pays d'Europe, des attaques de la part des écologistes basées bien souvent sur l'irrationnel ou l'émotionnel.

Or, dès que l'on entre dans le domaine du rationnel, on constate que le PVC a moins d'impact sur l'environnement que bien des produits naturels. Nous avons beaucoup travaillé avec les associations de consommateurs et les pouvoirs publics pour leur fournir tous les éléments scientifiques permettant d'évaluer l'impact du PVC sur l'environnement, et ces organismes ont constaté que le produit se comporte bien vis-à-vis de l'environnement.

AC : Pourtant l'incinération du PVC contenu dans les ordures ménagères provoque des émissions d'acide chlorhydrique et de dioxines. Comment traite-t-on ce problème ?

F. Sevenster : Il est vrai que l'incinération du PVC produit de l'acide chlorhydrique dans les gaz de combustion, mais le PVC n'en est pas la seule source : la combustion du bois, des épiluchures, des restes d'aliments aussi. En fait, le PVC correspond à 1/3 d'acide chlorhydrique produit dans le foyer de l'incinérateur. La nécessité est d'empêcher les émissions à la sortie de la cheminée et c'est ce qui est fait grâce au traitement des fumées. Ainsi,



Frédéric Sevenster, directeur de la division Produits vinyliques, Elf Atochem, président de la section PVC du Syndicat des Producteurs de Matières Plastiques.

l'incinérateur moderne ne relâche que d'infimes quantités d'acide chlorhydrique (soit 50 mg/Nm³).

En ce qui concerne les dioxines, il faut tout d'abord dire et je cite le rapport de l'Académie des sciences : «*aucun élément connu ne permet aujourd'hui de considérer que la dioxine constitue un risque majeur pour la santé publique*». Le TNO (CNRS hollandais) a publié une étude scientifique, en août dernier, qui démontre que le PVC contenu dans le flux des ordures ménagères n'a aucune influence sur la faible quantité de dioxines produits lors de l'incinération.

AC : Les additifs incorporés au PVC pour ses divers emplois sont-ils également mis en cause ?

F. Sevenster : Les additifs incorporés au PVC sont sans risque pour la

santé publique. Cette question a été très étudiée, par exemple pour l'utilisation des films PVC pour les poches à sang : ce sont 40 000 heures d'études qui ont permis de confirmer la parfaite innocuité des additifs employés. L'exemple le plus frappant est certainement la bouteille d'eau minérale en PVC utilisée quotidiennement à plusieurs millions d'exemplaires ; un domaine ou chaque source, chaque type d'emballage et chaque composition d'emballage doit obtenir l'agrément du ministère de la Santé.

AC : Compte tenu des avantages et des inconvénients du PVC, comment voyez-vous, le développement de ce produit et des produits concurrents ?

F. Sevenster : Je ne vois que des avantages au PVC. C'est un produit d'une parfaite innocuité avec un bon bilan écologique, en particulier en ce qui concerne la consommation des ressources naturelles non renouvelables tout au long du cycle de vie, les émissions dans l'air et dans l'eau.

Il y aura toujours une concurrence inter-matériaux. Le polypropylène, par exemple, a pris des places dans l'automobile (bague de protection), mais le PVC reprend des places pour d'autres pièces : lèche-vitre, tableau de bord.

Le PVC est un produit d'avenir à fort potentiel. Les prévisions 94 estiment une croissance de 2 % pour les pays industrialisés et de 5 % pour les pays en voie de développement. Lorsque je lis la presse magazine, vois les objets réalisés par de jeunes créateurs dans maints domaines ou des pulls fabriqués en fibre Rhovyl, je pense que je ne suis pas le seul à faire confiance au PVC.

* Syndicat des Producteurs de Matières Plastiques (SPMP), Le Diamant, 14, rue de la République, 92909 Paris La Défense Cedex. Tél. : (1) 46.53.10.53. Fax : (1) 47.64.10.73.

Le chlore, un ressort de l'économie

Jacques Verdier* responsable marketing et communication

Le chlore, matière première à l'origine de plus de 55 % des fabrications de la chimie, reste avec la soude caustique qui lui est associée, un des grands intermédiaires pour la synthèse de très nombreux produits de la vie courante. Depuis la mise en route des premières électrolyses, il y a environ 100 ans, la production mondiale de chlore a été multipliée par 1 000 : de 35 000 tonnes, elle atteint aujourd'hui 40 millions de tonnes. Une progression qui montre la place de cette matière première dans le développement et les réussites qui ont marqué le XXe siècle.

On sait aussi que les sites de production, au nombre de 600, sont répartis dans 85 pays du monde, près de 40 % [1] de la production mondiale étant concentrés dans les trois régions du globe les plus dynamiques sur le plan industriel : Amérique du Nord, Europe occidentale, Japon et Asie du Sud-Est. Un signe qui ne trompe pas : la chimie du chlore est bien un partenaire économique du développement industriel. Pour s'en convaincre, il suffit de suivre la filière du chlore ; elle débouche sur des centaines de produits intermédiaires dont on retrouvera les usages dans les branches les plus vitales des activités de la vie courante : électronique, aéronautique,

automobile, médecine et santé, alimentation et agro-industries, loisirs, habitat, télécommunications sont les secteurs qui bénéficient de l'emploi du chlore et de ses dérivés. En un mot, ce sont des intermédiaires essentiels pour le confort et la sécurité de notre société.

Comment mieux apprécier les retombées dans l'économie d'une matière première aussi essentielle ? Le Syndicat des Halogènes et ses sociétés membres répondent à cette question pour la France dans une étude intitulée «L'importance du chlore pour l'économie française», présentée à la presse le 29 septembre 1994 (figure 1).

Une étude inédite

De cette étude macro-économique, on retiendra quatre constatations importantes.

Il s'agit d'abord d'un sujet inédit étudié selon deux axes de travail. L'un s'est intéressé aux moyens humains et techniques mis en jeu pour la production du chlore et des produits dérivés. L'autre, conduit par Elf Atochem, a permis de montrer les implications économiques de la filière chlore, c'est-à-dire les applications dérivées, les marchés concernés, la nature des entreprises utilisatrices. Une réflexion aval et amont sur la branche chlore qui n'a jamais été menée à ce jour en France ni même en Europe.

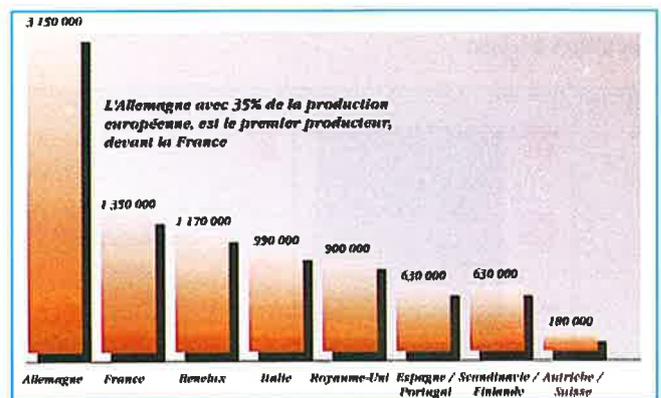


Figure 1 - Production annuelle de chlore en Europe (en tonnes, données 1992).

Deuxième constatation : le chlore et ses dérivés apportent une contribution majeure au bien-être et à la qualité de nos produits au quotidien. L'étude s'intéresse ainsi à leur identification : la moitié environ sont des grands produits qu'il aurait été impossible de fabriquer sans chlore, même si le produit final obtenu ne contient plus de chlore : les silicones, les polycarbonates, les résines époxy en sont quelques exemples.

Troisième constatation : le chlore et ses dérivés constituent un des piliers de l'industrie. L'étude permet en effet de mieux cerner les branches industrielles, les secteurs d'activité et les marchés concernés par la filière chlore en France. On a pu ainsi vérifier que le chlore est une des plus importantes matières premières des temps modernes. Vingt mille entreprises en France utilisent ou consomment du chlore ou, dans la plupart des cas, des produits dérivés. Elles recouvrent à elles seules dix-sept grands secteurs économiques.

Quatrième constatation : le chlore et ses dérivés, inscrits dans une dynamique industrielle, sont étroitement associés à l'emploi. Le chiffre que révèle l'étude

* Elf Atochem, division Chlore, brome et dérivés, Cedex 42, 92901 Paris-La-Défense 10. Tél. : (1) 49.00.80.80. Fax : (1) 47.96.94.31.

évalue à 202 680 emplois directs, c'est-à-dire emplois de personnes salariées dans des sociétés fabriquant du chlore, des dérivés chlorés ou des produits finis dans lesquels le chlore est intervenu à une phase de fabrication.

La filière chlore : un arbre aux nombreuses ramifications

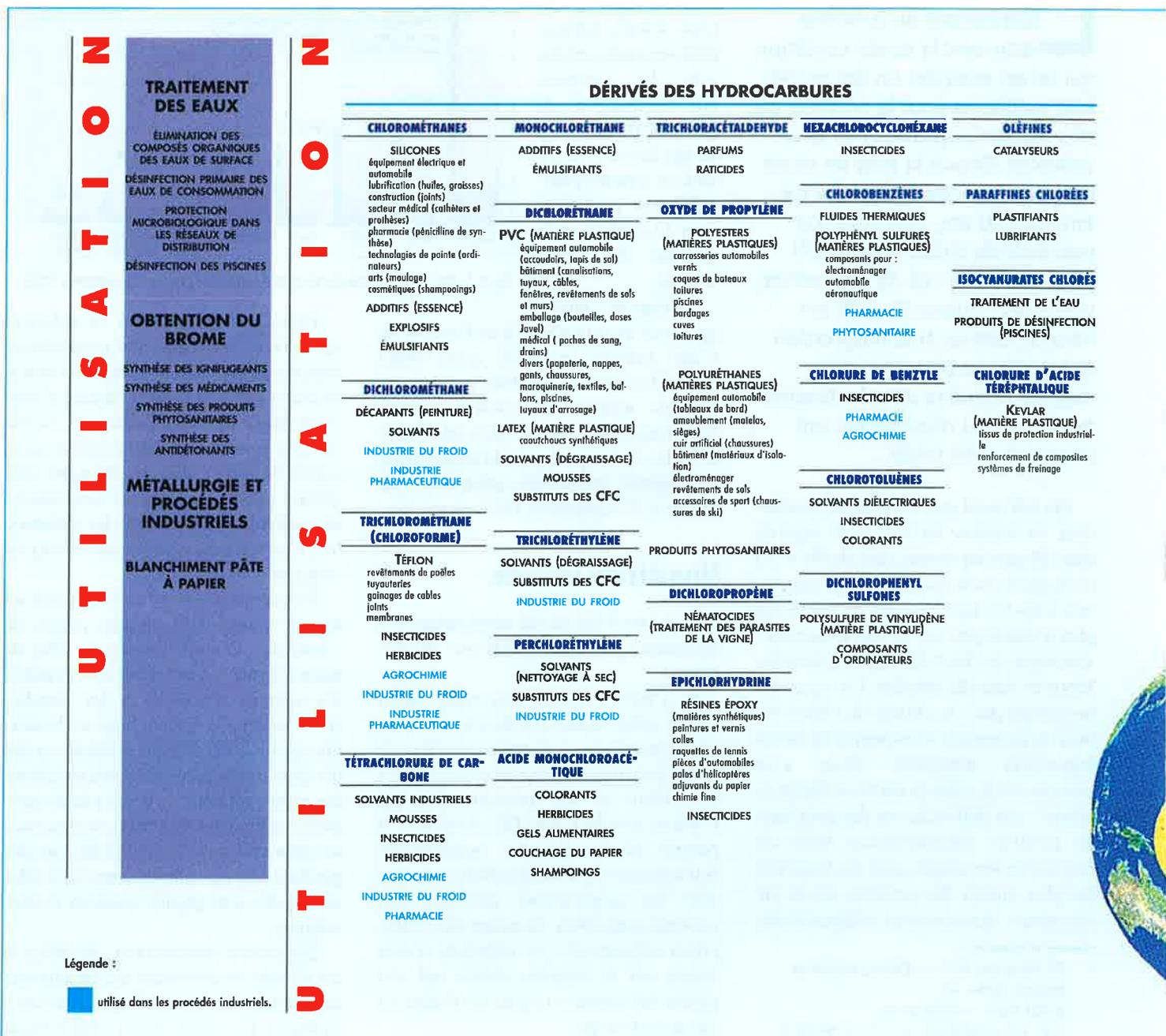
On ne peut comprendre l'impact du chlore dans l'économie française sans jeter un regard sur l'ensemble des rami-

fications de ce qu'il est convenu d'appeler la filière chlore (voir ci-dessous et figure 2). Le chlore gazeux généré par les opérations d'électrolyse, peut être utilisé directement : c'est le cas par exemple du traitement de l'eau, de la chimie du brome, et une multitude d'usages industriels qu'apportent les dérivés chlorés inorganiques dont font partie l'acide chlorhydrique, l'hypochlorite de sodium (javel), les chlorures métalliques (fer, aluminium, étain), les chlorures de soufre et de phosphore ; ces usages directs consomment près de 50 000 tonnes de chlore par an, soit moins de

4 % de la production française. De ces usages directs, on retiendra quelques applications importantes :

- **L'extraction du brome** qui débouche sur les ignifugeants, la pharmacie, les usages phytosanitaires et le traitement des sols pour l'agriculture, les antidétonants pour combustibles.
- **Les chlorures métalliques** interviennent dans l'extraction de certains métaux, le chlore dit-on «donne des ailes aux métaux», et dans la fabrication de divers produits comme l'oxychlorure de cuivre obtenu à partir de la chloration du cuivre, pour traiter les vignes contre le

Les filières du chlore



mildiou. Une application très sensible pour les technologies de pointe est l'obtention de silicium ultrapur utilisé avec succès pour la fabrication des semi-conducteurs ou des panneaux solaires qui fournissent l'énergie électrique indispensable au fonctionnement des satellites et des véhicules spatiaux.

Mais l'essentiel de la chimie du chlore est surtout constitué d'usages indirects, c'est-à-dire des applications où le chlore et les dérivés chlorés constituent des intermédiaires qui permettront de fabriquer des produits finis. Plusieurs réactions successives sont souvent néces-

saires pour arriver au produit final. On ne le redira jamais assez : la chimie du chlore est une chimie de filières dont l'ensemble forme un véritable arbre avec de multiples ramifications. L'étude donne le détail de ces ramifications rassemblées dans la figure ci-dessous. Gardons en mémoire, cependant, les grands emplois :

– **Les matières plastiques** et principalement le PVC, la deuxième matière plastique la plus utilisée dans le monde. Plus de 35 % de la production française de chlore (ce qui correspond à la moyenne européenne) permet d'assurer

la consommation française de PVC que l'on chiffre à 835 000 tonnes par an. L'automobile, le bâtiment, l'emballage, l'agriculture sont les grands bénéficiaires de ce produit qui s'est imposé en raison de ses possibilités illimitées d'emplois. L'adjonction d'additifs permet de lui conférer des propriétés multiples selon les applications (résistance au feu, à la lumière, aux chocs, etc.) Citons aussi parmi les autres matières plastiques issues du chlore, le PVCD (polychlorure de vinylidène), les paraffines chlorées (utilisées comme lubrifiants, plastifiants), le polychloroprène, les polyuréthanes, dont les applications recouvrent de très grands secteurs de l'économie (automobile, ameublement, cuir artificiel, emballages, bâtiment, électroménager, revêtement de sol, équipement de sports professionnels), les polycarbonates (fabrication de disques compacts), le PTFE, polytétrafluoroéthylène plus connu sous le nom de marque «Teflon» que toute ménagère apprécie en raison de son excellente tenue thermique, les résines époxy (pales d'hélicoptère, satellites, colles, peintures), les silicones. On estime à 4 000 le nombre des produits pour la pharmacie, la santé (prothèses médicales), les arts, l'automobile, la construction. Bien d'autres matières plastiques moins connues du public dérivent du chlore, mais retenons au passage que leur fabrication nécessite approximativement 400 000 tonnes de chlore.

– **La javel**, produit universellement connu pour ses propriétés désinfectantes, consomme 40 000 tonnes de chlore pour des grands usages industriels (désinfection et traitement des eaux), pour les applications ménagères (eau de Javel) ou industrielles : elle est utilisée, par exemple, dans la préparation de l'acide ascorbique (vitamine C).

– **Les solvants chlorés**, produits éminemment industriels, entrent dans des applications très diversifiées comme le dégraissage métallique, le nettoyage à sec, l'industrie pharmaceutique (extraction), l'électronique, la chimie, l'imprimerie, les peintures, etc. Cette application consomme 85 000 tonnes de chlore.

– **Les substituts aux CFC (HCFC et HFC)** utilisés dans les aérosols, la climatisation et le froid, les mousses de polyuréthanes et de polystyrène. Le chlore reste un intermédiaire indispensable

CHLORURES MÉTALLIQUES	CHLORURES DE MÉTALLOÏDES	CHLORATES/PERCHLORATES	AUTRES
CHLORURES FERRIQUES FLOCULANTS (TRAITEMENT DE L'EAU) GRAVURE	CHLORURE DE SILICIUM SILICIUM DE HAUTE PURETÉ panneaux solaires conducteurs électriques silice puces	CHLORATE DE SODIUM DIOXYDE DE CHLORE (BLANCHIMENT DE LA PÂTE À PAPIER) HERBICIDE	PHOSGÈNE FIBRES DE CARBONES (MATIÈRES PLASTIQUES)
CHLORURES DE ZINC GALVANISATION	CHLORURES DE PHOSPHORE PLASTIFIANTS STABILISANTS INSECTICIDES HERBICIDES AGROCHIMIE	CHLORATE DE POTASSIUM ALLUMETTES EXPLOSIFS COLORANTS	POLYCARBONATES (MATIÈRES PLASTIQUES) disques compacts biberons pièces optiques visières de cosmonautes boucliers de protection verres de sécurité
CHLORURE D'ALUMINIUM CATALYSEURS PRODUITS AROMATIQUES FLOCULANTS (TRAITEMENT DE L'EAU) RATICIDES	CHLORURES DE SOUFRE COLORANTS INSECTICIDES VULCANISATION DU CAOUTCHOUC PROTECTION VIGNES	PERCHLORATES EXPLOSIFS PROPULSEURS DE FUSÉES PYROTECHNIE	POLYURÉTHANES (MATIÈRES PLASTIQUES) ameublement équipement automobile bâtiment cuir artificiel peintures et vernis ballons de football revêtement de sols
CHLORURE DE MAGNÉSIUM CHIMIE FINE			HYPOCHLORITE DE SODIUM DÉSINFECTION (EAU DE JAVEL) DÉSINFECTION INDUSTRIELLE (PROFESSIONNELLE ET EAU POTABLE) VITAMINE C (SYNTHÈSE)
CHLORURE DE TITANE PIGMENTS (PEINTURES, PLASTIQUES)			ACIDE CHLORHYDRIQUE DÉCAPAGE (MÉTAUX) GÉLATINES (PHOTOGRAPHIQUES) AGROALIMENTAIRE CHIMIE FINE
AUTRES CHLORURES MÉTALLIQUES CATALYSEURS			



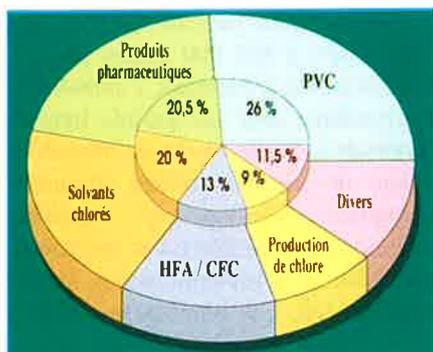


Figure 2 - Répartition des emplois par application.

pour l'obtention de ces produits qui représentent un grand progrès pour la protection de l'environnement.

– **L'acide monochloroacétique** est un intermédiaire de synthèse (obtenu par réaction du chlore sur l'acide acétique) qui entre dans la fabrication de colorants, d'herbicides sélectifs et dans un dérivé de la cellulose dont on trouve les emplois dans le couchage du papier, la pharmacie, l'alimentation, l'industrie textile, les forages pétroliers.

– **Les chlorotoluènes** sont utilisés pour élaborer des insecticides, des médicaments, des peintures, des produits spécifiquement techniques comme les liquides caloporteurs et diélectriques de transformateurs et d'équipements électriques industriels.

– **Les chlorobenzènes** et les dérivés chlorés aromatiques. Ils entrent dans la chimie fine, les polyuréthanes, les solvants, l'agrochimie, les colorants, la pharmacie. L'un d'entre eux est bien connu du grand public : le paradichlorobenzène dont on tire les déodorants et les célèbres boules antimites.

Cette longue énumération difficile à éviter si l'on veut mieux comprendre le rôle du chlore et de ses dérivés montre qu'en fait il n'y a pas un secteur de production dans les industries qui échappent à un degré ou à un autre au chlore. On comprend mieux ainsi les chiffres que l'étude américaine de Charles Rivers révèle [2] : 98 % de l'eau potable, 96 % de la protection des récoltes, 85 % des produits pharmaceutiques, 40 % des produits à usage domestique nous sont apportés par le chlore. On se référera aussi dans l'étude du Syndicat des Halogènes au chapitre consacré aux produits pharmaceutiques. Les chiffres confirment l'article «Chlore et médicaments» publié dans ce présent numéro (voir article J. Gasset, p. 40) : sur 21 principes

actifs nouveaux, mis sur le marché en 1992 en France, 4 sont des molécules nouvelles qui contiennent du chlore. Toutes les grandes classes thérapeutiques sont concernées, notamment les anti-infectieux, les cardio-vasculaires, les diurétiques, les thérapeutiques digestives, les analgésiques, les psychotropes et les neuroleptiques.

A elles seules, ces classes de médicaments représentent 60 % du marché pharmaceutique en France. Quand on aura dit que, à l'intérieur de ces classes, on trouve les produits très courants, tels que le Di-Antalvic, le Téresta, le Prozac, le Tranxène, l'Urbanyl, le Valium, l'Indocid, le Voltarène, le Lipanthyl ou le très répandu Synthol, on comprendra l'importance du chlore pour ce secteur.

Plus de 200 000 emplois en France

Le dernier volet de l'étude «L'importance du chlore dans l'économie française» s'intéresse tout naturellement à l'emploi (figure 2). Ne nous trompons pas ; il ne s'agit pas de conditionner l'existence d'emplois salariés à l'utilisation de chlore ou de dérivés chlorés, mais de montrer qu'il y a bien une corrélation à établir entre des pratiques industrielles génératrices d'emplois et l'usage de substances et dérivés chlorés qui autorisent ces pratiques.

Ainsi, on a recensé, en 1994, environ **200 000 emplois** directs dans la filière chlore et dérivés. **20 000 entreprises**, aujourd'hui, à travers toute la France, produisent ou utilisent du chlore ou des produits dérivés. Comment se répartissent ces métiers sur le plan national, dans les régions, et par marché ?

Sur le plan national, on dénombre, au total en France **202 680 emplois** liés directement à l'industrie du chlore en France. **La filière française du chlore et des dérivés se situe, en termes de métiers, au deuxième rang européen**, après l'Allemagne. En Europe, on estime à plus de 1 200 000 les salariés concernés directement par la filière du chlore.

En régions, plus de 80 % de ces emplois ont pu être identifiés de façon précise : l'étude indique que **20 000 entreprises françaises produisent ou utilisent du chlore ou des produits**

chlorés aujourd'hui. Par le nombre d'emplois directs, les régions Ile-de-France (37 100 emplois) et Rhône-Alpes (26 200 emplois) sont très nettement en tête des régions concernées par l'industrie du chlore. Dans 12 des 22 régions administratives métropolitaines, la filière chlore emploie directement **plus de 5 000 personnes**.

Enfin, en ce qui concerne **les emplois, marché par marché**, on a pu recenser les secteurs suivants :

Le secteur amont de la production et de la 1^{re} transformation du chlore emploie en France 18 140 personnes.

En aval, **quatre grandes activités** se détachent en France :

– Le secteur du **PVC**, matière plastique mondialement utilisée dans le bâtiment, l'emballage, la santé ou l'automobile, représente une activité de 52 950 emplois dans l'hexagone.

– Les applications dans le domaine de la **pharmacie** (par exemple analgésiques, pénicilline...) mobilisent plus de 41 400 personnes.

– L'utilisation des **solvants** (dégraissage métallique, nettoyage à sec, pharmacie, peintures...) constituent une activité de 40 340 emplois.

– Quant à l'activité des **HFA** (substitués aux CFC pour la chaîne du froid, la climatisation, l'isolation...), elle regroupe plus de 6 130 salariés en France.

Enfin, toujours en aval, mais de façon plus disséminée :

– **Les secteurs du chlorate et du chlorite** (blanchiment du papier où l'usage du dioxyde de chlore permet d'obtenir des effluents correspondant aux normes européennes, désherbage, produits phytosanitaires, traitement des eaux...), du perchlorate (carburants pour fusées...), du phytosanitaire, du brome, du chlorure ferrique (traitement des eaux), mais aussi les activités du stockage et du transport du chlore sont pourvoyeurs chacun d'un nombre d'emplois compris entre 2 400 et 3 600.

– **Les coagulants et floculants** (traitement des eaux), l'eau de Javel, les silicones (produits utilisés dans l'aéronautique, la médecine, la construction...) et le PTFE (anti-adhésif pour ustensiles de cuisine) induisent respectivement le travail de 500 à 1 200 personnes environ.

«L'importance du chlore et de ses dérivés dans l'économie française» est

une étude de terrain à laquelle ont été associés tous les représentants des secteurs professionnels concernés. Elle apporte un éclairage qui permet de mieux mesurer sur les plans qualitatif et quantitatif, l'importance du débat et des enjeux. De cette étude, on retiendra que le chlore et ses dérivés sont étroitement associés au savoir-faire et aux pratiques d'une solide tradition industrielle. Boire de l'eau pure, se soigner, bénéficier d'une alimentation saine et bien conditionnée sont des atouts dont nous profitons à chaque instant, dans tous les faits et gestes bien banals de la vie quotidienne et ceci en toute tranquillité. C'est aussi la conclusion que nous apporte cette étude.

Références

- [1] J.-P. Detournay (Solvay), Tendances actuelles et futures de la production du chlore de la soude caustique et des dérivés chlorés (3e Séminaire technique Euro Chlor, Paris 1993.
- [2] C. Rivers, Chlorine Chemistry and the US Economy, 1993.

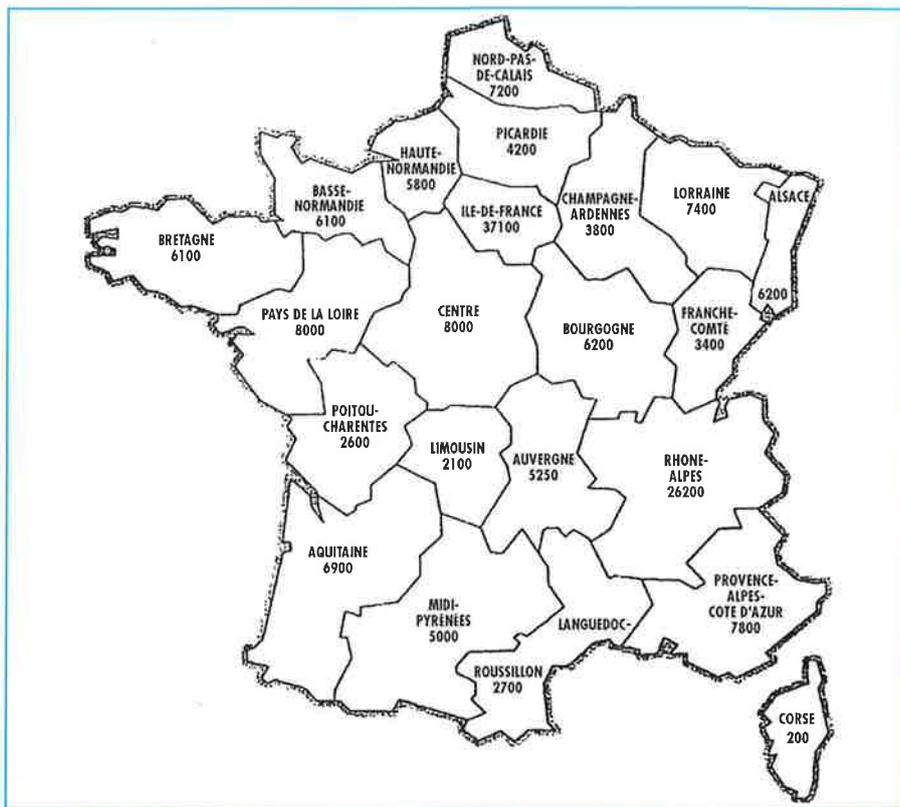


Figure 3 - Répartition géographique des emplois de l'ensemble de la filière du chlore. Total des emplois : 202 678. Emplois localisés précisément dans les régions : 166 050. Emplois non affectables géographiquement : 36 628.



CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

CNRS Formation

au service de l'Entreprise

du 9 au 13 janvier 1995 à TALENCE (33)

**Formation aux spectrométries
Infrarouge par transformée de Frouier et Raman**

du 16 au 20 janvier et du 6 au 9 février 1995 à LYON (69)

**Formation de la Personne Compétente à la radioprotection.
Option IIA : sources scellées**

du 16 au 20 janvier et du 13 au 16 mars 1995 à LYON (69)

**Formation de la Personne Compétente à la radioprotection.
Option IIB : sources non-scellées**

stage à la carte à SOLAIZE (69)

Application de la spectrométrie d'émission à plasma en analyse

Catalogue, programme et inscriptions :

CNRS Formation

1 place Aristide Briand- 92195 MEUDON Cedex - FRANCE

Téléphone : (33-1) 45 07 56 72 - Télécopie : (33-1) 45 07 59 00

L'unité chlore-soude à membrane de Fos

Une bonne intégration

Jacques Dugua* ingénieur, Angelo Ottaviani** ingénieur

Elf Atochem est le premier producteur français de chlore et le troisième en Europe avec une capacité proche de 1 million de tonnes de chlore sur ses quatre sites français. Afin de fournir la matière première nécessaire à l'extension de capacité de l'atelier chlorure de vinyle monomère de son site de Fos-sur-Mer, Elf Atochem a construit, puis démarré en mai 1992, une unité de 120 kt/an de chlore par le procédé membrane. Elf Atochem avait implanté, dès 1976, une unité de chlore par le procédé diaphragme sur le site de Fos puis une unité de CVM. En 1980 la capacité de l'unité chlore diaphragme a été doublée et des unités de PCl_3 puis P_4S_{10} ont été successivement démarrées.

Le chlore est pour la chimie une matière première incontournable et sa production témoigne de la vitalité industrielle et économique d'un pays.

Ceci est démontré par le niveau économique des pays producteurs et par la progression des capacités de production sur le plan mondial qui sont passées de 30 kt/an au début du siècle à près de 44 millions de tonnes par an de nos jours.

Aujourd'hui, près de 50 % du chiffre d'affaires, plus de 30 % des investissements et environ 25 % des emplois de l'industrie chimique mondiale reposent sur les activités chlore, soude et dérivés.

Trois procédés sont utilisés pour obtenir du chlore et son produit associé la soude à partir de chlorure de sodium, matière première disponible dans la nature en quantités quasi illimitées.

Le plus ancien de ces procédés, l'électrolyse à cathode de mercure représente près de 70 % des capacités installées en Europe, mais le procédé à diaphragme est de loin le procédé le plus utilisé dans le monde, surtout aux États-Unis. L'électrolyse à membrane, mise au point dans les années 1970 et développée dans les années 1980, est le fruit de l'évolution des technologies notamment avec l'apparition des membranes perfluorées.

Elf Atochem utilise à ce jour les trois procédés dans ses quatre sites français :

- Jarrie : 155 kt/an (procédé mercure),
- Saint-Auban : 180 kt/an (procédé mercure),
- Lavéra : 320 kt/an dont 170 kt/an (procédé mercure) et 150 kt/an (procédé diaphragme),
- Fos : 270 kt/an dont 150 kt/an (procédé diaphragme) et 120 kt/an (procédé membrane).

Choix de la technologie membrane

Actuellement dans le monde, la technologie qui se développe pour les nouvelles installations est la technologie membrane. Dans le cadre de l'extension de capacité de l'unité chlore-soude de Fos et avec la facilité d'accès au sel due au couplage diaphragme-membrane, il

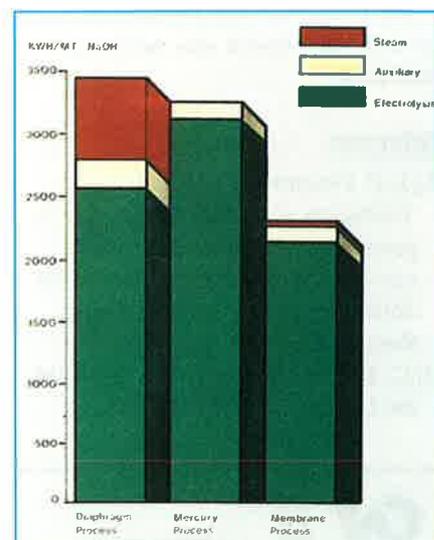


Figure 1 - Comparaison de la consommation énergétique (en kWh/t NaOH) des trois procédés de production de chlore. 1 tonne de vapeur : 250 kWh). Procédé diaphragme, procédé mercure, procédé membrane, vapeur, énergie électrique hors électrolyse, énergie électrolyse.

était important d'utiliser le procédé membrane qui, de plus, permet d'obtenir :

- un gain énergétique par rapport aux deux autres procédés (figure 1),
- des produits très purs, soude et chlore.

Elf Atochem se devait d'étudier, puis de développer cette technologie afin d'assurer sa compétitivité.

Depuis 1984, Elf Atochem a effectué des essais au stade pilote pour tester les électrolyseurs proposés par différents bailleurs de technologie et étudier la purification secondaire de la saumure permettant d'obtenir la saumure de très grande pureté nécessaire au procédé membrane.

A l'issue de ces essais, la technologie membrane monopolaire De Nora Permelec (DNP) a été retenue et une unité de 120 kt/an de Cl_2 comprenant 52 électrolyseurs monopolaires du type 34 DD 175

* Centre technique d'Elf Atochem, Direction technique, chemin de la Lône, BP 32 (CTL), 69310 Pierre Bénite.
Tél. : 72.39.66.16. Fax : 72.39.65.10.

** De Nora Permelec, via Bistolfi 35, 20134 Milan, Italie.
Tél. : +39 (2) 21291. Fax : +39 (2) 215 49 53.

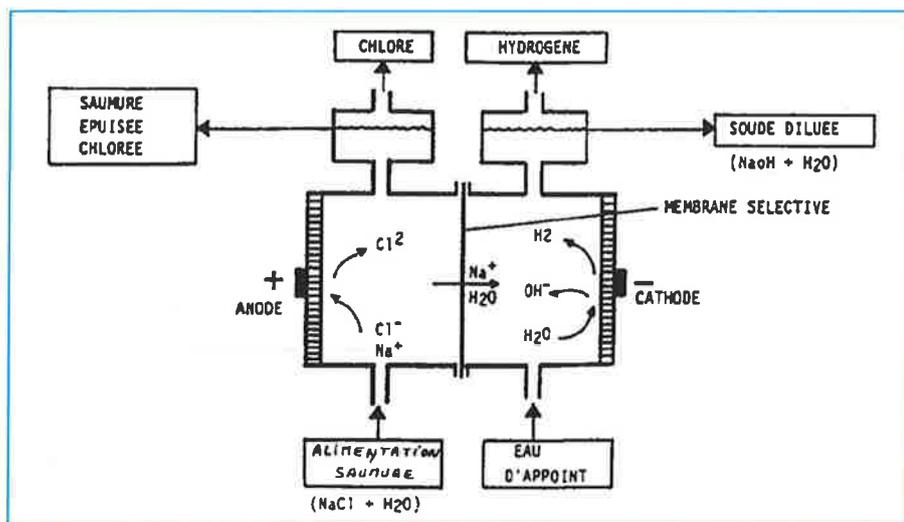


Figure 2 - Schéma du procédé à membrane.

a été construite sur le site de Fos et démarrée en mai 1992.

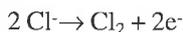
La société De Nora Permelec a une très grande expérience dans le génie électrochimique et particulièrement dans le chlore soude depuis 1923 (voir encadré).

Principe de la technologie chlore-soude membrane

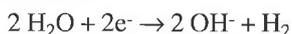
Dans le procédé à membrane, la cellule élémentaire d'électrolyse est composée d'un compartiment anodique et d'un compartiment cathodique séparés par une membrane.

L'application d'une différence de potentiel suffisante entre anode et cathode provoque :

– à l'anode :



– à la cathode :



– le passage des ions Na^+ hydratés du compartiment anodique vers le compartiment cathodique à travers la membrane (figure 2).

Constitution de la membrane

Elle est constituée d'un polymère perfluoré à deux couches sur lequel ont été greffés des groupes échangeurs de cations : sulfoniques ($-\text{SO}_3^-$) côté anodique et carboxyliques ($-\text{COO}^-$) côté cathodique (figure 3).

Lors de l'électrolyse, à l'intérieur de la membrane se forment des microcanaux recouverts de charges négatives fixes ($-\text{SO}_3^-$ et $-\text{COO}^-$) qui facilitent le transfert des ions Na^+ hydratés vers la

cathode et empêchent le passage des ions OH^- vers l'anode.

En effet, tout passage de OH^- du compartiment cathodique vers le compartiment anodique contribue à une perte de rendement Faraday due aux réactions parasites conduisant à la formation d'oxygène dans le chlore et de chlorate de sodium dans l'anolyte.

Ces membranes bicouches sélectives échangeuses de cations permettent de produire de la soude 30 à 35 % (contrôlée par introduction d'eau dans le compartiment cathodique) avec des rendements initiaux supérieurs à 96 %. Les conditions optimales d'exploitation sont les suivantes :

- concentration anolyte : 200 à 230 g/l en NaCl,
- concentration catholyte : 31 à 34 % en NaOH,
- température : 83 à 88 °C,
- densité de courant : 3 à 4 kA/m².

La technologie membrane exige une

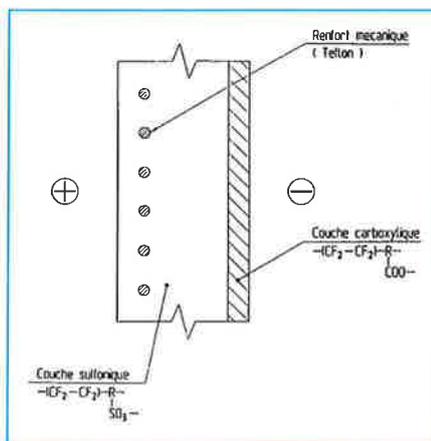


Figure 3 - Structure de la membrane (vue en coupe).

purification très poussée de la saumure d'alimentation contenant, par exemple, moins de 20 ppb en Ca et Mg. Cette exigence est nécessaire pour maintenir les performances de la membrane dans le temps (durée de vie de l'ordre de deux à trois ans).

Gap défini et gap zéro

Un avantage important de la technologie De Nora Permelec est de pouvoir opérer en gap zéro. Cela signifie que la distance interpolaire est minimale, la membrane est plaquée contre l'anode au moyen d'un matelas souple en nickel en contact avec la cathode activée (figure 4).

Cette technique (brevet DNP) permet d'abaisser sensiblement la tension des cellules : gain de 120 à 150 mV soit environ 120 kWh/t de Cl_2 en gap zéro par rapport à un gap défini.

Description d'un électrolyseur à membrane monopolaire DNP modèle 34DD 175

La technique monopolaire signifie que les cellules élémentaires constituant l'électrolyseur sont alimentées électriquement en parallèle. Ainsi la charge se répartit entre chaque cellule et la tension aux bornes de l'électrolyseur est la même que celle de chaque cellule élémentaire.

L'électrolyseur modèle 34 DD 175 est l'électrolyseur monopolaire le plus grand jamais réalisé au monde. Il est constitué d'un assemblage type filtre-press, maintenu par dix tirants extérieurs munis de ressorts de compression qui comporte :

- 16 éléments cathodiques intermédiaires,
- 2 éléments cathodiques terminaux,
- 17 éléments anodiques intermédiaires,
- 34 membranes de 1,75 m² soit environ 60 m² au total.

La figure 5 montre une vue éclatée et la figure 6 un électrolyseur installé dans la salle d'électrolyse.

Cet assemblage est surmonté par deux réservoirs de dégazage, deux collecteurs de recirculation et quatre collecteurs de distribution et de collecte.

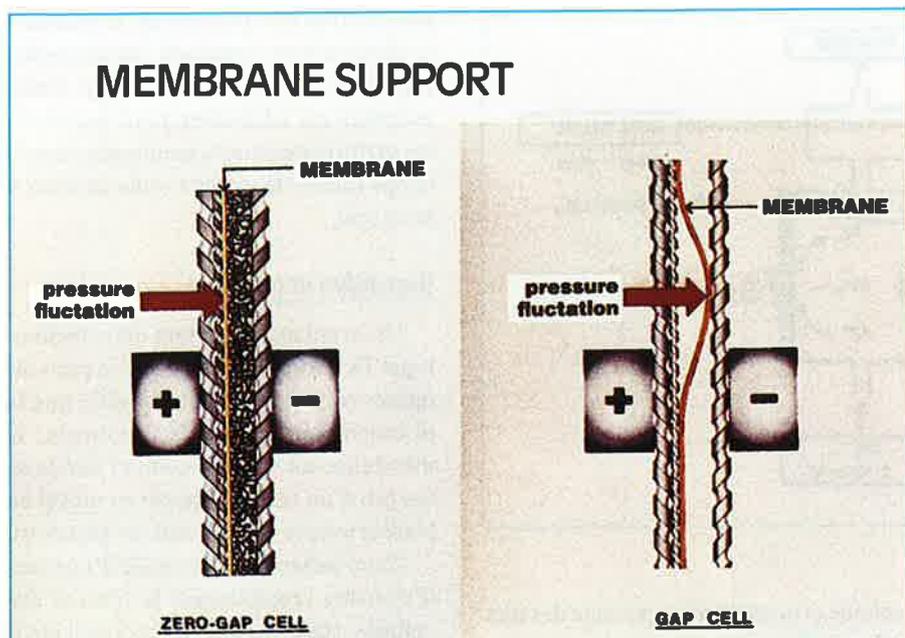


Figure 4 - Support de membrane. Variation de pression. Cellule avec gap zéro. Cellule avec gap défini.

Éléments anodiques

Le corps central en acier joue à la fois le rôle de support et de distributeur de courant. Il se prolonge vers l'extérieur par deux «oreilles» acier recouvertes de cuivre pour la liaison électrique avec le jeu de barres par clinquants en cuivre.

Cette plaque d'acier est équipée de plots acier disposés régulièrement. C'est par ces plots que le courant est distribué au porte-anodes.

De part et d'autre du corps central, une cloison sous forme d'une plaque gaufrée en titane assure l'étanchéité. Elle est fixée par soudure aux plots.

Sur cette plaque titane, au droit des plots est soudé le porte-anodes, c'est une plaque en titane déployé à larges mailles. Chaque élément anodique représente donc deux compartiments anodiques adjacents disposés dos à dos.

Sur cet ensemble, toujours par soudure, est fixée l'anode en titane déployé à fines mailles, revêtu DSA (Duplex Anode). Cette anode est facilement remplaçable.

Aux extrémités haute et basse de l'élément anodique, une manchette titane intégrée de manière étanche dans le corps acier permet d'alimenter et d'évacuer l'anolyte.

En point haut des compartiments, un évent de dégazage rejoignant la manchette de sortie évite la stagnation de poche de gaz.

Éléments cathodiques

Intermédiaire

Il est très similaire à l'élément anodique, le titane est remplacé par du nickel, la cathode en nickel activée est l'équivalent du porte anodes.

Dans la géométrie à gap zéro, un matelas en nickel plaque la cathode activée sur la surface cathodique de la membrane (figure 4).

Terminal

Il est identique à l'élément ci-dessus mais ne comporte qu'un seul compartiment.

Séparateurs et liaisons

Un séparateur cathodique en nickel et un séparateur anodique en titane reçoivent les manchettes sorties des compartiments cathodique et anodique par l'intermédiaire de flexibles en Teflon.

Ce sont deux réservoirs parallèles équipés chacun de :

- une sortie gaz en point haut,
- une sortie électrolyte par surverse à mi-hauteur,
- une sortie en point bas pour le recyclage de l'électrolyte.

Le séparateur anodique est de plus équipé d'un piquage pour l'injection d'acide chlorhydrique, lequel permet d'abaisser la teneur en O_2 dans Cl_2 .

Le séparateur cathodique est situé plus haut que l'anodique maintenant ainsi une différence de charge, donc de pression entre les deux compartiments d'une cellule élémentaire pour maintenir la membrane plaquée sur l'anode.

Le volume de ces séparateurs est dimensionné de manière à assurer le recouvrement total de la membrane, en cas d'arrêt de l'électrolyseur.

Un collecteur de recyclage relie chaque séparateur aux manchettes d'alimentation des compartiments. La liaison est assurée par une «clarinette» équipée de flexible Teflon. Sur chacun de ces collecteurs de recyclage, un piquage permet l'alimentation en saumure ou en eau déminéralisée et une vanne manuelle est utilisée en phase de démarrage.

L'électrolyseur est monté entre deux cadres acier soutenant les tirants.

Chaque élément appuie sur la structure de support, isolé par une couche de PVDF, par des isolateurs en porcelaine.

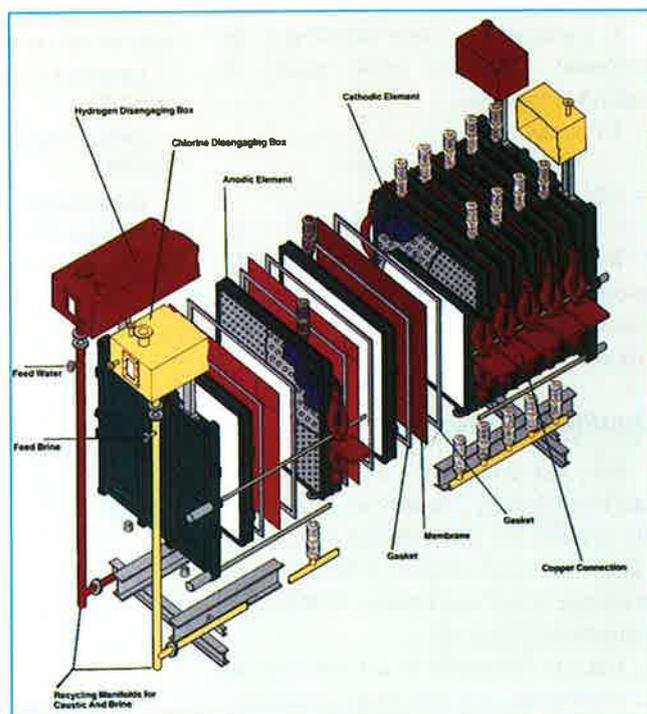


Figure 5 - Vue éclatée d'un électrolyseur DNP. Éléments cathodique, élément anodique, Boîte sortie Cl_2 , Boîte sortie H_2 , Alimentation eau, Alimentation saumure, Manifolds pour récupération soude et saumure épuisée.



Figure 6 - Vue d'un électrolyseur.

Le support repose sur quatre isolateurs fixés sur le béton de fondation.

Un isolement électrique à trois barrières en série est ainsi réalisé entre l'électrolyseur et le sol.

Caractéristiques techniques spécifiques à la technologie DNP

Caractéristiques électrochimiques et de procédé

- Le corps central en acier des éléments assure une distribution homogène de courant sur toute la surface active, et cette homogénéité optimise les performances de la membrane.
- La géométrie gap zéro soutient mécaniquement la membrane et réduit les chutes ohmiques et donc la tension des cellules.
- Le renouvellement de la partie active des électrodes (anodes et cathodes) est facile et peut être effectué sur le site utilisateur par simple échange standard.
- La recirculation naturelle de l'anolyte et du catholyte, réalisée par «gas lift» à un débit de dix à vingt fois l'alimentation saumure, complète l'optimisation de l'homogénéité de fonctionnement de la membrane sur toute la surface active.
- De plus, cette recirculation permet d'alimenter chaque électrolyseurs individuellement avec de l'acide chlorhydrique, en réalisant un contrôle constant de la teneur en oxygène dans le chlore, en respectant les conditions opératoires optimales de la membrane (pH anolyte > 2).
- Cette caractéristique permet de contrôler avec précision la teneur en

oxygène du chlore produit et éventuellement d'éviter d'autres méthodes de purification du chlore plus coûteuses en investissement.

Sécurité de fonctionnement

L'ensemble de la salle électrolyse (ainsi que toutes les annexes) est automatisé et piloté par SNCC (Système Numérique de Contrôle Commande) Honeywell 3000 et par un automate de sécurité Triconex. Les électrolyseurs sont équipés de systèmes de sécurité qui évitent tout incident entraînant des arrêts tels que :

- le système Ecasys permet de détecter en temps réel les défauts de l'alimentation saumure sur chaque électrolyseur,
- la tension de chaque électrolyseur est contrôlée en continu par DCS avec alarmes et asservissements,
- le débranchement électrique d'un électrolyseur pour entretien est effectué au moyen d'un court-circuiteur spécialement conçu par DNP sans modifier la charge électrique donc la production des autres électrolyseurs,
- le système Melis permet de repérer et de changer les membranes défectueuses sans démontage complet de l'électrolyseur.

Intégration de l'unité membrane avec l'unité diaphragme existante

Le schéma de la *figure 7* permet de comprendre comment l'intégration de l'unité membrane a été effectuée avec l'unité diaphragme à Fos.

Saumure Vauvert

De la saumure à 300 g/l est extraite de plusieurs puits sur le site de Vauvert, au nord-ouest d'Arles. Elle alimente les sites chloriers de Fos et de Lavéra.

Épuration de la saumure

Précipitation des ions Ca^{++} et Mg^{++} par addition de NaOH et Na_2CO_3 (sous forme de $\text{CO}_2 + \text{NaOH}$).

Le strontium est précipité sous forme de carbonate et les autres métaux Fe, Al, Zn, Ni, etc. sous forme d'hydroxyde. La saumure subit ensuite une filtration suivie d'un passage sur résine échangeuse d'ions pour éliminer les métaux tels que Ca, Mg, Sr, etc. Les spécifications exigées sont de l'ordre de quelques ppb de ces éléments dans la

Groupe Oronzio De Nora

Fondé en 1923 par Oronzio De Nora, le groupe De Nora est devenu un des leaders mondiaux de l'ingénierie et de la fourniture d'installations pour l'industrie électrochimique et électrométallurgique.

De Nora Permelec (DNP), dont le siège est à Milan, est la société la plus importante du groupe De Nora qui possède des filiales au Brésil, Allemagne, France, Inde, Chine, Japon et Singapour.

Ces sociétés opèrent dans les secteurs suivants :

- chlore, soude caustique (potasse) par électrolyse de la saumure avec technologie à amalgame, diaphragme et membrane,
- chlorate de sodium et potassium,
- production, sur place, d'une solution de chlore actif en utilisant eau de mer ou saumure (Seaclor(E) - Mac(TM)),
- hydrogène et oxygène de haute pureté par électrolyse de l'eau,
- électrolyseurs à membrane «Hydrina» pour sels sodiques sans chlorure,
- pile à combustible type SPFC,
- protection cathodique des structures métalliques.

Le groupe Oronzio De Nora est également leader dans les revêtements d'électrodes et matériaux support anodes DSA (dimensionally stable anode) (cf. *L'Actualité Chimique*, janvier-février 1992, 1,9).

Actuellement le groupe a installé dans le monde : 250 installations chlore-soude (30 avec technologie à membrane), 160 installations Seaclor(R), 70 installations pour l'électrolyse de l'eau, 420,000 m² d'électrodes.

saumure alimentant la salle membrane.

Exemples :

Ca + Mg < 20 ppb	SO_4^- < 5 g/l
I_2 < 1 ppm	SiO_2 < 15 ppm
Sr < 0,1 ppm	Ba < 0,05 ppm

Une salle membrane a besoin de sel solide pour reconcentrer l'anolyte. Le couplage d'un procédé diaphragme avec un procédé membrane présente les avantages suivants :

- La saumure appauvrie en sortie d'une salle membrane est resaturée par du «sel de pêche» provenant de la concentration soude alimentée en liqueur cathodique de la salle chlore diaphragme.
- Saumure de bonne qualité alimentant la salle diaphragme.

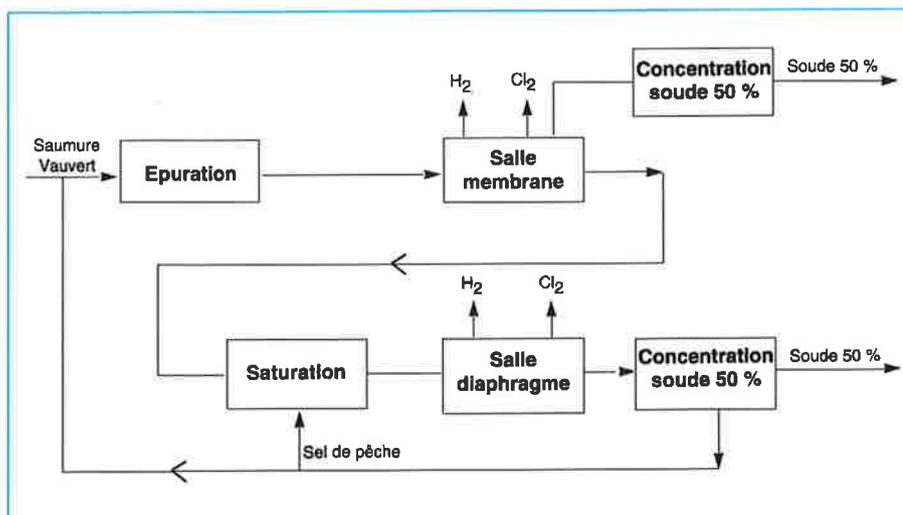


Figure 7 - Intégration de l'unité membrane avec l'unité diaphragme.

– Intérêt économique, le sel de la saumure Vauvert ayant un coût nettement inférieur au sel marin.

Utilisation du Cl₂ et du H₂

– Le chlore est utilisé dans les unités chlorure de vinyle monomère, PCI₃ et synthèse d'HCl, une faible part est expédiée par wagons.

– L'hydrogène est valorisé à près de 80 % aux chaudières pour la production de vapeur, le reste étant vendu à la société L'Air Liquide.

Performance de la salle

La salle membrane a été équipée de membranes fournies par les deux princi-

aux producteurs mondiaux Du Pont et Asahi Glass. Le démarrage a eu lieu en mai 1992, la production nominale prévue de 215 kA (3,6 kA/m²) correspondant à 115 kt/an de chlore a été atteinte en quelques jours.

Conclusion

Le procédé membrane, économique d'un point de vue consommation énergétique est, par ailleurs, plus exigeant au niveau de sa conduite. Il exige en particulier une saumure de très haute pureté, un soin particulier pour la réfection des électrolyseurs (manipulation des membranes) et un strict respect des conditions opératoires en régime stable et en régime transitoire. La qualité des produits obtenus, la soude en particulier, et le couplage avec un procédé diaphragme pour l'obtention d'un sel solide sont des atouts majeurs.

Le numéro de décembre 1994 de L'Actualité Chimique sera accompagné d'un supplément de **210 pages** consacré à

LA PHOTOCHEMIE

Ce document constitue une synthèse des connaissances et réalisations industrielles établie par le club Photochimie de l'EDF et le groupe Photochimie de la Société Française de Chimie

Sommaire

- Bases élémentaires de la photochimie
- Nouvelles voies photochimiques en synthèse organique
- Photochimie préparative industrielle
- Photochimie et environnement
- Photochimie et matériaux moléculaires d'hier et d'aujourd'hui
- Évolution photochimique des macro-molécules organiques et synthétiques
- Systèmes photochimiques supramoléculaires

Un nombre limité d'exemplaires de ce numéro spécial de L'Actualité Chimique est disponible à la **vente au prix exceptionnel de 380 FTTC..**

Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : (1) 43.25.20.78. Fax : (1) 43.25.87.63.

L'électrolyse à mercure

Jacques Y. Van Diest* Ingénieur civil électricien-mécanicien A. Ir. Br.

Le chlore, découvert par Scheele en 1774, est produit par voie électrolytique depuis les dernières années du XIX^e siècle. La production s'est accrue rapidement, surtout depuis la fin de la seconde Guerre mondiale. La *figure 1* montre l'évolution de la production dans le monde et en Europe occidentale.

Cette expansion s'explique par le rôle essentiel que joue le chlore dans la chimie. Au moins 50 % de toute l'industrie chimique est basée sur le chlore. Il est utilisé pour la fabrication de quelques 15 000 produits différents, que le chlore soit élément constitutif de la molécule finale ou qu'il ait été utilisé au cours des étapes de la fabrication.

La capacité installée s'élève aujourd'hui à 44 millions de tonnes de chlore par an dont 11 millions environ en Europe occidentale. Les procédés de fabrication sont essentiellement électrolytiques. Ils comprennent :

- l'électrolyse de saumure : procédé à diaphragme, procédé au mercure, procédé à membrane ;
- l'électrolyse d'acide chlorhydrique ;
- l'électrolyse de sels fondus.

L'électrolyse de saumure est de loin la plus utilisée. Elle produit simultanément du chlore, une solution (ou lessive) de soude caustique et de l'hydrogène.

L'électrolyse d'acide chlorhydrique est un procédé de recyclage de chlore

qui produit du chlore et de l'hydrogène.

L'électrolyse de bains de sels fondus à haute température (500 °C) est utilisée pour la production de sodium et de calcium métalliques. Le chlore est le coproduit obligé.

Les cellules à mercure se sont surtout développées en Europe et les cellules à diaphragme aux États-Unis. De mise au point récente, les cellules à membrane sont sans doute appelées à remplacer progressivement les autres types de cellules.

La *figure 2* montre l'évolution mondiale dans le temps de l'utilisation des trois procédés et la *figure 3* compare les utilisations dans le monde et en Europe.

Utilisations des produits de l'électrolyse

Les usages des trois coproduits de l'électrolyse de la saumure sont tellement répandus qu'il n'est possible d'en citer ici que quelques-uns parmi les principaux :

A. Chlore

- chlore élémentaire
- chloration des C1 : silicones, fluoropolymères (Teflon), fluides frigorigènes, polyuréthanes, polycarbonates
- chloration des C2 : chlorure de polyvinyle (PVC), solvants (tri, per,...)
- chloration des C3 : épichlorhydrine, glycérine
- composés inorganiques : hypochlorite de soude (eau de Javel), chlorure ferrique, acide chlorhydrique, bioxyde de titane, silicium.

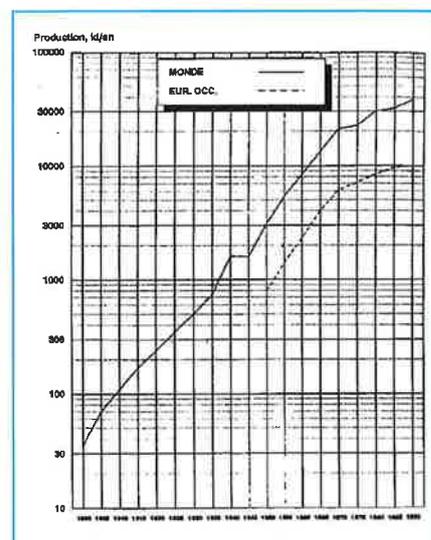


Figure 1 - Évolution de la production de chlore.

B. Soude caustique

Pâte à papier, fibres textiles, savon, aluminium,

C. Hydrogène

Eau oxygénée, traitement des huiles (margarine), électronique (fabrication des puces).

Les domaines d'utilisation sont multiples : industrie, santé, cosmétiques, produits d'entretien, télécommunications, transports en commun, aviation, loisirs, habitation, agriculture, alimentation, ameublement, traitement des eaux, vacances, automobiles, habillement.

Aperçu théorique de l'électrolyse à mercure

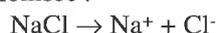
Le schéma de principe du procédé à cathode de mercure est donné à la *figure 4*.

* Euro Chlor Technical and Safety Consultant, 52 C, rue du Dragon, 1640 Rhode Saint-Genèse, Belgique.
Tél. : +32 (2) 358.47.00.
Fax : +32 (2) 358.47.00.

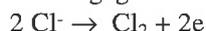
La cellule d'électrolyse moderne est un bac allongé, qui comporte des anodes en titane et une cathode mobile de mercure s'écoulant sur le fond de la cellule, et dans lequel circule une saumure concentrée. Sous l'effet du courant électrique continu, le chlore se dégage à l'anode et le sodium se dissout dans la cathode de mercure pour former un amalgame. L'amalgame s'écoule dans un réacteur séparé appelé pile où il réagit avec de l'eau pour donner de l'hydrogène et une solution de soude caustique à 50 %. Le mercure régénéré est renvoyé par pompe dans l'électrolyseur.

Les réactions sont simples.

Le sel est en solution sous forme de saumure ionisée :



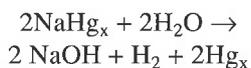
Le chlore se dégage à l'anode :



Le sodium s'amalgame à la cathode



L'amalgame est décomposé dans la pile :



La pile est en réalité une pile en court-circuit, du graphite en constitue la cathode et l'amalgame, l'anode.

Les piles modernes ont généralement la forme d'un cylindre vertical rempli de billes ou d'éléments en graphite.

La quantité produite est donnée par la loi de Faraday :

1 faraday = 96 487 coulombs décharge
1 équivalent-gramme de chlore = 35,457 g.

Le rendement n'étant malheureusement pas de 100 %, la production journalière, en tonnes/jour, d'une salle d'électrolyse est donnée par la relation :

$$P = 0,03174 N.R_c.I$$

où N est le nombre de cellules dans la salle; R_c , le rendement du courant, rapport entre les quantités produites et les quantités calculées par la loi de Faraday I, l'intensité du courant, en kA.

Les rendements de courant anodique (en chlore) et cathodique (en NaOH) sont légèrement différents, les réactions secondaires affectant différemment ces deux postes.

La perte essentielle de rendement est due à la réduction cathodique du chlore produit et dissous dans la saumure. Cette perte est pratiquement indépendante de l'allure de marche mais fonction du pH, de la température et de la concentration en NaCl. La perte anodique supplémentaire est due au dégagement d'oxygène à l'anode. La perte cathodique supplémentaire est due à la formation d'hydrogène à la cathode.

En négligeant en première approximation les pertes supplémentaires, on peut écrire :

$$R_c = 1 - c/D \text{ avec } D = I/S$$

où c est une constante ; S, la surface cathodique en m^2 ; D, la densité de courant en kA/m^2 .

On voit que le rendement augmente avec l'allure de marche.

La consommation d'énergie électrique d'une cellule vaut UI, U étant la tension aux bornes d'une cellule.

Pour une salle, la consommation est de 24 UNI/ R_t kWh haute tension par jour.

R_t est le rendement de transformation du courant depuis la haute tension alternative jusqu'au courant continu basse tension.

La consommation spécifique, C en kWh/t Cl_2 est donc donnée par :

$$C = 756 U/R_c R_t$$

La tension aux bornes d'une cellule peut se représenter par :

$$U = U_o + kD \text{ (volts)}$$

U_o , somme des tensions réversibles anodique et cathodique, vaut environ 3,1 V.

En pratique, les cellules sont généralement exploitées dans la gamme de $D = 4$ à $14 \text{ kA}/\text{m}^2$.

Comme ordre de grandeur, admettons $k = 0,1 \text{ m}\Omega \text{ m}^2$.

k, mesure de la résistance électrique de la cellule, dépend :

- de la géométrie de la cellule,
- de la qualité des contacts électriques,
- et, surtout, de la résistance de la saumure, c'est-à-dire de la distance entre électrodes.

Les salles modernes comptent 100 à 150 cellules et peuvent produire jusqu'à 300 000 tonnes de chlore par an.

La consommation ne dépasse pas 3 300 kWh par tonne de chlore et peut même être inférieure à 3 000 kWh (en courant continu).

Les coproduits sont en proportion stoechiométrique.

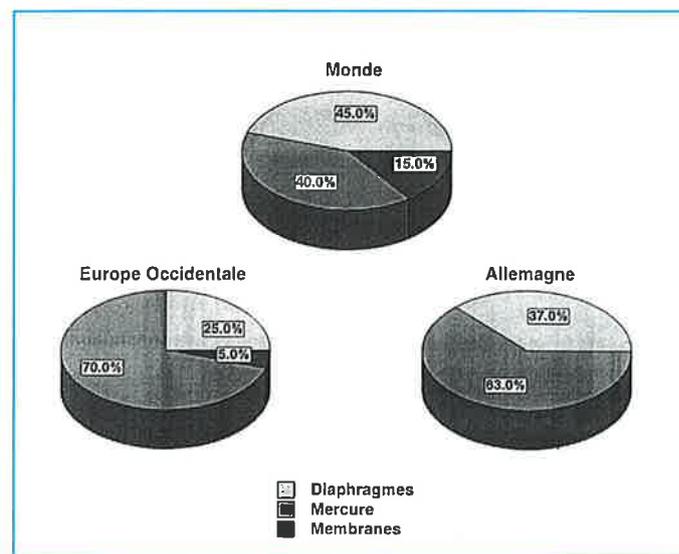
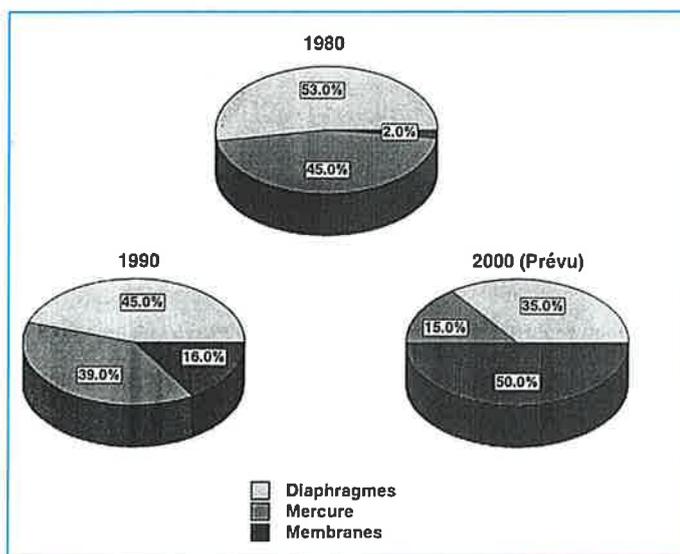


Figure 2 - Évolution de l'utilisation des trois procédés d'électrolyse dans le monde. Source : Chloralkali Symposium 1990, Washington.

Figure 3 - Comparaison entre l'utilisation des trois procédés d'électrolyse en 1989 (par région). Source : Information chimie, 1989, n° 310.

Avec 1 000 kg de chlore, on obtient 1 130 kg NaOH (en 100 %) et 28 kg d'hydrogène.

L'usine électrolytique

La figure 5 donne un schéma d'ensemble de l'usine.

Principales matières premières

Alimentation en énergie électrique

Les usines sont alimentées en haute ou moyenne tension alternative et utilisent des transformateurs pour abaisser la tension vers 300 à 500 volts et des redresseurs pour fournir un courant continu. Des ponts de barre en cuivre ou en aluminium assurent le transport du courant aux cellules disposées électriquement en série.

Saumure

Les électrolyses à mercure peuvent être alimentées en sel pur, sel impur ou saumure. La saumure appauvrie peut être rejetée à la mer après traitement de démercurisation.

Le sel est utilisé pour resaturer la saumure sortant des cellules d'électrolyse. Le sel impur est meilleur marché mais son épuration nécessite des investissements importants et des frais d'exploitation appréciables. Il faut surtout limiter les teneurs en calcium, magnésium, sulfate et fer. La présence d'insolubles et de métaux lourds doit également être évitée.

Le traitement de la saumure implique dans tous les cas une épuration analogue mais c'est la quantité soumise à épuration qui varie.

La saumure sortant des cellules est appauvrie en sel et acide, et est chlorée. Elle est successivement :

- déchlorée à l'air dans un scrubber. Une faible teneur résiduelle en chlore actif maintient le mercure sous forme soluble et évite l'accumulation de mercure dans les boues ;
- neutralisée par ajout de NaOH. Le pH doit rester inférieur à 8,5 pour éviter la précipitation d'hydroxyde de magnésium dans le saturateur ;
- resaturée en NaCl dans un saturateur ;
- épurée dans une série de digesteurs ;
- décantée pour éliminer les impuretés précipitées, avec addition d'un adjuvant

de décantation ;

– filtrée sur filtre à sable pour parfaire la décantation ;

– acifiée à pH = 3 ;

– éventuellement réchauffée avant introduction dans les cellules.

L'épuration procède par étapes successives :

- dans un premier digesteur, le magnésium et le fer sont précipités sous forme de $Mg(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$ par addition de NaOH ;
- dans le deuxième digesteur, le calcium est précipité sous forme de $CaCO_3$ par addition de Na_2CO_3 ;
- dans le troisième digesteur, où ne passe en général qu'une fraction du débit, le sulfate est précipité sous forme de $BaSO_4$ par addition de chlorure de baryum.

Les teneurs en impuretés métalliques de la saumure doivent être faibles. En effet, les alcalino-terreux, Mg et Ca, s'amalgament sous forme d'un composé dissous dans le mercure et s'oxydent à l'interface alcalin avec la saumure. Ils empêchent la décharge des ions sodium et forment des croûtes sur lesquelles se dégage de l'hydrogène. Les teneurs en Fe, Ni, Cr, Mo, Ti, V doivent être limitées non à cause d'une perte de rendement due à l'intensité du courant de réduction, qui est négligeable, mais parce que cette réduction peut provoquer un dégagement sensible d'hydrogène.

Eau d'alimentation des piles

L'eau doit être déminéralisée et exempte de matières organiques.

Les cellules d'électrolyse

Les cellules modernes sont assez semblables entre elles. Les principaux constructeurs sont Uhde, De Nora, Krebs, Olin-Mathieson et Solvay.

Les cellules ont 10 à 15 m de longueur et 1,6 à 2,1 m de largeur. La pente est de 1,5 à 2 %. La sole est épaisse et rigide pour garantir l'horizontalité transversale. Des pièces d'extrémité permettent, d'un côté, l'entrée de saumure et de

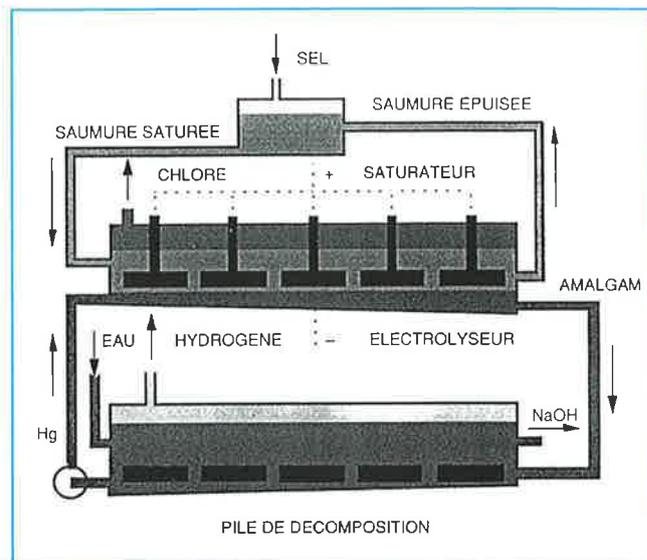


Figure 4 - L'électrolyse à mercure.

mercure et les sorties de chlore, de l'autre côté, les sorties d'amalgame et de saumure pauvre. Des gardes séparent les compartiments.

Des pieds-droits supportent les ensembles anodiques. Les anodes, autrefois en graphite, sont maintenant en titane revêtu d'une couche d'oxyde de métaux rares. Ces anodes ont permis de réduire la tension et d'améliorer le rendement en réduisant les réactions parasites.

A titre d'exemple, la figure 6 montre une vue d'une salle de cellules Solvay.

La distance anode-cathode est ajustée automatiquement pour la maintenir à la valeur optimale et minimiser la consommation énergétique.

Chaque cellule est munie de court-circuiteurs manuels ou automatiques qui permettent de la by-passer électriquement pour les opérations d'entretien.

Le traitement des produits

Soude caustique

La soude est produite directement à la concentration commerciale de 50 %. Il suffit de la refroidir, de la démercuriser par filtration sur charbon actif et de dégazer l'hydrogène qu'elle contient. Très pure, elle ne contient que des traces de sel.

Hydrogène

L'hydrogène est refroidi individuellement à la sortie de chaque pile. Il est comprimé pour être distribué aux utilisateurs. Avant cela, il est encore refroidi et

Tableau I - Comparaison entre les trois procédés d'électrolyse.

Procédé	Avantages	Inconvénients
Mercure	Obtention directe NaOH 50 % très pure Cl ₂ et H ₂ très purs Purification de saumure simple	Emploi de mercure Emploi de sel solide ou épuration poussée Exploitation et protection de l'environnement relativement coûteuses
Diaphragme	Emploi de saumure de sondage	Emploi d'amiante Obtention de NaOH impure et diluée, à concentrer Teneur assez élevée en O ₂ dans Cl ₂
Membrane	Faible consommation d'énergie Faibles coûts globaux	En général, emploi de sel solide Purification très poussée de saumure Concentration de lessive 32 % Teneur élevée en O ₂ dans Cl ₂ Coût des membranes Élimination des membranes usagées

démécurisé. Il est d'une très grande pureté.

Chlore

Le chlore sortant de la salle d'électrolyse est refroidi, filtré, séché jusqu'à moins de 20 mg H₂O par kg Cl₂ et comprimé pour envoi aux utilisateurs.

Il a la composition suivante, en pourcentage volumique :

Cl ₂	98-99 %
H ₂	0,1-0,5
O ₂	0,1-0,3
N ₂	0,2-0,5
CO ₂	0,2-0,5

Une partie du chlore est liquéfiée pour permettre son stockage et son

transport et aussi pour l'épurer en gaz légers, ce qui est indispensable pour certaines utilisations. La liquéfaction se fait par combinaison de compression et refroidissement. La température de liquéfaction du chlore à la pression atmosphérique est de - 34 °C.

La sécurité et la protection de l'environnement

Procédures et consignes

L'exploitation de l'usine doit garantir la sécurité du personnel, des installations et de la production - tant en quantité

qu'en qualité - tout en optimisant le prix de revient.

Quelques éléments sont importants pour assurer cette sécurité :

- le maintien des cellules en faible dépression ou, sinon, la surveillance permanente de l'étanchéité des circuits du chlore ;
- le maintien des piles en légère surpression, pour éviter toute entrée d'air et, donc, le risque d'explosion ;
- le contrôle permanent de la teneur en hydrogène dans le chlore (un mélange de 4 % d'hydrogène dans le chlore est déjà explosif) ;
- des mesures systématiques et des alarmes sur tous les paramètres du fonctionnement des cellules (circulation mercure, pH saumure...).

La formation permanente du personnel à l'exploitation, au respect des consignes de sécurité, à l'utilisation des équipements de protection mis à sa disposition, est essentiel.

L'unité d'absorption

L'unité d'absorption est généralement constituée de 2 scrubbers arrosés par une navette de lessive caustique diluée à 20 %. Des ventilateurs aspirent, à travers ces colonnes, tous les gaz résiduels, tous les événements, tous les dégazages chlorés de l'usine. Cette unité doit empêcher aussi, même en cas de défaillance de la ligne de fabrication, toute émission de chlore dans l'air. Elle doit donc avoir une disponibilité et une fiabilité totale, ce qui est garanti par le soin apporté à sa réalisation et par des redondances. Elle constitue l'indispensable poumon de sécurité de l'usine.

En variante, des cuves équipées d'éjecteurs à soude sont aussi utilisées.

Effluents et émissions

Les émissions de mercure dans l'air, dans l'eau et dans les produits ont déjà été réduites à des valeurs négligeables par rapport aux autres sources, naturelles ou anthropogéniques.

Par rapport à 1977, les émissions ont été réduites de 83 % dans l'air, 97 % dans l'eau et 91 % dans les produits.

Les résidus solides sont soit distillés pour recycler le mercure, soit mis en décharge contrôlée sans aucun effet possible sur l'environnement.

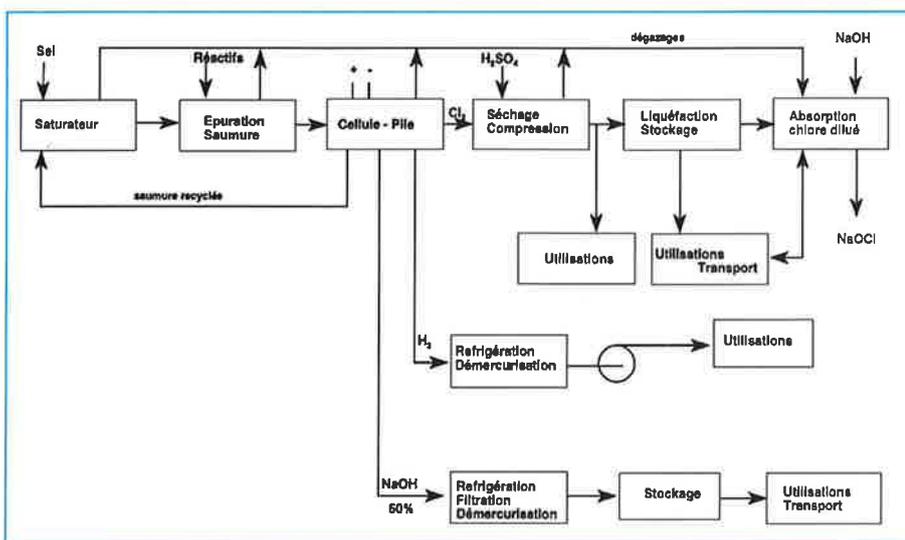


Figure 5 - L'usine électrolytique.

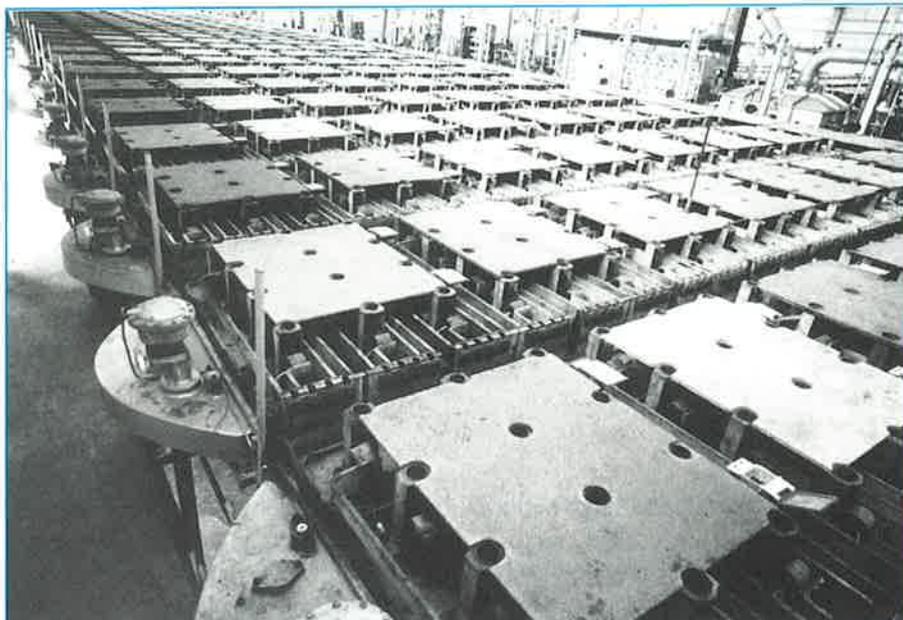


Figure 6 - Salle de cellules Solvay Mat.17 à Anvers.

Dans la mesure du possible, les effluents gazeux chlorés sont récupérés pour la fabrication d'hypochlorite de soude vendable, les effluents liquides sont recyclés dans la navette de saumure.

L'acide sulfurique est recyclé après reconcentration ou utilisé pour la fabrication d'engrais.

Les effluents non recyclés sont traités avant rejet : déchloration complète, neutralisation l'un par l'autre des excès d'acides HCl, H₂SO₄ ou d'alcali NaOH.

Conclusions

Une technique mise au point depuis 100 ans et qui n'a cessé de se développer et de progresser peut certainement être considérée comme en pleine maturité.

Des progrès énormes ont été réalisés et de nouvelles améliorations sont déjà envisagées.

L'utilisation des nouvelles matières plastiques et surtout du titane a largement contribué à ces progrès. Dès maintenant, l'hygiène du travail, la protection de l'environnement et la sécurité du personnel sont remarquablement assurés.

Les oiseaux nichent dans les salles de cellules, des lapins creusent leur terrier à l'entour. Nulle odeur de chlore ne peut être perçue (limite olfactive 0,3 ppm). Les accidents graves sont rarissimes. L'industrie du chlore a un niveau de sécurité parmi les plus élevés de l'ensemble des industries.

Les effluents sont réduits en-deçà des

limites réglementaires les plus sévères.

La consommation d'énergie est de plus en plus réduite.

Il est permis de croire que l'électrolyse à mercure aura encore un bel avenir devant elle. En effet, le remplacement des cellules à mercure par des cellules à membrane ne peut se justifier, ni sur le plan économique, ni sur le plan de l'amélioration de la sécurité, de l'hygiène de travail et de la protection de l'environnement.

Grâce à ses exigences moins strictes en matière de pureté de saumure, l'électrolyse à mercure pourrait notamment permettre le recyclage de saumures produites lors du traitement des fumées d'incinérateurs.

Université Paris Sud XI
Centre Scientifique d'Orsay
Formation Permanente

Stages 95

6 - 10 mars 1995

- Spectroscopie infrarouge par Transformée de Fourier (TF)

20 - 24 mars 1995

- Pharmacologie et toxicologie moléculaires (Module 1)

3 - 7 avril 1995

- Formation à la vulgarisation scientifique

15 - 19 mai 1995

- Pharmacologie et toxicologie moléculaires (Module 2)

29 mai - 2 juin 1995

- Modélisation moléculaire (Module 2)

12 - 16 juin 1995

- Représentation des molécules - Stéréochimie
- Synthèses organiques dans des conditions non classiques

19 - 23 juin 1995

- Spectrométrie de masse en chimie et en biologie

Renseignements et inscriptions :
Formation Permanente
Centre Scientifique d'Orsay
Les Algorithmes, Bât Euripide,
91405 Orsay Cedex.
Tél. : 69.35.60.00.

Comment aborder un marché en déclin ?

Le cas du chlore

Exposé de Jan M. Heber **vice président

Nous pouvons constater, dans la presse et les publications, que l'industrie du chlore est soumise à une pression concernant l'environnement. Nous, qui travaillons dans cette industrie, le constatons tous les jours, aussi bien par les effets du protocole de Montréal sur les CFC que par la réduction de production des solvants et le brusque arrêt du blanchiment par le chlore de la pâte à papier. La situation est toutefois paradoxale, puisque, en Europe, les taux de marche des unités de production ont été dramatiquement réduits alors que, aux États-Unis, les ateliers sont à saturation et de nouvelles capacités vont être mises en route.

Le chlore est-il un marché en déclin ? Nous voyons que cela a été vrai en Europe à partir de 1989. Entre 1989 et 1993, la diminution de consommation a été de 1,1 million de tonnes. 30 % de cette diminution est dû à la récession économique et 70 % aux diminutions de consommation dans les pays nordiques pour le blanchiment des pâtes à papier (- 400 000 t) et des solvants chlorés (- 400 000 t).

Les deux produits de base de cette industrie, le chlore et la soude, ont tous les deux des variations cycliques mais, le plus souvent, pas dans la même fréquence. Ces

deux produits ont un très large spectre d'utilisation, mais aussi quelques secteurs très gros consommateurs, tels que l'aluminium et le papier pour la soude, les dérivés vinyliques pour le chlore. Ceci donne à l'industrie chlore/soude une matrice de situation où nous pouvons avoir des scénarios allant de la plus glorieuse position, comme dans les années 1980, à une plus profonde dépression si tous les facteurs sont négatifs et où, en plus, Greenpeace vient taper à nos portes.

A mon avis, une substantielle augmentation de la consommation du chlore ne peut venir que de la chaîne vinylique. En prenant en compte la croissance prévue du marché du PVC pour différentes valeurs du produit national brut et en y ajoutant les autres consommations du chlore, nous prévoyons pour quelques années, en Europe, un léger déclin, puis une stabilisation de la consommation et éventuellement une augmentation à la fin de la décennie.

D'une façon générale, la consommation européenne devrait être de 8-8,5 millions de tonnes par an pour la fin de la décennie. Si aucune capacité de production n'était arrêtée en Europe, nous aurions un taux de marche moyen des unités de production de 80 % ou même inférieur. Il est prévisible que les unités de chlore associées à la chaîne vinylique tourneront à un taux élevé et la situation pour d'autres usines deviendrait insupportable.

La situation du marché américain est tout à fait différente. La demande prévue en chlore, 12,5 millions de tonnes/an actuellement, 14 millions de tonnes/an en 2000, amènera à un taux de marche moyen des unités tel que de nouvelles capacités seront installées.

Au plan mondial, l'analyse des données actuelles nous montre qu'il devrait y avoir

une augmentation globale des consommations de chlore jusqu'à 6 millions de tonnes en l'an 2000, nécessitant une croissance des capacités de production.

Mais où est consommé tout ce chlore ? Par exemple en 1992 :

- 7 Mt/an dans la pâte à papier,
- 5 Mt/an pour la synthèse de l'oxyde de propylène,
- 9 Mt/an pour les dérivés inorganiques,
- 7 Mt/an pour les dérivés organiques,
- 16 Mt/an pour la chaîne vinylique (34 %),

et il est prévu que la chaîne vinylique consommera dans quelques années 44 % de la production de chlore. Cela ne veut pas dire que la survie de tous les ateliers de production existants est assurée. Les unités dédiées aux CFC ou aux solvants chlorés auront du mal à survivre. 750 000 t/an de capacité chlore devraient disparaître en Europe. La chaîne vinylique sera le marché porteur.

Régionalement, nous constatons que la consommation de chlore semble se stabiliser en Europe, tandis que les autres zones économiques, États-Unis et Extrême-Orient, sont en croissance, cela pourrait entraîner une future pénurie.

Le principal marché d'importation est l'Extrême-Orient. Les producteurs nord-américains ont un volume d'exportation en croissance, à 2 millions de tonnes/an alors que l'Europe et l'Arabie Saoudite exporte 0,5 million de tonnes chacune.

Une prévision conservatrice indique que la croissance dans la demande de PVC en Extrême-Orient, pour le reste des années 1990, sera de 3,7 millions de tonnes (2,2 Mt de chlore) auxquels s'ajoutera la croissance des marchés dans le reste du monde, 0,7 Mt et en Asie 0,5 Mt. Ceci conduira à un manque de production en

* Petrochemicals Divisions, Norsks Hydro AS, Bygdøy allé 2, N-0240 Oslo 2, Norvège.
Tél. : +47 22.43.21.00. Fax : +47 22.43.26.11.
Traduction de la Norsk Hydro ECMRA For H 407 PE/USERA, Madrid 1993, adaptée par J. Rouanet.

Extrême-Orient, par rapport à la demande d'environ 1 Mt de chlore.

Pour jouer un rôle dans ce challenge, il sera nécessaire d'avoir des coûts de revient très compétitifs.

Les producteurs américains (US Gulf et Middle East) ont des coûts d'énergie très bas et le marché d'Extrême-Orient leur est très favorable. Les meilleurs des Européens peuvent y jouer un rôle marginal.

Le commerce international devrait se faire sur DEC (1,2-dichloroéthane) à partir des États-Unis et sur CVM, ou PVC selon les coûts de transport, pour l'Europe.

Actuellement en Europe, 63 % du chlore est produit à partir de cellules à mercure, 25 % à partir de cellules à diaphragme et 8 % à partir de cellules à membrane. La Convention de la mer du Nord recommande des rejets de mercure inférieurs à 1 g par tonne de chlore en 1996 et nuls en 2010.

L'impact économique de cette régulation est très important : 60 - 70 \$ US par tonne. La taille et l'âge des unités ont également leur importance.

La différence des coûts de production est de 200 \$ US par tonne de Cl_2 entre la meilleure et la plus mauvaise des unités.

Des arrêts d'unités obsolètes, environ 1 Mt/an, seraient nécessaires en Europe pour obtenir un taux de marche moyen de 90 %.

Les seules options pour l'Europe sont :
 – le désinvestissement pour les unités non performantes,
 – l'investissement dans des unités performantes intégrées.

Conclusion

– Les réductions de consommation (CFC, solvants, blanchiment des pâtes à papier), ainsi que la croissance dans d'autres applications, principalement le PVC, entraîneront une stabilisation du marché en Europe, mais aussi une demande mondiale telle qu'une situation de pénurie pourrait apparaître.

– La demande croissante en chlore dans le passé, mises à part ces dernières années, a permis la survie d'unités obsolètes.

– Pour survivre, les producteurs devront dorénavant avoir :

- des coûts de revient très compétitifs (matières premières, énergie),
- des unités respectueuses de l'environnement,
- des débouchés en aval assurés : PVC, TiO_2 mais aussi localement NaOH.



NEUE SCHWEIZERISCHE
CHEMISCHE GESELLSCHAFT
Verlag Helvetica Chimica Acta
Postfach 313, CH-4010 Basel

HELVETICA CHIMICA ACTA

Subscription

Vol. 77, 1994

sFr. 600. – + postage

41. – Europe

sFr. 600. – + postage

78. – Oversea

Still available

Reprinted editions

Vols 1–27 (1918–1944)

Vol. 26 out of print (1943)

Vol. 28 out of print (1945)

Original editions

Vols 29–75 (1946–1992)

Please request our
price list

Chlore et médicaments

Jean Gasset* Ingénieur

Les emplois du chlore en pharmacie sont multiples, que ce soit dans les composés désinfectants où l'on utilise son pouvoir oxydant ou bien dans les intermédiaires de synthèse en tant que groupement partant. Mais il existe aussi un troisième type d'application plus spécifique dont nous tenterons de donner ici un aperçu : l'utilisation du chlore comme élément constitutif de la structure des molécules pharmaceutiques.

Les molécules pharmaceutiques chlorées

Tout d'abord une constatation s'impose : les principes actifs chlorés, anciens ou récents, sont nombreux. Le tableau 1, sans être exhaustif, montre qu'on les rencontre dans beaucoup de classes thérapeutiques.

Relations structure-activité

L'omniprésence du chlore n'est pas le fruit du hasard, en effet la décision de mettre un ou plusieurs atomes de chlore dans une molécule s'effectue dans le cadre de l'étude des relations

structure-activité. Cette étape clé consiste à modifier progressivement une structure de base reconnue active pour tenter d'en améliorer l'efficacité (accroissement de l'activité, diminution des effets secondaires, par exemple).

Quand la structure de départ comporte un noyau aromatique, l'introduction de substituants peut induire des changements notables d'activité biologique par variation des caractéristiques physico-chimiques : polarité, lipophilie, encombrement stérique, etc. L'atome de chlore occupe une place privilégiée dans la panoplie des substituants possibles car il permet de modifier de façon simple et significative la lipophilie et la densité électronique de la structure porteuse. A titre d'exemple, on donnera ici deux classements indiquant le rang du chlore parmi quelques substituants classiques :

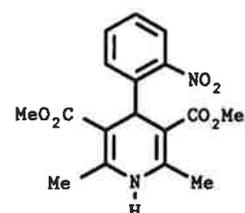
- par effet lipophile croissant¹:
-CO-CH₃<-O-CH₃<-H<-NO₂<-CH₃<-Cl<-CF₃
- par effet attracteur croissant²:
-O-CH₃<-CH₃<-H<-Cl<-CO-CH₃<-CF₃<-NO₂

Diverses méthodes, telles que l'arbre de décision de Topliss [1], ont été proposées pour atteindre rapidement la substitution optimale. Cependant, en pratique, on ne peut pas se référer à un système unique car chaque série thérapeutique est régie par ses propres relations de structure-activité.

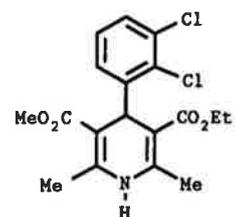
Nous avons pris les trois exemples suivants pour donner une idée de la diversité de «l'effet chlore» dans les molécules pharmaceutiques.

Quelques exemples

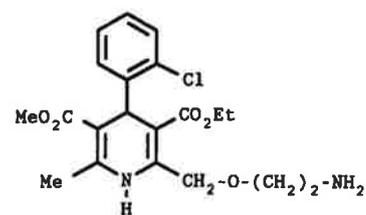
1) Cas de la féléodipine et de l'amlodipine



1



2



3

L'action vasodilatatrice des dihydropyridines s'exerce en inhibant la pénétration des ions calcium dans les cellules musculaires de la paroi artérielle. Dans cette série, les premières études de relation structure-activité avaient montré que la substitution du phényle par un groupe attracteur en ortho ou méta augmentait l'activité et que la substitution en para était défavorable [2]. La nifédipine 1, première dihydropyridine en date, comporte un nitro en ortho.

* Elf Atochem, Centre d'Application de Levallois, 95, rue Danton, 92300 Levallois-Perret.
Tél. : (1) 47.59.12.34.
Fax : (1) 47.59.14.41.

Tableau I - Principes actifs chlorés

Classes thérapeutiques		Principes actifs contenant du chlore
anti-infectieux	antibactériens antifongiques antimalariques	chloramphénicol ¹ , céfclor, loracarbef clotrimazole, miconazole, itraconazole chloroquine ² , halofantrine
cardiovasculaires	diurétiques antagonistes-Ca antagonistes-A2 antiagrégants hypolipémiants	hydrochlorothiazide, furosémide amlodipine, félodipine losartan ticlopidine fénofibrate, ciprofibrate
métabolisme	antidiabétiques	chlorpropamide, glibenclamide
système nerveux	neuroleptiques antidépresseurs anxiolytiques hypnotiques antiépileptiques	chlorpromazine, clozapine, halopéridol clomipramine, moclobémide, sertraline lorazépam, alprazolam zopiclone progabide, lamotrigine
système digestif	stimulants motricité anti diarrhéiques	métoclopramide, cisapride loperamide
anti-inflammatoires	antihistaminiques corticoïdes non-stéroïdiens	chlorphéniramine, cétirizine, loratadine béclométasone, dipropionate indométacine, diclofénac, ténidap

1 - Chloramphénicol : antibiotique d'origine naturelle isolé en 1948 à partir d'une bactérie du sol. Par la suite le produit a été préparé par synthèse.

2 - La chloroquine demeure un produit indispensable dans la lutte contre le paludisme.

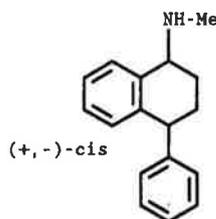
Par la suite, la recherche de composés plus sélectifs envers la paroi artérielle déboucha sur la félodipine **2** par modulation des chaînes ester et des substituants attracteurs du noyau phényle : remplacement du nitro en ortho par deux chlores en ortho et méta [3].

Une voie différente d'investigation, suivie dans le but d'obtenir un produit ayant une durée d'action et une biodisponibilité supérieures à celles de la nifédipine, a conduit à la découverte de l'amlodipine **3**. Dans ce cas, la série a été optimisée par allongement et polarisation de la chaîne alkyl en 2 (variation de lipophilie et de pKa). Au niveau du phényle la modulation a guidé le choix d'un chlore en ortho. Le remplacement par un chlore en méta ou para réduisait l'activité de façon prononcée. L'addition d'un deuxième substituant attracteur en méta (chlore ou CF₃) était également acceptable vis-à-vis de l'activité in vitro mais n'a pas été retenue [4].

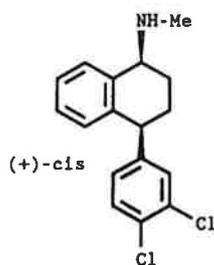
2) Cas de la sertraline

Les amines biologiques telles que la sérotonine et la norépinéphrine jouent le rôle de médiateurs chimiques dans la transmission de l'influx nerveux entre neurones. La recherche de molécules susceptibles de modifier sélectivement

l'action de ces messagers est à l'origine de plusieurs médicaments du système nerveux. C'est le cas de la sertraline **5** développée comme anti-dépresseur.



4

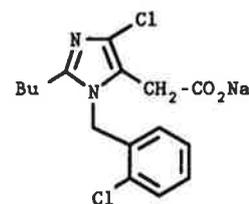


5

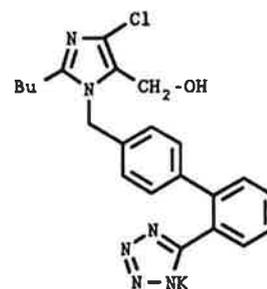
La cis-1-méthylamino-4-phényltétraline **4**, contrairement à la forme trans, était connue pour être dénuée d'activité. Au cours de la modulation chimique entreprise sur le phényle en **4**, la substitution chlore en para a généré une activité notable et l'ajout d'un chlore supplémentaire en méta a donné le dérivé le plus puissant de la série. Lors de la séparation des isomères optiques, on s'est aperçu que l'activité résidait uniquement dans le dérivé dichloro-réductogre (sertraline).

Les résultats obtenus dans cette série suggèrent que l'activité ne serait pas liée seulement à des effets électroniques mais aussi à des effets stériques, un chlore en ortho par exemple est défavorable [5].

3) Cas du Losartan



6



7

Dans le but de développer de nouveaux médicaments actifs contre l'hypertension, on s'est intéressé aux produits qui pouvaient contrecarrer spécifiquement l'action de l'angiotensine-2³. La recherche de molécules non peptidiques de petite taille est en train de déboucher sur une nouvelle classe d'anti-hypertenseurs dont le losartan **7** est la tête de file.

La découverte du losartan a été faite par modélisation moléculaire à partir d'une série de dérivés imidazolés très faiblement actifs mais spécifiques (S-8307, **6**) en

modifiant la taille, la rigidité et la polarité de la molécule côté phényle.

La structure du losartan conserve quasiment l'imidazole de départ et notamment son atome de chlore en 4. La présence de ce substituant attracteur ne semble jouer aucun rôle dans l'affinité pour le récepteur de l'angiotensine-2, mais servirait essentiellement à ajuster le pKa de cette partie de la molécule pour favoriser l'absorption intestinale du produit [6].

Conclusion

Ces quelques exemples montrent qu'en définitive chaque fois qu'il s'agit de procéder à une modulation chimique dans une même série, le chlore est essayé

systématiquement comme substituant sur les zones aromatiques (benzéniques, hétérocycliques) du composé initial. En raison même de ses caractéristiques physico-chimiques, le chlore a été et demeure un motif structural standard pour la conception des substances actives pharmaceutiques.

Notes

- 1 Classement selon valeur des constantes π de Hansch pour une substitution en para.
- 2 Classement selon valeurs des constantes σ de Hammett pour une substitution en para.
- 3 Angiotensine-2, structure Asp-Arg-Val-Tyr-Ile-His-Pro-Phe, octapeptide naturel, vasoconstricteur puissant lorsqu'il se lie à des récepteurs spécifiques au niveau de la paroi vasculaire.

Références

- [1] J.G. Topliss, *J. Med. Chem.*, **1972**, *15*, 10, p. 1006-1011.
- [2] F. Bossert, H. Meyer, E. Wehinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1981**, *20*, p. 762-769.
- [3] B. Ljung, *J. Cardiovasc. Pharmacol.*, **1990**, *15*, Suppl.4, S11-S16.
- [4] J.E. Arrowsmith, S.F. Campbell, P.E. Cross, J.K. Stubbs, R.A. Burges, D.G. Gardiner, K.J. Blackburn, *J. Med. Chem.*, **1986**, *29*, 9, p. 1696-1705.
- [5] W.M. Welch, A.R. Kraska, R.S. Sarges, B.K. Koe, *J. Med. Chem.*, **1984**, *27*, 11, p. 1508-1515.
- [6] A.L. Johnson, D.J. Carini, A.T. Chiu, J.D. Duncia, W.A. Price Jr., G.J. Wells, R.R. Wexler, P.C. Wong, P. Timmermans, *Drug News and Perspectives*, **1990**, *3*, 6, p. 337-351.

Société Française de Chimie

Journées de Palaiseau (JCO 1995)

12 - 15 septembre 1995

École polytechnique

La division Chimie organique de la Société Française de Chimie organise les Journées de Palaiseau (JCO 1995). Ces journées auront lieu à l'École polytechnique du 12 au 15 septembre 1995. En hommage à Pasteur (1822-1895), une journée lui sera consacrée sous le patronage de la Société Française de Biochimie et Biologie Moléculaire, de la Société de Cristallographie et Minéralogie et de la Société Française de Chimie.

Les conférenciers suivants ont déjà accepté d'y participer : P. Boger (La Jolla, États-Unis) ; A. Collet (ENS Lyon) ; A. Commerçon (RP Rorer, Vltry) ; A. Fürstner (Mülheim, Allemagne) ; E.N. Jacobsen (Harvard, États-Unis) ; J. Jacques (Paris) ; M. Lahav (Rehovot, Israël) ; R.A. Lerner (La Jolla, États-Unis) ; P. Metzner (Caen) ; L.E. Overman (Irvine, États-Unis) ; P. Ribereau-Gayon (Bordeaux II).

Le programme définitif de ces journées sera diffusé ultérieurement.

Renseignements : Prof J.-P. Genêt, ENSCP, Laboratoire de synthèse organique, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 44.27.67.43. Fax (1) 44.07.10.62.

Toxicologie du chlore inorganique et dérivés

André Picot* directeur de recherche, Josyane Guéry* pharmacien

Dans les conditions normales de température et de pression, le chlore est un gaz de couleur jaune verdâtre, plus lourd que l'air (densité de vapeur = 2,49), irritant et à odeur piquante. Par sa position dans le tableau périodique, le chlore peut présenter cinq degrés d'oxydation principaux (-I, +I, +III, +V, +VII). C'est un agent chlorant efficace, un oxydant puissant et il présente de ce fait une grande réactivité vis-à-vis des produits organiques et minéraux. Toutes ces réactions sont fortement exothermiques et peuvent engendrer feux et explosions. Le chlore a été responsable de quelques graves accidents dans l'industrie chimique ainsi que certains de ses dérivés oxygénés comme les chlorites, chlorates et perchlorates inorganiques très instables.

Sources naturelles

Le chlore se retrouve de façon omniprésente soit sous forme d'acide chlorhydrique et d'acide hypochloreux par réaction avec l'eau, soit à l'état de composés organochlorés comme le chlo-

rure de méthyle libéré par des algues marines, ou produit par brûlage de plantes, d'arbres..., soit, principalement, à l'état de composés inorganiques : chlorure de sodium, chlorure de magnésium, de lithium, chlorates, perchlorates...

Les chlorures sont très présents dans notre organisme et les membranes de nos cellules contiennent des canaux chlorures.

Fait assez étonnant, notre estomac produit de l'acide chlorhydrique et son pH est de l'ordre de 2 !

Usages

Ses applications industrielles sont innombrables : habituellement utilisé comme agent de blanchiment dans les industries du papier et des textiles, et comme désinfectant (traitement des eaux, stérilisation), il entre dans la fabrication de très nombreux produits de synthèse (médicaments, solvants, pesticides, polymères dont le chlorure de polyvinyle ou PVC et les polyuréthanes...).

Production

Le chlore est principalement produit par électrolyse de chlorures alcalins, le chlorure de sodium étant le plus utilisé selon les procédés au mercure ou mieux à diaphragme.

La production mondiale de chlore a atteint près de 40 millions de tonnes en 1990. L'Europe en 1992, en a produit 8,6 millions de tonnes.

Chlore : Cl-Cl

2 isotopes stables : ^{35}Cl , ^{37}Cl
 Famille chimique : halogène
 Formule brute : Cl_2
 PM : 70,90
 N° CAS : 7782-50-5
 N° CEE : 017-001-00-7
 Synonyme : dichlore

Toxicologie

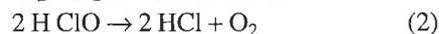
En tant que gaz, l'inhalation est la principale voie de pénétration du chlore.

C'est un gaz irritant, vésicant et suffoquant, qui fut d'ailleurs utilisé comme gaz de combat au cours de la première guerre mondiale.

L'absorption par voie orale se fera lors de l'ingestion de produits contenant du chlore, par exemple l'eau de boisson traitée par chloration.

Très réactif, le chlore ne persiste à l'état élémentaire qu'à pH très bas, en dessous de 2.

Dans les conditions physiologiques (pH > 7,3 ; 37° C), le chlore réagit avec l'eau tissulaire et forme des entités acides : HCl, mais surtout oxydantes : acide hypochloreux, oxygène (1) et (2), qui sont hautement réactives en présence d'un certain nombre de molécules biologiques contenant des fonctions amines, thiols, des sites fer-soufre...



Le chlore inhalé étant rapidement transformé, ses effets seront liés à cette biotransformation.

* Unité de Prévention du Risque Chimique, ICSN, CNRS, avenue de la Terrasse, BP 1, 91198 Gif-sur-Yvette. Tél. : (1) 69.82.30.65. Fax : (1) 69.07.72.47.

Intoxication aiguë

Chez l'Homme (comme chez l'animal), une *irritation des muqueuses* oculaires, nasales et pharyngées est le premier effet critique observé en présence de chlore dans l'atmosphère. Cette sensibilité peut être variable selon les sujets. Pour certains auteurs, le seuil d'irritation se situerait dans les mêmes limites que le seuil olfactif dont les valeurs vont de 0,06 à 3,8 mg/m³ (0,02-1,3 ppm).

La valeur moyenne de 0,9 mg/m³ (0,31 ppm) semble correspondre, en général, au seuil d'irritation. A faible concentration, les effets aigus se limitent à des irritations qui disparaissent progressivement après cessation de l'exposition. Néanmoins, à 1 ppm d'exposition pendant 4 heures, des troubles réversibles de la ventilation pulmonaire peuvent être observés.

A une concentration supérieure à 30 ppm, outre l'effet irritant immédiat accompagné de sensation de brûlures, le chlore entraîne : toux paroxystique, douleurs rétrosternales, anxiété, détresse respiratoire, céphalées, cyanose. En cas d'exposition plus sévère (40-60 ppm), un œdème pulmonaire aigu (OAP) peut apparaître, après une période de rémission apparente de 6 à 36 heures, ce qui incite à la plus grande vigilance en cas d'inhalation accidentelle de chlore.

Des complications infectieuses sont à craindre : broncho-pneumonie, abcès pulmonaire, bronchite ainsi que d'autres séquelles comme une fibrose pulmonaire, de l'asthme, une dilatation des bronches.

Chez l'Homme : on situe la concentration létale minimale à 430 ppm pour une exposition dépassant 30 min, ce qui prouve l'efficacité toxique de ce gaz.

Une exposition à 1 000 ppm est rapidement mortelle par arrêt respiratoire.

Par ailleurs, le contact direct avec le chlore liquide provoque des brûlures graves, dont la cicatrisation est lente.

Intoxication à long terme

Les effets d'une exposition prolongée au chlore sont connus depuis longtemps et ont pu être étudiés en milieu professionnel. Les principales cibles sont la peau, les muqueuses et surtout les voies respiratoires. On peut observer des lésions cutanées (chloracné), des lésions oculaires (conjonctivite, blépharite), des altérations dentaires (érosion de l'émail et de la dentine), des troubles digestifs (pyrosis, anorexie), des troubles généraux (amaigrissement, céphalées) et des séquelles respiratoires (diminution de la capacité respiratoire, bronchite, emphysème...) ; tous les sujets ne présentent pas la même sensibilité, fait assez étonnant compte tenu de l'agressivité du chlore.

En fait, les données de la littérature ne permettent pas d'apprécier à partir de quelles concentrations ces effets peuvent survenir (*tableau I*).

Les études sur la fonction pulmonaire montrent une plus grande sensibilité des sujets jeunes et une fréquence plus grande des anomalies en fonction de la durée d'exposition (plus de 10 ans). Le fumeur serait aussi plus vulnérable.

Chez certains sujets, des anomalies du rythme cardiaque ont été observées, mais ceci demande à être mieux étudié.

En expérimentation animale, le chlore ne semble être ni mutagène, ni cancérogène, ni tératogène (malformations au niveau de la descendance).

Chez l'Homme, la cancérogénicité et les effets sur la reproduction sont encore insuffisamment étudiés et demandent des enquêtes épidémiologiques plus nombreuses.

Il apparaît que l'on manque de données sur la teneur de l'atmosphère en chlore ou en acide chlorhydrique d'origine naturelle, teneur d'ailleurs très variable selon les sites géographiques (les volcans par exemple sont une source d'acide chlorhydrique, les océans sont

une source de chlore par oxydation des chlorures en présence d'ozone).

En revanche, l'emploi de chlore ou de dérivés chlorés dans de nombreux secteurs d'activité (chloration, déchloration), l'utilisation de combustibles fossiles, l'incinération de déchets celluloseux, tout comme celle des ordures ménagères et des déchets industriels, entraînent pour l'Homme et son environnement des risques d'exposition, à moyen et à long terme, à des résidus chlorés sous forme libre ou combinée.

En ce qui concerne les composés inorganiques, l'acide hypochloreux (HOCl), le dioxyde de chlore (ClO₂), les hypochlorites (ClO⁻), les chlorites (ClO₂), les chlorates (ClO₃) et perchlorates (ClO₄) ont en commun d'être des produits fortement oxydants et de présenter des potentialités réactionnelles élevées vis-à-vis des constituants cellulaires.

Ils sont essentiellement des sous-produits ou des intermédiaires des processus de chloration ou de déchloration. Le chlore et ses dérivés oxygénés, comme l'hypochlorite de sodium, le dioxyde de chlore, sont considérés comme les moyens les plus efficaces de désinfection et sont employés, entre autre, pour le traitement de l'eau de boisson et de denrées alimentaires.

Le mécanisme de leur activité bactéricide n'est pas encore totalement élucidé.

Le chlore peut modifier les systèmes enzymatiques des bactéries (réaction avec les enzymes à fonction thiol) ou modifier la perméabilité cellulaire ou toucher à l'intégrité cellulaire par formation d'adduits...

Si ce procédé présente de réels avantages et a pu protéger bien des populations, il pourrait à terme entraîner certains risques pour la santé humaine.

En effet, le traitement d'une eau insuffisamment débarrassée de ses matières organiques, comme les acides humiques et fulviques qui y sont naturellement présents, peut aboutir à la formation de dérivés du type trihalométhanes (chloroforme, bromoforme...), acides et aldéhydes halogénés, nitriles halogénés, chloramines...

Ainsi, du chloroforme, du bromodichlorométhane, et du dibromochlorométhane ont été détectés. Certains de ces produits sont reconnus mutagènes et quelques uns présumés cancérogènes chez l'Homme.

Tableau I - Valeurs limites en atmosphère de travail .

Pays	Valeurs limites	
France	VLE	1 ppm (3 mg/m ³)
États-Unis	TWA (8 h)	0,5 ppm (1,5 mg/m ³)
	STEL	1 ppm (ACGIH, 1991-1992)
CEE (réévaluation envisagée)	TWA (8 h)	0,5 ppm
	STEL	1 ppm

Cependant, les études épidémiologiques menées sur des populations consommant de l'eau chlorée depuis plus de 10 ans ne peuvent formellement mettre en évidence une relation entre le traitement par le chlore et une pathologie quelconque y compris le cancer.

En 1990, le Centre National de Recherche sur le Cancer (CIRC, Lyon) a conclu que l'eau de boisson traitée par le chlore n'était pas classable comme cancérigène potentiel pour l'Homme (classe 3). Mais de nouvelles données semblent remettre en cause cette décision.

Au niveau moléculaire, l'activité des hypochlorites a été étudiée en particulier par Bernofsky et ses collaborateurs qui ont mis en évidence *in vitro* et *in vivo* (*Escherichia coli*), l'interaction de l'adénosine et de ses nucléotides avec les hypochlorites donnant des dérivés instables identifiés à des N₆-chloramines. Ces chloramines s'oligomérisent spontanément et forment des adduits stables avec les protéines et les acides nucléiques, comme toutes les autres haloamines de ce type. Il est, de fait, possible que certains résidus chlorés puissent présenter des risques de type génotoxique.

Les chlorates de sodium, de potassium, de calcium qui peuvent être ingérés accidentellement sont des irritants des muqueuses mais aussi des agents méthémoglobinisants et hépatotoxiques.

De manière indéniable, le chlore joue un rôle important dans l'industrie et dans notre société : environ 15 000 composés de synthèse contenant du chlore sont actuellement commercialisés : médicaments, (antibiotiques, fongicides...), désinfectants, pesticides, plastiques (PVC), intermédiaires de synthèse... Néanmoins, beaucoup de problèmes liés à ses capacités réactionnelles, à son rejet dans le milieu ambiant et à son impact possible sur la santé humaine et sur l'environnement font l'objet de débats entre risques et bénéfices.

L'exposition prolongée aux composés organochlorés (pesticides, produits secondaires d'incinération des PVC avec production de dioxines et furanes polychlorés...) apparaît être impliquée dans l'apparition de certaines pathologies chez l'Homme. Des données épidémiologiques montrent une augmentation d'incidence de certains types de cancers, mais surtout une perturbation

des systèmes de défense immunitaire, des désordres endocriniens et de la reproduction et parfois des troubles neurologiques.

Dans certaines régions comme celles des Grands Lacs, aux États Unis, où les organochlorés ont été largement répandus dans l'environnement, ceux ci sont suspectés d'être responsables des effets observés sur plusieurs populations animales : oiseaux, poissons, mammifères. Ainsi, des dysfonctionnements endocriniens (thyroïde), une diminution de la fertilité, des effets tératogènes, des anomalies du développement sexuel et des déficiences immunitaires ont été mis en évidence chez les poissons et les oiseaux du lac Michigan pollué surtout par des polychlorobiphényles (PCB) : produits persistants et très bioaccumulables. Heureusement, le problème des PCB est en régression du fait d'un usage strictement contrôlé.

Dans les faits, tous les composés ne présentent pas les mêmes durées de vie, solubilités, capacités de bioaccumulation, réactivités et ne peuvent donc présenter les mêmes risques néfastes pour la santé et l'environnement.

Les observations épidémiologiques ou les études expérimentales ont porté sur des produits bien définis et souvent dans des conditions précises.

On ne peut que se féliciter que des interdictions aient touché certains composés : le DDT, le lindane... pour leurs effets cancérigènes possibles chez l'Homme, les chlorofluorocarbones (réfrigérateurs, aérosols...) associés à l'appauvrissement de la couche d'ozone (réglementés par le protocole de Montréal). De même la production du 1,1,1-trichloroéthane (solvant) sera, pour les mêmes raisons, arrêtée le 1er janvier 1996, conformément aux dispositions du protocole de Montréal et aux réglementations de la CEE.

Il est évident que le chlore et ses dérivés soulèvent de nombreuses questions quant à leur impact sur la santé et sur l'environnement et que, sans les condamner a priori, des études approfondies doivent être poursuivies afin de mieux connaître leurs effets surtout à long terme et afin, aussi, de mieux assurer leur maîtrise.

Conclusion

Il est encourageant de constater que, actuellement, plusieurs instances gouvernementales entreprennent des actions en vue d'améliorer à la fois la connaissance de la toxicologie des composés chlorés et leur mise en œuvre, et ceci avec un souci d'harmonisation.

Espérons que ces initiatives aboutissent à un meilleur contrôle des rejets des produits chlorés les plus persistants parmi lesquels les dioxines et les furanes polychlorés. Ces recherches devraient s'attacher à la mise au point de produits fiables de remplacement des composés les plus dangereux pour la santé humaine et l'environnement.

La finalité de ces recherches ne doit évidemment pas se situer dans le cadre d'une campagne primaire de déconsidération ou de mise en accusation du chlore et de ses dérivés. En effet, les composés dans la structure desquels entre cet élément sont fondamentaux pour l'avenir de notre société, et leur utilisation ne saurait être bannie. Plutôt que de s'engager sur le terrain d'une polémique de cette nature, il nous semble essentiel de rechercher rapidement des solutions qui préservent au mieux notre environnement tout autant que notre santé.

Références

- Bernofsky C., Strauss S.L., Hinojosa O., Binding of hypochlorite-modified adenosine 5'-monophosphate (AMP) to protein and nucleic acid and its possible role in cytotoxicity, *Biochemical Archives*, **1987**, 3, p. 95-101.
- Bernofsky C., Nucleotide chloramines and neutrophil-mediated cytotoxicity, *FASEB*, **1991**, p. 295-300.
- CEC, Criteria document for occupational exposure values, **1993**.
- Hilerman B., Concerns broaden over chlorine and chlorinated hydrocarbons, *C & EN*, **1993**, April 19.
- INRS, Chlore, fiche toxicologique 51, **1987**.
- Lauwerys R., Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 3e édition, Ed. Masson, Paris, **1990**.
- OMS, Critères d'hygiène de l'environnement, 21, Chlore et gaz chlorhydrique, **1985**.

Relations entre chloration de l'eau et santé

Loïc Monjour* docteur en médecine, enseignant en médecine tropicale

Des découvertes médicales essentielles, de celles qui garantissent la survie et la qualité de la vie de l'espèce humaine, trois demeurent exceptionnelles : la vaccination, l'antibiothérapie, la désinfection. Par leur génie, leurs auteurs - Pasteur, Fleming et Ernst Chain, Pasteur et Berthollet respectivement - ont fait régresser et, parfois, disparaître les maladies infectieuses de la surface du globe. En moins d'un siècle !

Sacralisés par certains, quand démonstration fût faite du poids de leurs découvertes sur la santé publique, critiqués par d'autres, quand des manifestations toxiques ou malignes étaient rapportées - souvent sans preuves scientifiques - à la prévention ou aux traitements, leur palmarès demeure inégalé. Aux risques potentiels évoqués, on ne peut qu'opposer un bilan incomparable : des centaines de milliers de personnes traitées et sauvées chaque jour dans le monde, autant de vaccinées et protégées contre le péril infectieux ; la majorité des maladies invalidantes vaincues ; des nouveaux-nés qui voient leur espérance de vie à la naissance doubler en moins d'un siècle.

L'homme actuel vit donc, quotidiennement, par Pasteur et Fleming interposés. Cependant, une partie de l'histoire bien souvent lui échappe, qui traite de l'hygiène et de la désinfection, en particulier de la désinfection de l'eau. Un vrai paradoxe car on en connaît, depuis un siècle, les principes et les applications, qu'il faut promouvoir pour tenter de sauver des millions de vies humaines par an.

La désinfection de l'eau

La désinfection, c'est-à-dire la destruction des micro-organismes pathogènes et des toxines, est une étape essentielle du traitement de l'eau. Elle se conduit, selon les lieux et les circonstances, par des méthodes physiques (ébullition, irradiation : rayons ultraviolets, filtration) ou chimiques (chloration, ozonisation). Chacune présente des avantages et des inconvénients.

Ébullition

Simple et efficace, quelle que soit la qualité de l'eau : claire ou turbide, elle détruit la majorité des agents pathogènes en moins de 15 minutes.

L'eau bouillie se consomme refroidie ; elle présente un goût désagréable en raison de la disparition des gaz dissous.

Au cours de l'évaporation, peuvent se concentrer des substances toxiques.

Cette méthode de désinfection est peu utilisée dans les pays tempérés. Elle est à rejeter dans les pays subtropicaux et

tropicaux secs qui, par déforestation, sont en voie de désertification. Il faut compter 1 kg de bois pour amener un litre d'eau à ébullition.

Irradiation

Les rayons ultraviolets (UV) sont bactéricides ; ils ont fait l'objet de nombreuses applications industrielles et médicales.

Dans les pays industrialisés, peu d'agences d'approvisionnement conviennent de l'intérêt de l'irradiation pour le traitement de l'eau de boisson. L'action des rayons UV est partielle ; elle est faible sur les kystes de protozoaires (*giardia*) [1]. La sensibilité des virus aux UV est mal connue ; elle semble moins importante que celle des bactéries.

Dans les pays subtropicaux et tropicaux, ce type de désinfection ne peut être qu'anecdotique. L'efficacité du rayonnement solaire a été testée dans les meilleures conditions d'expertise (soleil intense, eau limpide, récipients de verre adéquats) et la disparition des germes indicateurs de pollution fécale a été obtenue en moins de 4 heures [2, 3]. Cette méthode, cependant, est inadaptable en milieu rural ou urbain, aucune famille ne désirant se voir entourée par un réseau de bouteilles ou menacée par une série d'aquariums au faîte des maisons.

Filtration

John Gibb serait le promoteur de cette méthode [4], qu'il utilisait, en 1804, dans sa blanchisserie de Paisley, en Écosse, pour le traitement de l'eau. Il ne s'agissait alors que d'éliminer la turbidité et les particules solides en suspension. Mais les avantages des filtres à sable lent

* Faculté de médecine Pitié-Salpêtrière, 91, boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris.
Tél : (1) 43.26.12.08. Fax : (1) 43.29.70.93.

s'avèrent si évidents qu'en 1852 fut rédigé le «Metropolis Water Act». Il exigeait que l'eau provenant de la Tamise, et livrée dans un rayon de 5 miles autour de la cathédrale Saint-Paul, soit filtrée avant d'être consommée par la population. Il en découla rapidement (Londres 1858) une décision opportune de procéder à des observations régulières des approvisionnements en eau. En 1885, à la suite des découvertes de Pasteur, furent inaugurées les analyses bactériologiques.

Depuis lors, la filtration sur sable est demeurée une méthode de choix, pour l'épuration de l'eau de boisson, dans plusieurs grandes villes du monde. Elle associe, dans une même installation, les fonctions de sédimentation, de tamisage, de filtration, de modification chimique, d'élimination et d'inactivation des micro-organismes. Il s'agit d'une filtration biologique en raison de la présence, à la surface du sable, d'une mince membrane - ou schmutzdecke - de matériau visqueux, d'origine organique. Composée d'algues filamenteuses et de multiples micro-organismes : diatomées, plancton, protozoaires, bactéries..., elle est extrêmement active, piégeant, digérant et désagrégeant les germes vivants et les matières protéiques contenues dans l'eau à épurer [5].

L'intérêt comparatif de la filtration lente et de la filtration rapide a été discuté, en particulier par l'Organisation Mondiale de la Santé [6]. Et il apparaît que ces méthodes présentent plusieurs inconvénients : prix de revient élevé des stations d'épuration ; prétraitement de l'eau en cas de fortes charges en matières organiques ; entretien régulier et soigneux, parfois fréquent, des filtres. En outre, ils ne peuvent fonctionner qu'en continu, la surface du sable devant être immergée en permanence pour que se maintienne l'activité du film biologique. Cette contrainte explique que les filtres dits traditionnels, utilisés en Afrique, ne conviennent pas à l'assainissement de l'eau [7].

Enfin, si le traitement à travers un lit de sable peut aboutir à la délivrance d'une eau potable - hormis la présence de quelques virus - par un réseau de distribution, la règle générale est d'y associer une précaution supplémentaire : la chloration.

Traitements chimiques non chlorés

Une courte liste de réactifs oxydants a été proposée pour le traitement de l'eau. Leur activité germicide dépend de plusieurs facteurs intrinsèques et ambiants : propriétés spécifiques, temps de contact, concentration, conditions physico-chimiques (pH, température), contenu en matières réductrices de l'eau...

Les plus étudiés, dont on retiendra les performances et les inconvénients, sont les suivants :

Le permanganate de potassium

Le moins puissant des oxydants, à faible pouvoir bactéricide. Il agirait, cependant, sur le vibrion cholérique ; il est inactif contre les parasites. Il n'est pas à recommander pour la désinfection de l'eau. En outre, son ingestion accidentelle est redoutable, car il peut être responsable de perforations gastriques.

Les sels d'argent

En solution, ils se caractérisent par une activité antibactérienne, mais ils entraînent, à long terme, des manifestations pathologiques secondaires (argyrie). Très onéreux, les produits commercialisés (Micropure) ne peuvent convenir au traitement familial et collectif de l'eau de boisson.

Le brome.

Le brome est un halogène. Liquide brun rouge, en solution dans l'eau il forme de «l'eau de brome», mélange d'acide hypobromeux et d'acide bromhydrique. Le premier présente une bonne activité désinfectante, mais, au dessous d'un pH de 7,0, le brome moléculaire donne à l'eau une teinte verdâtre.

Réagissant avec l'ammoniaque et les composés organiques, le brome provoque l'apparition de bromamines suggérées - sans démonstration probante - cancérogènes. Il est proposé, actuellement, pour le traitement de l'eau des piscines malgré ses inconvénients : production de vapeurs denses, corrosives et dangereuses à respirer ; coût relativement élevé ; activité bactéricide 2 fois moindre que celle du chlore.

L'iode

En soluté alcoolique (teinture d'iode à 2 %) ou en soluté iodo-ioduré (solution de lugol à 1%), c'est un antimicrobien

reconnu. Il est utilisé pour la désinfection de l'eau de boisson du voyageur (comprimés de Globaline) et s'avère alors onéreux. Ce métalloïde volatil, présente un pouvoir bactéricide inférieur à celui du chlore [8]. L'iode est allergisant et l'ingestion accidentelle d'un produit iodé peut être mortelle. Par ailleurs, en utilisation prolongée, des effets secondaires peuvent apparaître (dysthyroïdies).

L'ozone

Désinfectant très puissant, il agit par oxydation. O₃ est très instable à la température ordinaire. Il est dangereux à respirer à partir de 0,2 mg/m³ d'air.

L'ozonation de l'eau dans les usines de traitement réclame un appareillage complexe et coûteux. Le désinfectant est fourni par un générateur électrique spécifique, qui transforme une partie de l'oxygène (O₂) en ozone (O₃). On obtient ainsi un "air ozone" contenant environ 20 g d'ozone/m³ d'air.

Ce traitement peut être appliqué à l'eau de boisson ou à l'eau des piscines, à raison d'une dose minimale de 0,4 mg d'ozone par litre d'eau, temps de contact d'au moins 4 minutes. Il doit être éliminé, secondairement, par désozonation, soit par filtration sur charbon actif, soit par dégazage dans un réservoir spécifique.

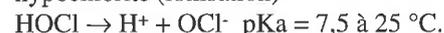
L'ozone, par ailleurs, ne persiste pas à long terme ; il est très instable, O₃ forme allotropique de l'oxygène se décomposant rapidement en O₂. Pour assurer à l'eau un pouvoir désinfectant rémanent, il faut donc pratiquer une désinfection complémentaire à l'aide d'un produit agréé.

Traitements chimiques chlorés et dérivés

Ce sont de puissants germicides, à large spectre et d'action rapide. Le chlore doué d'une grande réactivité chimique se comporte comme un oxydant. En présence d'eau, il s'hydrolyse en acide hypochloreux.



L'acide hypochloreux formé a tendance à se dissocier pour donner l'ion hypochlorite (ionisation)



Le chlore élémentaire dissous (Cl₂), l'acide hypochloreux (HOCl) et l'ion hypochlorite (OCl⁻) représentent le

chlore libre ou chlore résiduel libre (CRL). HOCl est le CRL actif ; OCl⁻ est le CRL potentiel.

Le chlore dissous dans l'eau réagit d'abord avec les matières organiques et réductrices. Cette demande en chlore peut être importante et le chlore combiné n'a plus la même activité germicide que le chlore actif. La réaction avec l'ammoniaque du milieu entraîne, notamment, la formation de chloramines à faible pouvoir désinfectant. Une addition supplémentaire de chlore provoque l'oxydation de ces composés organo-halogénés et on arrive, ainsi, au point de saturation en chlore, dénommé point de rupture ou breakpoint. A ce moment, les chloramines rendent leur chlore sous forme libre. Le CRL apparaît, avec la même cinétique que dans une eau pure, et manifeste son pouvoir rémanent de désinfection. Sa disparition progressive, plus ou moins rapide, dépendra des substances réductrices introduites, à nouveau, dans l'eau...

La chloration d'une eau de boisson peut être effectuée par le chlore gazeux, le dioxyde de chlore, les chloramines, l'hypochlorite de sodium (eau de Javel). Une bonne description en est donnée dans un article récent [9]. Nous soulignons simplement leurs principaux intérêts et inconvénients.

Chlore gazeux

Liquéfié, il présente une bonne efficacité de chloration ; tout le chlore injecté est transformé en chlore libre actif, contre seulement 50 % pour l'eau de Javel. Cette propriété le rend deux fois moins onéreux et sa conservation est de plus longue durée. Mais au delà d'une production de 500 kg de chlore gazeux, la maîtrise du risque industriel réclame un stockage confiné et une unité de neutralisation automatique en cas de fuite.

Dioxyde de chlore

Son action désinfectante est plus rapide et plus rémanente que celle du chlore. Aussi peut-il constituer le seul traitement efficace contre certaines pollutions organiques, notamment accidentelles. Son utilisation doit être, cependant, limitée en raison de la formation éventuelle de ClO₂, toxique et de goût désagréable. Reste que le dioxyde de chlore est explosif aux concentrations

supérieures à 10% - en volume - dans l'air, ce qui nécessite une parfaite maîtrise de sa production.

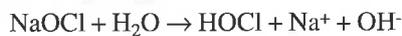
Chloramines

Ce sont des composés organiques azotés (groupe N-Cl). Ils ont un pouvoir désinfectant nettement plus faible que celui du chlore, mais un effet rémanent plus élevé. Cette propriété peut être intéressante, quand l'eau s'écoule dans de longs réseaux et pendant un temps de séjour important.

Hypochlorite de sodium

Il est plus connu sous le nom d'eau de Javel, produite initialement dans le village de Javel, qui est depuis longtemps intégré à Paris. Découverte du chimiste français Berthollet (1785), réputée pour son action blanchissante, on s'aperçut rapidement de ses puissantes propriétés désinfectantes. Le chirurgien Percy (1793) en fit le premier usage pour lutter contre la pourriture de l'hôpital de l'armée du Rhin, mais son application au traitement de l'eau date de la fin du siècle dernier (Traube, 1884).

L'hypochlorite de sodium est devenu un désinfectant universel, qui produit de l'acide hypochloreux (ou CRL actif) selon la réaction :



Une solution d'hypochlorite de sodium est dénommée extrait de Javel si son degré chlorométrique (1° chl = 3,17 g de chlore actif/litre) est \geq à 40. En dessous de cette valeur, il s'agit d'eau de Javel. Son instabilité tient à la présence d'acide hypochloreux et plusieurs facteurs sont responsables de sa dégradation : acidité du milieu, contact avec des ions métalliques et des matières organiques, chaleur, rayons ultraviolets... Pour éviter cette «rétrogradation», on préconise l'alcalinisation du produit, un conditionnement adéquat et la préparation de solutions diluées. Ainsi à 8 degrés chlorométriques (2,45 %), donc très diluée, l'eau de Javel conserve une longue efficacité bactéricide dans des conditions climatiques rigoureuses, en milieu tropical.

La synthèse de ce désinfectant est simple ; elle se fait avec du sel (NaCl), de l'eau (H₂O) et une cuve d'électrolyse. Les industriels font ensuite réagir le chlore dégagé sur la soude pour obtenir un mélange de sel, d'eau et d'hypochlo-

rite de sodium, qui constitue l'eau de Javel. Germicide efficace, peu coûteux, à action rémanente, c'est le désinfectant universel.

Choix d'une méthode de traitement de l'eau

De tout ce qui précède, après étude critique de différentes méthodes, deux apparaissent essentielles : la filtration et la chloration. Permanganate de potassium, sels d'argent, brome et iode, de par leur activité bactéricide incomplète, leur toxicité ou leur coût, ne peuvent convenir à la désinfection de l'eau d'une collectivité.

L'eau subit, dans les pays nantis, une cascade d'interventions dans les stations de traitement : dégrillage, sédimentation-décantation, destruction des produits chimiques toxiques, floculation, désinfection majeure (chloration ou ozonation) et désinfection rémanente (chloration). Selon les origines de l'eau : source, puits, fleuve ou barrage, on utilise diverses combinaisons de ces techniques [6].

De grandes métropoles du tiers monde bénéficient de stations de traitement aussi efficaces. Mais, en raison des coûts d'investissement et de fonctionnement, d'autres se contentent d'une épuration sur filtres à sable lent, d'une chloration ou des deux associées. En fait, la filtration lente sur sable demeure une méthode de choix pour la purification de l'eau. Mais on se gardera, néanmoins, d'omettre un traitement de précaution : la chloration. Pour les raisons suivantes : altération éventuelle du filtre biologique par des déchets industriels, des colloïdes ou des algues ; efficacité de l'épuration réduite par les basses températures d'hiver affectant le métabolisme des bactéries et autres micro-organismes ; présence de virus après filtration. La chloration est donc essentielle pour garantir la potabilité de l'eau proposée aux consommateurs.

La chloration, protection contre les contaminations

Les composés chlorés, dont la forme active principale est l'acide hypochlo-

reux, ont un pouvoir oxydant. Les mécanismes biologiques de leur activité germicide ne sont pas entièrement élucidés ; ils ne seraient pas identiques pour les différentes espèces de micro-organismes [10].

Bactéricides, ils agissent sur les protéines des cellules microbiennes, altérant les systèmes enzymatiques liés à leur métabolisme énergétique, la synthèse des acides nucléiques et la structure protéique de la paroi. Apparaissent alors des modifications de la perméabilité de la membrane bactérienne avec pour conséquences la fuite des constituants cytoplasmiques et une exposition des centres vitaux à l'action oxydante. En microscopie électronique, on observe une coagulation fine du contenu du cytoplasme et l'apparition de nombreuses excroissances sur la membrane externe [11].

En ce qui concerne les virus dépourvus de métabolisme énergétique intrinsèque, les sites d'action seraient les protéines de la capsid et de l'acide nucléique (Olivieri, 1975 ; Dennis, 1979).

Bactéricides, virucides, parasitocides, fongicides, les composés chlorés sont très efficaces pour la désinfection des sols, des équipements et du matériel médico-chirurgical ; l'eau de Javel est aussi utilisée comme antiseptique sur les lésions corporelles. A ce jour, aucun cas de résistance primaire ou secondaire des germes vivants à la chloration n'a été recensé.

Lorsqu'elle est faible - exemple : réseaux d'eau potable -, elle permet d'éliminer les entérobactéries, agents des diarrhées infectieuses mortelles. En outre, les coliformes totaux et fécaux n'y résistent pas. La bactéricidie n'implique pas, cependant, la disparition de tous les contaminants pathogènes. La demande en chlore est plus élevée pour tuer les parasites [12] ; il faut un taux de CRL de 2,5 mg/l pour inactiver, en 30 minutes, plus de 90 % des kystes de giardias [13] et d'amibes [14]. En ce qui concerne les virus de la poliomyélite et coxsackie, l'élimination est effective, en moins de 15 minutes, avec un taux de CRL de 0,40 mg/l d'eau [15]. Enfin, des études expérimentales ont montré que la toxine botulinique est neutralisée à partir d'un seuil en chlore libre stabilisé à 0,3 mg/l [9].

L'action désinfectante est donc remarquable. Cependant, pour plus de sécurité, on doit recommander un prétraitement de l'eau de consommation humaine. Complexe dans les stations d'épuration modernes des villes (sédimentation-décantation, coagulation, floculation...), plus simple pour les petites collectivités (filtration sur sable), il sert à éliminer, notamment, les contaminants parasitaires, mais aussi la quasi-totalité des matières organiques permettant ainsi une chloration optimale.

La chloration : effets négatifs et hypothétiques

Elle peut donner un goût désagréable à l'eau. Les plaintes des consommateurs sont fréquentes à partir de 0,6 mg/litre d'eau. En France, pour un objectif de chlore résiduel de 0,05 à 0,10 mg/litre, la chloration à la sortie des stations de traitement est de 0,2 à 0,3 mg/litre. A New York, elle est de 0,7 à 2 mg/litre ; l'odeur et le goût d'eau de Javel y sont considérés comme le symbole de l'eau saine.

Les accidents liés à l'usage d'eau de Javel ne sont pas rares. Ils concernent les enfants une fois sur deux, mais les risques d'apparition de lésions graves, séquellaires, sont quasi inexistantes, même avec les solutions concentrées [16, 17, 18].

L'ingestion d'eau de Javel peut provoquer une irritation buccale, des nausées, des vomissements, des douleurs abdominales. Le produit concentré est, parfois, responsable d'œsophagite congestive, voire ulcéro-hémorragique ; elles régressent en quelques heures ou quelques jours et n'évoluent pas vers la perforation ou la sténose séquellaire. Rares sont dans la littérature les intoxications volontaires, les suicides à l'eau de Javel.

La projection dans les yeux est souvent asymptomatique ; elle peut se traduire par des hyperhémies conjonctivales et palpébrales ou des lésions cornéennes bénignes. Les ulcérations de la cornée, dues à des solutions concentrées, sont exceptionnelles et guérissent sans séquelles.

Les allergies cutanées ont disparu depuis l'utilisation d'eau de Javel inco-

lore, sans bichromate de potassium. Ce sel, sensibilisant, lui apportait autrefois une couleur jaune.

Ainsi, les troubles provoqués par l'eau de Javel sont bénins. Les mesures à prendre en cas d'accidents sont simples : laver à grande eau lors des projections sur les yeux ou la peau ; rincer la bouche et faire boire après ingestion du produit dilué. Il doit être stocké hors de portée des enfants et son mélange est à éviter avec des substances acides (exemple : détartrant de WC) ; le dégagement de chlore qui en résulte peut provoquer, par inhalation, une inflammation des voies respiratoires d'évolution bénigne.

Si ces troubles pathologiques et risques sont bien connus du personnel médical, d'autres demeurent hypothétiques. Des associations, soucieuses de la qualité de l'environnement, attribuent à la chloration de l'eau la genèse de cancers humains. Pour les raisons suivantes :

a/ Le chlore réagit avec les matières organiques en milieu liquide, notamment avec les acides humiques et la chlorophylle ; il entraîne l'apparition de composés organochlorés, tels que trihalométhanes, chloropicrines, acides haloacétiques. Le plus connu est le trichlorométhane (CHCl₃) ou chloroforme [9].

b/ Le chloroforme, à dose très élevée, provoque des tumeurs malignes rénales, thyroïdiennes et hépatiques chez la souris et le rat [19]. Aux États-Unis, des études épidémiologiques ont mis en évidence une corrélation positive entre taux de mortalité par cancer - recto-intestinal et vésical - et concentration de trichlorométhanes (ou chloroforme) dans l'eau de boisson [20, 21].

c/ Le DDT (dichloro-diphényl-trichloroéthane), un insecticide, est aussi un organochloré. Il est peu toxique pour les homéothermes et sa cancérogénicité est peu suspectée. Pourtant, son utilisation s'est trouvée controversée, puis déconseillée aux États-Unis et en URSS notamment.

En fait, ces explications et arguments, qui paraissent très recevables, n'ont pas résisté à l'analyse scientifique des comités d'experts. Certes, les modèles murins permettent de démontrer le potentiel cancérogène, à très forte dose, d'un composé chloré, le chloro-

forme [19]. Mais l'on sait, depuis les longues études sur l'aflatoxine, que la genèse des cancers d'origine toxique dépend de la susceptibilité des diverses espèces animales [22]. Le rat, qui ingère de l'aflatoxine, développe un carcinome hépatocellulaire ; en revanche, rien n'est encore prouvé pour l'homme [23].

Ce bilan peut se rapporter aux effets controversés du chlore et des composés chlorés. Un travail de synthèse du Comité de l'Eau de boisson (Académie nationale des sciences, États-Unis) a annulé les résultats des enquêtes épidémiologiques américaines qui concluaient à la genèse de cancers par les trihalométhanes - chloroforme - de l'eau de consommation humaine [20, 21]. Aucune relation de causalité n'a été établie [24]. Et, en 1991, après une analyse des 206 études réalisées dans le monde, le Centre International de Recherche sur le Cancer a officiellement placé les eaux de boisson désinfectées par le chlore ou les dérivés chlorés dans le groupe 3. Il rassemble les agents non classifiables comme cancérogènes pour l'homme [25]. Cette conclusion est d'importance, car elle émerge de multiples enquêtes épidémiologiques et scientifiques définissant minutieusement les risques pour la santé publique des produits chlorés.

L'avenir de la chloration

La chloration demeure donc pour les experts de santé publique une méthode à privilégier pour la désinfection de l'eau. Aucun traitement physique ou chimique, comme nous l'avons mentionné, ne présente autant d'avantages : puissante activité germicide, à large spectre, d'action rapide ; prix de revient acceptable ; très faible toxicité, en particulier de l'eau de Javel diluée. Les taux de CRL recommandés dans les publications de l'OMS et les traités d'hygiène sanitaire sont de l'ordre de 0,5 mg/l [24, 26]. En France - pays à la pointe des techniques de production d'eau potable - l'objectif est de maintenir dans le réseau de distribution des concentrations de CRL de 0,05 à 0,10 mg/l. La chloration à la sortie des stations de traitement est de 0,2 à 0,3 mg/l, tandis qu'elle est à New York, ville phare de la côte Est américaine, de 0,7 à 2 mg/l [9].

L'intérêt pour la chloration n'a cessé de croître. Labarraque, dès 1832,

démontrait son utilité dans la lutte contre le choléra. Calmette, au cours de la première guerre mondiale, fit procéder à la verdunisation de l'eau de boisson des militaires pour prévenir l'extension des épidémies de maladies diarrhéiques. Elles sont désormais ignorées sous nos climats, mais gare à l'abandon de la chloration par désinvolture ou sous la pression de débats médiatiques passionnés. Lima, 1991, le traitement de l'eau n'est plus assuré ; une épidémie de choléra y fait 10 000 morts. Cantonée, tout d'abord au Pérou, 590 000 malades seront ensuite recensés en Amérique latine. Un autre scénario possible et à peine utopiste convient à la ville d'Amsterdam. Les édiles y ont décrété l'abandon de la chloration de l'eau et ce handicap ne permet plus de parer aux fortes contaminations bactériennes, accidentelles ou criminelles, des réseaux de distribution. Peuvent y renaître alors des épidémies soudaines de fièvre typhoïde, difficilement maîtrisables en raison de l'émergence de nouvelles souches de salmonelles anti-bio-résistantes.

Ce film d'anticipation pessimiste aurait peu de succès dans les pays pauvres, où par ignorance des modes de désinfection de l'eau, s'éteignent en un trimestre plus de vies humaines qu'en année de guerre mondiale. Dans l'échelle d'importance des pathologies majeures mortelles et déferlantes - comme le paludisme et le sida - les diarrhées ou gastro-entérites infectieuses, liées à la pollution pathogène de l'eau de boisson, occupent la première place. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé, elles font disparaître de notre planète 20 000 000 de personnes par an. A cette hécatombe s'ajoute la longue litanie de incapacités et invalidités qui en résultent, qu'elles soient d'origines bactérienne (shigelloses, salmonelloses...), virale (hépatite, poliomyélite...) ou parasitaire (amibiase, giardiase, dracunculose...). Facteurs d'inefficacité temporaire ou permanente de la main d'œuvre et de multiplication des dépenses hospitalières, elles représentent une lourde charge économique pour la communauté. En termes de gestion, elles font de pauvres pays des pays encore plus pauvres.

L'assertion de Pasteur « nous buvons 80 % de nos maladies » connaît sa pleine

vérité en milieu rural tropical. L'eau y est systématiquement contaminée par des bactéries d'origine fécale, pendant son transport et son stockage, et la ration quotidienne du villageois est un bouillon de culture, un cocktail pathogène contenant parfois plus de 10 000 coliformes fécaux. Dès lors le traitement de l'eau de boisson s'avère de première urgence dans les zones rurales... mais aussi dans les quartiers péri-urbains défavorisés des villes du tiers monde. La chloration par l'eau de Javel est à privilégier pour les raisons déjà mentionnées, auxquelles s'ajoutent encore trois avantages essentiels. A forte dilution, donc très peu onéreux (dépense pour une famille de 5 personnes : 12 F/an), le désinfectant conserve son fort potentiel microbicide. Il agit tout au long du chemin de l'eau, au cours du transport et du stockage, pendant 18 heures. Enfin, il inactive les germes, introduits dans les réserves familiales ou communautaires, après la désinfection initiale [27].

La chloration de l'eau, l'un des symboles majeurs de la propreté et de l'hygiène, est un facteur déterminant de progrès socio-économique et de bien-être. A ses détracteurs qui en bénéficient, - il leur suffit d'ouvrir un robinet - , il faut opposer tout ce qui s'est dit sur les gigantesques pollutions bactériennes de l'eau et de l'environnement. Dévaloriser la chloration, et au pire en dispenser les populations suite à des décisions arbitraires dénuées d'arguments scientifiques, est irrationnel, voire criminel. Un tel engagement ne peut se traduire que par un recul brutal et spectaculaire de la santé publique.

Toutefois, le choix d'un produit chimique pour améliorer la qualité de la vie de l'homme implique une évaluation de ses risques et de ses avantages, notamment pour la santé. A ses effets pathogènes potentiels, on oppose souvent son efficacité thérapeutique ou prophylactique contre les endémo-épidémies majeures. Ce fut le cas pour le paludisme, une infection parasitaire mortelle transmise par des moustiques : les anophèles. Pour éliminer ce fléau, qui menace 1 milliard de personnes dans le monde, on utilisa un insecticide, le DDT, très actif, peu toxique, d'effet cancérogène incertain pour l'homme. Cette suspicion n'en fit pas limiter

l'épandage sur la surface du globe, qui résulte de la résistance acquise par les moustiques au DDT. On trouve dans cet exemple la notion de balance de risques, qui convient au thème de la chloration de l'eau.

Il est essentiel de limiter les risques, même s'ils ne sont que probables, pour la santé humaine. Cet objectif ne peut être assuré qu'à travers une alliance entre industriels et médecins de santé publique, ces derniers étant seuls aptes à décider des précautions à prendre dans l'usage médical des produits chimiques. Une telle concertation a permis d'aboutir - par la filtration de l'eau sur charbon actif en grain et la nanofiltration - à l'exclusion quasi totale des trihalométhanes. Mais, actuellement, ces techniques n'ont pu être appliquées que dans des stations de traitement de mégapoles modernes. Avant d'envisager leur généralisation, il faut tenter d'approcher leurs performances. L'Organisation Mondiale de la Santé préconise d'associer la filtration à la chloration pour aboutir au moindre risque de pollution. Mais encore faut-il dans les pays pauvres, en zone rurale et dans les quartiers péri-urbains, que soit développée la conscience du bénéfice sanitaire résultant du traitement de l'eau de boisson.

Remerciements

Nous remercions Monsieur Khémaïs Farhati pour sa participation à la préparation de cet article.

Références

- [1] Rice E.W., Hoff J.C., Inactivation of Giardia lamblia cysts by ultraviolet irradiation, *Applied Environmental Microbiology*, **1981**, 42, p 546-547.
- [2] Acra A., Raffoul Z., Karahagopian M., *Solar disinfection of drinking water and oral rehydration solution*, Unicef, Beyrouth, **1984**, 56 p.
- [3] De Lorenzi G., Volta Ch., Monjour L., Application de la désinfection solaire à l'eau de boisson en milieu tropical, *Bulletin de la Société de Pathologie Exotique*, **1989**, 82, p. 255-259.
- [4] Baker M.N., *The quest for pure water*, American Waterworks Association, New York, **1949**.
- [5] Huisman L., Wood W.E., *La filtration lente sur sable*, Organisation Mondiale de la Santé, Genève, **1975**.
- [6] Organisation Mondiale de la Santé, Éducation sanitaire, eau et assainissement à l'école en Afrique et dans le monde, atelier inter-États de Ouagadougou, Burkina Faso, 19-21 avril **1994**.
- [7] Monjour L., Volta Ch., Uwechue N., de Lorenzi G., Évaluation of traditional filters for water purification in Burkina Faso, *Annales de la Société Belge de Médecine Tropicale*, **1990**, 70, p. 311-315.
- [8] Cliver D.O., Newman R.A., Microbiology of water treatment and disinfection, *Journal Environ. Pathol. Toxicol. Oncol*, **1987**, 7, p. 235-278.
- [9] Mesny M., Sécurité, eau potable et chloration, colloque scientifique et technique international, Hydrotop, Marseille, 12-15 avril **1994**.
- [10] Empereur-Bissonnet P., L'eau de boisson en milieu rural africain. Évaluation de méthodes destinées à améliorer sa qualité microbiologique, thèse de médecine, Faculté de médecine Saint-Antoine, **1989**.
- [11] Ryter A., Dodin A., Altérations ultrastructurales provoquées par des antiseptiques chez diverses espèces bactériennes, *Bulletin de la Société de Pathologie Exotique*, **1988**, 81, p. 811-818.
- [12] Jarrol E.L., Bingham A.K., Meyer E.A., Giardia cyst destruction. Effectiveness of six small - quantity water disinfection methods, *American Journal of Tropical Medicine and Hygiene*, **1980**, 29, p. 8-11.
- [13] Rice E.W., Hoff J.C., Schaefer F.W., Inactivation of Giardia cysts by chlorine, *Applied Environmental Microbiology*, **1982**, 43, p. 250-251.
- [14] Derreumaux A.L., Jadin J.B., Wiallet E., Moret R., Action du chlore sur les amibes de l'eau, *Annales de la Société Belge de Médecine Tropicale*, **1974**, 54, p. 415-428.
- [15] Kelly S., Sanderson W.W., The effect of chlorine in water on enteric viruses, *American Journal of Public Health*, **1958**, 48, p. 1323-1334.
- [16] Hartemann E., Hermier M., Ducloux E., Morgon A. et coll., Les intoxications par produits toxiques chez l'enfant, *Pédiatrie*, **1978**, 33, p. 61-71.
- [17] Levêque B., L'eau de Javel et ses risques pour l'enfant, *Le Concours Médical*, **1981**, 103, p. 6391-6394.
- [18] Garnier R., Efthymiou M.L., Riboulet-Delmas G. et coll., Contaminations par l'eau de Javel chez l'enfant, *Journal de Toxicologie Médicale*, **1982**, 2, p. 25-31.
- [19] National Cancer Institute, Carcinogenesis bioassay of chloroform, *Directives de qualité pour l'eau de boisson*, vol. 2, Organisation Mondiale de la Santé, Genève, **1986**, 341 p.
- [20] Cantor K.P., Association of cancer mortality rates and trihalométhane level in municipal drinking water supplies, *Directives de qualité pour l'eau de boisson*, vol. 2, Organisation Mondiale de la Santé, Genève, **1986**, 341 p.
- [21] Hogan M.D. et al., Association between chloroform levels in finished drinking water supplies and various site - specific cancer mortality rates, *Directives de qualité pour l'eau de boisson*, vol.2, Organisation Mondiale de la Santé, Genève, **1986**, 341 p.
- [22] Gentilini M., Duflo B., *Médecine tropicale*, Flammarion Médecine-Sciences, **1982**, 682 p.
- [23] Monjour L., Quénum C., Giorgi R., Lésions parenchymateuses et altérations staturo-pondérales des canetons, des rats et des singes, provoquées par l'aflatoxine, *Archives d'anatomo-pathologie*, **1970**, 18, p. 175-190.
- [24] Organisation Mondiale de la Santé, Directives de qualité pour l'eau de boisson, vol. 2, Critères d'hygiène et documentation à l'appui, OMS, Genève, **1986**, 341 p.
- [25] Monographies du CIRC, Organisation Mondiale de la Santé, Genève, **1991**, n° 52.
- [26] Lanoix J.N., Roy M.L., *Manuel du technicien sanitaire*, Organisation Mondiale de la Santé, Genève, **1976**, 193 p.
- [27] Monjour L., Eau potable et santé : actions prioritaires en milieu tropical, colloque scientifique et technique international, Hydrotop, Marseille, 12-15 avril **1994**.

La désinfection des eaux par le chlore

Antoine Montiel* *docteur ès sciences*

Les effets sur la santé, du fait de la pollution des eaux destinées à la consommation humaine, peuvent être classés en trois catégories :

- Le risque à court terme ne dépend parfois que de la consommation d'un seul verre d'eau (risque essentiellement microbiologique).
- Le risque à moyen terme nécessite la consommation d'eau pendant des semaines ou des mois (c'est le cas des nitrates ou du fluor par exemple).
- Le risque à long terme s'évalue en fonction de la consommation d'eau pendant toute une vie (c'est le cas de la plupart des produits cancérigènes comme le benzo pyrène).

La nécessité de délivrer une eau saine, sans risque pour la santé entraîne donc des obligations de la part des autorités locales responsables de collectivités humaines. La garantie microbiologique de l'eau, qui concerne le risque à court terme, est la première et la plus importante de ces obligations.

L'utilisation d'une ressource naturellement bien protégée est recommandée mais ce n'est pas toujours possible. Dans ce cas, une désinfection fiable est le traitement indispensable de toute eau pouvant présenter un risque de contamination

microbiologique. Le chlore sous ses différentes formes est aujourd'hui le réactif le plus utilisé pour la désinfection de l'eau.

Mais, dans tous les cas, une politique de préservation de la qualité de la ressource demeure indispensable. Parfois, il pourra être souhaitable de faire subir à l'eau des traitements préalables afin de s'assurer que la désinfection pourra être efficace.

La chloration de l'eau a pu être mise en cause et considérée comme à l'origine de molécules dites organochlorées. Le problème de formation des produits «secondaires» n'est pas imputable au chlore mais à la présence concomitante de matières organiques. Il ne faut donc pas supprimer le chlore comme désinfectant, mais au contraire savoir mieux traiter l'eau avant la chloration. En tout état de cause, la protection du risque à court terme doit toujours être privilégiée.

Devoir de désinfection. Historique

Les autorités locales chargées de la distribution de l'eau ont la responsabilité de mettre à la disposition des populations une eau sans risque pour la santé.

Alors qu'un homme peut rester 15 jours sans manger, il ne peut pas rester plus de 48 heures sans boire. C'est dire l'importance de l'eau dans notre alimentation. Elle ne doit donc pas faire courir de risque pour la santé.

Pourtant, ces risques sont multiples et leur prise en compte fait partie de la responsabilité des élus.

Boire un seul verre d'eau, d'une qualité douteuse, est le premier des risques. C'est essentiellement un risque microbiologique. C'est le risque à court

terme. La protection contre ce risque doit être garantie 24 heures sur 24, 365 jours dans l'année. Les autres risques à moyen et long terme sont liés à la consommation régulière et continue durant des semaines, des mois, voire des années d'une eau chimiquement contaminée. Ces risques doivent bien sûr être pris en compte mais, en aucun cas, au détriment de la protection contre le risque à court terme.

En effet, aujourd'hui, plus de 200 millions de personnes sont encore atteintes de maladies hydriques d'origine microbiologique.

Si la disponibilité d'une ressource naturellement protégée n'est pas possible, l'opération qui consiste à se garantir contre le risque microbiologique immédiat est la désinfection. C'est donc le traitement prioritaire et indispensable dès que la qualité microbiologique de l'eau peut être suspectée.

La désinfection de l'eau peut être obtenue par différents moyens : physiques (ébullition : il faut compter une ébullition de 10 à 15 min pour avoir une désinfection de l'eau garantie ; rayonnements ultraviolets : dans ce cas, la qualité physico-chimique de l'eau à traiter peut influencer beaucoup le résultat de la désinfection), chimiques (c'est le couple concentration en réactif chimique biocide et temps de contact eau-biocide qui joue un rôle essentiel sans pour autant négliger la qualité physico-chimique de l'eau à traiter). Les réactifs chimiques les plus couramment utilisés sont, par ordre décroissant d'usage : le chlore, l'ozone, le bioxyde de chlore.

Le chlore sous forme de chlore gazeux ou d'hypochlorite de sodium ou de calcium est de loin le plus utilisé et le plus ancien.

* Sagep, Eau de Paris, 9, rue Schoelcher
75014 Paris. Tél. : (1) 40.48.99.20.
Fax : (1) 43.22.24.22.

A l'origine, son utilisation a été basée sur l'idée d'une relation entre maladie hydrique et mauvaise odeur de l'eau (odeur «septique»). Bien qu'antérieur à la découverte des bactéries responsables de la contamination de l'eau, ce traitement de désodorisation par le chlore s'est révélé être très efficace : ceci a contribué à maintenir l'erreur qui consistait à croire que les maladies avaient pour origine l'odeur. Les premières normes de potabilité de l'eau en ont découlé : l'eau doit être sans odeur, sans saveur, sans couleur et limpide

Ce n'est qu'après 1880 avec les travaux des bactériologistes, tels Pasteur et Escherich, que l'on a découvert l'origine microbiologique des maladies hydriques et expliqué l'action bactéricide du chlore.

C'est grâce à la généralisation de la chloration des eaux qu'en Europe ont disparu les grosses épidémies de fièvre typhoïde et de choléra.

Comme désinfectant, le chlore demeure toujours le garant d'une bonne qualité d'eau.

Effet sur la santé

- Les maladies infectieuses causées par des bactéries, des virus, des protozoaires ou des parasites constituent le principal risque pour la santé lié à la pollution de l'eau de boisson.

Les maladies infectieuses sont transmises principalement par les excréta humains et animaux, notamment les fèces. S'il existe des malades ou des porteurs de germes pathogènes dans la communauté, la contamination fécale de la source d'approvisionnement entraînera la présence des micro-organismes pathogènes dans l'eau. La consommation de cette eau ou son utilisation pour la préparation des aliments ou la toilette et même son inhalation sous forme d'aérosols peut provoquer une infection.

- L'eau destinée à la consommation humaine, à la préparation des aliments ou à l'hygiène personnelle ne doit contenir aucun agent pathogène pour l'homme.

Si de nombreux pathogènes peuvent être détectés par des méthodes appropriées, elles sont longues et difficiles à mettre en œuvre et ne sont pas disponibles dans tous les laboratoires. De plus, leur temps de réponse peut être très long

car leur principe repose sur la multiplication des germes. La recherche de micro-organismes simples indicateurs de pollution fécale reste la méthode la plus sensible et la plus spécifique pour évaluer la qualité microbiologique d'une eau. Ces «traceurs de contamination fécale» sont des germes habituellement retrouvés dans les matières fécales et ils servent d'indicateurs des autres germes.

Ces indicateurs de pollution fécale doivent répondre à certains critères. Mais, pour donner des résultats utiles, ils doivent d'abord être présents en très grand nombre dans les matières fécales, ensuite être facilement détectables par des méthodes simples et rapides. Ils ne doivent pas se multiplier dans l'eau et être aussi ou plus résistants que les pathogènes (survie dans l'eau ou résistance aux différents traitements de désinfection).

Les principaux organismes indicateurs de pollution fécale sont : les bactéries coliformes thermotolérantes (*Escherichia coli*), les streptocoques fécaux.

D'autres groupes de bactéries sont utilisables comme indicateurs d'efficacité insuffisante de traitement (physico-chimique ou de rétention physique) : les coliformes totaux, les streptocoques fécaux et les clostridium sulfito-réducteurs.

Au cours des années, le chlore, agent bactéricide et virucide, a été utilisé pour d'autres usages : élimination de certaines substances minérales (ammonium, fer, manganèse, sulfures...). Dans ce cas, l'ajout de chlore se fait avant tout traitement préalable sur des eaux riches en matières en suspension et en matières organiques à des doses importantes conduisant à des réactions secondaires. Il faut par exemple entre 7 et 10 mg de chlore par mg d'ions ammonium à éliminer.

Dès 1974, ces réactions ont été mises en évidence, particulièrement avec les matières organiques naturelles des eaux tels que les acides humiques et les acides fulviques.

La conséquence de ces réactions est la production de molécules organochlorées diverses dont les plus simples sont : les trihalométhanes (chloroforme...), les composés chlorés de l'acide acétique et de l'acétonitrile. Les quantités totales formées peuvent être de quelques centaines de microgrammes par litre. Au laboratoire, certaines de ces substances

se sont révélées être cancérigènes pour des animaux.

En ce qui concerne les sous-produits de la chloration, Les études montrent de très faibles associations statistiques avec les cancers de l'estomac, du gros intestin, du rectum ou plus récemment du pancréas.

L'Agence Internationale de la Recherche sur le Cancer (AIRC) a évalué toutes ces études et a conclu qu'il n'était pas possible d'affirmer que la consommation d'eau de boisson chlorée pouvait induire des cancers chez l'homme.

Après la découverte de ces molécules, certains pays ont adapté leur législation pour prendre en compte au niveau des risques à long terme ces molécules formées par le traitement.

Dans certains cas, cela a conduit au remplacement du chlore par d'autres désinfectants chimiques : le bioxyde de chlore, l'ozone. Les recherches plus récentes ont montré que ces réactifs peuvent aussi conduire à des réactions secondaires. Le bioxyde de chlore peut conduire à la formation de chlorites et chlorate, l'ozone à la formation de formaldéhyde, acétaldéhyde, bromates s'il y a présence de bromures. Ces molécules ont aussi été prises en compte dans la nouvelle directive de l'Organisation Mondiale de la Santé «Directive de qualité pour l'eau de boisson, 2e édition, vol.1, 1994».

La conclusion de toutes les recherches effectuées sur ces réactions secondaires dues aux réactifs de désinfection chimique est que la désinfection de l'eau est un traitement à ne pas réduire. Le problème des réactions secondaires n'est pas dû au réactif oxydant mais au fait que le réactif est ajouté à une eau contenant des matières organiques pouvant réagir. Toutes les recherches portent donc soit sur un meilleur traitement préalable de l'eau permettant de mieux éliminer les matières organiques, soit sur le choix d'une ressource de meilleure qualité.

La recherche des ressources naturellement protégées devra toujours être préférée à l'exploitation de nappes ou d'eaux de surface douteuses ou vulnérables dont la qualité risque de nécessiter l'application de traitements complexes.

De même, dans certains cas, le chlore ne doit pas être utilisé pour parer à la carence de protection contre la pollution de l'eau. Des mesures préventives doivent être mises en place.

Aspects techniques

Pour pouvoir distribuer une eau de boisson saine, il faut soit disposer d'une source d'eau souterraine de très bonne qualité, bien protégée, soit lui faire subir une série de traitements appropriés complémentaires les uns des autres, capables de réduire la concentration de pathogènes et d'autres polluants à un niveau ne présentant aucun risque pour la santé.

Les systèmes de traitement doivent opposer des barrières multiples à la transmission de l'infection. Les traitements précédant la désinfection finale doivent déjà être capables de produire une eau de bonne qualité microbiologique, la désinfection finale ne doit constituer qu'une dernière barrière de sécurité et en aucun cas être utilisée comme suffisante et de par ce fait faire baisser la vigilance contre la protection de l'eau vis-à-vis des pollutions extérieures.

L'efficacité de la désinfection est maximale lorsqu'une eau a déjà été traitée de façon à éliminer toute turbidité¹, et plus particulièrement toute substance pouvant réagir et «consommer» le chlore. Si ces traitements préalables ne sont pas ou ne peuvent pas être mis en place ou sont mis en défaut à un instant donné, un surdosage de réactif permet d'atteindre l'objectif de la désinfection.

La désinfection n'est donc qu'une étape de traitement, mais la plus importante. Elle ne pourra être utilisée seule que sur des eaux souterraines claires et bien filtrées par le sol. Après traitement

et avant sa consommation, l'eau doit être protégée contre toute pollution. Une éducation sanitaire est donc indispensable. Si économiquement aucun traitement préalable ne peut être mis en place, l'amélioration de cette étape unique et indispensable de désinfection sera obtenue par un surtraitement au chlore. Mais certains organismes peuvent être résistants : les parasites notamment.

La quantité de chlore à ajouter à l'eau pour la désinfection dépend :

- du type et du nombre de germes à détruire. La désinfection bien menée réduit les germes de plus de 99,9 %,
- de la température de l'eau,
- du temps de contact,

Enfin, certains éléments présents dans l'eau perturbent la désinfection. L'ammonium peut ainsi réduire considérablement l'effet bactéricide du chlore ajouté. La présence de particules argileuses protège les micro-organismes de l'action désinfectante du chlore.

Ces deux éléments peuvent être apportés si l'eau est stockée sans protection avant consommation.

Les paramètres de la consommation en chlore de l'eau sont à définir au cas par cas. Comme le nombre et le type de germes jouent un rôle primordial, le choix et la protection des eaux souterraines (périmètres de protection), le traitement préalable des eaux de surface ou karstiques² sont déterminants (figure 1).

Attention, la contamination microbiologique de l'eau peut aussi avoir lieu entre le point de désinfection de l'eau et l'abonné durant sa distribution ou son

stockage à domicile. En cas de coupure d'eau, de l'eau souillée peut s'introduire dans les canalisations. Comme il est impossible de travailler dans des conditions d'asepsie totale, il faut prévoir, en fin de travaux effectués sur le réseau, un nettoyage et une désinfection des ouvrages.

Dans un immeuble, des phénomènes de siphonnage peuvent avoir lieu en cas de coupure ou de baisse de pression d'eau. Afin d'éviter une contamination, le réseau public peut être protégé par des clapets antiretour, voire des disconnecteurs (pour les sites à risque). Cette protection est aussi valable pour le risque chimique.

Pour le stockage à domicile, une sensibilisation à ces risques devra être effectuée. La présence de chlore résiduel ne permet pas une protection absolue.

Aspects réglementaires et normatifs

Plusieurs aspects sont à prendre en compte :

- les paramètres nécessaires à l'obtention d'une bonne désinfection comme indiqués ci-dessus,
- les paramètres permettant de s'assurer d'une bonne désinfection,
- le résiduel de bactéricides,
- les produits secondaires de la désinfection.

Paramètres nécessaires à l'obtention d'une bonne désinfection

Quel que soit le procédé de désinfection utilisé, l'eau doit être auparavant purifiée et protégée après traitement car tous les désinfectants sont plus ou moins neutralisés par les matières organiques et les composés facilement oxydables. Les micro-organismes agglomérés ou adsorbés sur les particules en suspension sont également, en partie protégés. Il est donc capital que le traitement précédant la désinfection finale produise une eau dont la turbidité médiane n'excède pas 1 NTU et qu'en aucun cas un échantillon ne dépasse 5 NTU³.

Lorsque l'on veut retenir des micro-organismes qui résistent au chlore tels *giardia*, *cryptosporidium*, ver de Guinée, il est indispensable que la turbidité soit $\leq 0,3$ NTU.

Si la turbidité de l'eau est $\leq 0,3$ NTU, 0,5 mg/l de chlore résiduel après 30 min

Figure 1 - Exemple de la consommation en chlore de l'eau : AB correspond à la consommation en chlore des composés réducteurs (ions ferreux, manganèse, nitrites...). BC correspond à la consommation en chlore des dérivés ammoniacaux et aminés. On compte une consommation d'environ 8 mg de chlore par mg d'ammonium. CD correspond au domaine du chlore libre bactéricide. L'eau n'a plus de demande chimique en chlore. L'effet bactéricide n'est pas perturbé.

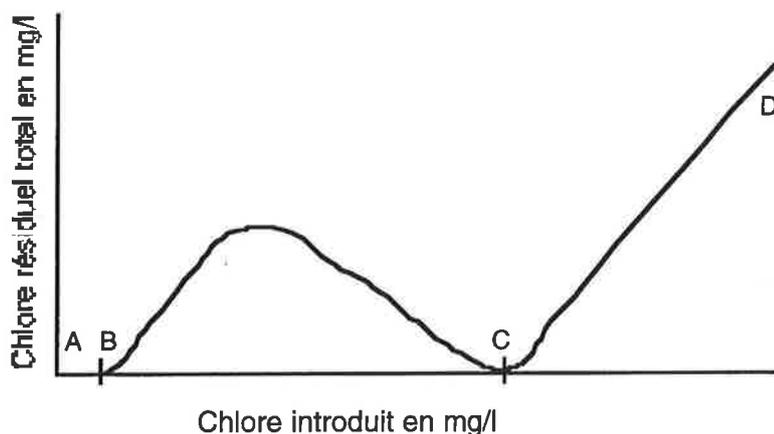


Tableau I - Valeurs de Ct (en mg.mn.l-1) pour obtenir 99 % (2 log) d'inactivation de micro-organismes à 5-25 °C (C = concentration en désinfectant, T= temps de contact).

Micro-organismes	Chlore pH : 6 à 7	Chloramine pH : 8 à 9
E. coli	0,03 - 0,05	95 - 180
Poliovirus 1	1,1 - 2,5	770 - 3470
Rotavirus	0,01 - 0,05	3810 - 6480
Kystes de <i>Giardia lamblia</i>	47 - 150	-
Kystes de <i>Giardia muris</i>	30 - 630	1400
<i>Cryptosporidium</i>	7200	14400

de contact à pH inférieur à 8 permettent une bonne désinfection (99,9 % de réduction des coliformes et des virus).

– Les eaux contenant des ions ammonium donnent, lors du traitement au chlore, des chloramines dont le pouvoir bactéricide est environ 100 fois inférieur à celui du chlore. Dans le cas de la présence de ces ions dans l'eau, il faut être vigilant et augmenter la dose de chlore pour s'assurer de l'efficacité de la désinfection.

Comme l'ammonium n'avait pas d'effet direct sur la santé, l'OMS n'a pas spécifié de limite pour cet ion. Cependant, si l'eau est à un pH > 8,5, le seuil de détection olfactif est de 1,5 mg/l.

– Le pH peut aussi influencer la désinfection des eaux par le chlore. En effet, en solution dans l'eau, le chlore se trouve sous forme d'acide hypochloreux dont l'équation de dissociation est la suivante : $\text{HOCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}^-$ pKa = 7,4 à 20 °C°. A pH > 7,4, la forme ClO⁻ prédomine. A pH < 7,4, la forme HOCl prédomine.

Comme la forme ClO⁻ est bien moins efficace vis-à-vis des micro-organismes que la forme HOCl, une eau à pH basique pH > 8 ne pourra être efficacement désinfectée qu'avec un surdosage de chlore.

Comme la recherche des germes tests nécessite de 24 à 48 heures d'attente, certains pays ont introduit des règles comme le principe du Ct (C = concentration en mg/l de chlore après un temps de contact T exprimé en minutes, et t la température de l'eau). On estime que pour une eau à une température de 15 °C sans trouble (turbidité) et sans ammonium, le Ct

devrait être de 15. L'avantage de ce système est de pouvoir, en cas de défaillance, corriger immédiatement le traitement. Ce Ct est bien sûr fonction des germes pris en compte. Le tableau I en donne certaines valeurs.

On peut constater que pour *giardia*, *cryptosporidium*, ce traitement ne permet pas une garantie d'élimination d'où l'intérêt d'un traitement préalable permettant la rétention physique de ces parasites pathogènes.

Paramètres de contrôle permettant de s'assurer d'une bonne désinfection

L'eau destinée à la consommation humaine ne doit pas contenir de germes pathogènes (tableau II). Pour s'assurer d'une bonne désinfection, on utilise comme indicateur d'efficacité de traitement la recherche des germes comme précisé dans la directive OMS de 1994 ou les normes françaises qui ont repris les normes européennes.

La nécessité de l'absence de ces germes dans une eau désinfectée fait l'objet d'un consensus mondial. Les traitements de désinfection effectués sur des eaux préalablement bien traitées permettent d'atteindre facilement ces objectifs.

Il a été démontré que, dans presque tous les cas d'épidémies transmises par l'eau, la qualité bactériologique de celle-ci n'était pas satisfaisante : la désinfection finale n'avait pas été effectuée correctement ou avait été effectuée sur une eau préalablement mal traitée (turbidité supérieure à 5 NTU par exemple, ou présence d'ions ammonium).

Le résiduel de bactéricides

Le chlore donne un goût à l'eau. Selon les pays et les habitudes des consommateurs, le «résiduel de chlore toléré» pourra être très différent. En Europe, la plupart des pays limitent ce résiduel à un niveau très bas, de l'ordre de 0,1 mg/l. Aux États-Unis et en Amérique en général, où le goût du chlore est assimilé à la garantie d'une eau de qualité, cette valeur est de 1 mg/l. La concentration maximale admissible sans risque pour la santé de l'homme fixée par l'OMS est de 5 mg/l.

Les produits secondaires de la désinfection

Historiquement, les produits secondaires de la désinfection sont le chloroforme et ses homologues chlorobromés (trihalométhanes : THM).

Pour les caractériser, deux approches sont possibles : soit utiliser le chloroforme ou les THM totaux comme indicateur de la formation de produits secondaires, soit identifier individuellement ces molécules formées. Ces deux approches conditionnent le cadre réglementaire (directive OMS, 1994).

Certains pays ont introduit dans leur législation des normes sur ces produits de désinfection au niveau de la première approche : molécules indicatrices. Les niveaux proposés varient énormément d'un pays à l'autre en fonction de considérations économiques et techniques, voire politiques.

L'Union Européenne en 1980 n'avait pas prévu de réglementation sur ces composés. Il était simplement précisé que le niveau de THM devrait être le plus faible possible. Dans les pays d'Europe, aujourd'hui, les législations existantes varient donc de 25 à 100 µg/l pour les THM totaux.

Position de l'OMS

La désinfection est l'étape prioritaire, indispensable à toute eau contaminée ou risquant de l'être par des micro-organismes pathogènes.

On ne peut en aucun cas à cause d'un risque possible à long terme risquer de créer un risque à court terme.

Une fois posés ces principes de base, l'OMS a proposé en 1994 des valeurs guides pour un nombre assez important de sous-produits de la désinfection. Il faut noter que ce ne sont que des niveaux guides et non des normes (directive OMS, 1994) (tableau III).

Pour certains composés, le niveau guide proposé a été basé sur le risque additionnel d'un cancer pour 100 000 habitants d'une population buvant (2 l par jour) la même eau pendant 70 ans (risque 1×10^{-5}). Pour d'autres molécules, la valeur est calculée en appliquant des facteurs de sécurité à une concentration qui ne donne aucun effet néfaste sur des animaux de laboratoire en considérant la part due à l'eau

Tableau II - Normes bactériologiques de la qualité de l'eau.

Coliformes thermotolérants	0/100 ml
Coliformes totaux (dans 95% des cas)	0/100 ml
Streptocoques fécaux	0/100 ml
Clostridium sulfito-réducteurs	0/20 ml

Tableau III - Niveau guide de l'OMS concernant les produits secondaires de la désinfection.

Produits secondaires	Valeurs proposées µg/l	Remarques
Bromate ¹	25 (P)	pour un risque 7×10^{-5}
Chlorite ²	200 (P)	
2.4.6 Trichlorophénol ³	200	pour un risque 10^{-5}
Formaldéhyde ¹	900	
Bromoforme ³	100	pour un risque 10^{-5} pour un risque 10^{-5}
Dibromochlorométhane ³	100	
Dibromodichlorométhane ³	60	
Chloroforme ³	200	
Acide dichloroacétique ³	50 (P)	
Acide trichloroacétique ³	100 (P)	
Hydrate de chloral ³	10 (P)	
Dichloroacétonitrile ³	90 (P)	
Dibromoacétonitrile ³	100 (P)	
Trichloroacétonitrile ³	1 (P)	
Chlorure de cyanogène ³	70	exprimé en cyanure

(P) : niveau guide provisoire.

¹ Produit secondaire dû à l'ozonation.

² Produit secondaire dû au bioxyde de chlore.

³ Produit secondaire dû au chlore.

comme étant de 20 % de la dose alimentaire journalière tolérable (DJT).

L'OMS précise encore que le respect de ces niveaux guides ne doit en aucun cas être obtenu au détriment des normes microbiologiques.

Tous ces niveaux guides sont à prendre en compte au niveau du robinet du consommateur.

Conclusion

Délivrer en permanence une eau saine et en quantité suffisante doit être la première priorité des autorités locales.

La recherche des ressources naturellement protégées devra toujours être préférée à l'exploitation de ressources vulnérables nécessitant la mise en œuvre de traitements complexes. La garantie de la qualité microbiologique de l'eau est à assurer quel que soit le lieu dans le monde.

Les rôles relatifs des autorités locales ou nationales dépendent beaucoup du mode d'organisation de la distribution de l'eau dans le pays. En général, les législations sont prises au niveau national. Par contre, l'autorité locale pourra intervenir à différents niveaux.

1) Le choix de la ressource : les eaux souterraines bien protégées sont à préférer aux eaux de surface ou karstiques. Si la quantité disponible d'eau souterraine n'est pas suffisante alors on s'orientera vers les eaux de surface. La bonne qualité et la bonne protection des eaux

souterraines peuvent dans certains cas permettre de se passer de traitement de désinfection.

2) Une fois le choix effectué, la ressource doit être protégée par des périmètres de protection afin de garantir dans le temps la qualité de l'eau. La désinfection peut alors être très bien optimisée.

3) Quand la désinfection de l'eau est indispensable, il faut s'assurer de la fiabilité du traitement mis en place. Le nombre de maladies d'origine hydrique induit par une panne de désinfection ne se compte plus dans le monde.

Il ne faut pas oublier que la confiance dans la qualité de l'eau distribuée est une donnée essentielle car une baisse de confiance peut se traduire par l'utilisation de ressources alternatives : des eaux embouteillées, mais aussi parfois des ressources non surveillées et de qualité microbiologique douteuse qui peuvent conduire à des maladies hydriques.

Pour en savoir plus

WHO Guidelines for drinking-water quality, vol. 1 : Recommendations, WHO Geneva, 1993.

WHO Guidelines for drinking-water quality vol 2 : Health Criteria and Other Supporting Documentation, WHO Geneva, 1994.

WHO Guidelines for drinking-water quality, vol 3 : Surveillance and Control of Community Supplies, WHO Geneva, 1994.

Drinking-water and health, National Academy of science, USA, vol. 1 à 5. White G.C., Handbook of chlorination, Van Nostrand Ed. AWWARF, USA, Disinfection by products, Small rural Water Supplies Disinfection, WRC, 1987.

Notes

1 Turbidité : trouble de l'eau dû à la présence de particules colloïdales minérales (argiles) ou organiques (acides humiques...)

2 Eaux karstiques : eaux circulant dans des rivières souterraines qui peuvent ne pas avoir été filtrées par le sol.

3 NTU : unité de turbidité mesurée par la méthode néphélométrique.

Le chlore et ses dérivés dans le contexte des conventions et accords internationaux

Jean-Marie Massin* *Chargé de mission*

Alors que les instances internationales (conventions d'Oslo et de Paris, convention de Barcelone, Organisation maritime internationale, etc.) sont très souvent saisies par des organisations non gouvernementales préoccupées par la protection de l'environnement, de propositions visant à limiter, sinon à supprimer, l'usage des organohalogénés, il nous a paru utile de faire le point sur les réflexions menées au sein des États riverains de l'Atlantique du Nord-Est sur deux substances qui, à elles seules, concrétisent toutes les anxiétés : les PCB et les PCT.

La convention de Paris

Le 22 septembre 1992 était signée à Paris, au terme d'une conférence réunissant les ministres chargés de l'Environnement des pays riverains de l'Atlantique du Nord-Est, du Luxembourg, de la Suisse et le représentant de l'Union européenne, la Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est.

Ce nouvel instrument, destiné à se substituer à terme à la Convention d'Oslo pour la prévention de la pollu-

tion marine par les opérations d'immersion et à la convention de Paris pour la prévention de la pollution marine d'origine tellurique, respectivement entrées en vigueur le 6 avril 1974 et le 6 mai 1978, répondait au souhait exprimé par les parties contractantes à ces conventions de disposer d'un nouvel instrument tenant compte des développements qu'avaient connus ces instruments depuis le début des années 80 et répondant aux concepts les plus récents en matière de protection de l'environnement marin développés notamment lors de la conférence des Nations Unies sur l'environnement et le développement (CNUED) tenue à Rio de Janeiro du 3 au 14 juin 1992.

Le texte de cette nouvelle convention soulevait, sans aucune ambiguïté, le cas des organo-halogénés considérés, aux termes de l'appendice 2, comme des substances devant faire l'objet de programmes et de mesures au titre des annexes I (Rejets telluriques) et III (Activités pétrolières en mer).

La conférence ministérielle devait également adopter le texte d'une déclaration aux termes de laquelle les ministres «convenaient par principe et pour l'ensemble de la zone de la convention, d'une réduction, d'ici l'an 2000, des rejets et émissions de substances toxiques, persistantes et susceptibles de bioaccumulation», les substances organo-halogénées étant en l'occurrence clairement désignées.

La décision Parcom 92/3

À l'actif de la conférence ministérielle l'adoption également d'un certain

nombre de «décisions» à caractère technique dont une relative à l'abandon des PCB et des succédanés dangereux des PCB (Décision Parcom 92/3).

Aux termes de cette décision, les États riverains de la mer du Nord et de la Manche (et l'Islande) convenaient de prendre des mesures afin de faire cesser l'exploitation et de détruire tous les PCB identifiables d'ici 1995 - ou d'ici la fin de 1999 au plus tard. Pour les autres parties contractantes, ces mêmes délais étaient reportés, respectivement, à 2005 et 2010.

Les conférences sur la protection de la mer du Nord

L'adoption de cette décision par les ministres de l'Environnement concrétisait, de fait, une réflexion menée depuis plusieurs années par les États riverains de la mer du Nord (et de la Manche) réunis dans le cadre de conférences ministérielles sur la protection de la mer du Nord.

Initiées par l'Allemagne afin de traiter des problèmes spécifiques que pose cette région particulière du globe, ces conférences et notamment celle de La Haye tenue en mars 1990 sous l'égide des Pays-Bas, avaient donné lieu à des prises de position très fermes en ce qui concerne les dispositions susceptibles d'être prises pour réduire les apports à la mer des polluants considérés comme majeurs. Les ministres étaient ainsi convenus, non seulement d'éliminer progressivement et de détruire tous les PCB identifiables selon un calendrier déterminé (disposition reprise dans la

* Direction de l'Eau, ministère de l'Environnement, 20, avenue de Ségur, 75302 Paris 07.
Tél. : (1) 42.19.12.66. Fax : (1) 42.19.12.69.

décision Parcom évoquée précédemment), mais également d'inciter les autres pays et l'Union européenne à prendre des mesures pour prévenir l'importation, l'exportation ou la vente des PCB identifiables et/ou des substituts de PCB dangereux et d'entreprendre des actions au sein des organismes internationaux appropriés visant à prendre des mesures comparables à l'échelle mondiale (Décl. de la Haye § 9.3 et 9.4).

Parmi les substances considérées, les PCB

Depuis la conférence de Paris, la pression exercée sur les organochlorés n'a fait que s'accroître si l'on en juge par les conclusions de la conférence des ministres de l'Environnement et de l'Agriculture des pays riverains de la mer du Nord tenue à Copenhague en décembre 1993, dans le cadre du processus de conférences sur la protection de la mer du Nord. Ce point devrait également être abordé, de façon prioritaire, par la quatrième conférence prévue à Copenhague en juin 1995.

Le poids relatif des conférences sur la protection de la mer du Nord et des conventions de Paris

Chaque conférence sur la protection de la mer du Nord a été marquée par une déclaration ministérielle traduisant les préoccupations exprimées par les

ministres et présentant de façon détaillée l'ensemble des mesures devant être prises de concert par les États concernés pour réduire, de façon substantielle, les apports de polluants dans le milieu marin.

Ces «déclarations» ne constituent pas, à proprement parler, des actes de même nature que les conventions et accords internationaux. Après ratification et publication au *Journal Officiel*, ces textes prennent automatiquement valeur de loi. Il n'en est pas de même pour les déclarations qui ne traduisent, de fait, qu'un simple engagement moral de la part des États qui y ont souscrit.

C'est la raison pour laquelle la coutume s'est établie de confier aux instances compétentes des conventions d'Oslo et de Paris et, depuis septembre 1992, de la convention de Paris pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est, la tâche d'arrêter les mesures spécifiques à même de transformer en dispositions à caractère contraignant ce qui n'était qu'un simple engagement moral, et, partant, de donner au plan d'action issu des conférences l'impulsion voulue pour en assurer une mise en œuvre effective et efficace.

Cette démarche sera dans l'avenir d'autant plus facilitée que la nouvelle convention de Paris - non encore en vigueur - prévoit que les «Décisions» adoptées par les parties contractantes (à la majorité des trois quarts) seront juri-

diquement contraignantes pour les États qui en ont accepté les termes. Bien que tout État ait ainsi la possibilité de ne pas être lié à une décision à laquelle il n'a pas souscrit, l'expérience montre à l'évidence que la situation d'isolement dans laquelle il se place n'a qu'une durée d'existence limitée, compte tenu des pressions «amicales» qui sont exercées sur ses représentants afin qu'ils se rallient à l'expression de la majorité.

Dispositions prises par la France

En tant que partie signataire des conventions d'Oslo et de Paris ayant notamment accepté les termes de la décision Parcom 92/3 évoquée précédemment, la France se devait de mettre en place les dispositions d'ordre technique et réglementaire lui permettant de répondre à ses engagements, nonobstant cependant l'existence d'une clause restrictive selon laquelle les dispositions retenues ne s'appliquaient, en ce qui concerne la France, qu'à la zone couverte par la convention (soit en l'occurrence aux eaux bordant les côtes françaises comprises entre la frontière franco-belge et la frontière franco-espagnole).

Les dispositions prises par la France pour répondre à ses engagements feront l'objet d'un rapport qui sera présenté à la quatrième conférence sur la protection de la mer du Nord prévue à Copenhague en juin 1995.

Conservatoire National des Arts et Métiers
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche

L'enseignement de la chimie au CNAM XIXe - XXe siècles

12 janvier 1995
Paris (CNAM, amphithéâtre I)

Renseignements : Congrès Scientifiques Services (C2S), 2, rue des Villarmains, 92 210 Saint-Cloud.
Tél. : (1) 47.71.81.53. Fax : (1) 47.71.39.99.

L'écotoxicologie des insecticides organochlorés

Roger. Cabridenc* *directeur scientifique*

L'intérêt de disposer de pesticides efficaces n'est plus à démontrer. En effet, il est indispensable de disposer de moyens de lutte performants contre les insectes nuisibles de façon à assurer le bien-être, le développement et la survie de l'homme. Des nuisances particulièrement graves sont dans certaines circonstances imputables aux insectes.

On peut citer notamment :

- la destruction de récoltes et de réserves alimentaires,
- la transmission de maladies graves à l'homme et aux animaux (malaria, paludisme, typhus, fièvre jaune, etc.),
- la destruction de bois et de textiles naturels,
- etc.

L'emploi de produits insecticides naturels (pyréthre, roténone) ne permettant pas d'aboutir à une situation satisfaisante, des recherches ont été effectuées dans le but d'obtenir des substances à forte activité insecticide. Dès 1930, les travaux ont abouti à la synthèse de dérivés organochlorés notamment au plus célèbre des insecticides : le DDT. De tels produits ont été largement utilisés avec succès lors de la dernière guerre mondiale. Il a été ainsi possible de confirmer leur intérêt du fait de leur large spectre insecticide, mais

Tableau I - Critères d'exposition des écosystèmes aux insecticides organochlorés.

	solubilité aqueuse	bioaccumulation BCF*	dégradation abiotique 1/2 vie	biodégradation ultime 28 jours
DDT	0,04 mg/l	> 100 x 10 ³	5-30 ans	0
Lindane	10 mg/l	0,5 x 10 ³	1 mois - 1 an	3-4 %
Aldrine	0,02 mg/l	63 x 10 ³	5 ans	0
Endrine			20 ans	0
Dieldrine	0,20 mg	11 x 10 ³	> 10 ans	0
Heptachlor	0,05 mg/l	17 x 10 ³	1 mois - 1 an	0
Chlordane	0	130 x 10 ³	> 10 ans	0
Endosulfan	0,10 mg/l	1 x 10 ³	0,5 - 3 ans	2 - 6 %

* BCF : facteur de bioaccumulation. Pour une substance donnée, c'est le rapport entre la concentration chez un organisme vivant et celle dans le milieu aqueux.

également de mettre en évidence des effets secondaires susceptibles de concerner l'homme et les écosystèmes aquatiques et terrestres, ainsi que l'apparition progressive de souches d'insectes résistantes.

Tous les insecticides organochlorés qui ont été progressivement mis sur le marché (dérivés chlorés d'hydrocarbures du cyclohexane, du cyclopentadiène, etc.) présentent à des degrés divers des propriétés communes :

- ils possèdent une activité insecticide très importante résultant de différents mécanismes biochimiques,
- il s'agit de molécules biologiquement très actives, dont la spécificité d'action n'est pas limitée aux cibles à atteindre,
- les quantités utilisées sont importantes (plus de 3 millions de tonnes de DDT ont été dispersées dans la biosphère depuis sa découverte) et peuvent concerner de vastes surfaces et de nombreux usages (agricoles, industriels, ménagers),
- malgré leur faible solubilité dans l'eau, leur dispersion dans les milieux aquatiques est considérable,
- leur dégradation est lente et certains

d'entre eux persistent pendant de longues périodes au sein de l'environnement,

- les bioaccumulations chez les organismes vivants sont importantes.

Pour toutes ces raisons, leur impact sur la santé de l'homme et sur l'équilibre des écosystèmes aquatiques et terrestres a fait l'objet de nombreux travaux. Les résultats de ces travaux ont été retenus pour autoriser, limiter ou interdire certains produits en fonction de leurs usages. Au cours de cet exposé, nous examinerons l'état des connaissances concernant l'écotoxicologie des insecticides organochlorés et les conséquences qui en résultent concernant leur emploi.

Principaux insecticides organochlorés

Parmi les principaux produits encore actuellement utilisés, on peut citer :

- des dérivés chlorés d'hydrocarbures : le DDT, le Lindane (isomère γ de l'hexachlorocyclohexane)
- des dérivés chlorés du cyclopentadiène : l'aldrine, l'endrine, la dieldrine,

* Ineris, 9, rue de Rocroy, 75010 Paris.
Tél. : (1) 45.96.09.56. Fax : (1) 45.96.09.57.

Tableau II - Critères d'effets des insecticides organochlorés sur les écosystèmes aquatiques (CE50 * mg/l).

	Toxicité vis-à-vis des algues	Toxicité vis-à-vis des microcrustacés	Toxicité vis-à-vis des poissons
DDT	2	0,001 - 0,1	0,001 - 0,01
Lindane	2 - 10	0,01 - 0,1	0,009 - 0,25
Aldrine		0,03 - 0,27	0,015 - 0,15
Endrine		0,04 - 0,9	0,006 - 0,2
Dieldrine		0,02 - 0,9	0,006 - 0,2
Heptachlor		0,04	0,007 - 0,25
Chlordane		0,04 - 1	0,007 - 0,2
Endosulfan		0,05 - 0,24	0,001

*CE50 : ce sont les concentrations responsables d'un effet chez 50 % des animaux.

l'Heptachlore, le chlordane, l'Endosulfan.

Si, par le passé, de tels produits ont été largement utilisés, leur emploi est maintenant beaucoup plus limité du fait des réglementations qui ont été progressivement mises en place dans les principaux pays industrialisés où seuls le Lindane (1 500 tonnes/an en France) et l'Endosulfan (300 tonnes/an en France) restent autorisés pour les usages agricoles.

Cependant, de nombreux produits restent utilisables dans certains pays ou pour des usages particuliers qui peuvent se justifier (démoustication, destruction de sauterelles, protection des bois, usages ménagers ou industriels, etc.).

Risques de contamination de l'environnement

Les risques de contamination de l'environnement par les insecticides organochlorés ne peuvent donc être exclus, ils concernent plus particulièrement :

- la fabrication des matières actives et des formulations (rejets d'effluents, de déchets solides, etc.),
- les accidents de stockage (incendie) ou de transport par voie terrestre ou maritime,
- les usages, plus particulièrement les mauvaises pratiques de traitement (surdosage, traitement des superficies exagérées, destruction incontrôlée de déchets).

Risques écotoxicologiques liés aux pesticides organochlorés

Très rapidement des mesures et des observations faites sur le terrain ont permis de constater que l'emploi intensif des insecticides organochlorés avait

pour conséquences une contamination persistante de l'environnement et des effets non négligeables au niveau des écosystèmes aquatiques et terrestres :

- des teneurs non négligeables ont été observées au niveau des eaux de surface, des sédiments et de certains organismes se situant aux extrémités des chaînes alimentaires. On met actuellement encore en évidence des traces de DDT ou de dieldrine dans l'environnement alors que l'usage de ces produits est interdit pour les usages agricoles depuis de nombreuses années,
- des mortalités de poissons, d'oiseaux piscivores et de rapaces ont été attribuées aux insecticides organochlorés,
- chez les oiseaux, une fragilité constatée au niveau de la coquille des œufs a également été imputée à des perturbations du métabolisme du calcium dues à la bioaccumulation de produits organochlorés.

De telles constatations ont incité les producteurs de matières actives à obtenir des données écotoxicologiques utilisables pour aboutir à une évaluation des risques vis-à-vis des écosystèmes aquatiques et terrestres. Une telle évaluation est basée sur la prise en considération des propriétés intrinsèques des molécules permettant de prévoir d'une part l'exposition, d'autre part les effets toxiques.

La prévision de l'exposition, susceptible de concerner les écosystèmes, fait intervenir trois paramètres :

- Le comportement et notamment la répartition des produits dans les trois principaux compartiments de l'environnement : l'air, l'eau et les sédiments, les sols. Cette répartition est évaluée en tenant compte des propriétés physiques suivantes : les solubilités dans l'eau et dans les graisses, le coefficient de partage octanol-eau, le coefficient

d'adsorption sur différents matériaux, la constante de Henry.

- Le devenir des produits au sein de ces compartiments, notamment leur vitesse de dégradation ou de biodégradation.

Différents mécanismes régissent une telle évolution : la photodégradation, l'hydrolyse, la biodégradation primaire qui ont pour conséquences des transformations partielles des structures moléculaires conduisant éventuellement à une disparition des propriétés insecticides, la biodégradation « ultime » qui a pour conséquence une destruction complète des structures moléculaires avec pour garantie une disparition des nuisances et un recyclage des éléments constitutifs des molécules.

- Les possibilités de bioaccumulation directes ou par l'intermédiaire des chaînes alimentaires. De telles informations sont obtenues au moyen du coefficient de partage octanol/eau ou lors de la réalisation d'essais de laboratoire (facteur de bioaccumulation BCF).

Les principales données actuellement disponibles sont résumées dans le *tableau I*. Leur examen confirme que les insecticides organochlorés :

- sont peu solubles dans l'eau (le plus soluble d'entre eux étant le Lindane) mais ils sont facilement solubles dans les graisses,
- présentent un coefficient de partage octanol/eau et des facteurs de bioaccumulation (BCF) élevés et sont considérés comme bioaccumulables directement ou par l'intermédiaire des chaînes alimentaires. La bioaccumulation est particulièrement importante dans le cas du DDT et des dérivés chlorés du cyclopentadiène (à l'exception de l'Endosulfan). Elle est plus limitée dans le cas du Lindane.
- présentent des possibilités de dégradation abiotique variables en fonction des structures et des conditions de milieu. Les possibilités de biodégradation ont pu être mises en évidence, mais les cinétiques sont très lentes et ne conduisent pas toujours à une biodégradation totale.

D'une manière générale, les insecticides organochlorés sont considérés comme persistants. Seuls l'Endosulfan et le Lindane semblent pouvoir disparaître relativement rapidement selon divers mécanismes abiotiques ou biotiques.

La prévision des effets, susceptibles de concerner les différentes populations constituant les écosystèmes, est basée sur la réalisation de bioessais de laboratoire (éventuellement de terrain) ou sur l'exploitation de relations structure-activité.

En ce qui concerne la prévision *des effets vis-à-vis des écosystèmes aquatiques*, les essais portent plus particulièrement sur :

- les bactéries (inhibition de la croissance, inhibition de la bioluminescence, effets génotoxiques),
- les algues (inhibition de la reproduction),
- les microcrustacés (immobilisation, inhibition de la reproduction),
- les poissons (effets létaux, inhibition de la croissance, inhibition de la reproduction, effets sur les formes juvéniles).

Les données concernant la toxicité, sont résumées dans le *tableau II*. Leur examen montre que, dans tous les cas, les insecticides organochlorés sont responsables d'une toxicité très importante vis-à-vis de deux populations représentatives des écosystèmes aquatiques : les microcrustacés et les poissons. Pour tous les produits, des effets importants peuvent se manifester à des concentrations variant entre 1 à 10 mg/l.

En ce qui concerne la prévision *des effets vis-à-vis des écosystèmes terrestres*, les essais portent plus particulièrement sur :

- les bactéries (inhibition de la croissance d'espèces intervenant dans les grands cycles biologiques : carbone - azote - soufre),
- les végétaux (inhibition de la germination, inhibition de la croissance),
- les vers de terre (effet léthal, inhibition de la reproduction),
- les insectes pollinisateurs,
- les oiseaux (effet léthal, inhibition de la reproduction).

Les données actuellement disponibles montrent que les pesticides organochlorés interfèrent peu sur l'activité des bactéries des sols et sur la croissance des végétaux. Les accumulations chez les vers de terre et les effets toxiques qui en résultent peuvent être importants mais varient considérablement avec la structure des sols.

Les effets vis-à-vis des insectes pollinisateurs et sur les autres espèces jouant un rôle bénéfique dans l'équi-

libre de l'écosystème sont dans tous les cas importants du fait de l'absence de spécificité de l'action des insecticides.

L'étude des effets toxiques vis-à-vis des oiseaux montre que les doses responsables des mortalités (DL 50 mg/kg d'animal) peuvent varier en fonction des structures étudiées (30 mg/kg pour l'aldrine, 500 mg/kg pour le Lindane, 1 000 mg/kg pour l'Endosulfan).

L'acquis de connaissances considérable concernant l'impact des insecticides organochlorés vis-à-vis des écosystèmes aquatiques et terrestres a rapidement confirmé les inquiétudes qui s'étaient manifestées dès leur emploi intensif en agriculture.

Il s'agit de substances a priori dangereuses du fait de leurs propriétés biocides peu spécifiques et des nombreux usages auxquels elles sont destinées. Dans de nombreux pays, elles doivent donc faire l'objet d'autorisations préalables, à leur mise sur le marché (homologation) et à des examens périodiques susceptibles de remettre en cause les décisions prises.

En France, une telle procédure est applicable aux produits à usage agricole depuis 1943. Dans un premier temps les autorisations ont été basées sur des critères d'efficacité et d'inocuité vis-à-vis de l'homme ; des critères écotoxicologiques ont été ultérieurement pris en considération. Dès 1972, la persistance et l'importante bioaccumulation de certains produits ont conduit les autorités compétentes à revoir des positions préalablement prises. Dès cette époque, dans la majorité des pays industrialisés, seuls le Lindane et l'Endosulfan ont été autorisés en agriculture. Cependant les autres produits peuvent être utilisés pour certains usages (ménagers ou industriels) ou dans des circonstances particulières (démoustication, traitements antitermites, médecine vétérinaire).

Au niveau européen des procédures ont également été progressivement mises en place dans le but de prévoir et de prévenir les risques vis-à-vis de l'environnement (procédures de limitations, d'interdictions, d'autorisations, d'informations).

Les insecticides organochlorés figurent dans la liste des substances prioritaires citées en annexe de la Directive

76/464 CEE concernant les substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique.

Les matières actives «nouvelles» à usage non agricole doivent faire l'objet de notifications selon les procédures décrites dans les modifications successives de la directive 67/548 CEE, notamment la directive 92/32/CEE.

La mise sur le marché des matières actives et des formulations phytopharmaceutiques est régie par la directive 91/414 CEE (en vigueur depuis le 25 juillet 1993).

Enfin, une directive relative à la mise sur le marché des produits biocides quels que soient leurs usages fait l'objet de discussions finales (93/239 CEE).

Conclusion

La lutte contre les insectes nuisibles prédateurs de récoltes, hôtes vecteurs de maladies graves, ou destructeurs de matériaux reste une préoccupation constante et importante. L'emploi d'insecticides de synthèse notamment de dérivés chlorés constitue un des moyens efficaces pour atteindre un tel objectif. Cependant, il est nécessaire de faire un bilan des avantages et des inconvénients résultant de l'emploi de tels produits qui, du fait de leur importante activité biologique et de leur spécificité limitée vis-à-vis des cibles à détruire, peuvent être responsables d'effets particulièrement graves pour l'homme et l'environnement.

Les réglementations actuelles, notamment les procédures d'autorisation de mise sur le marché en fonction de divers usages permettent de trouver un compromis satisfaisant en interdisant ou en limitant strictement l'emploi des produits persistant dans l'environnement pendant de longues périodes, présentant une potentialité de bioaccumulation élevée, et des toxicités particulièrement importantes pour l'homme et les populations constituant les écosystèmes aquatiques et terrestres.

Les propriétés environnementales des dérivés organiques halogénés

Roger Papp * professeur, directeur sécurité/environnement

Les dérivés organiques halogénés ou "organohalogénés" sont des substances chimiques organiques contenant une ou plusieurs liaisons carbone-chlore (ou brome, fluor, iode). Les organohalogénés d'intérêt industriel représentent une vaste famille de produits, depuis les plus simples : les chloroalcanes, jusqu'aux plus sophistiqués, tels les pesticides organochlorés, les polymères chlorés, et de nombreux composés pharmaceutiques. On peut s'attendre à ce qu'une si large famille de produits possède également un large éventail de propriétés environnementales. On cite souvent en exemple des composés persistants bioaccumulatifs tels que les PCB, le DDT, l'hexachlorobenzène, les pentachlorophénols pour caractériser les effets négatifs des organohalogénés. Les propriétés écotoxicologiques négatives bien connues de ces substances, par ailleurs réglementées sinon interdites, sont souvent attribuées à toutes les substances organohalogénées. Ces généralisations ne sont pas scientifiquement justifiées. C'est ce que se propose de montrer cet article.

Les organohalogénés substances naturelles

L'élément chlore, présent sous forme de chlorure de sodium à la concentration de 30 grammes par litre dans l'eau de mer est un des éléments les plus répandus de la planète. On évalue à 37.10^{15} tonnes la quantité présente et, de ce fait, il n'est pas étonnant que plus de 1500 substances organohalogénées soient produites par processus naturels [1].

Dans des articles récents, car ce sujet a été longtemps négligé, on fait de plus en plus état de la découverte de très nombreuses substances organohalogénées produites par la nature [6]. Certaines en très grande quantité : les émissions de chlorure de méthyle ont été estimées par Rasmussen et D.B. Harper au niveau de 5 millions de tonnes par an, alors que les émissions liées aux activités de l'homme sont estimées à 26 000 tonnes par an [2] (cf. aussi l'article de K. Naumann, p. 11).

Du bromure de méthyle et de l'iodure de méthyle sont également émis par les océans. Le *tableau 1* donne quelques sources naturelles d'haloalcanes [1].

La nature fabrique aussi des produits plus complexes : plusieurs chlorophénols et diphenyléthers bromés ont été trouvés d'origine naturelle [3].

Des dioxines (PCDD/F) ont été trouvées dans des sédiments côtiers japonais [4] vieux de plus de 8 000 ans. La moitié des organohalogénés constituant les AOX du Rhin sont attribués à des sources naturelles [5].

La présence de chlore dans une molécule n'est pas un critère de haute stabilité ou de persistance biologique. Dans certains cas, la substitution d'un atome

de chlore donne une moindre stabilité environnementale alors que, dans d'autres cas, les dérivés chlorés ont une durée de vie plus longue que les substances analogues non chlorées.

Cependant, il existe une différence entre les substances non halogénées et les analogues halogénés : ces derniers sont beaucoup plus faciles à analyser à de très faibles concentrations. De ce fait, les organohalogénés sont devenus un champ d'expérience privilégié de la recherche environnementale.

Un certain nombre de substances critiques, telles que les PCB, le DDT ont vu leur production interdite dans la plupart des pays développés.

Mais il est facile de montrer que les propriétés des substances organohalogénées sont très diverses.

Les paramètres clés à utiliser dans une analyse de risque environnementale sont principalement les suivants :

- La solubilité dans l'eau et la volatilité de la substance dans la solution (constante de Henry).
- Le facteur de bioconcentration (BCF) ou le Log Pow (Pow coefficient de partage de la substance entre le n-octanol et l'eau).
- La biodégradation.
- L'hydrolyse, la dégradation par photolyse, l'oxydation.
- La dégradation atmosphérique.
- La toxicité pour les espèces aquatiques et le métabolisme.

Pour évaluer le risque possible dans l'environnement aquatique, un des premiers critères à considérer est la tendance à l'évaporation. Généralement, les chloroalcanes, les alcènes et les monochloroaromatiques ont des tensions de vapeur élevées, une relative faible solubi-

* Elf Atochem, 4, cours Michelet, Cedex 42, 92091 Paris-La-Défense 10.
Tél. : (1) 49.00.77.58. Fax : (1) 49.00.80.83.

Tableau I - Sources naturelles des composés halogénés [1].

Composants	Sources
CH ₃ Cl	Algues marines, algues géantes, moisissures, champignons, petit cyprès, cèdre de Virginie, cyprès, phytoplancton, feux de forêts, feux de prairies, volcans, fumée de tabac
CH ₃ Br	Océans, algues marines, algues géantes, volcans
CH ₃ I	Océans, algues marines, volcans
CHCl ₃	Algues marines, cyprès, citron, orange, mousse, orge, volcans
CHBr ₃ , CHBr ₂ Cl,	Algues marines, océans
CH ₂ Cl ₂	Volcans, orge
CH ₂ ClBr, CH ₂ ClI, CH ₂ BrI, CHI ₃ , CH ₃ CH ₂ Br, CH ₃ CH ₂ I,	Algues marines
BrCH ₂ CH ₂ I, CH ₂ BrI, CHBrCl, CHBrI ₂	
Cl ₂ =CHCl, Cl ₂ =CCl ₂	Océans, volcans
CH ₃ CCl ₂	Océans
CHFCl ₂ , CFCl ₃ , CF ₂ Cl ₂ , CHF ₂ Cl, CHFCl ₂ , F ₂ C=CF ₂ ,	Volcans
FCIC=CF ₂ , CCl ₂ FCClF ₂	

lité dans l'eau et forment avec l'eau des azéotropes qui renforcent la tendance à l'évaporation à partir des solutions (tableau II).

Les substances organohalogénées qui s'évaporent doivent être étudiées pour leur impact dans l'atmosphère, mais ne peuvent être sujettes à bioaccumulation dans le milieu aquatique, avec quelques exceptions (exemple de l'hexachlorobenzène).

Facteurs de bioconcentration (BCF)

Les mêmes différences importantes existent pour la bioaccumulation [4] dans divers médias ainsi que le montre le tableau III.

Il n'y a pas de différences fondamentales entre substances chlorées ou non. Les facteurs de bioconcentration dépendent de propriétés spécifiques moléculaires et non de la présence ou de l'absence d'halogènes.

La même différence importante peut être constatée pour les Log Pow (tableau IV). En première analyse, ils peuvent être considérés comme une indication d'aptitude à bioaccumuler.

Il n'est pas surprenant que le DDT, les PCB et, à un degré moindre, l'hexachlorobenzène (HCB), ainsi que quelques autres substances, puissent être mesurés à l'état de traces dans des échantillons biologiques. Ces composés possèdent des valeurs élevées de BCF et Log Pow, et, de surcroît sont peu sinon pas biodégradables¹. Leurs temps de demi-vie élevés en font des substances persistantes.

Biodégradation

Les substances organiques chlorées, comme les autres substances orga-

niques, peuvent être biodégradables.

Parmi les substances qui peuvent être biodégradées, on trouve :

- des substances facilement biodégradables : 1,2-dibromoéthane, chlorophénols, chlorure de benzyle, 2,4,6-trichlorophénol,
- des substances facilement biodégradables avec une forte concentration en bactéries : 2,4-dichlorophénol, 3,3-dichlorobenzidine
- des substances biodégradable dans des conditions spécifiques : 1,3-dichlorométhane, 1,3-dichloropropane, 1,2-dichloropropane, trichloréthylène, 4-chloro-3-méthylphénol, dichlorobenzènes.

De nombreuses bactéries sont capables de déhalogéner des organohalogènes à travers des enzymes spécifiques appelées déhalogénases [8].

Le chloroforme est dégradé dans l'environnement par des populations de microorganismes [9].

L'acide 2,4-dichlorophénoxy acétique (2,4-D), un herbicide chloré, n'est pas persistant dans la plupart des sols, parce qu'il est rapidement métabolisé dans les plantes, le sol et le milieu aquatique par des bactéries et des champignons qui l'utilisent comme nutriment. La persistance est mesurée en

Tableau II - Évaporation à partir du milieu aquatique : temps de demi-vie³ [7].

Dibromométhane	50 % en 18 min à 48 h
1,1,2- trichloroéthane	50 % en 21 min
Trichloroéthylène	50 % en quelques min
1,2-dichloroéthane	50 % en 0,5-4 h
Chlorure de vinyle	50 % en 0,8 h
1,2-dichloroéthylène	50 % en 3 h
1,2,4- trichlorobenzène	50 % en 4,2 h
1,2-dichlorobenzène	50 % en 4,4 h
1,1-dichloroéthane	50 % en 6,4 h
1,2-dichloropropane	50 % en 8 h
Chlorobenzène	50 % en 12 h
Hexachloroéthane	50 % en 15 h
Chloroforme	50 % en 33 h (rivières)
Chloroforme	50 % en 10 jours (lacs)
2-chlorophénol	50 % en 73 jours

Tableau III - Facteurs de bioconcentration (BCF) pour algues (*Chlorella fusca*) et poissons (Golden Ide).

Composés	BCF algues	BCF poisson
Organiques chlorés typiques		
Hexachlorobenzène	24 800	2 320
DDT	9 350	1 900
Chlorobenzène	50	70
Pentachlorophénol	1 250	260
Tétrachlorure de carbone	300	<10
Acide 2,4-D	<10	<10
1,2-dichloroéthane		2
Dibromoéthane		0,71
Organiques non chlorés		
Benzoanthracène	3 180	350
Acétate de sodium	16 000	<10
Phénanthrène	1 760	1 760
Méthanol	28 600	<10

jours ou semaines (Stevens and Summur, 1991 ; Mac Ewen 1979).

Autres modes de dégradation

Un autre mode de dégradation des organohalogènes est l'hydrolyse, c'est-à-dire la minéralisation d'atomes de

Tableau IV - Valeurs de Log Pow pour certaines substances organohalogénées [9].

Épichlorhydrine	- 0,21
Dichlorométhane	1,25
Chlorure de vinyle	1,38
Chloroforme	1,97
Trichloroéthylène	2,42
Chlorobenzène	2,80
Dieldrine	4,55
Hexachlorobenzène	5,31
PCB	4,1 - 6,2
DDT	6,19

Tableau V - Dégradation par rayonnement UV [12].

% Décomposition	
Composés Organochlorés	
2,4,6-trichlorophénol	65,8
Pentachlorophénol	50,0
Trichloroéthylène	36,8
Chlorobenzène	18,5
DDT	5,4
Hexachlorobenzène	1,5
Tétrachlorure de carbone	1,0
Composés organiques non chlorés	
Coumarine	59,2
Acide palmitique	58,9
Benzène	15,2
Acétate d'éthyle	0,2

chlore. C'est le mécanisme préférentiel d'élimination des chloropropènes et de l'épichlorhydrine qui rend ces substances non persistantes et non bioaccumulables [10].

Par irradiation aux rayons ultraviolets, de nombreux produits peuvent être dégradés dans l'environnement aquatique [11] (tableau V).

Les chlorophénols sont ainsi rapidement décomposés alors que d'autres produits sont plus stables. Ici aussi, les vitesses de décomposition sont peu différentes pour les substances halogénées et les substances équivalentes non halogénées. D'évidence, il faut aussi considérer les produits de décomposition et leur propriétés.

Dégradation atmosphérique

Les substances à faible masse molaire, certaines étant très utilisées comme solvants, ont une forte tendance à s'évaporer à partir du milieu aquatique. Elles sont dégradées dans l'atmosphère, principalement par réaction avec des radicaux OH. Elles forment du CO₂ et des chlorures inorganiques à travers des intermédiaires instables rapidement décomposés [13,14]. Ici encore de très grandes différences de vitesse de décom-

Tableau VI - Dégradation atmosphérique de certains organohalogénés [14].

Composés	Temps de demi-vie ³ (semaines)
Chlorure de vinyle	0,2
Dichloroéthylène	4
Chlorure de méthyle	12
Chloroforme	15
Perchloroéthylène	8
Trichloroéthylène	1
Tétrachlorure de carbone	> 1000

position existent (tableau VI).

Le temps de demi-vie élevé du tétrachlorure de carbone induit la possibilité d'une action d'appauvrissement de la couche d'ozone et a entraîné le contrôle de cette substance dans le cadre du protocole de Montréal, comme les chlorofluorocarbures (CFC).

Le potentiel d'appauvrissement de l'ozone (ODP) attribué au tétrachlorure de carbone est de 1,018². Deux organohalogénés, le bromure de méthyle (ODP de 0,7) et le 1,1,1-trichloroéthane (ODP de 0,12) sont aussi contrôlés par le protocole de Montréal.

De nombreuses études ont été faites sur les organohalogénés susceptibles d'être émis par l'activité de l'homme dans l'atmosphère. Ces études ont conclu que seuls les 3 produits cités ci-dessus étaient susceptibles d'avoir une action notable sur la couche d'ozone.

Toxicité aquatique

Il existe des différences considérables entre les organohalogénés pour leur toxicité aquatique, les composés aromatiques étant en général plus toxiques que les substances aliphatiques vis-à-vis des organismes aquatiques (tableau VII).

Du fait de leur aptitude à l'évaporation, les organohalogènes aliphatiques disparaissent rapidement du milieu aquatique. Comme les concentrations mesurées en général dans l'eau n'excède pas 500 µg/l dans l'hypothèse la plus défavorable, on peut s'attendre à ce qu'aucun effet négatif ne se manifeste pour ce groupe de substances.

Les mesures de réduction des émissions qui ont déjà été prises ont conduit, dans le Rhin (tableau VIII), à une réduction remarquable des concentrations en organohalogènes dans ce fleuve.

Conclusion

Les organohalogènes forment une famille de produits très divers. Un nombre limité de ces produits possède un potentiel de bioaccumulation qui pourrait entraîner des concentrations suffisantes pour être associées à des effets adverses dans le milieu naturel.

L'analyse des relations entre les doses et les effets montre que les concentrations des produits halogénés non persistants sont très en dessous des concentrations qui pourraient entraîner des effets d'après les essais de laboratoire, et avec application des facteurs traditionnels de sécurité.

Il est aussi évident que de nombreuses substances organohalogénées produites par l'activité industrielle sont produites par activité naturelle. Les quantités en cause ne sont pas encore clairement établies. Néanmoins, leur existence même montre que les écosystèmes naturels ont évolué avec une capacité d'accepter les concentrations de substances entraînant des expositions au-dessous de seuils limites acceptables sans entraîner d'effets négatifs.

Pour les substances présentant une potentialité de persistance, des effets négatifs peuvent être prévus sur la base d'études de laboratoire et des critères de risques présentés dans cet article. C'est seulement lorsque tous ces facteurs sont déterminés qu'une analyse de risque environnementale peut être effectuée pour une substance spécifique.

Tableau VII - Toxicité aquatique (poissons) [7].

	Toxicité chronique LC 50* mg/l eau courante
DDT	15 d** : 0,0003
Lindane	21 d : 0,03
Hexachlorobenzène	15 d : 0,01 (LCO)
Polychlorobiphényles	25 d : 0,05 - 0,21
Pentachlorophénols	10 d : 0,2 - 17
2,4-dichlorophénol	8 d : 0,07 - 1,35
1,3-dichloropropane	7 d : 84
Chloroforme	14 d : 295
Trichloroéthylène	14 d : 55
Tétrachlorure de carbone	7 d : 17,8 - 30,9
1,1,1-trichloroéthane	d : 133
Chlorure de méthylène	14 d : 295

*LC50 : concentration létale pour 50% des espèces exposées

**d : jour

Tableau VIII - Concentration moyennes en µg/l en organohalogénés dans le Rhin [15].

	1976	1980	1984	1989
Tétrachlorure de carbone	1,17	1,0	0,13	< 0,1
Chloroforme	66,5	4,5	0,75	0,3
Hexachlorobenzène	0,051	0,01	0,015	< 0,01
Trichloroéthylène	0,56	0,32	0,1	< 0,01
Tétrachloroéthylène	0,34	0,26	0,13	0,2
1,1,1-trichloroéthane	2,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Références

[1] Gribble G., Naturally occurring organohalogen compounds, *A. Survey J. Nat. Prod.*, **1992**, JJ 10, p.1353-1395.
 [2] David B. Harper, *Nature*, **1985**, vol. 2.
 [3] Paasvirta J. *et al.*, *Chemosphere*, **1988**, 17, 137 ; T. Higa, S. Sakemi, *J. Chem. Ecol.*, **1983**, 21, 825.
 [4] Hashimoto S. *et al.*, *Chemosphere*, **1991**, 21, 825.
 [5] *Chem. Ind.*, **1992**, 61 (5).
 [6] Naumann K., *Chemie in unserer Zeit*, **1993**, 27, 33.
 [7] Environmental properties of organochlorines, report Elf Atochem-Solvay.
 [8] Tahon C., Biver C., Synergic behaviour of microorganisms able to degrade halo-

genated organic substances, EEC sixth European Symposium Lisbon **1990**, Kluwer Publishers.
 [9] Tabak, Quave Mashni, Sarth, Biodegradability studies with organic priority pollutant compounds, *J. Water Poll. Control. Fed.*, **1981**, 53 (10), p. 503-1518.
 [10] Krijgsheld K.R., ESF report, Assesment of the impact of certain organic compounds : chlorophenols, chloropropenes and epichlorhydrin, University of Leiden, Pays-Bas, **1984**.
 [11] Lemaire L.J. *et al.*, *Chemosphere*, **1985**, 14, 53. Ollis D.F., *environ. SCI, Technol.*, **1985**, 19, p. 480.
 [12] Freitag D. *et al.*, *Chemosphere*, **1985**,

14, 1598. Klein W. *et al.*, *Chemosphere*, **1984**, 13, p. 203.

[13] Wendell *et al.*, *Env. SCI. Technol.*, **1976**, 10 (4), p. 351-356.

[14] Georgia Tech. University, note en cours de publication.

[15] Mall K. G., *Chem. in Unserer Zeit*, **1991**, 25, p. 257.

Notes

1 La DDT montre 0 % de dégradation en 7 jours d'incubation suivis de 3 sous-cultures hebdomadaires. Dans le sol, une certaine biodégradation est observée : de 1,7 à 4,9 % après un an. Les PCB sont seulement biodégradables quand leur degré de chloration est inférieur à 4. Pour des degrés de chloration supérieurs, associés à de très faibles solubilités dans l'eau, les produits sont d'abord associés avec les composants organiques des sédiments et tendent à s'accumuler dans ces médias, entraînant une capacité de bioaccumulation dans la vie aquatique.

L'hexachlorobenzène montre 0 % de dégradation en 7 jours d'incubation suivis de 3 sous-cultures hebdomadaires, mais il est susceptible d'évaporation lente.

2 Base 1 pour les CFC 11 et 12.

3 Le temps de demi-vie est le temps nécessaire pour dégrader 50 % de la substance.

Sécursol : 35 ans de "Responsible Care"

Alain Aubert * *président de Sécursol*

Les solvants chlorés (trichloréthylène, perchloroéthylène, chlorure de méthylène puis 1,1,1-trichloréthane) ont connu un développement spectaculaire dans les années 50. Les raisons de cet essor ? Efficacité grâce à leur grand pouvoir solvant, sécurité résultant de leur ininflammabilité, facilité d'usage, possibilité de recyclage, cadences élevées, etc. Cependant, il apparut très vite que ces solvants, mal utilisés, pouvaient présenter des risques pour la santé du personnel chargé de les utiliser.

C'est pourquoi, les producteurs français de solvants chlorés créèrent en 1959 Sécursol ou : Association pour la sécurité dans l'emploi des solvants chlorés. L'objectif de cette association était de promouvoir et d'assurer la salubrité et l'hygiène des locaux de travail et une exploitation économique des procédés de dégraissage ou de nettoyage à sec. Faisaient partie de cette association, outre les producteurs, les constructeurs d'équipements et des utilisateurs.

Les actions de Sécursol dans ce qui a constitué un véritable programme de "Responsible Care" avant la lettre

Études théoriques. Toxicologie

Sécursol a prêté son concours aux recherches effectuées par le Laboratoire de toxicologie et d'hygiène industrielle de Paris V et Paris XI, sous la direction des professeurs Truhaut et Boudène. Ces recherches ont abouti à la publication d'une thèse sur le trichloroéthylène (1966, Madame Bister).

Sous la direction des professeurs Truhaut, Boudène et Albahary, Sécursol a participé à une enquête épidémiologique en milieu industriel sur les effets éventuels du trichloroéthylène.

Études technologiques

Les premières actions de Sécursol visaient à optimiser les conditions de travail sur les machines existantes.

Il est vite apparu que la technologie elle-même des machines devait faire l'objet de perfectionnements.

Dès 1961, Sécursol créait un centre expérimental dont la direction scientifique était confiée, pour des raisons d'impartialité, aux professeurs Truhaut et Boudène.

Les cinq fabricants de machines les plus significatifs du marché acceptèrent de confier leur matériel à ce centre et des essais, aboutissant à des améliorations et recommandations, furent réalisés de 1962 à 1968 tant en perchloroéthylène qu'en trichloréthylène.

Visites techniques chez les utilisateurs

Chaque utilisateur membre actif de Sécursol recevait régulièrement la visite d'un technicien expérimenté qui procédait à des contrôles de l'air des ateliers et

examinait les conditions de fonctionnement de ceux-ci.

Chaque visite faisait l'objet d'un rapport circonstancié remis à l'utilisateur, au fabricant de machine et au producteur de solvant concernés.

Près de mille machines étaient ainsi suivies régulièrement.

Contrôles techniques

Sécursol disposait d'un laboratoire dans lequel étaient contrôlées les caractéristiques des solvants prélevés chez les utilisateurs par ses techniciens.

Informations techniques

Sécursol a édité régulièrement des informations sous la forme de fiches "Sécursol Informations" touchant aussi bien des aspects purement techniques que réglementaires.

Un premier bilan

L'ensemble de ces actions, sous cette forme, a été poursuivi sans relâche jusqu'en 1987.

Il devenait de plus en plus difficile d'assurer efficacement les actions avec une équipe réduite, mais il était hors de question pour les producteurs de ne plus assurer cette activité de conseil.

Il a donc paru plus efficace d'inclure cette activité dans un cadre plus spécialisé dans ce type d'interventions en entreprises.

L'accord signé en 1988 entre Sécursol et les Apave a permis de résoudre ce dilemme. Par cet accord, les Apave, conservant le personnel qualifié de Sécursol, reprenaient les prestations de visites sur le terrain dans le cadre de leurs activités sécurité, hygiène et conditions de travail.

* Solvay, 12, cours Albert 1er, 75383 Paris Cedex 08.
Tél. : (1) 40.75.84.31. Fax : (1) 42.89.12.57.
Sécursol, 14, rue de la République, 92800 Puteaux.
Tél. : (1) 46.53.10.41. Fax : (1) 46.53.10.48.

Quel bilan tirer de cette première période de la vie de Sécurisol ?

Nul doute que les études et recommandations pratiques de l'association ont grandement contribué à une amélioration constante des matériels et conditions d'utilisation et de l'hygiène aux postes de travail.

Grâce à ces progrès constants, les consommations de solvants chlorés ont globalement diminué de 50 % en quinze ans (de 1974 à 1989), alors que, dans le même temps, la production d'objets manufacturés augmentait de 30 à 40 %.

La collaboration étroite des producteurs de solvants et des fabricants de matériel est un élément fondamental de cette réussite.

Sécurisol a cependant continué son action en la réorientant progressivement.

La continuité se traduit par exemple par la participation active de notre association à la rédaction d'un guide de bonne pratique sous l'égide de l'INRS.

Ce guide, intitulé "Machines à dégraisser les métaux aux solvants chlorés et chlorofluorés" (édition INRS ED727) reprend de manière très concrète les précautions élémentaires d'usage pour une meilleure hygiène du travail et un meilleur respect de l'environnement.

Le respect de l'environnement est une préoccupation tout à fait justifiée qui

s'est progressivement imposée ces dernières années dans les esprits et dans la législation.

C'est cette préoccupation qui a motivé la réorientation de l'action de Sécurisol. En effet, s'il est facile de convaincre d'adopter de bonnes méthodes sur des critères de santé, d'hygiène et de sécurité du travail, la prise en compte de l'environnement nécessite une information beaucoup plus large et continue.

Une collaboration encore plus étroite avec les organismes professionnels est apparue comme un moyen privilégié de mieux sensibiliser les utilisateurs.

Une concrétisation de cette nouvelle orientation est la signature d'un accord volontaire de coopération liant l'Union des Industries Chimiques (UIC), la Fédération des Industries Mécaniques (FIM) et Sécurisol.

Cet accord intitulé Convention 33/96 a pour objectif la réduction des émissions de solvants chlorés à l'atmosphère de 33 % pour 1996 par rapport à 1992 dans le secteur de la mécanique.

Après un an, l'évolution des ventes de solvants chlorés en France étaient conformes à l'objectif et la tendance actuelle nous permet d'espérer être conforme à cet engagement volontaire

conclu par les producteurs français de solvants chlorés dans l'esprit de l'"engagement de progrès" de l'industrie chimique.

Par ailleurs, les membres de Sécurisol agissent journalièrement pour concrétiser l'accord de coopération entre l'ECISA (European Chlorinated Solvents Association) et la Chambre Syndicale Française de Commerce Chimique ayant pour objectif de faire parvenir à tout utilisateur les informations utiles.

Conclusion

Sécurisol a la conviction et les preuves que les solvants chlorés constituent une solution de choix pour les opérations de dégraissage en respectant tant la santé humaine que l'environnement.

La promotion continue des règles de bonnes pratiques depuis 35 ans et les résultats obtenus démontrent l'efficacité d'une bonne politique d'engagement de progrès et des accords volontaires entre branches industrielles.

Les producteurs français de solvants chlorés sont résolus à poursuivre leur action pour une utilisation toujours plus rationnelle (et donc pérenne) de ces produits utiles à de nombreuses branches industrielles.

SFC 94

Congrès national de la Société Française de Chimie/ Bicentenaire d'Antoine Laurent de Lavoisier

Université Claude Bernard - Lyon I
26 - 30 septembre 1994

**Recueil des résumés des conférences plénières, des conférences,
des communications orales et des affiches des huit sessions.**

Disponible au prix de 250 F TTC (port compris pour la France)

Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75 005 Paris. Tél. : (1) 43.2.20.78. Fax : (1) 43.2.87.63.

L'exemple français du recyclage de la bouteille PVC : Recy PVC SA

Nicolas Duprez* *directeur général*

Le décret du 1er avril 1992 précise que 75 % des emballages plastiques usagés doivent être valorisés à l'horizon 2002. En liaison avec ce programme, la loi du 13 juillet 1992 limite à terme la mise en décharge aux seuls déchets ultimes. Ces objectifs de valorisation des matières plastiques sont en cours de réalisation selon deux modes de valorisation, la valorisation énergétique et la valorisation matière. La valorisation chimique n'en est pour le moment qu'au stade expérimental.

Recyclage du PVC bouteille assuré par Recy PVC dans le cadre du système Éco-Emballages

En France, c'est le système Éco-Emballages qui a été mis en place pour assurer la réalisation des objectifs définis par le décret du 1er avril 1992.

Parmi 5 filières de matériau d'emballage (papiers cartons, acier, aluminium, verre, plastique), la filière Valorplast représente l'industrie des emballages plastiques et coordonne la collecte pour le compte des différents repreneurs filières Recy PVC, Recy PET, Recy PEHD.

La société Recy PVC est le repreneur désigné chargé de la valorisation matière des bouteilles PVC.

Les matières plastiques représentent 20 % du volume total des déchets ménagers, mais 7 % de leur poids dont 1 % pour le PVC. Pour le recyclage du PVC le rôle des différents acteurs du schéma Éco-Emballages est le suivant :

Les conditionneurs

Pour le PVC, il s'agit des fabricants d'eaux minérales et de source, de vins et d'autres boissons qui soufflent et conditionnent eux-mêmes leurs produits. Ils versent à Éco-Emballages une redevance (1 centime par bouteille dans la plupart des cas).

Éco-Emballages

Grâce à ce financement, Éco-Emballages subventionne la collecte et le tri des collectivités locales, et participe à un ensemble de frais de recherche, de développement, et d'innovation technologique pour aider toute la chaîne à atteindre les objectifs du décret du 1er avril 1992.

Les collectivités locales

Elles sont en charge de la collecte et du tri des bouteilles (PVC, PET, PEHD) et reçoivent de la part d'Éco-Emballages 1 350 francs ou 1 500 francs par tonne de produit trié, mis en balles, aux spécifications convenues avec les repreneurs (dont Recy PVC).

Valorplast

Valorplast représente l'ensemble de la filière industrielle de l'emballage plas-



Photo 1 - Apport volontaire dans conteneur mono-matériaux grillagés (photo Recy PVC).

tique ménager auprès d'Éco-Emballages et garantit aux collectivités la reprise des corps creux (bouteilles, flacons...) destinés à la valorisation matière.

Recy PVC

Cette société anonyme au capital de 20.100.000 francs est née de l'engagement des quatre producteurs français de PVC : Atochem (30 %), Solvay (30 %), Shell Chimie (25 %), Société Artésienne de Vinyle (10 %) et La Chambre Syndicale des Eaux Minérales (5 %), à garantir la reprise et le recyclage des bouteilles PVC.

Elle contribue également à la politique d'ensemble de valorisation des emballages PVC usagés en mettant en commun les moyens de recherche, technologie et laboratoires de ses actionnaires.

Ainsi la société assure la reprise des bouteilles en PVC et la régénération ainsi que la vente du produit recyclé. Elle participe à la résolution des problèmes techniques liés au tri et à la régénération, ainsi qu'à la mise au point et au développement des emplois de produit recyclé.

* Recy PVC, 14, rue de la République, 92800 Puteaux.
Tél. : (1) 46.53.10.80. Fax : (1) 46.53.10.79.



Photo 2 - Collecte sélective, poubelle à compartiments (photo Valorplast).

Développement rapide du recyclage des bouteilles PVC en France

Dès 1993, d'importants moyens supplémentaires ont été mis en œuvre pour permettre le développement rapide de la reprise et du recyclage de bouteilles PVC :

Année	Recyclage	Population
1993	150 millions	5 millions
1994	200 millions	7 millions
1996	600 millions	20 millions

Une bouteille correspond à 40 g de produit environ, 150 millions de bouteilles reprises équivalent à 6 000 tonnes.

A ce jour, le développement des ventes de Recy PVC à un nombre grandissant de clients permet d'envisager cet objectif dans la mesure où les programmes de collecte continuent à se développer en parallèle.

En effet, avec une collecte de bouteilles correctement triée, la société obtient, après les différents stades de régénération, un produit d'une pureté supérieure à 99,9 % par rapport au produit d'origine, pour les applications où cette pureté est nécessaire.

Ce niveau de qualité permet à Recy PVC d'assurer ses débouchés sur une grande partie du marché des applications du PVC qui est la deuxième matière plastique la plus utilisée dans le monde avec près de 20 millions de tonnes de consommation annuelle.

Les différentes étapes de la collecte, du tri et de la régénération

Différents modes de collecte sont employés pour s'adapter aux variétés de type d'habitat et de population : l'apport volontaire monomatériau en conteneur (photo 1), la collecte sélective à domicile (poubelle séparée ou à compartiment, photo 2).

Ensuite différents modes de tri (photo 3) effectués dans les centres de collecte permettent la constitution des balles de bouteilles compactées (photo 4) pour optimiser le transport.

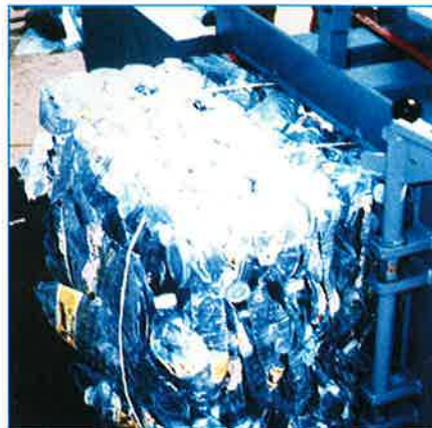


Photo 4 - Balle de bouteilles compactées sortant de la presse (photo Recy PVC).

A l'arrivée au centre de régénération, un tri complémentaire (photos 5 et 6) associe diverses techniques électroniques de séparation des matériaux. Le produit subit ensuite plusieurs stades de broyage et de lavage au cours desquels l'élimination des impuretés (bouchons, colle, étiquettes...) se poursuit.

Le degré de pureté s'affine progressivement au cours de ce processus grâce à la combinaison d'une série de techniques de séparation (photo 6) et purification dont certaines sont issues des industries de traitement du minerai, de l'industrie du verre et d'autres spécifiques à la régénération du PVC.

Emploi du PVC recyclé

Du fait des ingrédients et types de résines utilisées pour le soufflage des bouteilles, les emplois du PVC régénéré sont plus faciles à développer dans les applications du PVC rigide. Le niveau de pureté obtenu en fin de régénération permet à Recy PVC de vendre ses produits dans une large gamme des applications (photo 7), soit en mélange avec la résine vierge, soit en 100 % produit recyclé.

En extrusion rigide, notamment, la technique de la co-extrusion permet, grâce à la multiplicité des couches, d'utiliser en complémentarité du PVC vierge, du recyclé et des mélanges variables des deux produits, pour la fabrication de tubes.

Pour d'autres applications, l'association du recyclé bouteille avec d'autres recyclés industriels et d'autres polymères permet d'obtenir des produits dont le débouché se développe (plaques,



Photo 3 - Tri manuel au centre de collecte (photo Valorplast).



Photo 5 - Tri complémentaire électronique «Govoni» (photo Recy PVC, chez Micronyl).

éléments pour murs anti-bruit, etc.).

En textile, des fibres PVC issues des bouteilles collectées sont extrudées et filées, selon le procédé Rhovyl unique en Europe, puis tricotées pour la réalisation de chandails dont le succès se développe rapidement. Ceci a été permis grâce à la mise au point d'un système de filtration en solution qui sépare les impuretés avant filage.



Photo 7 - De nombreux produits sont issus de bouteilles PVC régénérées. Parmi les applications : tuyaux, plaques, profilés, dalles, écrans anti-bruit, boîtes, bottes, textiles. Ici des chandails (photo Recy PVC, produit Rhovyl).



Photo 6 - Installation expérimentale de tri complémentaire (photo Solvay chez Micronyl).

Pour certaines applications, le PVC recyclé est recherché pour ses qualités intrinsèques liées aux caractéristiques qu'il a acquises du fait de son origine et de son traitement. Pour ces usages, il n'est utilisé ni en remplacement, ni en mélange avec du PVC vierge, mais il remplace avantageusement d'autres produits synthétiques ou naturels.

Ces applications en volume représentent près de 20 % des emplois et se développent notamment dans les industries de la chaussure et du bâtiment.

Principales applications actuellement sur le marché :

- raccords rigides,
- plaques rigides,
- fibres textiles,
- contreforts de chaussures,
- semelles de chaussures,
- écrans anti-bruit,
- revêtement de sol,
- chandail en fibres de bouteilles recyclées,
- feuilles rigides et souples...

Une série d'études et d'essais en cours de concrétisation prévoient un développement de nouvelles applications dans des domaines très variés, parfois étrangers aux marchés du PVC, ce qui permet d'envisager l'avenir avec optimisme.

Ordures ménagères, chlore et PVC

Points de vue d'un ingénieur municipal

Rémi Guillet *ingénieur en chef de la Ville de Paris

L'ingénieur chargé d'environnement dans une grande ville est, par la force des choses, «au courant» de la plupart des questions écologiques évoquées en liaison avec l'élément chimique chlore et divers de ses composés organiques :

- Il «voit» les divers plastiques chlorés dans les ordures ménagères et leurs conséquences sur ses fours d'incinération.
- Il utilise (et donc stocke) le chlore liquéfié pour la stérilisation de l'eau potable.
- Il peut être épisodiquement confronté à des questions de transformateurs aux PCB, de résidus de pesticides organochlorés, de déchets de solvants chlorés (pressings, dégraissage...).

Encore plus qu'un autre, il doit, devant ces questions, viser à réduire, voire supprimer, les problèmes ou dangers réels, mais aussi conserver son esprit critique et pragmatique pour relativiser les divers enjeux, et hiérarchiser leur traitement.

* Conseiller scientifique et technique à la direction de la Protection de l'environnement, Mairie de Paris, 2, rue Beaubourg, 75004 Paris.
Tél. : (1) 42.76.50.63. Fax : (1) 42.76.50.60.

Contexte réglementaire de l'élimination des ordures ménagères

L'élimination des ordures ménagères est une des actions obligatoires des communes, comme le précise l'article L 373-2 du Code des Communes (article 12 de la loi Déchets du 15 juillet 1975) : «les communes ... assurent ... l'élimination des déchets des ménages».

Ce court rappel juridique est important puisque cette exigence justifie déjà à elle seule l'approche pragmatique évoquée ci-dessus que doit avoir le responsable municipal (élu ou fonctionnaire communal).

Le même code (article L 373.3) précise que «les communes peuvent également collecter les autres déchets qu'elles peuvent éliminer avec les ordures ménagères». Cette possibilité est souvent retenue pour des activités de la vie urbaine comme les écoles, bureaux, centres de soin... et la composition des ordures ménagères d'une zone donnée s'en ressentira, ainsi que le tonnage produit.

S'agissant de la quantité, rappelons que la production d'ordures ménagères est de quelque 20 millions de tonnes pour la France (soit 360 kg par Français et par

an, ou encore, 1 kg par jour). Dans le cas de Paris, la prise en compte des activités donne une collecte sensiblement plus importante, de 550 kg par Parisien et par an (1 200 000 t par an).

Pour ce qui est de la composition, le *tableau I* présente les grandes données de la composition des ordures ménagères en France et confirme les différences parisiennes dues tant à la vie citadine qu'aux activités.

Place des plastiques et du PVC dans les ordures ménagères

Au vu de ces chiffres, qu'il s'agisse de la France entière ou de Paris, la place des matières plastiques dans les ordures ménagères (OM) - environ 10 à 13 % - ne paraît pas, au premier abord, être de tout premier plan. Nous allons voir que c'est a fortiori le cas lorsque l'on s'intéresse à une matière plastique individualisée.

Les analyses détaillées effectuées tous les 18 mois par la société Tiru, exploitant des usines SycTom/Ville de Paris, donnent des indications intéressantes à cet égard [1], y compris pour l'évolution à long terme (*tableau II* et *figure 1*).

Tableau I - Composition des ordures ménagères en France et en région parisienne.

Matières	France 1990	Paris 1991	Paris 1992
papiers cartons	30	39	32,5
matières putrescibles	25	14	15
verre	12	9	9
métaux	6	4	4
plastiques	10	10	12,5
textiles	2	3	7
fines (< 20 mm)	15	15	14
divers	pm	6	6
(source)	Ademe	Tiru	Tiru

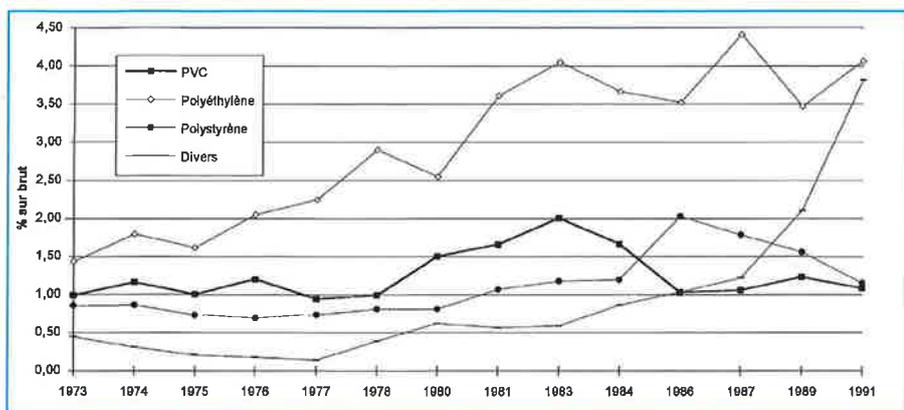


Figure 1 - Évolution de la teneur en différents plastiques dans les OM de la Ville de Paris entre 1971 et 1991 (Source Tiru).

Il convient de noter que ce type d'analyse, compte tenu de l'hétérogénéité de la matière et de son caractère fluctuant dans le temps et l'espace, ne donne qu'un ordre de grandeur, une image floue, et doit être manié avec prudence, même corroboré par d'autres données telles que la répartition des plastiques mis sur le marché.

Les fluctuations énormes observées d'une analyse à l'autre confirment notre remarque ci-dessus puisque, par exemple, la part du PVC varie du simple au double et le pourcentage des «autres plastiques» d'un facteur 4.

Malgré leur flou, «nos photographies instantanées» nous montrent cependant deux éléments importants :

- aucun matériau polymère (sauf peut-être le polyéthylène, majoritaire dans les polyoléfinés) ne joue un rôle essentiel dans les plastiques et à plus forte raison dans les ordures ménagères ;
- le PVC est, au plus, secondaire (1/4 des plastiques soit moins de 3 % des OM) et, éventuellement du troisième ordre (10 % des plastiques, soit environ 1 % des OM).

Nous nous proposons donc de rechercher maintenant les raisons pour lesquelles, malgré cette place, le PVC est depuis une vingtaine d'années une des premières préoccupations (sinon priorités)

Tableau II - Répartition des plastiques dans les ordures ménagères.

Plastiques	Analyse 1991	Analyse 1992
Polyoléfinés (PE,PP)	40 %	45 %
PVC	11 %	25 %
Polystyrène	11 %	16 %
P E T	3,50 %	5 %
Autres plastiques	34,50 %	9 %

en matière d'ordures ménagères. Certaines, nous le verrons, ne sont pas de la compétence de l'ingénieur municipal. Quelques unes, par contre, le concernent au premier chef mais méritent des investigations complémentaires pour éviter des décisions d'actions peu utiles et coûteuses.

Moyens d'élimination des ordures ménagères

Le tableau III rappelle la répartition des grands modes de traitement en vigueur en France pour les ordures ménagères en 1990.

Dans le cas de Paris, la majeure partie des déchets solides collectés à Paris sont brûlés dans trois très grandes usines d'incinération situées dans la proche banlieue [2a].

Ces usines sont mises à disposition du Sycotom (SYndicat Mixte Central du Traitement des Ordures Ménagères) qui réunit quelques 4,5 millions d'habitants pour une production de 2,3 millions de tonnes de déchets par an soit le double de Paris seul.

Au niveau de Paris et du Sycotom, 75 % des déchets sont brûlés (soit 1 800 000 t/an) dans les trois usines ci-après.

- La plus petite des usines, Issy-Les-Moulineaux, reconstruite en 1965, est équipée de 4 fours brûlant chacun 17 t/h de déchets.
- La plus grande, à Ivry-Sur-Seine,

entrée en activité en 1969 (photo 1), est une des plus importantes au monde, avec ses deux énormes fours de 50 t/h chacun.

- La troisième usine, la plus récente, est celle de Saint-Ouen II qui a démarré en 1988. Elle est équipée de 3 fours de 28 t/h chacun.

Les ordures ménagères issues des communes du Sycotom qui ne sont pas incinérées sont actuellement expédiées en décharge essentiellement par l'intermédiaire du centre de transfert de Romainville. Il est à noter que le Sycotom s'équipe de centres de tri. Le premier à Romainville a été mis en service en 1993, d'autres suivront à Ivry et à Vitry où une quatrième usine d'incinération devrait être mise en service au tournant du siècle.

Les trois usines d'incinération parisiennes sont exploitées par la société Tiru (Traitement Industriel de Résidus Urbains) qui opère depuis 70 ans pour la Ville de Paris.

Pourquoi le PVC ? Cas de la mise en décharge

Parmi les modes d'élimination utilisés jusqu'à ce jour en France, le plus répandu a donc été la mise en décharge et il est clair qu'à ce niveau l'ensemble des plastiques et tout particulièrement le PVC ne posent pas de problème «écologique» (pollution de l'eau, de l'air...). Tout au plus la remarquable stabilité des plastiques peut-elle amener des questions à long terme pour ces matières plastiques qui restent dispersées dans l'environnement¹.

Photo 1 - L'usine d'incinération d'Ivry-sur-Seine, avant sa rénovation.

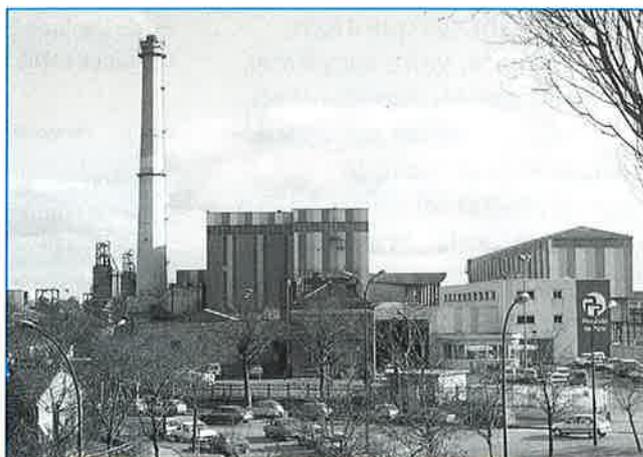


Tableau III - Répartition des grands modes de traitement en France (1990). Source : ANRED/ADEME 1990.

Mise en décharge	52 %
Incinération sans récupération d'énergie	10,5 %
Incinération, avec récupération d'énergie	27 %
Tri-compostage	6,5 %
Recyclage	4 %

Il faut, par contre, signaler un problème, non spécifique au PVC car posé par la plupart des matières plastiques : sous leur forme utilisée par les particuliers ou les activités, bon nombre des plastiques présentent **une densité extrêmement faible** que ne compensent que partiellement les diverses opérations de compactage, soit au cours de la collecte des ordures soit pour leur mise en place en décharge.

L'ingénieur municipal le constate très facilement au niveau du stockage et de la présentation des ordures ménagères. Dans les cas où, comme à Paris, des conteneurs (en polyéthylène) sont mis à disposition des habitants, une part importante (plus de la moitié) du volume nécessaire est représenté par les emballages. Pour certains immeubles d'habitation, les bouteilles PVC (essentiellement pour eau potable) peuvent représenter à elles seules 20 à 25 % du volume. Il peut en résulter dans certains cas, faute de place, des présentations d'ordures en vrac, cartons, sacs divers, préjudiciables à la salubrité et la propreté de la rue.

Au niveau de l'élimination en décharge, les conséquences de légèreté des plastiques sont, notamment, l'encombrement (que regrettent les transporteurs et exploitants de décharges qui se font payer à la tonne) et des conséquences locales (envol...). Un autre problème est également le risque de feu (notamment volontaire, pour réduire le volume) que permet le caractère combustible du déchet.

On relèvera que ces problèmes sont le fait de nombreux matériaux autres que les plastiques (caisses en carton, plumes, journaux...).

Cas de l'incinération

C'est bien évidemment au niveau de la destruction par incinération que se pose une question particulière dans le cas du PVC (la question étant plus générale comme nous le verrons), que cette incinération soit effectuée avec ou sans récupération d'énergie.

L'incinération des ordures ménagères offre l'avantage considérable de réduire le volume des déchets ménagers d'un facteur 10, voire notablement plus si les mâchefers résiduels sont valorisés en techniques de travaux publics. Par ailleurs, une quantité d'énergie très importante peut être récupérée (350 000 tep² dans le cas de la Ville de Paris [2b]).

Les plastiques ont hautement contribué à la hausse du pouvoir calorifique des ordures ménagères à incinérer (encore 1% par an à Paris). Ceci est fondamental en termes d'élimination, puisque c'est le flux d'énergie éliminable (valorisable) qui est le facteur limitant de nos usines d'incinération. Le PVC, avec son PCI «réduit» (pouvoir calorifique inférieur), est le moins coupable des plastiques, dont le PCI est plus du triple (10 à 13 500 kcal/kg) de celui de la moyenne des ordures ménagères (3 100 kcal/kg).

Par contre, les plastiques ne sont pas seuls responsables : la hausse très forte de la part de papier/carton et la baisse de l'humidité moyenne ont également fortement contribué à l'accroissement du PCI.

Devenir du chlore

Lors de l'incinération des ordures ménagères, le chlore contenu (environ 10 kg/t soit 1 %), et notamment celui des plastiques PVC, se retrouve pour la majorité sous forme d'HCl gazeux dans

les fumées. Une partie du chlore est malgré tout piégée, essentiellement sous forme de sels minéraux dans les mâchefers. Au cours de l'épuration classique des fumées (indépendamment de la déchloration - voir plus loin), une partie faible du chlore se retrouve également dans les cendres volantes, piégées au niveau des cendres sous chaudière ou des poussières sous électrofiltres.

Une analyse réalisée récemment par les services techniques de la société Tiru [1] permet de quantifier quelque peu la part de chlore non éliminée par les fumées, pour une usine ancienne (sans déchloration).

Dans les mâchefers : teneur en chlore : 0,14 à 0,23 % soit 0,3 à 0,6 kg chlore/tOM.

Dans les cendres volantes : teneur en chlore : 6 à 12 % soit 1,5 à 3 kg chlore/tOM.

Dans les fumées : teneur : voir ci-après soit 6 à 7 kg chlore/tOM.

La répartition du chlore initialement présent dans les ordures ménagères entre les trois sous-produits de l'incinération peut, en d'autres termes, être décrite comme suit :

- une majeure partie (70 à 85 %) dans les fumées,
- une part non négligeable (15 à 27 %) dans les cendres volantes,
- une faible proportion (< 5 %) dans les mâchefers.

Émissions atmosphériques dans les fumées de l'incinération

L'incinération peut être une source importante de pollution atmosphérique,

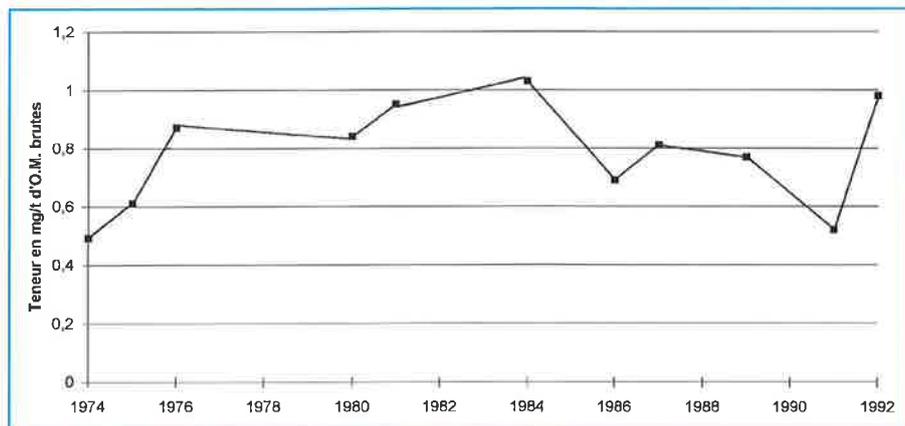


Figure 2 - Évolution de la teneur en chlore dans les OM de la Ville de Paris.

d'autant que les émissions de polluants des usines d'incinération sont effectuées, en règle générale, dans des zones urbaines ou périurbaines.

Les principaux polluants émis par une usine d'incinération peuvent être regroupés en 5 familles qui ont été traitées, dans cet ordre successif, par les diverses générations de règlements relatifs aux usines d'incinération :

- 1- poussières et dérivés malodorants,
 - 2- acide chlorhydrique (HCl),
 - 3- métaux, notamment métaux lourds, mercure, cadmium et autres métaux (plomb, zinc, ...) et par assimilation arsenic,
 - 4- autres polluants de base, notamment oxydes d'azote et SO₂,
 - 5- nano polluants (dioxines),
- Nous n'évoquerons ici que les émissions d'acide chlorhydrique³.

L'ensemble des mesures effectuées sur les usines d'incinération en France donne un chiffre d'émission brut (valeur à l'émission avant tout traitement) d'environ 6 à 8 kg d'acide chlorhydrique par tonne d'ordures ménagères ce qui correspond à des concentrations d'environ 1000 à 1 400 mg d'acide chlorhydrique par Nm³ de fumées rejetées (rapporté à 7 % de CO₂ en volume sur gaz humide⁴).

Dans le cas des usines du Sycotm, les valeurs observées à l'émission sur les fumées brutes se situent dans la fourchette évoquée ci-dessus comme le montre la *figure 2* qui présente l'évolution de la teneur en HCl dans les fumées de l'usine d'Ivry pour la période des quinze dernières années qui n'a pas vu d'évolution du traitement d'épuration en place.

A titre d'illustration de la mise en garde⁴ ci-dessus et bien que le propos dans cet article ne soit pas d'entrer dans la discussion technique de détail, il convient de noter que les chiffres bruts figurant dans la *figure 2* devraient être pondérés pour prendre en compte par exemple le fait que, entre 1979 et 1993, la quantité d'ordures ménagères brûlées a sensiblement été réduite à capacité inchangée, du fait de l'augmentation de pouvoir calorifique des ordures ménagères...

Rapporté sous forme de flux brut émis, la valeur moyenne de 1 200 mg/Nm³ correspond à une émission d'acide chlorhydrique d'environ 7

kg/t se traduisant par des flux quotidiens et, a fortiori, annuels transcrits avec des chiffres très élevés : à une capacité de 100 t/h d'ordures ménagères correspond une émission journalière de 17 t d'HCl soit encore plus de 5 000 t/an. Même si ces flux globaux doivent être relativisés du fait qu'il s'agit d'unités de très grosse taille et, si par ailleurs, ils sont à rapprocher des flux d'HCl et d'autres polluants atmosphériques émis par des grandes sources urbaines comme les centrales thermiques au charbon, on comprend que les pouvoirs publics chargés de la santé et de la protection de l'environnement se soient intéressés⁵ très tôt à l'émission d'acide chlorhydrique des usines d'incinération d'ordures ménagères comme nous allons le voir maintenant.

Évolution de la réglementation des émissions de chlore des usines d'incinération d'ordures ménagères

Réglementation de 1972

La première réglementation française était constituée par la circulaire du 6 juin 1972 prise en application de la loi établissements classés du 19 décembre 1917. Elle a été publiée au milieu de nombreuses réglementations concernant les émissions de poussières de diverses activités industrielles (cimenteries, plâtrières, aciéries...).

Il est important de noter que cette circulaire ne comporte aucune disposition chiffrée relative à l'émission d'acide chlorhydrique. Seule est fixée une norme concernant la teneur en poussières (valeur «p» variant entre 0,15 et 0,6 g/Nm³ 7 % de CO₂ suivant la taille de l'installation). Par contre, dans le commentaire qui accompagne cette circulaire une précision tout à fait intéressante est donnée à savoir que :

«le calcul de la cheminée doit permettre une diffusion suffisante des autres polluants gazeux... et notamment du gaz chlorhydrique». Il est ajouté :

«Dans les résidus des centres urbains on trouve actuellement environ 0,45 % de chlore provenant essentiellement des emballages en chlorure de polyvinyle

qu'ils contiennent (ce qui correspond à environ 1 % de PVC). Une partie de ce chlore est évacué avec les mâchefers et le reste dans les gaz de combustion sous forme d'acide chlorhydrique».

Cette évocation historique offre donc l'intérêt de nous donner une première indication, de source officielle, sur l'origine de l'acide chlorhydrique émis par les usines d'incinération et sur le rôle des emballages PVC à l'époque (le début des années 70 correspond au début de l'explosion de la distribution d'eau minérale conditionnée en bouteille PVC en France : déjà 2 milliards de litres en 1971).

Circulaire du 21 mars 1983

Quelque 10 années plus tard, une circulaire bâtie sur le même modèle traite des usines d'incinération de **déchets industriels**, mais comporte (circulaire du 21 mars 1983) deux indications intéressantes concernant notre sujet.

- L'article 4 comporte une précision sur la teneur maximale à l'émission : «100 mg/Nm³ d'élément chlore (avec une autorisation de dépassement jusqu'à 300 mg/Nm³)».

- D'autre part, une remarque figurant dans les commentaires précise que «les déchets chlorés constituent un cas particulier à prendre en compte ; il convient à ce titre de considérer comme déchet chloré les résidus industriels contenant plus de 2 % de chlore *organique*». La faiblesse de cette teneur ainsi que la non-prise en compte du chlore *minéral* sont à relever.

Arrêté du 9 juin 1986

S'agissant des ordures ménagères, le second texte français a été l'arrêté du 9 juin 1986 relatif aux installations nouvelles d'incinération des résidus urbains, dans lequel une place importante était prise par l'émission d'acide chlorhydrique, place sensiblement équivalente à celle dévolue aux poussières. Outre sa prise en compte dans le calcul de la cheminée, l'indication essentielle figurant est la limitation de la teneur à l'émission pour les installations de capacité supérieure à 6 t/h ou comportant un four de capacité supérieure à 3 t/h à une valeur de 100 mg/Nm³ d'HCl (et 250 mg/Nm³ pour les installations comprises

entre 1 et 6 t/h), avec une autorisation de dépassement pendant 200 heures/an jusqu'à 600 mg/Nm³. Aucune limite n'était fixée à l'émission d'HCl pour les petites installations (inférieures à 1 t/h).

Arrêté du 25 janvier 1991

Le dernier texte relatif aux usines d'incinération est l'arrêté ministériel du 25 janvier 1991 qui transcrit en droit national français les deux directives européennes du 8 juin 1989 relatives aux installations nouvelles/existantes d'incinération des déchets municipaux. S'agissant de l'acide chlorhydrique l'article 11 de cet arrêté précise les normes d'émission qui, suivant la taille des installations, sont les suivantes :

- capacité de plus de 3 t/h 50 mg/Nm³,
- capacité entre 1 et 3 t/h 100 mg/Nm³,
- capacité de moins d'1 t/h 200 mg/Nm³,

Ces derniers chiffres d'émission étant rapportés à 9% de CO₂ sur gaz sec, ces valeurs sont à multiplier par 1,28 pour les comparer à celles de la circulaire de 1983 et de l'arrêté de 1986.

Outre l'exigence d'une auto-surveillance des rejets, figurent aussi des dispositions relatives aux résidus solides de l'incinération, les résidus de déchloration étant explicitement cités à part (article 14 de l'arrêté). Ce même arrêté comporte des dispositions concernant les rejets d'acide fluorhydrique à l'atmosphère et de fluorures dans les eaux. Une disposition essentielle de l'arrêté, reprenant la disposition européenne, est l'application des nouvelles exigences réglementaires aux *installations existantes* avec les mêmes valeurs normatives mais une date de mise en conformité pour les installations, au :

- 1er décembre 1996, pour les installations de plus de 6 t/h,
- 1er décembre 2000, pour les installations de moins de 6 t/h.

C'est en application de ce texte que l'ensemble des usines d'incinération françaises existantes (à la parution du texte) doivent être aménagées et équipées de dispositifs d'épuration des fumées, et tout particulièrement de déchloration.

Dispositifs de lutte contre les émissions d'HCl

La nouvelle réglementation des émissions d'acide chlorhydrique des usines

d'incinération d'ordures ménagères impose une modification dans les techniques de dépolluissage ou, plus exactement, impose l'addition de techniques complémentaires aux techniques utilisées jusqu'à présent.

En effet, compte tenu des caractéristiques des gaz de combustion et de la nature des polluants à retenir, la mise en place de dépoussiéreurs électrostatiques avait été une voie tout à fait satisfaisante pour le respect de la norme d'émission des poussières qui, comme indiqué plus haut, était la seule quantifiée pour les usines françaises.

La nécessité générale d'améliorer la performance environnementale, et le respect de la nouvelle réglementation imposent de développer des techniques complémentaires visant essentiellement à la déchloration des gaz provenant de l'incinération.

Il faut également indiquer que ces procédés permettent aussi, en règle générale :

- une amélioration du rendement du dépolluissage (notamment par le renforcement nécessaire du dépolluissage électrostatique - par exemple, adjonction d'un troisième champ),
- un blocage d'une bonne partie des métaux lourds, en particulier dans le cas du procédé par voie humide (Cf. ci-dessous) qui assure une température des gaz en captation sensiblement plus faible.

Classiquement, trois grandes techniques de prévention des émissions d'acide chlorhydrique peuvent être utilisées, reposant toutes sur le principe de la neutralisation de l'acide chlorhydrique gazeux contenu dans les fumées par un alcalin convenablement choisi. Plus que dans la nature de l'alcalin (la chaux s'impose en général par son prix), la principale différence tient au mode de mise en contact avec les fumées, qui fait plus ou moins appel à la présence d'eau.

Sans développer très avant ces techniques, rappelons que les grandes différences entre les procédés sec, semi-sec (ou semi-humide) et humide tiennent à la forme d'introduction du produit neutralisant qui se fait sous forme pulvérulente dans les procédés secs, sous forme de solution très concentrée (lait) dans le cas du procédé semi-sec, et sous forme d'une solution de lavage dans le cas des procédés par voie humide.

Ces trois techniques d'épuration/déchloration se traduisent par la création de sous-produits. Dans les deux premiers cas, il s'agit de poussières alcalines supplémentaires aux poussières précédemment collectées. Leur mise en décharge de classe 1, le cas échéant après stabilisation, est nécessaire.

Dans le cas des installations *par voie humide*, comme celles du Sycotom/Ville de Paris (photo 2), l'équipement d'épuration des fumées doit être complété par un important équipement

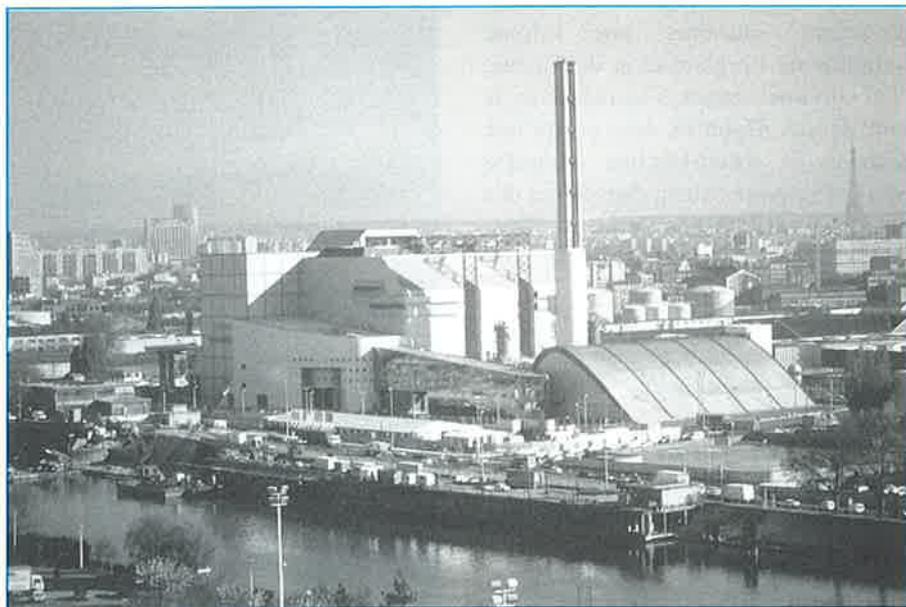


Photo 2 - L'usine de Saint-Ouen du Sycotom. Ses photographies illustrent de nombreuses plaquettes éditées par les plasturgistes et emballeurs d'Europe et du monde entier pour illustrer la valorisation énergétique des déchets plastiques. Mais, c'est avant tout... une usine d'incinération des ordures ménagères !

de traitement des eaux de lavage comportant la neutralisation des effluents et la précipitation des sels (essentiellement chlorure de calcium) formés. Ces derniers déchets sont également expédiés en décharge de classe 1 après contrôle du respect des exigences applicables (nouvel arrêté du 18 décembre 1992, modifié le 18 février 1994).

En terme de pollution, le résultat est spectaculaire, puisque, sur le seul HCl évoqué ici, le niveau atteint à Saint-Ouen est sensiblement moitié de celui de la norme européenne. Pour Issy, il est encore plus spectaculaire, avec des valeurs abattues de plus de 99 % (10 mg/Nm³ contre plus de 1 200 quelques mois auparavant). En flux quotidien, le kilogramme remplace le quintal ! ... (Cf. le cas de l'incinération).

Conséquences économiques

La mise en place d'installations de traitement complémentaire des fumées (déchloration) se traduit pour les usines d'incinération d'ordures ménagères par un coût supplémentaire important. Deux termes différents doivent être pris en compte :

- L'investissement nécessaire aux installations nouvelles d'épuration. Les transformations imposées par la mise en place des installations de déchloration sont considérables et peuvent, dans certains cas (par exemple usine d'Ivry-sur-Seine), entraîner une refonte complète de l'organisation de l'usine. Pour certaines usines d'incinération, le coût de ces dépenses sera tel qu'une décision de reconstruction complète pourra être prise. Ainsi, dans le cas des trois usines du Sycotom/Ville de Paris, trois cas de figure différents se sont présentés :
 - installation complémentaire d'épuration sur une usine neuve en cours de réalisation (Saint-Ouen, entrée en service en 1990),
 - mise en place simple d'équipements de lavage/déchloration (usine d'Issy-Les-Moulineaux : juin 1992 et mai 1993),
 - mise en place d'une installation de déchloration dans le cadre d'un remodelage de l'usine (Ivry-sur-Seine : avril 1995).

Pour ces trois usines, l'ensemble des dépenses d'investissement imputables aux modifications liées aux exigences réglementaires a dépassé 500 millions de francs.

Dans le cas des deux usines existantes, et malgré le respect total du planning serré du Sycotom visant à réduire au maximum les arrêts techniques liés à la mise en place des nouveaux équipements, le coût d'investissement s'est vu augmenté par le coût de la nécessaire mise en décharge des ordures pendant une partie des travaux nécessaires à la dépollution de l'usine d'incinération.

- Au coût d'investissement évoqué ci-dessus, s'ajoute le coût d'exploitation qui se décompose lui-même en deux postes principaux. D'une part, le coût de l'exploitation de l'installation elle-même avec notamment les réactifs (chaux, flocculants...), d'autre part le coût de la mise en décharge spéciale (décharge de classe 1) des résidus de la déchloration.

Dans le cas des usines du Sycotom, il est possible de résumer le coût des dépenses tant en investissement qu'en exploitation entraînées par la déchloration des fumées en indiquant que le coût antérieur de traitement s'est déjà trouvé augmenté de 2 fois 50 F/t :

- 50 F/t au titre de l'amortissement des installations et équipements nécessaires.
- 50 F/t au titre de l'exploitation de ces investissements.

Les nouvelles exigences relatives aux résidus ultimes vont alourdir encore le coût de l'environnement pour ces usines.

L'impact de la déchloration a ainsi joué un rôle essentiel dans la hausse considérable des coûts enregistrés et répercutés par le Sycotom entre 1990 et 1994, période au cours de laquelle le coût du traitement de la tonne facturée par le Sycotom aux communes adhérentes a dû passer de 90 F à plus de 250 F.

A qui imputer la déchloration ?

La question de la responsabilité de l'obligation (du besoin) de déchloration apparaît à première vue inutile, puisque à la fois le règlement (Cf. ci-dessus circulaire du 6 juin 1972), l'opinion commune ainsi que les indications données par les professionnels des plastiques annoncent clairement la responsabilité des emballages en polychlorure de vinyle, qui devraient donc se voir imputer les coûts supplémentaires de traitement dans les usines d'incinération.

On pourrait penser que le "système" de collecte de fonds (Éco-Emballages...) mis en place en France par les pouvoirs publics avec le décret du 1er avril 1992 relatif à la récupération des emballages des ménages, répond à cette préoccupation de la part des professionnels : Ils



Photo 3 - Expérience de collecte sélective. Chaque benne 15 m³ représente quelque 7 à 410 000 bouteilles qu'il faudra encore trier une à une ... mais seulement 400 kg de plastiques. La garantie de reprise Valorplast/Éco-Emballages en donnera une fois transportées, triées, mises en balles... à peine 600 francs.

participent largement aux émissions d'HCl par la distribution en France de milliards d'emballages en PVC (bouteilles, blisters...). Ils versent donc pour chaque emballage une "cotisation" qui aidera notamment les communes à financer la déchloruration des fumées.

Malheureusement, la réalité est très différente, et sous de multiples aspects :

- Éco-Emballages et sa filière plastique (Valorplast) favorisent quasi exclusivement la **collecte sélective** des bouteilles. L'incinération (si elle est propre et avec récupération d'énergie) n'est aidée que si une valorisation matière est faite par ailleurs.

- La "cotisation" (1 centime par bouteille) est notoirement insuffisante, quel que soit le mode de valorisation. La différence peut dépasser un facteur⁶ de 1 à 10.

- la pollution engendrée n'est pas prise en compte : 1 bouteille "paye" la même cotisation, qu'elle soit en polyéthylène, en PET ou en PVC.

- pour tous les plastiques et donc pour le PVC, Éco-Emballages et Valorplast considèrent les seules bouteilles à liquide alimentaire. Tous les autres emballages sont considérés comme hors du cadre valorisation matière (ce qui est probablement justifié techniquement...) et ne contribuent donc pas au déclenchement de l'aide à la valorisation énergétique.

Quoi qu'il en soit, une ville comme Paris doit donc examiner l'intérêt et la faisabilité d'une collecte sélective (*photo 3*) des emballages en PVC (ou plutôt, comme indiqué ci-dessus, des bouteilles en plastique, majoritairement en PVC, seules reconnues par Éco-

Emballages et Valorplast).

Deux grandes réponses sont déjà disponibles pour Paris, qui, toutes deux, vont dans le même sens.

Impact sur les usines d'incinération

Sur le plan de l'impact sur les usines d'incinération, il est clair que, même en supposant qu'une collecte sélective permette de récupérer 100 % des bouteilles en PVC, l'émission d'HCl dans les fumées restera quasi inchangée :

- Pour une usine équipée, le résiduel de HCl après épuration est le même, quelle que soit la charge en chlore des ordures ménagères et il en restera toujours (*Cf. ci-après*) car l'exploitant se "cale" soit sur la norme, soit sur la limite technique du procédé : seule la consommation de chaux diminuera un peu...

- Pour une usine non encore équipée de déchloruration, il faudra de toute façon en installer une, car le résiduel de chlore restera important, et le cas précédent s'applique.

Revenons sur ce deuxième cas, pour mettre en évidence ce résultat trop souvent occulté.

L'abaissement de la teneur en HCl des fumées que permettrait la suppression des bouteilles en plastiques (supposées récupérées par une collecte sélective) est minime, et insuffisant de plus d'un ordre de grandeur pour le respect de la valeur limite réglementaire, 25 fois plus faible que la concentration constatée. La simple observation des ordures ménagères par une personne connaissant un tant soit peu les matières plastiques, d'une part, et les analyses effectuées sur les ordures ménagères d'autre part nous montrent en effet d'autres contributions

importantes à la teneur en PVC et en chlore des déchets incinérés.

Autres PVC

Les sociétés productrices savent bien que l'utilisation du PVC pour l'embouteillage d'eau à boire ou de vin n'est qu'un des usages de ce matériau.

1) Certains autres grands secteurs d'utilisation ne donnent pas lieu - sauf marginalement - à présence de déchets dans les ordures ménagères (par exemple tubes, raccords et profilés pour le bâtiment, gouttières, gaines, volets...).

2) D'autres, par contre, s'y rencontrent très fréquemment. Outre les objets précédents provenant des bricoleurs ou artisans, avec les câbles et fils électriques, revêtements de sols (dalles ou feuille type Gerflex), il faut citer tous les produits vraiment grand public, qu'il s'agisse de PVC rigide ou de PVC souple (avec plastifiants) :

- autres emballages : thermoformés (beurre, fruit, ...), blisters, films rétractables,
- cintres, matériels électriques,
- tous objets en tissus enduits ou en "skaï" : sacs, bagages, coussins, vêtements,
- chaussures et semelles, bottes,
- certains revêtements muraux,
- articles textiles chlorés,
- portes souples, jouets,
- et, pour l'anecdote - et montrer l'universalité du produit PVC - des produits aussi divers que les objets gonflables ou rideaux de douche, les télécartes et autres cartes plastiques ; voire... des arbres de Noël.

Ni une collecte sélective ni un tri même poussé ne permettraient de venir à bout de ces fragments et sources

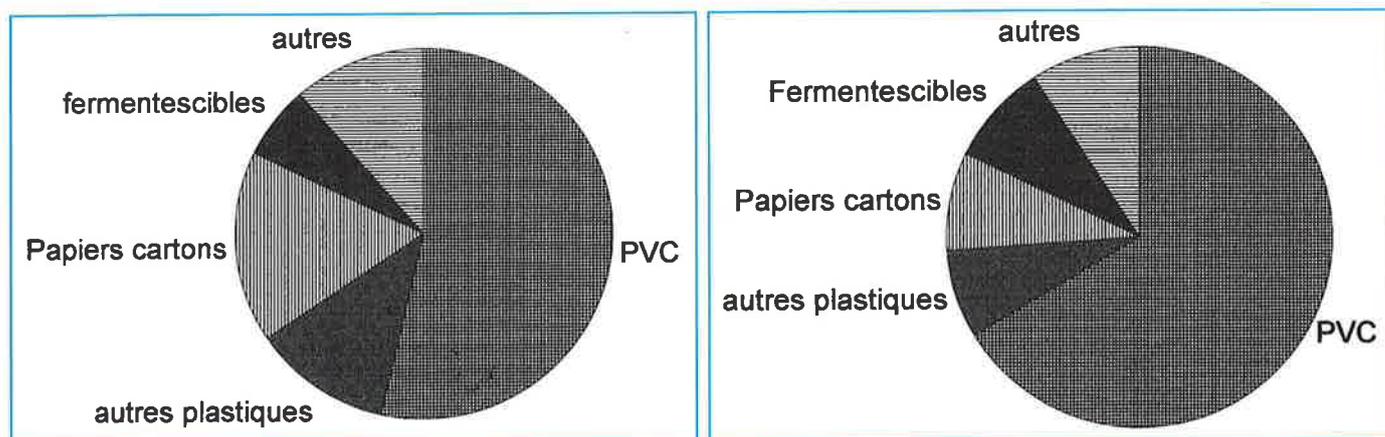


Figure 3 - Origine du chlore dans les ordures ménagères (sur sec, déferrailé, hors cendres). 1991 (à gauche) et 1992 (à droite)

Tableau IV - Teneur en chlore des éléments combustibles. Analyses effectuées par la société Tiru

Catégorie	Teneur en chlore %		Observation
	1991	1992	
Fines 0-8 mm	0,25	0,20	
Fines 0-19 mm	0,26	0,19	
Matières fermentescibles	0,70	0,93	sels (constitutif + cuisine)
Papiers	0,32	0,36	15 à 20% du chlore sont dans les papiers cartons !
Cartons	0,25	0,50	
Emballages composites	0,20	0,93	
Textiles sanitaires	0,52	1,13	plastique + urine ?
Textiles	1,54	0,96	fibres chlorées (type Rhovyl)
Autres combustibles	0,28	1,28	
Plastiques :			
PVC	31,40	34,57	la teneur est plus faible qu'attendu (autres plastiques, étiquettes...)
PE	0,74	0,95	erreurs de tri ?
PET	9,86	0,26	id
Polystyrène	0,96	0,81	id
Autres plastiques	0,02	4,32	présence de PVC

multiples de PVC pourtant d'un poids unitaire souvent très supérieur à celui des bouteilles, et contribuant donc aussi à la production d'acide chlorhydrique lors de leur incinération.

Autres sources de chlore

Par ailleurs, les analyses très poussées faites par la société Tiru pour Paris confirment qu'une part non négligeable de la teneur en chlore des ordures ménagères est apportée par d'autres composés que le PVC (figure 3).

Le tableau IV présente pour le chlore les résultats (sur produit sec) des analyses effectuées en 1991 et 1992 par la société Tiru sur la teneur en divers éléments minéraux [hors fraction cendre] pour chaque catégorie combustible (le verre par exemple n'est pas concerné).

Bien qu'il s'agisse, comme plus haut, de photographies instantanées " floues ", cet ensemble de valeurs montre clairement que du chlore - organique et minéral - est présent en quantités non négligeables dans les ordures ménagères, en dehors du seul PVC dont la contribution à hauteur de 50 %, indiquée dans de nombreuses sources, en France comme à l'étranger, est globalement confirmée. A noter cependant, les grandes variations induites par l'hétérogénéité des ordures ménagères, puisque l'analyse Tiru 1992 donne 2/3 du chlore dans le PVC (66 %).

Tout ceci confirme bien la nécessité d'une déchloruration des fumées, même en cas de collecte sélective des bouteilles

plastiques en PVC, dont au demeurant, 50 à 80% échapperont au geste civique ou " vert " demandé aux consommateurs.

Bilan écologique d'une collecte sélective

Outre ses implications techniques et économiques, un autre élément, important à considérer, est celui de l'impact écologique d'une collecte sélective de bouteilles plastiques. Le décideur municipal doit en effet s'assurer, avant toute action dont l'objectif premier est d'améliorer l'effet global sur l'environnement, que la nouvelle action n'entraînera pas un effet finalement négatif.

C'est dans ce contexte que la Ville de Paris a fait procéder, au cours de l'année 1993, à une étude relative au bilan environnement d'une collecte sélective des bouteilles plastiques en vue de leur recyclage. Cette étude avait fait l'objet de concertations avec le ministère de l'Environnement, la société Éco-Emballages et Valorplast. Elle a été confiée à la société Écobilan.

Outre ceux concernant les services de la Ville de Paris, les paramètres à prendre en compte et données chiffrées ont été recueillis par Écobilan auprès du Sycotom, de Tiru et de Valorplast, ainsi que diverses banques de données et industriels européens. Les conclusions de l'étude (figure 4) ont été présentées à la Ville de Paris et à ces partenaires en mars 1994.

Cette étude prenait comme base de la comparaison la situation supposée

stabilisée en matière d'élimination de déchets à Paris, c'est-à-dire pour 100 % des ordures ménagères, incinération avec récupération d'énergie, dans des unités conformes à la réglementation européenne. La solution comparée était donc l'organisation d'une collecte sélective des bouteilles plastiques par apport volontaire dans des conteneurs type conteneurs à verre. La valorisation des bouteilles plastiques en PVC et en PET était assurée, après un tri de mise au cahier des charges, dans le cadre de filières supposées elles aussi en routine, mais que l'on peut considérer comme très volontaristes et optimistes : PET et PVC étaient considérés comme se substituant à 100 % de résines vierges pour la fabrication d'éléments textiles (PET) et de tubes de drainage bi-peau (PVC).

Les résultats de cette étude, repris ci-après, sont valables exclusivement dans le contexte de la Ville de Paris, mais des études équivalentes devraient être menées pour Éco-Emballages dans des configurations différentes permettant à d'autres collectivités locales en France de disposer d'éléments sur le bilan écologique d'une décision de collecte sélective de matériaux d'emballages, dans leur cas particulier.

Dans le cas de la Ville de Paris, le résultat doit être qualifié de **très mitigé** avec un certain nombre de renseignements essentiels :

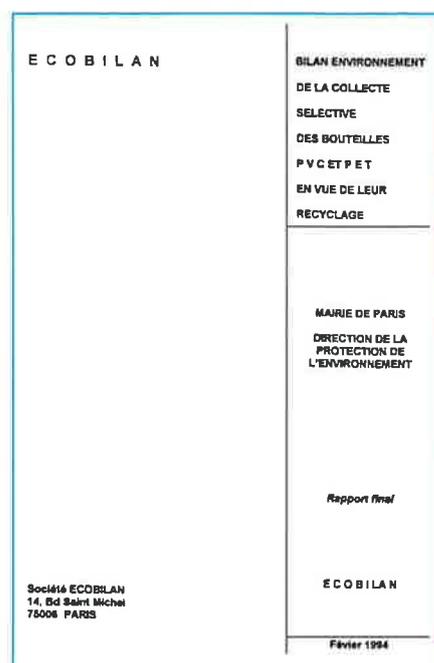


Figure 4 - Le travail d'Écobilan : des résultats essentiels... dont quelques uns paradoxaux.

– L'impact de la collecte sélective de bouteilles plastiques même généralisée et dans l'hypothèse d'un taux de rendement équivalent à celui de la collecte du verre (25 %) reste de deuxième ordre. Il est vrai que la majorité des ordures ménagères et une grosse partie des bouteilles plastiques continuera à suivre la même destination (récupération d'énergie) : l'impact lié au prélèvement des bouteilles PVC et PET représenterait environ 0,22 % en masse d'ordures ménagères ou 0,5 % en PCI ce qui relativise donc considérablement les autres conclusions décrites ci-après.

– L'impact de la collecte sélective en matière environnementale se traduit suivant le milieu et les polluants concernés par des **résultats contrastés**. Les écobilans réalisés montrent que certains flux seraient diminués et d'autres augmentés : certains polluants sont réduits, mais l'émission d'autres polluants est au contraire accentuée.

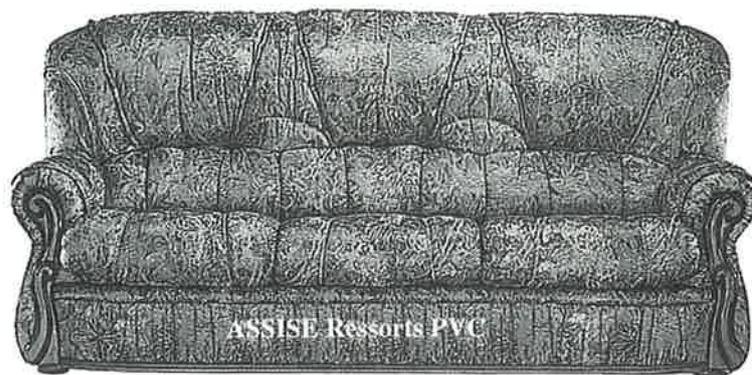
– La conclusion de l'étude précisait donc que la décision de mettre en place une collecte sélective de bouteilles PVC et PET n'était pas globalement pertinente en terme d'impact sur l'environnement.

– Au vu d'éléments aussi contrastés, le seul moyen dont nous pouvons disposer pour hiérarchiser les flux n'est pas la valeur (1 kg d'HCl ne peut pas être comparé, additionné ou soustrait d'un kilo de DCO). La société Écobilan précisait donc que seuls des critères propres au décisionnaire (ici, la Ville de Paris), relatifs à des choix prenant en compte les enjeux locaux pouvaient déterminer la hiérarchie entre divers polluants, permettant de faire pencher cette balance hésitante d'un côté ou de l'autre. Divers critères peuvent être retenus à ce titre :

- critère géographique (un flux de pollution intéresse d'autant plus un responsable municipal que ce flux survient sur le territoire de sa commune ou dans son voisinage),
- les préoccupations prioritaires : il est naturel pour ce même responsable de se préoccuper plus particulièrement de pollution locale (de l'air, de l'eau, ou production de déchets solides), alors qu'un responsable national pourrait s'intéresser plutôt à la consommation des ressources non renouvelables ou d'énergie, ou à une pollution transfrontalière ou planétaire.

366 MEUBLORAMA SAINT-ETIENNE (Loire) envoi

17-883 DIVAN-LIT, dit "le récupérateur"



Divan-lit moderne ébénisterie très robuste, vernie teintée même modèle que le divan-lit moderne 17-882, mais grâce à des fermetures à glissière, les coussins peuvent servir de dépôt à une vingtaine de bouteilles type eau de boisson pour attendre le jour de la collecte sélective modèle très astucieux, particulièrement étudié pour les intérieurs urbains suffisant pour une famille moyenne

Figure 5 - La collecte sélective pose de nombreux problèmes autres que ceux évoqués ici. En habitat vertical dense, comme à Paris, le premier problème se pose au niveau de chaque appartement et immeuble. Peut-être trouvera-t-on des solutions, comme celle proposée ci-dessus.

Au vu de ces critères prioritaires, l'examen des flux principaux concernés amène à constater que pour Paris les principaux polluants rejetés à l'atmosphère feraient l'objet d'une augmentation en cas de collecte sélective des bouteilles PVC (notamment pour l'air, les poussières, les SO_x, NO_x, CO₂ et HCl⁷). Il faut insister ici sur le fait que les résultats qui viennent d'être évoqués sont valables uniquement dans les hypothèses prises, c'est-à-dire essentiellement la configuration de Paris/petite couronne.

Outre la lourdeur tant technique qu'économique de la mise en place d'une collecte sélective de bouteilles plastiques dans les conditions envisagées, les résultats de l'étude Écobilan **amènent à l'évidence à écarter l'idée d'une telle collecte.**

Force est de constater, au vu des deux éléments qui viennent d'être examinés :
 – impact écologique d'une collecte éventuelle de bouteilles plastiques,
 – et persistance d'une émission importante d'HCl des usines d'incinération même avec une collecte sélective, que la voie retenue par la Ville de Paris apparaît la seule, dans le cas de son

système d'élimination des déchets, à être écologiquement et techniquement valable. Nous n'avons volontairement pas examiné ici les considérations économiques : les aides que pourrait apporter Éco-Emballages (y compris le déclenchement d'une prime pour incinération propre) seraient loin de compenser les surcoûts réels supportés par le Sycotm, la Ville de Paris et ses habitants.

Il est possible, par contre, que dans une collectivité locale où la gestion des déchets repose encore sur une mise en décharge, ou sur une incinération non propre sans récupération d'énergie dans une unité obsolète, l'écobilan d'une collecte (probablement différente de celle spécifique envisagée à Paris) des bouteilles plastiques présenterait une conclusion différente. Resteraient par contre les coûts et les autres PVC...

Dans de telles conditions, beaucoup de citoyens et consommateurs se posent la question " n'y a-t-il pas moyen d'éviter au moins une partie de ces déchets plastiques et notamment de PVC ? "

L'ingénieur municipal se pose aussi cette question et, pour une part, la réponse est dans ses mains : quand il s'efforce, avec son autre casquette de

producteur et distributeur d'eau, de la rendre meilleure, potable (au sens réglementaire) mais aussi agréable (par exemple un chlore résiduel pour la sécurité, mais pas trop pour le goût), quand il fait connaître ces qualités jumelées au prix, **bref, quand il fait boire l'eau du robinet**, bonne dans de nombreuses communes - comme à Paris - au lieu d'"eau en bouteille plastique".

On peut compter sur lui pour aider à répondre à l'accusation, "PVC = chlore = poison écologique". On doit compter avec lui : il continuera à contester le gaspillage, les consommations évitables et génératrices de déchets inutiles.

Références

- [1] Bilan du chlore dans la combustion des ordures ménagères, Tiru - juin 1994, Service Maîtrise environnement (note aimablement communiquée par MM. Presles et Finet - Tiru).
- [2a] Guillet R., The management of solid wastes in Paris area, Davos Recycle, mars 1993.
- [2b] Guillet R., Energy from wastes in Paris : Efficient and Clean, Davos Recycle, mars 1994.
- [3] Le point sur les emballages alimentaires en PVC, Gecom, 1978.
- [4] Cot G., Mesure des installations d'incinération de déchets municipaux CVC, décembre 1989.
- [5] Olier, Allary Milhau, La prévention de la pollution atmosphérique produite par l'incinération des ordures ménagères, TSM L'eau, septembre 1989.

Notes

- 1 Il faut relever qu'en particulier une toxicité du chlorure de vinyle monomère pour les consommateurs, qui avait été abusivement mise en cause pour les bouteilles PVC dans la deuxième partie des années 70 à partir de la toxicité professionnelle (risque de cancer du foie...), a été très certainement à l'origine d'un des préjugés négatifs à l'égard du PVC, alors qu'elle n'a jamais eu de raison d'être pour les emballages PVC. On peut signaler, ici, qu'en 1979 près de la moitié d'un document professionnel édité par la Gecom était consacré à cette question maintenant oubliée par le public [3].
- 2 Tonnes d'équivalent pétrole.
- 3 Bien que des travaux en cours à la CEE permettent de craindre une sévrisation excessive et pour le moins prématurée des normes concernant les NO_x (les usines d'incinération sont moins nombreuses que les automobiles !) et les dioxines ("polluant psycho-émotionnel à effet politique prolongé").

4 Il est important de noter que, pour tout travail précis concernant les émissions atmosphériques des usines d'incinération, le plus grand compte doit être pris des conditions dans lesquelles est exprimé le volume de fumées émises. En effet, encore plus que pour tout autre combustion, vont intervenir les variations extrêmement fortes de la composition du déchet lui-même (les teneurs en inerte et en humidité, par exemple, peuvent fluctuer énormément autour de valeurs moyennes qu'on peut situer à 30 % chacune). D'autre part, par rapport à la combustion stoechiométrique, des variations considérables de l'excès d'air apparaîtront suivant les techniques d'incinération. Sur ce point, voir le document très complet de M. Cot [4].

- 5 Quelques incidents spectaculaires ont par ailleurs attiré l'attention, comme l'effondrement d'une des cheminées de l'usine d'Issy-Les-Moulineaux le 2 novembre 1977 : la corrosion par l'HCl d'une partie de l'armature avait modifié les caractéristiques (fréquence propre) du fut qu'un vent violent arriva à souffler...
- 6 Sur une base de 100 F de coût supplémentaire de dépollution par tonne d'ordure incinérée, le surcoût imputable à une bouteille d'eau minérale de 40 g en PVC peut être apprécié comme suit :
 - 100 F/t, à imputer au chlore contenu (10 kg par tonne d'OM), donc 1 centime par gramme de chlore.
 - la bouteille, estimée contenir 50 % de chlore

(soit 20 g) revient donc à 20 centimes, soit 20 fois sa cotisation à Éco-Emballages. (En n'imputant que la moitié des dépenses de dépollution des fumées des UIOM du Sycotm à la déchloration, le prix de revient d'une bouteille atteint encore 10 centimes, soit 10 fois sa cotisation).

Il faut noter que sur la base des données recueillies par Valorplast sur les collectes existant en 1992, et des estimations faites pour Paris, la collecte sélective des bouteilles PVC reviendrait à 5 000 F/t; soit 12 à 15 c/bouteille. La majeure partie du coût de déchloration (investissement + part fixe de l'exploitation) subsisterait par ailleurs.

7 L'augmentation de l'émission de HCl qu'entraînerait, dans les hypothèses prises, la collecte sélective des bouteilles plastiques, notamment en PVC est apparue paradoxale et elle est frappée tout particulièrement puisque l'émission d'HCl est la motivation n°1 avancée depuis 20 ans pour la mise en place de collecte sélective de bouteilles d'eau minérale. L'explication en est relativement simple : dans les hypothèses retenues, il y aurait substitution de l'énergie produite par les bouteilles plastiques qui seraient collectées séparément par de l'énergie produite en centrale au charbon (situation de la Compagnie Parisienne de Chauffage Urbain). Le fait que le charbon ait un contenu de 0,1 % de chlore et que l'émission d'HCl consécutive ne fasse l'objet d'aucun traitement explique aisément le paradoxe.

UNE "MAXI D'EAU" ...

Boire 1 litre et demi d'eau du robinet coûte au Parisien 1 centime.

Vous avez bien lu : il s'agit de centime.

Pour être plus précis, sachez que le prix du m³ d'eau à Paris est d'environ 8,50 Francs. Un m³ représentant 1.000 litres, la division nous amène aux alentours de 0,01 Franc la "maxi" d'1,5 litre.



En fait, le Parisien paye son eau à un prix inférieur à la moyenne française qui se situe à peu près à 10 F le m³.

Il est rarement conscient de ce petit privilège puisque, pour la plupart des habitants de la capitale, le coût de l'eau est inclus dans les charges de copropriété ou répercuté dans les charges locales.

...POUR 1 CENTIME



Bien des Parisiens, qui n'ignorent rien de leurs factures d'électricité, de gaz ou de téléphone, n'ont jamais vu de facture d'eau.

S'ils avaient l'occasion de l'examiner attentivement, ils se rendraient compte de sa complexité.

La vente de l'eau permet en effet de financer aussi la collecte et l'épuration des eaux usées, par le jeu des redevances perçues au profit des collectivités qui en ont la charge, ainsi que les interventions de l'Agence de l'Eau de Seine-Normandie et un fonds géré par l'État pour le développement des aductions d'eau dans les campagnes. ■

Une bonne eau potable au robinet vaut mieux qu'une collecte sélective (extrait d'une plaquette «L'eau à Paris», distribuée au grand public).

La question des dioxines

Une conjonction d'événements a conduit au développement dans l'opinion de réactions de crainte vis-à-vis des dioxines, qui ne correspondent pas nécessairement aux données réelles. Le Comité des Applications de l'Académie des sciences (Cadas) a pensé utile de mettre à la disposition du public une analyse de la situation actuelle de cette question sous ses divers aspects. Nous reproduisons les conclusions et recommandations de ce rapport présenté conjointement par le Cadas et l'Académie des sciences. Simultanément est paru un rapport de l'administration américaine (EPA). Nous présentons une comparaison entre les conclusions de ces deux rapports du point de vue toxicologique, comparaison qui se révèle être une critique sévère du document Cadas. Nos lecteurs pourront également être intéressés par des extraits d'un rapport de Greenpeace sur le même sujet. Ces trois rapports ont été publiés en septembre 1994.

La dioxine et ses analogues

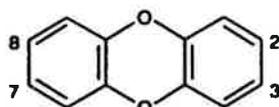
Extrait du rapport commun Académie des sciences-Cadas*

Le titre du présent rapport se réfère au composé qui, historiquement, a été le premier mis en cause, la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzodioxine. En réalité, l'étude s'applique aujourd'hui à un ensemble de molécules voisines, qui comprend des dérivés dioxiniques et furaniques, tous au moins chlorés sur les 4 positions latérales repérées en 2,3,7 et 8.

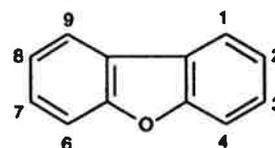
On s'accorde en général maintenant pour attribuer à ces molécules un spectre toxicologique et un mode d'action analogues. Ces composés seront dénommés ci-après les PCDD/F (pour polychlorodibenzodioxines et polychlorodibenzofuranes).

* Rapport publié par Technique et Documentation, Lavoisier, Paris (11, rue Lavoisier, 75354 Paris), septembre 1994. Nous remercions l'Académie des sciences, le Cadas et l'éditeur de nous avoir autorisé à reproduire cet extrait.

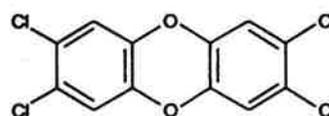
Structure des dioxines et analogues furaniques



Dibenzo [1,4] dioxine



Dibenzo [b, d] furane



2,3,7,8-tétrachlorodibenzo [1,4] dioxine (TCDD)

Les positions numérotées peuvent être occupées par des atomes d'hydrogène ou de chlore. Il existe 75 congénères possibles pour les dioxines, 135 pour les furanes. Le terme «congénères» recouvre tous les dérivés halogénés de la dibenzodioxine et du dibenzofurane, quel que soit le degré de substitution ou l'emplacement des substituants. Les congénères du dibenzofurane sont plus nombreux parce que la structure furanique est dissymétrique.

Conclusions générales

La dioxine et ses analogues PCDD/F regroupent une famille de nombreuses molécules dont l'origine est à la fois naturelle et anthropogénique. Les dioxines n'ont aucun usage reconnu, ne font pas l'objet d'une production volontaire et n'apparaissent qu'à l'état de

traces, en particulier à l'occasion des phénomènes de combustion.

Les propriétés particulières des PCDD/F en font des micro-contaminants de l'environnement

- Ils sont chimiquement très stables et difficilement biodégradables.
- Leur lipophilie, associée à leur grande

Bref historique

1950

- Développement rapide de la production de divers composés herbicides (aminotriazole, triazines, acides phénoxy-acétiques).

- Nombreux cas d'acné chlorique (chloracné) dans les ateliers de 2,4,5-trichlorophénol, précurseur de l'acide 2,4,5-trichlorophénoxy-acétique (le 2,4,5-T).

1954

La 2,3,7,8-tétrachlorodioxine (TCDD), sous-produit indésirable de la fabrication du trichlorophénol précédent, est identifiée comme facteur responsable de la chloracné (Kimming).

1960

Mise en évidence de la très puissante toxicité aiguë de la TCDD sur le cochon d'Inde.

1962-1970

Environ 20 000 tonnes d'un mélange d'ester de 2,4-D et de 2,4,5-T (contenant des traces de dioxines) sont répandues par l'armée des États-Unis sur les forêts du Vietnam sous le nom d'Agent Orange, pour leur action défoliante.

1968-1979

Contamination accidentelle d'huile de riz par des polychlorobiphényles (PCB) entraînant des maladies de Yusho (Japon) et Yuchang (Taïwan) provoquées par le mélange de produits de dégradation thermique des PCB, dont des polychlorodibenzofuranes.

1976

Seveso : emballage d'un réacteur produisant du 2,4,5-tétrachlorophénol ; quantité de TCDD répandue dans l'environnement estimée entre 0,5 et 5 kg.

1978

Mise en évidence de l'activité cancérogène de la TCDD sur le rat (Kociba).

1985

Reims : transformateur au polychlorobiphényle (PCB) impliqué dans un incendie. Analyses concluant à la présence de dioxines, reconnues fausses par la suite.

rémanence, entraîne leur remontée progressive jusqu'à l'Homme à travers la chaîne alimentaire. C'est la voie principale d'exposition.

– L'inhalation de poussières chargées de dioxines ou la pénétration à travers la peau sont des voies d'entrée négligeables. Elles ont un rôle limité même dans des situations accidentelles d'exposition importante.

– On note une micro-imprégnation de fond chez l'Homme comme chez toutes les espèces animales. Celle-ci est essentiellement attribuable aux dioxines d'origine anthropogénique ; les quantités présentes dans l'organisme sont décelables seulement par des techniques analytiques extrêmement puissantes, dont la mise au point est récente.

Les effets toxicologiques chez l'Homme, clairement attribuables aux PCDD/F, ont une fréquence et une gravité très limitées

– Aucun cas d'intoxication mortelle par ces produits n'a jamais été rapporté.

– Le seul effet sur la santé humaine, clairement établi, est la chloracné, affection dermatologique tenace, survenant exclusivement en milieu professionnel ou lors d'expositions accidentelles exceptionnelles. Bien que très gênante, la chloracné ne met pas en jeu le pronostic vital.

– Malgré les nombreuses propriétés toxicologiques des dioxines observées sur l'animal de laboratoire, des relations de causalité formelle entre les pathologies étudiées et l'exposition aux dioxines n'ont pas été établies jusqu'ici chez l'Homme.

– L'Homme apparaît comme beaucoup moins sensible que la plupart des espèces animales étudiées, aux conséquences de l'exposition aux PCDD/F. Aucun des cas d'expositions élevées survenues dans des circonstances exceptionnelles (taux sanguins plusieurs centaines de fois supérieurs à la valeur de fond) n'ont eu, avec le recul dont on dispose aujourd'hui, de conséquences pathologiques démontrées, à l'exception des expositions professionnelles rencontrées avant 1954.

– L'équivalent toxique dioxine (TEQ) est utilisé pour estimer le niveau de toxicité globale chez l'Homme d'un mélange de divers congénères de PCDD/F. Mais, paradoxalement, il

repose à la fois sur des analyses physico-chimiques très sophistiquées de traces infimes des divers PCDD/F et sur des bases toxicologiques observées exclusivement sur l'animal, bases incertaines du fait de la diversité et du nombre des PCDD/F impliqués. Ainsi lorsqu'un des composés est prépondérant dans le mélange de PCDD/F, ce qui est souvent le cas de l'octachlorodioxine, peu toxique, ou de certains pentachlorofuranes, il n'est pas certain que l'équivalence avec la dioxine TCDD demeure pertinente (celle-ci, dans bien des cas, ne comptant que pour 5 à 20 % du TEQ).

L'instrument de mesure du potentiel toxique actuellement utilisé pour les dioxines, le TEQ, est commode mais approximatif et ambigu.

– Compte tenu des imperfections du TEQ, il faut donc se garder d'attacher une valeur absolue aux chiffres et même aux fourchettes calculées. Les valeurs chiffrées des «limites» de rejet recommandées pour les sources anthropogéniques de PCDD/F ainsi que la valeur de la dose quotidienne acceptable pour l'Homme, sur lesquelles reposent les décisions d'intervention en cas de pollution accidentelle, doivent être considérées comme des valeurs guides prudentes et non comme des valeurs formelles, représentatives d'un risque réel pour la santé publique.

L'exposition de la population aux PCDD/F à partir des sources anthropogéniques, est en diminution

– La production des principaux précurseurs industriels est abandonnée.

– L'identification des sources potentielles de mobilisation des PCDD/F est, dans l'ensemble, bien documentée.

– L'effort général de réduction des rejets de contaminants dans l'environnement bénéficie aux PCDD/F.

– Cependant, les stocks des précurseurs dans notre environnement sont importants et les conditions de leur mobilisation éventuelle ne peuvent être contrôlées dans tous les cas. La diminution de l'exposition ne sera donc que progressive.

Aucun élément connu ne permet aujourd'hui de considérer que les PCDD/F constituent un risque majeur pour la santé publique

– Les niveaux d'imprégnation de base de la population sont inférieurs de plusieurs ordres de grandeur aux valeurs correspondant aux seuils d'effets observables chez l'animal d'expérience.

– La valeur de 10 picogrammes/kg.jour de TEQ des PCDD/F recommandée par l'OMS, comme valeur acceptable de l'apport quotidien pour toute la durée d'une vie, semble réaliste et prudente. Elle comporte, en effet, une marge de sécurité très importante par rapport aux seuils d'effets observés chez l'animal de laboratoire. Cette marge est encore confortée par la moindre sensibilité de l'Homme aux effets de ces produits.

Le niveau moyen d'exposition de la population générale, 2 picogrammes/kg.jour dont 15 % seulement sont attribuables à la seule 2,3,7,8-TCDD, est inférieur à cette limite, mais suffisant cependant pour que l'on cherche à le diminuer par la mise en œuvre de procédés moins polluants et acceptables économiquement, en particulier dans le cas de l'incinération de toutes les sortes de déchets.

Recommandations

I. Les bases scientifiques, qui permettraient d'interpréter les écarts considérables entre les effets chez l'Homme et ceux observés sur certaines espèces animales, comportent encore beaucoup d'incertitudes.

Nous recommandons donc de poursuivre les travaux portant sur la compréhension des mécanismes d'action biologique des dioxines et des furanes chez l'Homme. Ces recherches doivent être conduites dans le cadre d'un programme concerté entre les laboratoires qui détiennent une compétence reconnue dans ce domaine.

II. Il est de même souhaitable que des études spécifiques soient conduites afin de mieux connaître les mécanismes de métabolisation et d'élimination de ces produits chez l'Homme, ainsi que les vitesses de leur destruction par les diverses voies de dégradation dans les milieux naturels.

III. Bien que les expositions actuelles soient inférieures à la dose journalière acceptable, il faut soutenir le développement et la mise en œuvre de technologies de production et de méthodes de contrôle analytique permettant de réduire les sources anthropogéniques de PCDD/F. Ce programme s'inscrira dans le cadre de l'amélioration générale des rejets de toutes les substances nocives ou dangereuses dans l'atmosphère. Cette recommandation concerne tout particulièrement les incinérateurs d'ordures ménagères et de déchets hospitaliers qui représentent des émissions potentiellement importantes, dispersées sur de nombreux sites, et qui doivent traiter des volumes en augmentation.

Si les unités spécifiques traitant les déchets industriels ne posent pas de problèmes parce qu'elles sont peu nombreuses, modernes, et de taille importante, en revanche la destruction des déchets hospitaliers et des ordures ménagères s'avérera sans doute plus

délicate à contrôler à l'avenir. Pour ces dernières, en particulier, le renouvellement et l'extension du parc d'incinérateurs sera à poursuivre. Il faudra éviter qu'une collecte sélective des composants énergétiques (cartons, papiers, plastiques) ne conduise à une détérioration des conditions de fonctionnement des unités, tant au point de vue économique, que de celui de la pollution.

Plutôt que soient édictées, a priori, des réglementations inutilement contraignantes, nous recommandons des contrats de progrès entre l'État et les communes ou les syndicats intercommunaux, favorisant la mise en œuvre des technologies les plus performantes et les mieux adaptées.

IV. La valeur de 10 picogrammes/kg.jour, fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé comme dose journalière acceptable d'apport de PCDD/F à l'organisme humain, semble aujourd'hui une valeur guide prudente et réaliste, à retenir pour la gestion du risque des dioxines pour la santé publique.

V. La vigilance que nous recommandons demande une amélioration du système de représentation du potentiel toxicologique global des mélanges de PCDD/F, le TEQ, en raison de ses insuffisances, rappelées dans les conclusions.

VI. Les craintes du public envers les dioxines rendent souhaitable qu'une information objective et claire soit non seulement disponible pour ceux qui la recherchent, mais qu'elle soit également diffusée efficacement au plus large public, en particulier par des commissions locales d'information.

La toxicité des dioxines en question : rapports EPA et Cadas

André Picot* *directeur de recherche*, Anne-Christine Macherey* *toxicologue*

Au moment où paraissent quasi simultanément, en France et aux États-Unis, deux rapports [1,2] consacrés aux dioxines¹ resurgissent des interrogations qui dépassent le cadre du bien-fondé des craintes immédiates de la population. Encore faudrait-il préciser que cet intérêt n'est épisodique qu'en France, où le nombre d'équipes de recherche qui s'intéressent aux dioxines est particulièrement faible, au contraire de la plupart des autres pays occidentaux. S'il est assez difficile d'établir un parallèle entre les deux rapports, tant leur nature est éloignée, on peut avancer que leur objectif commun est l'évaluation du risque que ces composés peuvent poser à la santé humaine. Leur différence tient, d'une part, au volume et à la profondeur de l'analyse et, d'autre part, à la prudence des assertions et conclusions.

La presse a fait largement écho aux divergences que l'un des auteurs² a manifesté avec le rapport du Comité des Applications de l'Académie des sciences (Cadas). Il espère ici apporter quelques éclaircissements sur sa position.

Le rapport de l'agence américaine, l'Environmental Protection Agency (EPA), qui évalue les dioxines comporte environ 2 400 pages et est constitué de deux parties, l'une estimant le risque pour la santé et l'autre les niveaux d'exposition. Les 1100 premières pages sont donc consacrées pour l'essentiel à une discus-

sion toxicologique et épidémiologique. Bien que les travaux du Cadas aient commencé à la même époque (en 1991) que ceux de l'EPA, il n'était pas question d'une étude de la même ampleur, et le rapport final, de 1 100 pages, en consacre 14 à la question toxicologique. Il est donc clair que l'évaluation du risque ne pouvait être abordée selon une stratégie similaire.

L'EPA a commencé l'évaluation de la dioxine pour la santé humaine en 1991. Son objectif principal était alors de clarifier le statut cancérigène à faible dose de la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine (TCDD). Elle a finalement largement dépassé cet objectif, et a établi que d'autres effets, non cancérigènes du composé, pouvaient constituer une menace plus urgente pour l'Homme.

Le rapport de l'EPA conclut que la dioxine est plus dangereuse qu'elle ne l'avait estimé 10 ans plus tôt, et que l'agence devrait retenir pour son statut actuel la classification de cancérigène «probable»³ pour l'Homme aux niveaux qui sont trouvés dans l'environnement. L'EPA considère pour cela, d'une part, les études de toxicité expérimentale (donc en majorité chez l'animal), et les données épidémiologiques. Mais l'absence de preuves directes conduit l'agence à ne pas attribuer à la dioxine le statut de cancérigène «certain» pour l'Homme.

Selon l'évaluation de l'EPA, les dioxines peuvent également causer d'autres effets sur la santé humaine : sur le système de reproduction du fœtus en développement, sur le cerveau, des perturbations du système immunitaire, etc. De plus, elles pourraient causer ou exacerber des endométrioses (trouble gynécologique responsable d'une fraction des infertilités féminines) et des diabètes. Les effets sur le système de reproduction du fœtus peuvent se

produire à des niveaux extrêmement bas, niveaux d'exposition désormais atteints dans certaines sous-populations. Le point crucial est que le lien entre dioxine et effets non cancérigènes est suggéré pour des quantités minimales du composé. S'appuyant sur des études récentes, le rapport indique qu'à des doses existantes dans l'alimentation, la dioxine peut déclencher des troubles tels qu'endométriose chez la femme ou diminution de la quantité de spermatozoïdes chez l'Homme. Ce sont ces effets qui poussent l'EPA à poursuivre ses efforts dans le sens d'une réduction de l'exposition aux dioxines.

La question du mécanisme d'action de ces composés n'est pas occultée, puisque l'affinité de la fixation au récepteur constitue même la base de l'estimation du risque d'exposition. C'est un point qui est d'ailleurs discuté en raison des effets synergistes ou agonistes qui peuvent s'exercer à ce niveau.

L'EPA soumet actuellement son rapport au public pour commentaire pendant une durée de 120 jours, avant d'en éditer une version finalisée au début 1995.

Les travaux du Cadas concernant l'évaluation de la dioxine et de ses analogues ont débuté également en 1991, quelques semaines après la parution du rapport de la section de l'Alimentation du Conseil Supérieur d'Hygiène Public de France [3] qui avait déjà procédé à l'évaluation des polychlorodibenzo-dioxines et polychlorodibenzofuranes. Cette étude très complète abordait à la fois les aspects physico-chimiques (structures et niveaux de contamination) et les aspects toxicologiques et exprimait une position scientifique irréprochable.

Les conclusions du rapport du Cadas reflètent un point de vue plus optimiste que l'EPA, puisque la conclusion finale est qu'«aucun élément connu ne permet

* Unité de Prévention du Risque Chimique, ICSN, CNRS, avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette Cedex. Tél. : (1) 69.82.30.65. Fax : 69.07.42.47.

aujourd'hui de considérer que les PCDD/F constituent un risque majeur pour la santé publique». Cette conclusion est l'aboutissement d'une réflexion qui porte l'accent essentiellement sur la physico-chimie et les sources d'exposition aux dioxines, au détriment de la question toxicologique. Cet aspect ne représente en effet que 12 % du texte et ne concerne que la potentialité cancérigène (appréciée par les données épidémiologiques) et les effets cutanés (l'apparition de chloracné). Les autres effets toxiques des dioxines ne sont pas abordés, ou bien sont effleurés en quelques lignes.

La démarche du Cadas qui permet d'aboutir à cette conclusion consiste en un faisceau de considérations que l'on peut résumer comme suit :

- Les sources de dioxines sont en régression significative.
- L'évaluation toxicologique est sans fondement car le modèle animal est non pertinent.
- Les données épidémiologiques sont sans signification scientifique.

C'est au niveau de ces postulats et donc de la façon désinvolte de considérer la question toxicologique que se situent nos inquiétudes. Elles sont malheureusement amplifiées par l'optimisme artificiel et le ton exagérément rassurant qui se dégage du texte.

Notre désaccord porte en premier lieu sur le peu de cas qui est fait de la toxicologie dans l'étude du Cadas. Déséquilibrée, inéquitable et non structurée, elle rend l'étude peu crédible. Les considérations qui concernent les sources et les niveaux d'exposition sont fondamentales pour évaluer les risques et, à cet égard, le traitement qui en a été fait est sérieux (bien qu'avec un certain a priori volontariste). Il n'en demeure pas moins que les effets sur la santé animale et humaine restent les fondements même d'une évaluation honnête des risques. En la matière, le rapport du Conseil Supérieur d'Hygiène Public de France n'occultait pas l'aspect toxicologique de ces composés. La question toxicologique n'était pas non plus absente du rapport de l'European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals (ECETOC, 1992) [4], et ceci au niveau des aspects cancérigènes, non cancérigènes et du mécanisme d'action des dioxines.

A cet égard, le mécanisme d'action des dioxines aurait pour le moins mérité une

attention plus soutenue, puisqu'il constitue désormais le point crucial de l'estimation des potentialités toxiques pour la santé humaine. Les aspects mécanistiques de l'action de la dioxine, mieux connus, font l'objet d'une littérature abondante [5,6,7]. La plupart des effets toxiques tels que la cancérogénèse ou l'immunotoxicité se produisent par l'intermédiaire de la fixation de la molécule sur une protéine cytosolique spécifique, le récepteur Ahr. Cet événement primaire conduit à l'induction de gènes, dont certains codent pour des enzymes de métabolisation des xénobiotiques, ainsi que cela est illustré sur la figure 1. L'activation du complexe TCDD-Ahr consiste en un relargage de la protéine et hsp90 initialement liée au récepteur, et à la liaison du complexe avec la protéine Arnt. Le complexe ternaire TCDD-Ahr-Arnt est alors capable d'interagir avec l'ADN nucléaire et d'activer l'expression génique. L'induction enzymatique provoquée par la TCDD consiste ainsi en une activation de l'expression de Cyp1A1, qui code pour CYP1A1, isoforme du cytochrome P-450. Or CYP 1A1 intervient dans la bioactivation de beaucoup de composés chimiques de l'environnement, en particulier les hydrocarbures polycycliques aromatiques. L'induction de Cyp 1A1 est donc un élément crucial du caractère cancérogène des xénobiotiques métabolisés par cette enzyme, et ce mécanisme permet d'expliquer en partie le caractère de puissant promoteur de cancérogénèse de la TCDD. Il faut souligner que l'induction génique est fortement suspectée d'intervenir dans les autres types de toxicité de la TCDD, par l'activation de gènes spécifiques. La liaison au récepteur et ses caractéristiques sont désormais les fondements de l'évaluation des niveaux acceptables d'exposition. La présence du récepteur Ahr à la fois dans les espèces animales sensibles et chez l'Homme constitue la base de cette réflexion et le modèle animal est bien entendu considéré pertinent par la communauté scientifique [8]. La question de la détermination des facteurs d'équivalent toxique (TEF) se pose à ce niveau, et le rapport du Cadas l'expédie rapidement, laissant supposer que cet «artifice» est une simple adéquation sans fondement réel. Il faut nuancer en rappelant que l'approche par le TEF est soutenue par des membres éminents de la communauté scientifique comme une

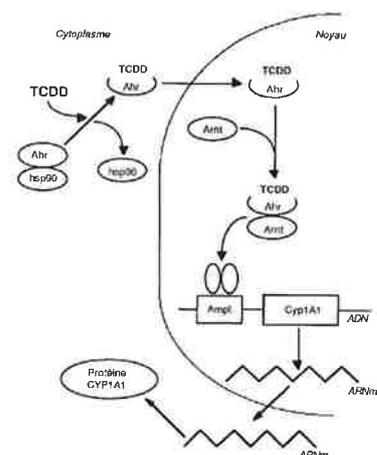


Figure 1 - Événements qui conduisent à l'induction enzymatique. D'autres gènes que Cyp 1A1 pourraient également être induits.

technique valable [9].

Le rapport du Cadas semble nier cette pertinence du modèle animal, en s'attachant à l'apparente absence de mortalité par toxicité aiguë chez l'Homme. Il semble en découler que les données de toxicologie expérimentale sont sans valeur. En réalité, il y a peu de raison de supposer que la toxicité à long terme soit sujette de façon identique à cette différence entre espèce. En tout état de cause, elle ne justifie certainement pas l'indifférence pour la toxicologie expérimentale, mais au contraire un intérêt accru qui permet d'apprécier voire de quantifier la réalité de ces différences entre espèces afin d'affiner l'évaluation du risque, puisqu'il est bien évident que la toxicologie expérimentale des xénobiotiques contaminants exclue l'expérimentation sur l'Homme. A cet égard, ce qui apparaît dans les «Recommandations» du rapport semble quelque peu en porte à faux avec les considérations développées dans le chapitre «Toxicologie». En fait, il n'est pas inutile de rappeler les propos de Van den Heuvel et Lucier à ce sujet : «En se basant sur les informations disponibles, il apparaît que les humains sont sensibles à plusieurs des effets toxiques des PCDD et PCDF et qu'il y a un bon accord avec les effets observés dans les espèces de laboratoire» [10].

Les aspects de toxicologie qui n'apparaissent pas, ou sont seulement effleurés dans le rapport du Cadas, et qui nous semblent particulièrement critiques concernent bien entendu le mécanisme d'action, insuffisamment développé, mais aussi et surtout les phénomènes de toxicité non cancérogène tels que les

atteintes du système immunitaire et celles du système de reproduction, qui figurent, d'ailleurs, parmi les préoccupations du rapport de l'EPA.

Il est désormais admis que l'exposition sublétales à la dioxine provoque une atrophie du thymus (organe lymphoïde) chez toutes les espèces étudiées [11]. Cette atrophie s'accompagne d'une immunosuppression qui touche à la fois l'immunité à médiation cellulaire et l'immunité à médiation humorale. Elle provoque également une diminution de la résistance aux agents infectieux tels que bactéries, virus, protozoaires. Les études épidémiologiques et in vitro ont montré que la TCDD et ses analogues sont responsables de ces atteintes chez l'Homme, ce qui confirme la pertinence du modèle animal [12]. Le mécanisme de l'immunotoxicité de la TCDD passe par une liaison de la molécule au récepteur Ahr des cellules de l'épithélium thymique, rendant ces cellules incapables de provoquer la maturation et la différenciation des lymphocytes en lymphocytes T. En ce qui concerne les lymphocytes B, l'action de la dioxine consiste en une inhibition directe de la maturation. Par ailleurs, l'immunotoxicité pourrait également s'exprimer selon des modalités indépendantes du récepteur Ahr. En effet, dans une étude récente, il a été montré que l'infection des érythrocytes humains par le parasite *Plasmodium falciparum* (responsable de la malaria), est fortement favorisée (entre 75 et 200 %) par l'exposition à la TCDD. Ceci est indépendant de l'immunosuppression induite plus tardivement par la TCDD, et également d'un mécanisme faisant intervenir le récepteur Ahr (les érythrocytes sont des cellules anucléées) [13].

Les effets immunotoxiques nous semblent particulièrement préoccupants, dans la mesure où ils sont observés pour des niveaux d'exposition extrêmement bas. En raison de la vulnérabilité du système immunitaire en développement, les enfants allaités représentent un groupe à haut risque pour ces effets, puisque la dose ingérée par les nourrissons allaités est très supérieure à la dose journalière admissible actuelle (1-10 pg.kg⁻¹.j⁻¹).

Les atteintes du système de reproduction font également l'objet d'une grande attention de la part de la communauté scientifique. En effet, l'endométriase (dont l'étiologie est incertaine, mais probablement liée à des mécanismes

immunitaires) provoquée par l'exposition à long terme à la dioxine a été démontrée chez le singe [14]. Certains scientifiques se penchent désormais sur la responsabilité de la dioxine dans l'augmentation des endométrioses dans les pays développés, même s'il ne s'agit encore que de faibles présomptions basées sur des arguments indirects [15,16]. Les individus mâles sont également concernés, puisqu'il se produit des altérations du niveau des hormones de reproduction mâles associées à l'exposition à la dioxine, en particulier en ce qui concerne la testostérone [17].

Une part importante du chapitre «Toxicologie» du rapport du Cadas est consacrée à l'épidémiologie du cancer, au travers de quatre études épidémiologiques et une conclusion qui, en substance, exprime un grand scepticisme. Cette optique nous rend quelque peu perplexe, dans la mesure où une revue des mêmes études épidémiologiques par Huff, Lucier et Tritscher conclut ainsi : «les données épidémiologiques à partir de travailleurs exposés professionnellement ont désormais établi une association entre l'exposition à la TCDD et de nombreux cancers chez l'Homme» [18]. C'est bien dans ce sens que les spécialistes en épidémiologie analysent les études récentes [19, 20].

En fait, c'est au niveau de l'étude des modalités de l'association du risque et du facteur de risque que se situe la causalité en épidémiologie [21]. La valeur scientifique des études épidémiologiques, en particulier pour l'évaluation du risque, n'est en réalité même pas une question à discuter. A cet égard, la pertinence des travaux de Bertazzi [22] et sa résistance, à la fois aux pressions minimalistes et maximalistes, sont tout à fait exemplaires.

Il semble que la TCDD soit responsable, chez les individus exposés, d'une augmentation significative de l'incidence de certaines formes de cancers rares tels que les sarcomes des tissus mous. Il est important de noter que la plupart des types de cancers sous surveillance, à savoir les sarcomes des tissus mous et les lymphomes non hodgkiniens sont des désordres rares avec des périodes de latence qui dépassent 15 à 20 ans, ce qui met en lumière le peu de données encore disponibles.

Cependant, Linda Birnbaum (directrice de la division de toxicologie environ-

nementale à l'EPA) s'exprime ainsi en ce qui concerne la cancérogénicité appréciée par les données épidémiologiques : «Les données humaines sont compatibles avec les données animales» [23]. Enfin, Ellen Silbergeld, professeur d'épidémiologie à Baltimore : «les dioxines sont des hormones synthétiques hautement toxiques, extrêmement persistantes, mais au contraire des hormones naturelles, elles ne peuvent être désactivées par l'organisme» [24]. Les êtres humains se situant quelque part au milieu d'une gamme de sensibilité, ni extrêmement sensibles, ni totalement résistants, elle conclut qu'il n'y a absolument aucun fondement à l'idée que les dioxines ne sont pas toxiques pour nous. Ce point de vue est également repris par ailleurs [25].

Une étude récente de Zober dépasse le cadre des études épidémiologiques en matière de cancers, puisqu'il s'agit du suivi de la morbidité des employés de l'usine BASF exposés en 1953 lors de l'emballage du réacteur produisant du trichlorophénol [26]. Elle fait état d'un spectre de désordre large. Les dysfonctionnements thyroïdiens et les appendicites ont été plus souvent diagnostiqués. Des augmentations des problèmes infectieux et parasitaires, des désordres du système nerveux périphérique et des organes sensoriels, des infections du tractus respiratoire supérieur et des troubles cutanés ont été observés. L'augmentation de beaucoup de ces pathologies est corrélée avec l'état de la chloracné et, pour certains, avec la concentration de la TCDD sanguine. L'occurrence des désordres mentaux est, en revanche, corrélée avec la sévérité de la chloracné, mais pas avec la concentration en TCDD.

Il apparaît ainsi, s'il en était besoin, que chez l'Homme, il est bien peu probable que le seul effet toxique associé à une intoxication aiguë soit la chloracné.

Les éléments décrits précédemment font apparaître que la partie consacrée à la toxicologie dans le rapport du Cadas est à la fois lacunaire et inéquitable, critique que l'on ne peut certainement pas appliquer au rapport de l'EPA. Cet état de fait apparaît d'autant plus que la partie consacrée à la physico-chimie des composés et aux sources d'exposition est de bonne qualité. Il serait ainsi plus juste d'estimer que le rapport du Cadas concerne l'évaluation des sources, et non des risques pour la santé publique. A ce

propos, si les conclusions mettent en avant la diminution des sources (réelle dans les pays occidentaux), une réflexion plus globale aurait certainement dû être conduite concernant, d'une part les pays qui autorisent encore la production de précurseurs de dioxines et, d'autre part l'élévation progressive du niveau global d'exposition aux dioxines du fait des émanations et de la persistance dans l'environnement. Cet aspect est d'autant plus préoccupant que l'omniprésence de ces composés rend les aspects toxiques à faible dose difficilement appréciables, compte tenu de la difficulté à définir des populations témoins.

Il est ainsi difficile d'estimer que l'information mise à la disposition du public par l'intermédiaire du rapport Cadas soit tout à fait objective, claire et transparente, mais plutôt qu'elle est le vecteur d'une position faussement rassurante.

Il faut admettre également que le rapport de l'EPA est considéré par certains scientifiques à l'inverse comme quelque peu alarmiste. En particulier, certains d'entre eux considèrent que l'être humain n'a pas été encore exposé à suffisamment de dioxines pour que l'on observe des effets, en particulier sur le système immunitaire. Cette remarque prend tout son sens dans le cadre des préoccupations qui concernent l'accumulation des dioxines, à la fois dans l'environnement et dans les tissus humains.

Il est remarquable que certaines critiques du rapport de l'EPA sont issues d'auteurs qui ont travaillé sur d'autres parties du même rapport. Il ne s'agit pas d'une simple tolérance à la critique interne, mais d'une philosophie de l'échange instituée en règle de fonctionnement : «*Même à l'intérieur de l'EPA, les scientifiques ont des opinions variées. Je ne pense pas que chacun soit d'accord avec chaque assertion du rapport*» indique Lynn Goldman, administrateur à l'EPA [27].

Participant au groupe de travail du Cadas, il n'a pas été possible à l'auteur de faire état de son désaccord avec une partie du texte. Cette procédure est pourtant pratiquée dans les instances d'expertises de la Communauté européenne dont il fait partie et qui permet aux experts d'affirmer, le cas échéant, leur désaccord sur tout ou partie d'une évaluation. Dans le cas de l'évaluation des dioxines, outre

une approche différente des aspects toxicologiques, l'auteur aurait souhaité qu'une conclusion moins imprudente soit formulée, soulignant en particulier que les éléments connus à ce jour ne permettent pas de se prononcer de façon formelle sur le risque que les PCDD/F constituent pour la santé publique.

Références

- [1] Académie des Sciences - Cadas, *La dioxine et ses analogues*, Technique & Documentation Lavoisier éd., Paris, 1994.
- [2] US Environmental Protection Agency, *Reassessment of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin*, ORD Publication Centre ed., Cincinnati, 1994.
- [3] Ministère des Affaires sociales et de la solidarité, Conseil Supérieur d'Hygiène Public de France, Section de l'Alimentation, *Polychlorodibenzodioxines (PCDD) et polychlorodibenzofuranes (PCDF)*, Direction Générale de la Santé, Sous-Direction de la Prévention Générale et de l'Environnement, Bureau I.B. Paris, 1991.
- [4] European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, Technical Report n° 49, *Exposure of man to dioxins : a perspective on industrial waste incineration*, Bruxelles, 1992.
- [5] J.P. Whitlock Jr., Mechanistic aspects of dioxin action, *Chem. Res. Toxicol.*, 1993, 6, p.754-763.
- [6] D.W. Nebert, A. Puga, V. Vasiliou, Role of the Ah receptor and the dioxin-inducible [Ah] gene battery in toxicity, cancer and signal transduction, *Ann. NY Acad. Sci.*, 1993, 685, p.624-640.
- [7] G.G.F. Mason, A.-M. Witte, M.L. Whitelaw, C. Antonsson, J. McGuire, A. Wilhelmson, L. Poellinger, J.A. Gustafsson. Purification of the DNA binding form of dioxin receptor, *J. Biol. Chem.*, 1994, 269, p. 4438-4449.
- [8] R.D. Kimbrough, Determining acceptable risks : experimental and epidemiological issues, *Clin. Chem.*, 1994, 40, p. 1448-1453.
- [9] S. Safe, Development of bioassays and approaches for the risk assessment of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and related compounds, *Environ. Health Perspect.*, 1993, 101 (suppl. 3), p. 317-325.
- [10] J.P. Vanden Heuvel, G. Lucier, Environmental toxicology of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans, *Environ. Health Perspect.*, 1993, 100, p. 189-200.
- [11] J.H. Dean, J.B. Cornacoff, M.I. Luster., Toxicity to the immune system : a review in *Immunopharmacology reviews*, J.W. Hadden and A. Szentivanyi ed. Plenum Publishing Corp., 1990, p. 377-408.
- [12] S. Mehta, A. Holm, T. Mezzanoti, R.N. Kurl, Effect of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) on human lymphocyte maturation, *Chemosphere*, 1992, 25, p. 1095-1099.
- [13] H.M. Kim, I.P. Choi, M.P. Holsapple, Direct exposure to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) increases infectivity of human erythrocytes to a malarial parasite, *Life Sci.*, 1994, 54, 215-220.
- [14] S. Rier, D.C. Martin, R.E. Bowman, W.P. Dmowski, J.L. Becker, Endometriosis in Rhesus monkey (*Maccaca mulatta*) following chronic exposure to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin, *Fund. Appl. Tox.*, 1993, 21, p.433-441.
- [15] P.R. Koninckx, P. Braet, S.H. Kennedy, D.H. Barlow, *Dioxin pollution and endometriosis in Belgium, Human Reprod.*, 1994, 9, p. 1001-1002.
- [16] F.Y. Bois, B. Eskenazi, Possible risk of endometriosis for Seveso, Italy, residents : an assessment of exposure to dioxin, *Environ. Health Perspect.*, 1994, 102, p. 476-478.
- [17] G.M. Egeland, M.H. Sweeney, M.A. Fingerhut, K.K. Wille, T.M. Scnorr, W.E. Halperin, Total serum testosterone and gonadotropins in workers exposed to dioxin, *Am. J. Epidemiol.*, 1994, 139, p.272-281.
- [18] J. Huff, G. Lucier, A. Tritscher, Carcinogenicity of TCDD : experimental, mechanistic and epidemiologic evidence, *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 1994, 34, 343-372.
- [19] D. Hémon, communication personnelle, 1994.
- [20] M. Kogevinas, J. Wilbourn, communication personnelle, 1993.
- [21] J. Bouyer, D. Hémon, S. Cordier, F. Derrienic, I. Stücker, B. Stengel, J. Clave, in : *Epidémiologie. Principes et méthodes quantitatives*, Les éditions Inserm, Paris, 1994, p. 6.
- [22] P.A. Bertazzi, A.C. Pesatori, D. Consonni, A. Tivoni, M.T. Landi, C. Zocchetti, Cancer incidence in a population accidentally exposed to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin, *Epidemiology*, 1993, 4, p. 398-406.
- [23] Cité par A. Gibbons, Is dioxin a human carcinogen? Reply, *Science*, 1994, 263, p. 1373.
- [24] Cité par B. Hileman, More regulation of dioxin sources sought, *C&EN*, July 25, 1994, p. 21-22.
- [25] E. Marshall, Toxicology goes molecular, *Science*, 1993, 259, p. 1394-1398.
- [26] A. Zober, M.G. Ott, P. Messerer, Morbidity follow up study of BASF employees exposed to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) after a 1953 chemical reactor incident, *Occup. Environ. Med.*, 1994, 51, p. 479-486.
- [27] Cité par R. Stone, Dioxin report faces scientific guttlet, *Science*, 1994, 265, p. 1650.

Notes

- 1 Le terme générique de «dioxines» se rapporte usuellement à la famille des composés dibenzo-p-dioxines polychlorés dont le membre le plus connu est le 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine ou TCDD que l'on nomme souvent «la dioxine». Les dibenzofuranes polychlorés sont habituellement rattachés aux analogues des dioxines. Les dioxines, qui ne sont jamais produites délibérément (excepté pour les besoins de la recherche) sont des sous-produits qui se forment au cours de nombreux processus : le blanchiment des pâtes à papier, la fabrication des pesticides organochlorés, et surtout l'incinération des déchets chlorés, en particulier les ordures ménagères.
- 2 André Picot a fait partie du groupe de travail chargé de la rédaction du rapport du Cadas. Il a vainement souhaité que son désaccord soit mentionné lors de l'édition du rapport. Le Cadas a choisi de ne pas faire figurer son nom au titre de membre du groupe.
- 3 Il s'agit ici des termes de la classification du Centre International de Recherche sur le Cancer. La TCDD est actuellement classée IIB, à savoir cancérigène possible pour l'Homme (I : cancérigène certain, IIa : cancérigène probable, IIB : cancérigène possible).

Un rapport de Greenpeace sur la dioxine

Extrait d'un document de Greenpeace*

Les dioxines sont des sous-produits des nombreux processus dans lesquels sont produits, utilisés ou éliminés le chlore et les substances chimiques dérivées du chlore. Les rejets industriels de dioxines dans l'environnement sont transportés sur de grandes distances par les courants atmosphériques et, dans une moindre mesure, par les fleuves et les courants marins. Il en résulte que les dioxines sont omniprésentes à l'échelle mondiale. On estime que même si leur production cesse, il faudra de nombreuses années pour que les niveaux de dioxines dans l'environnement diminuent. En effet, ce sont des substances persistantes, qui se dégradent au bout de dizaines ou de centaines d'années et qui, de plus, sont susceptibles de suivre un processus de recyclage continu dans l'environnement.

L'exposition des humains aux dioxines se fait presque exclusivement au travers de l'alimentation, en particulier, la viande, le poisson et les produits laitiers. L'observation de cas d'exposition accidentelle ou professionnelle à des doses particulièrement fortes de

dioxines, et des expériences menées en laboratoire sur des animaux ont mis en évidence des troubles de la reproduction et du développement, des troubles du système immunitaire et des risques de cancers. Plus inquiétants encore sont les résultats d'études récentes qui montrent que les concentrations de dioxine dans les tissus humains de la population des pays industrialisés ont déjà atteint ou sont sur le point d'atteindre les niveaux à partir desquels on considère que des effets sur la santé peuvent se reproduire. Des recherches récentes sur les effets des dioxines mettent en évidence les points suivants :

1. Chez les poissons, les oiseaux, les mammifères et les humains, il semble que le fœtus soit très sensible aux effets toxiques de la dioxine. Les effets sur le développement des humains, constatés après une exposition accidentelle ou professionnelle, sont les suivants : mortalité prénatale ; défauts de croissance, dysfonctionnement d'organes, troubles du système nerveux ou du développement intellectuel ; troubles fonctionnels, notamment des effets sur le système reproductif mâle.

2. Des recherches sur les animaux et sur les humains ont montré que certains effets, par exemple des modifications cellulaires du système immunitaire, une diminution de la sécrétion de la testostérone et des modifications de la production d'autres enzymes et hormones, peuvent se produire chez les humains à des concentrations de dioxines proches de celles constatées dans la population des pays industrialisés. Ces effets pourraient conduire à une détérioration de la santé des humains.

Les personnes les plus exposées à la dioxine, par exemple celles dont l'alimentation repose sur les produits de la mer, sont les plus menacées, notam-

ment en ce qui concerne les cas de diminution du nombre des spermatozoïdes, les troubles du système immunitaire ou l'endométriose.

3. Les effets biologiques de la dioxine semblent moins dépendre de la DJA (dose journalière acceptable) que de la concentration présente dans un organe cible pendant une période critique donnée. Des expériences sur les animaux montrent que l'exposition à des doses très faibles de dioxine durant une période critique très courte au cours de la gestation suffit à causer des effets préjudiciables à la santé du fœtus.

4. Dans les pays industrialisés, du fait des concentrations de dioxines constatées dans le lait maternel, l'enfant nourri au sein est exposé à des doses de dioxine largement supérieures à la DJA proposée par l'OMS. Cela est encore plus inquiétant lorsqu'on sait que l'évaluation des risques des dioxines sur la santé ne tient pas compte d'autres substances chimiques nocives, tels que les PCB.

5. Les résultats d'études de cas d'expositions accidentelles ou professionnelles à la dioxine chez les humains, ainsi que des études sur les animaux, indiquent que les dioxines causent des cancers chez les humains. EPA estime que le niveau d'exposition actuel de la population entraîne des risques de cancer très importants qui oscillent entre 1 pour 1 000 et 1 pour 10 000.

Règlementations Internationales

L'élimination des substances polluantes persistantes, toxiques et bioaccumulables dans l'environnement a déjà été abordée par plusieurs conventions internationales dont : la 3e Conférence internationale sur la mer du Nord (1990), au cours de laquelle il a été décidé que la dioxine et d'autres substances devaient être réduites de

* Achieving zero dioxin. An Emergency strategy for dioxin elimination. A Greenpeace report 1994.
Greenpeace France, 28, rue des Petites Écuries, 75010 Paris.
Tél.: (1) 47.70.46.89.
Fax : (1) 47.70.46.91.

70 % ou plus ; la Convention de Paris (1992), au cours de laquelle il a été décidé d'éliminer les substances toxiques, persistantes et bioaccumulables d'origine terrestre ; la Convention de Barcelone (1993) qui a décidé l'élimination des rejets de substances organohalogénées de source terrestre en Méditerranée ; la Commission internationale des Grands Lacs (IJC), qui a demandé aux États-Unis et au Canada de procéder à l'arrêt de l'utilisation du chlore et de toutes les substances chimiques organiques chlorées comme matière première de l'industrie (IJC 1992, IJC 1994).

Un plan d'urgence

L'environnement étant déjà fortement contaminé par les dioxines qui persisteront de nombreuses années, il est nécessaire de prendre des mesures radicales si l'on veut diminuer de manière significative l'exposition de la population mondiale. Étant donné que toutes les utilisations du chlore et des substances chimiques organiques chlorées sont soupçonnées de former des dioxines à un ou plusieurs stades de leur cycle de vie, l'élimination des dioxines passe nécessairement par l'élimination de la chimie du chlore. La mise en œuvre d'un programme d'élimination des rejets de dioxines par l'industrie devrait être basé sur les principes suivants :

– rejet zéro : les rejets de dioxines par l'industrie doivent être supprimés et non pas seulement réduits. Il faudra de nombreuses années avant que la charge

actuelle de l'environnement en dioxines diminue, du fait de la persistance de ces substances chimiques et de leur recyclage permanent dans l'environnement.

Étant donné la menace qui pèse actuellement sur la santé publique, il serait inacceptable de la part des gouvernements d'autoriser tout rejet supplémentaire de dioxines dans l'environnement.

– Arrêter la pollution et non pas seulement la réguler. Les dispositifs de «contrôle» de la pollution, les filtres, les systèmes d'épuration et autres méthodes d'éliminations tels que l'incinération ou la mise en décharge ne font que déplacer les substances chimiques d'un point de l'environnement à l'autre. Aussi, pour atteindre le rejet zéro des dioxines d'origine industrielle, il est nécessaire de changer les processus industriels et ne plus utiliser les matières premières qui entraînent leur formation.

– Traiter toutes les sources de dioxines. L'EPA, l'OMS et d'autres organisations environnementales doivent prendre en compte toutes les sources industrielles connues de dioxines afin d'atteindre le rejet zéro de dioxine. Des recherches doivent être menées pour identifier des sources inconnues et soupçonnées de dioxines.

– Fixer des priorités pour l'élimination des dioxines. Étant donné que les dioxines sont associées aux nombreuses utilisations du chlore dans l'industrie, leur élimination exigera des conversions techniques et économiques. Les calendriers doivent viser en priorité les secteurs qui produisent le plus de

dioxines et les sources pour lesquelles des procédés alternatifs existent déjà. Un moratoire devrait interdire toute nouvelle autorisation de production de dioxines et modifier les autorisations existantes afin de réduire et de parvenir à éliminer les rejets de dioxines. Les sources de dioxines à traiter en priorité sont l'incinération, l'industrie du papier, l'utilisation et la production du PVC et des substances chimiques chlorées aromatiques. D'autres mesures visant à éliminer d'autres utilisations du chlore concernent les solvants chlorés et les pesticides chlorés, l'utilisation du chlore dans la métallurgie et les processus inorganiques utilisant le chlore.

Bien que l'élimination des sources de dioxines exige des investissements importants dans certains secteurs, la plupart des produits alternatifs offrent des avantages économiques tels que la création d'emplois, une meilleure efficacité, des budgets allégés en produits chimiques, des économies sur l'élimination des déchets, et l'amélioration des conditions de vie, l'élimination du coût social associé aux dommages causés à la santé et à l'environnement... Les transformations technologiques et économiques risquent d'être difficiles à mettre en œuvre, et il est essentiel que le poids n'en soit pas porté par les ouvriers et les populations locales. L'élimination des dioxines doit donc être guidée par un programme de transition démocratique qui protège les ouvriers et les populations locales, les dédommage et leur offre des chances pour l'avenir.

De la langue, et des dessins

Le chroniqueur chimiophile et anonyme qui tient cette chronique (et qui espère que d'autres le relayeront de temps en temps) a récemment participé à une réunion chimique au cours de laquelle il n'a pas hésité à jouer au petit instituteur, et à intervenir non seulement sur le fond (excellent) des exposés, mais sur certains aspects de leur présentation. Il estime pouvoir rendre service à notre communauté (et contribuer par là au développement de la chimiophilie) en faisant profiter un plus vaste public des remarques qu'il a exprimées, et de quelques-unes qu'il a tues.

De la langue

Ce chroniqueur tient d'abord à préciser qu'il n'est pas un féal supporter (!) du Grand Vizir Iznogoud, et qu'il a fait, avec bien d'autres, ce qu'il pouvait pour que la défense de la langue ne soit pas l'objet d'une législation aussi peu efficace que celle qui régit la protection des non-fumeurs dans les débits de boisson, et qui nous ridiculisait inutilement avant d'avoir les ennuis que l'on sait au Conseil Constitutionnel. Mais il prétend ne pas comprendre ce que l'on gagne à remplacer, dans une phrase en français, un mot par sa traduction exacte en anglais, traduction qui n'apporte aucune nuance, aucune précision supplémentaire.

C'est ainsi que j'ai peut-être un peu trop vivement repris ceux des présentateurs qui disaient que leurs molécules étaient "staccées" (= empilées), qui parlaient de "chromato flash" (=chromato éclair), qui présentaient des "cross corrélations" (corrélations croisées), qui faisaient par extraction à l'éther et chromato leur "work up" ou leur "isolation" (isolement), dont les produits étaient des "adducts" (adduits), ce qui leur permettait de relever le "challenge" (défi) présenté dans leur "abstract" (résumé).

J'ai pourtant eu l'impression que la salle et les intervenants ne m'ont pas vraiment considéré comme un pédant agaçant, mais ont pris un certain plaisir à ce jeu consistant à débusquer des dérapages linguistiques inutiles.

CHRONIQUE CHIMIOPHILE

Nous devons à nos élèves et à nos successeurs, et à nos visiteurs étrangers, de ne pas leur laisser croire qu'il y a des choses qu'on ne peut pas dire en français - ce qui les conduira ensuite à croire qu'on ne peut pas les penser en français¹

Changeons un peu de registre, mais en restant toujours au niveau des conseils de présentation. D'abord, un problème de prononciation. L'expérience montre que nombreux sont ceux dont la langue fourche vers le milieu d'un mot très utilisé, mais qui contient trop de syllabes : "diastéréoisomère". En fait, il a effectivement deux syllabes à supprimer, inutiles, qui ont été supprimées depuis longtemps sauf dans quelques îlots frileux : que l'on dise "diastéréométrie", comme on dit "énantiométrie", "diastéréomères" comme l'on dit "polymères". Ensuite, que l'on cesse d'utiliser "stéréochimie" au lieu de "configuration" ou de "conformation" : la stéréochimie est une branche de la chimie qui comprend notamment les méthodes de détermination de ces deux caractéristiques structurales ; mais appeler "stéréochimie d'une molécule" sa configuration est aussi incorrecte que serait de parler de sa "chimie" pour parler de sa réactivité.

Des dessins

Les dessins projetés continuent à présenter des problèmes, qu'il s'agisse de diapositives ou de transparents. Pour les premières, rappelons la règle d'or : une diapositive que l'on ne peut pas lire en la tenant à la main à distance normale de lecture ne sera pas lisible à l'écran. Et rappelons la règle d'argent : puisqu'il existe des écrans de projection carrés ou des écrans

larges, mais nulle part d'écran plus haut que large, seules des diapositives horizontales doivent être utilisées. Pour les transparents, la règle d'or vient d'être exprimée, et justifiée mathématiquement dans une publication récente en anglais (donc sérieuse) : pas de caractère plus petit que 7 mm pour les majuscules et les chiffres, c'est-à-dire p. ex. en

Times 30 pt.

Et ne cherchez pas à remplir la page : plus vos marges seront généreuses, plus vous serez assuré de ne pas trop déborder de l'écran.

Ce qui figure sur les projections a aussi de l'importance. Trois clichés successifs utilisant le même mot avec trois fautes d'orthographe différentes éloignent l'auditeur le plus intéressé de leur contenu. Autre remarque : la présentation d'un $\{\alpha\}_D$ avec des décimales évidemment sans signification conduit automatiquement à douter du sens de la mesure chez le présentateur. Enfin, attention aux ambiguïtés causées par les choix d'épaisseur de traits et par les subtilités de Chemdraw. Nous avons vu des formules comme **A**, ambiguës à la projection, alors que l'équivalent **B** ne l'aurait pas été.



G.O

P.S. Et de grâce, même si cela a été du bon vieux français, n'écrivez plus des manuscrits mais (même avec un traitement de texte) des manuscrits.

Note

¹ Des difficultés existent certes - et par exemple je serais preneur d'un équivalent français simple de «host-guest chemistry» («chimie hôte-hôte» est certes parfaitement correct, mais un peu ambigu...).

Situation socio-économique des ingénieurs des grandes écoles de chimie en 1993

Renée Sertin* secrétaire général, Michel Ansart** président d'honneur

Faisant suite aux dix enquêtes menées par la FASPID, sur la situation des ingénieurs, une 11e enquête a été conduite en 1993 sur les mêmes bases par le Conseil National des Ingénieurs et Scientifiques de France (CNISF). A partir de 145.000 questionnaires, les 35.000 réponses reçues ont été analysées avec l'INSEE et le Laboratoire d'économie et de sociologie du travail (LEST) d'Aix-en-Provence. L'ensemble a fait l'objet d'un numéro spécial de la revue *ID* [1].

ans était de 20 %, ce chiffre passe à 30 % pour l'enquête chimie 1993, contre 19 % pour l'ensemble des ingénieurs français du CNISF.

L'enquête ne fait pas de distinction entre hommes et femmes. On note cependant que, parmi les diplômés délivrés par les écoles de chimie en 1991, la proportion de jeunes femmes était de 37 %, contre 18 % pour l'ensemble des écoles françaises d'ingénieurs.

Notre analyse porte principalement sur les populations allant des débutants jusqu'à 65 ans.

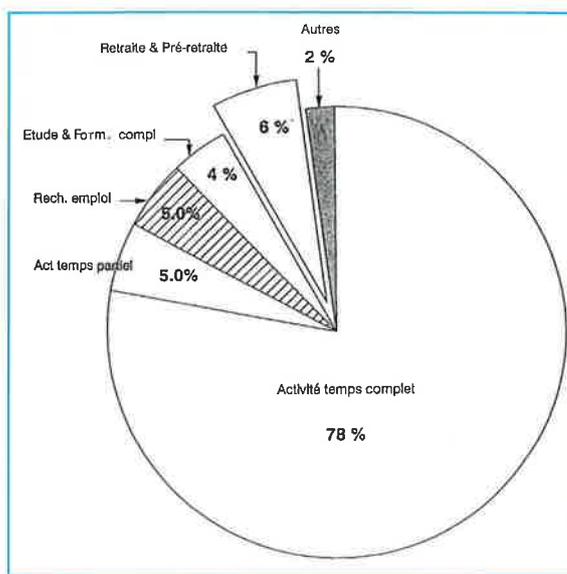


Figure 1 - Répartition des ingénieurs chimistes selon leur situation professionnelle.

Présentation de l'enquête chimie

Comme précédemment, un dépouillement particulier de l'enquête CNISF a été réalisé pour la filière chimie. L'analyse en a été faite par l'Union Nationale des Associations Françaises d'Ingénieurs Chimistes (UNAFIC) (tableau I). Le nombre de réponses s'est élevé à 2 485 contre 2 268 en 1990 [2].

Vis-à-vis des enquêtes précédentes, on note un intérêt accru des jeunes ingénieurs chimistes. Alors qu'en 1990, la proportion de réponses des moins de 29

Fiche signalétique des ingénieurs chimistes

Situation professionnelle

La première question est celle de l'emploi. La figure 1 illustre la situation au moment de l'enquête (février 1993).

La comparaison avec les enquêtes précédentes (tableau II) montre une élévation inquiétante du nombre de demandeurs d'emploi et d'ingénieurs en activité à temps partiel. L'élévation du chiffre «études et formation complémentaire» peut être en relation avec l'augmentation des réponses de moins de 29 ans, mais aussi avec la plus-value espérée dans l'acquisition de titres supplémentaires.

Alors que les ingénieurs étaient moins atteints par la montée du chômage avec la demande accrue de l'industrie dans les années 1985-1990, la situation s'est

retournée en 1990-1992. Les promotions sortantes se sont trouvées devant des besoins moindres comme cela s'était déjà produit dans le passé, notamment après le choc pétrolier de 1973.

Activité dominante dans l'entreprise

La figure 2 résume les activités dominantes des ingénieurs chimistes en février 1993.

Le tableau III a donné la comparaison avec les enquêtes antérieures et avec l'ensemble des ingénieurs français CNISF. On constate une grande stabilité dans le temps. Par rapport au CNISF, les ingénieurs chimistes sont beaucoup plus présents dans la recherche, et moins en direction-activités multiples.

Dans la répartition par âges (tableau III b), l'activité recherche, dominante en début de carrière (59 %), diminue ensuite tandis qu'augmentent les positions

* CNISF, Conseil National des Ingénieurs et Scientifiques de France, 7, rue Laménais, 75008 Paris. Tél. : (1) 44.13.66.88.

** UNAFIC, Union Nationale des Associations Françaises d'Ingénieurs Chimistes, Maison de la Chimie, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : (1) 47.05.10.73.

d'activités multiples et de direction. Pour les moins de 40 ans, on note un intérêt pour l'informatique, tandis que l'enseignement prend une place accrue en fin de carrière.

Place des ingénieurs chimistes dans les secteurs économiques

Le tableau IV, qui donne un historique depuis 1984, montre que l'emploi des ingénieurs chimistes dans l'industrie chimique et la parachimie qui était remonté à 37 % en 1990 retombe à 33 %. Dans le secteur économique enseignement et recherche, la place des ingénieurs chimistes reste à 13 % contre 7 % pour le CNISF [1].

Il y a lieu de rappeler ici qu'il ne faut pas confondre les secteurs économiques répertoriés selon les codes APE (figure 3) avec l'activité propre de l'ingénieur chimiste au sein de ces secteurs. Il faut également souligner que le nombre total d'ingénieurs chimistes qui était estimé à 28 000 en 1984 est passé à 37 000 en 1993 ; ainsi, si le pourcentage dans le secteur chimie (codes APE 17 et 43) reste stable, l'effectif augmente en valeur absolue.

Positions hiérarchiques

Pour la position hiérarchique dans l'entreprise (tableaux Va et Vb), le tableau Va par tranche d'âge montre l'accès aux fonctions de responsabilité avec l'expérience : la position «chef de service» qui culmine à 35-45 ans diminue ensuite au profit des positions

Tableau I - Associations membres de l'UNAFIC.

N° CNSIF	École	Ville	Année de fondation	Diplômés en 1992	Anciens vivants	Réponses à l'enquête	
10 A	ENSCP	Paris	1896	59	3032	378	
31	ESCIL	Lyon	1883	83	3304	249	
	ITECH	Lyon		57	1236		
32	ENSIC	Nancy	1887	107	2339	224	
33	ENSCMu	Mulhouse	1822	51	1500	103	
34	EEHEIC	Strasbourg	1919	50	1850	290	
35	ENSCT	Toulouse	1907	64	2000		
46	ENSCL	Lille	1894	79	2300	183	
53	ICPI	Lyon	1919	57	2136	437	
57	ENSCPB	Bordeaux	1891	58	1150		
62	ENSCM	Montpellier	1908	68	1510		
65	ENSCCF	Clermont-Ferrand	1908	59	1172	136	
74	INSA/CFI	Rouen	1918	57	1740	135	
87	ENSCR	Rennes	1919	44	1364	142	
98	ESCOM	Paris-Cergy	1957	57	960	208	
Totaux					950	27 593	2 485

Tableau II - Évolution de la situation professionnelle (de débutants à 65ans).

Situation professionnelle	1993 %	1990 %	1987 %	1984 %
Activité à temps complet	78	84	86	98
Activité à temps partiel*	5	1	1	1
Recherche d'emploi	5	1	2	0,2
Étude et formation complémentaire	4	3	2	0
Retraite et préretraite	6	11	8	0,3
Autres	2	-	-	-

* y compris contrats à durée déterminée.

«direction» tandis que décroissent les «ingénieurs». En fin de carrière, les positions «professeur-autres» prennent de l'importance.

Les chiffres 1993 sont marqués par l'afflux des réponses de moins de 29 ans. La figure 4 situe le panorama des positions hiérarchiques globales en 1993 pour les ingénieurs chimistes et pour l'ensemble des ingénieurs CNISF.

Quoi qu'il en soit, la place des ingénieurs chimistes dans les postes de direction reste moindre que pour l'ensemble CNISF. Cela correspond sans doute à une activité plus grande dans la recherche, dans l'enseignement, mais aussi moindre dans les petites et moyennes entreprises.

Les entreprises

En effet, les ingénieurs chimistes sont moins présents dans les entreprises person-

nelles et plus dans la grande entreprise, ce qui correspond aux métiers de la chimie qui demandent des moyens importants.

Nature entreprise	UNAFIC	CNISF
Personnelle	2 %	5 %
Secteur privé	61 %	61 %
Secteur national	23 %	19 %
État, collectivités	14 %	15 %

Taille entreprise	UNAFIC	CNISF
< 200 personnes	20 %	23 %
200 à 1000 pers.	19,5 %	19 %
1000 à 5000 pers.	19 %	19 %
> 5000 personnes	41,5 %	39 %

A noter que l'enquête a été réalisée avant les privatisations de 1993 ; en 1994, les chiffres seraient probablement différents pour la ligne «secteur national».

Pour le nombre d'employeurs, les ingénieurs chimistes montrent en général une grande stabilité.

Nbre d'employeurs	UNAFIC	CNISF
1 employeur	48 %	37 %
2 employeurs	26 %	26 %
+ 2 employeurs	26 %	37 %

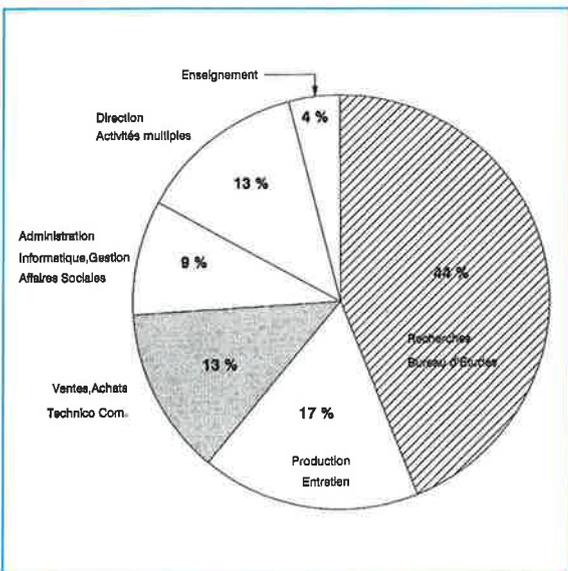


Figure 2 - Activité dominante (22 à 65 ans).

Cependant, les chiffres UNAFIC se rapprochent de ceux du CNISF si l'on ne retient que les tranches de 30 à 65 ans : un seul employeur 38 %, deux 28 %, plus de deux 34 %.

L'activité par secteurs géographiques est comparable à celle de l'ensemble des ingénieurs français.

Lieu de travail	UNAFIC	CNISF
Région parisienne	42 %	41 %
France*	52 %	54 %
Étranger**	6 %	5 %

* France moins région parisienne

** Hors France y compris Dom Tom.

Langues étrangères

Le rythme d'utilisation des langues étrangères confirme l'internationalisation des activités de chimie : 65 % des ingénieurs chimistes utilisent de façon permanente ou fréquente une langue étrangère.

Emploi de langues étrangères	UNAFIC	CNISF
De façon permanente	22 %	17 %
Fréquemment	43 %	38 %
Occasionnellement	35 %	45 %

L'anglais est la langue dominante : 93 % des actifs l'utilisent ; vient ensuite l'allemand 33 %, puis l'espagnol 8 %.

Satisfaction et préoccupations

A la question «êtes-vous satisfait ou plutôt satisfait de votre situation professionnelle», la réponse est positive à 84 % pour les ingénieurs chimistes (CNISF 82 %). La satisfaction est de 82 % pour les moins de 35 ans, elle atteint 89 % pour les plus de 60 ans.

Les perspectives de carrière restent la première préoccupation jusqu'à 55 ans (32 % des réponses) ; puis vient l'insécurité de l'emploi, préoccupation également partagée par toutes les tranches d'âge (20 % des réponses).

Traitements des ingénieurs chimistes

Les rémunérations prises en compte sont les traitements bruts perçus en 1992 avec, le cas échéant, les avantages en nature ou autres. Le tableau VI donne les chiffres moyens ; ces chiffres doivent être considérés avec une certaine prudence : les rémunérations peuvent

être très dispersées, tous n'ont pas répondu à la question sur les salaires ; enfin, pour les populations peu nombreuses, des cas particuliers peuvent modifier fortement la moyenne.

Relation avec la position hiérarchique

A position égale (tableau VII), les traitements des ingénieurs chimistes sont analogues à ceux de l'ensemble des ingénieurs français. Cependant, la moyenne générale s'élève à 343 000 francs contre 367 700 francs pour l'ensemble CNISF. Ce décalage peut être attribué à plusieurs causes : grand nombre de réponses de moins de 29 ans, activité moindre aux postes de direction, proportion plus grande de femmes ingénieurs chimistes...

Le traitement brut moyen est passé de 314 100 francs en 1989 à 343 000 en 1992, soit une hausse de 9,2 % en 3 ans, très légèrement supérieure à l'inflation (coefficient 1,09). Pour l'ensemble

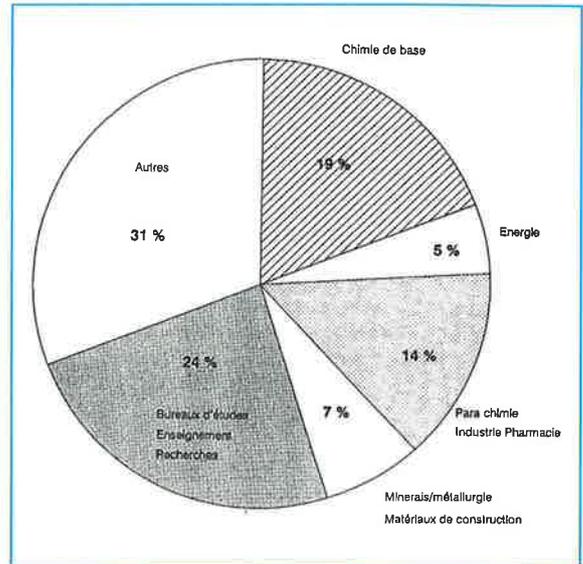


Figure 3 - Répartition par secteurs économiques en 1993 (code APE).

CNISF, cette hausse est de 10,2 %, l'écart pour les chimistes pouvant être dû à l'afflux des réponses des moins de 29 ans.

Cette élévation modérée diffère des résultats de la 10e enquête : à l'époque, les traitements de 1989 avaient augmenté de 19 % sur 1986, pour une inflation de 10 %, conséquence probable de la pénurie d'ingénieurs observée pendant cette période.

Tableau III a - Activité dominante (de débutants à 65 ans). Comparaison avec les enquêtes antérieures.

Activité	CNISF		UNAFIC			
	1993 %	1993 %	1990 %	1987 %	1984 %	
Recherche, bureau, études	30	44	45	45	44	
Production, entretien	14	17	14	15	17	
Technico-commercial	9	8	11	11	10	
Vente, achat	5	5	4	4	3	
Administration, gestion	3	3	6	6	6	
Informatique	9	5	4	4	4	
Affaires sociales	1	1	2	2	3	
Direction, activités multiples	19	13	8	8	13	
Enseignement	3	4	6	5		
Autres	7	0	0	0	0	

Tableau III b - Activité dominante par tranches d'âge.

Activité	<29	30/34	35/39	40/44	45/49	50/54	55/59	60/65
	%	%	%	%	%	%	%	%
Recherche, bureau, études	59	53	40	40	33	35	29	25
Production, entretien	15,5	18	19	17	19	16	10	22
Technico-commercial	10	8	5	4	10	6	7	0
Vente, achats	3	5	6	7	7	6	9	3
Administration, gestion	2	1	5	2	2,5	3	5	6
Informatique	6	7	7	4	2	2	0	0
Affaires sociales	0	1	1	1	2,5	2	4	3
Direction, activités multiples	2,5	5	15	22	20	22	26	25
Enseignement	2	2	2	3	4	8	10	16

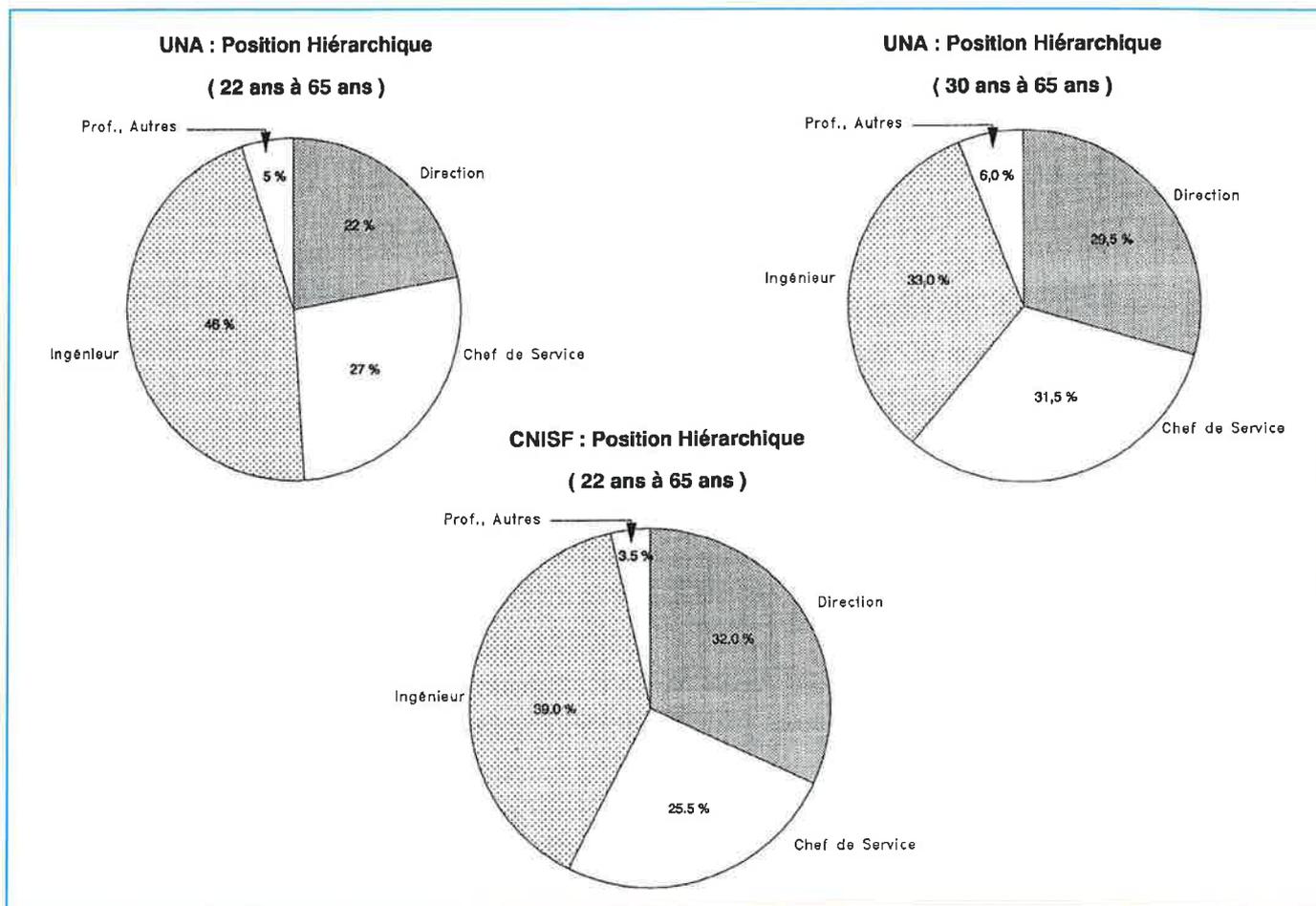


Figure 4 - Position hiérarchique des ingénieurs (enquête UNA et CNISF).

Relation avec l'activité dominante

Le tableau VIII donne pour deux tranches d'âge : 30-34 et 45-49 ans les traitements par activité dans l'entreprise. Les traitements moyens globaux ont en effet peu de signification puisque les effectifs changent avec l'évolution des activités en cours de carrière.

La progression entre ces deux tranches écartées de 15 ans est de l'ordre de 50 à

60 %, ce qui reflète l'élévation des traitements avec l'expérience ; mais la progression est plus rapide pour les activités de direction qui impliquent des promotions ; elle est moindre pour l'enseignement.

Relation avec les grands secteurs économiques

Le tableau IX donne les traitements moyens dans les secteurs économiques

qui rassemblent 70 % des réponses. Comme dans l'enquête précédente, l'énergie - essentiellement l'industrie pétrolière - reste en tête, suivie de près par la chimie et la parachimie. L'industrie chimique, qui avait reculé dans le classement en 1986, confirme ainsi le retour pour les rémunérations déjà constaté en 1989.

Tableau IV - Répartition par secteurs économiques.

Secteurs économiques	code APE	1993 %	1990 %	1987 %	1984 %
Énergie	4 à 8	5	5	5	8
Minerais, métallurgie, matériaux de construction	9 à 16 20-21	7	6	7	8
Chimie de base, fibres	17-43	19	21	17	18
Parachimie, ind. pharmaceutique	18-19	14	16	16	13
Bureau d'études	77	11	10	8	8
Enseignement, recherche	82-83-92-93	13	14	17	17
Électronique, mat. électrique	27 à 30	6	5	6	5
Papier-carton, caoutchouc, plastique	50-52-53	6	4	5	5
Constr. mécaniques, armement	22 à 26 31 à 34	6	5	6	5
Autres	-	13	14	13	13

Conclusion

Cette 11e enquête socio-économique 1993 est marquée par le problème de l'emploi, et particulièrement de l'insertion des jeunes ingénieurs. Depuis la 10e enquête de 1990, la crise a atteint tous les secteurs. L'industrie chimique et la parachimie, débouchés naturels des écoles de chimie, ont réduit leurs recrutements. Au manque d'ingénieurs, qui avait entraîné l'extension des promotions des écoles, succède la pléthore. Comme par le passé, les jeunes ont réagi en se tournant vers d'autres activités.

Tableau V a - Position hiérarchique / tranches d'âge.

Position	<29 %	30/34 %	35/39 %	40/44 %	45/49 %	50/54 %	55/59/60/65 %	65 %
Direction*	1	9	18	32	42	46	44	46
Chef de service	11	25	39	39	35	29	30	27
Ingénieur	86	64	39	24	19	15	15	9
Professeur, autres**	2	2	4	5	4	10	11	18

* Chef d'entreprise, ingénieur indépendant, PdG, directeur général, directeur, ingénieur en chef.

** Professeur, maître de conférence, maître assistant

Tableau V b - Position hiérarchique (de débutants à 65 ans). Comparaison avec les enquêtes antérieures.

Position	CNISF	UNAFIC			
	1993 %	1993 %	1990 %	1987 %	1984 %
Direction	32	22	26	21	18
Chef de service	25,5	27	28	31	33
Ingénieur	39	46	40	40	38
Professeur	3,5	5	6	8	11

* Chef d'entreprise, ingénieur indépendant, PdG, directeur général...

** Professeur, maître de conférence, maître assistant...

Tableau VI - Traitements bruts moyens en 1992 par position hiérarchique.

Traitements bruts moyens	UNAFIC F/an	CNISF F/an
Président PdG	825 000	675 100
Directeur*	520 000	512 800
Chef de service	347 000	341 000
Ingénieur	241 000	258 200
Professeur, autres	357 000	294 400

* position «directeur» seule.

Tableau VII - Traitements bruts moyens/ensemble en F/an.

	1989	1992	Progression
UNAFIC	314 100	343 000	+ 9,2 %
CNISF	333 600	367 700	+10,2 %

	30-34 ans F/an	45-49 ans F/an
Recherche	244 200	370 700
Production-entretien	254 900	401 000
Technico commercial ventes-achats	290 900	447 800
Administration, gestion informatique, affaires sociales	244 900	421 000
Activités multiples. direction	320 000	588 200
Enseignement	208 000	269 600

Tableau IX - Traitements bruts moyens par secteurs économiques.

	F/an	% Ingénieurs chimistes
Énergie	395 200	5
Chimie	379 900	19
Parachimie, industrie, pharmaceutique	352 500	14
Minerais, métallurgie, matériaux de construction	350 500	7
Bureau études, recherche, enseignement	303 000	24
Total		69

L'enquête confirme que l'ingénieur chimiste formé dans nos écoles est un expert de la recherche et de l'innovation : sa connaissance de la matière est irremplaçable dans bien des secteurs. Les chiffres montrent que l'ingénieur chimiste exerce des fonctions de recherche (44 %) bien en dehors de la chimie et de la parachimie (33 %).

Dans cette situation, les écoles de la Fédération Gay-Lussac, qui rassemble les 18 grandes écoles de chimie françaises, ont abandonné leurs programmes d'extension. Elles accroissent encore leurs contacts traditionnels avec l'industrie en multipliant les contrats de recherche, les stages en France et à l'étranger, les échanges d'étudiants. Tout en restant des généralistes de la chimie, elles affichent des spécialités par secteurs découlant de leur histoire et de leur implantation géographique. Réparties dans tout le pays, elles constituent sur le plan régional des pôles de recherche précieux pour l'animation de l'espace français.

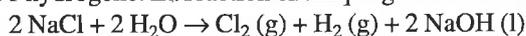
Références

- [1] 11e enquête socio-économique, revue ID, janvier 1994, n° 7, CNISF, 7, rue Laménais, 75008 Paris (200 francs).
- [2] Situation socio-économique des ingénieurs des grandes écoles de chimie en 1991. *L'Actualité Chimique*, novembre-décembre 1991, p. 436-440.

Chlore-soude

Cl₂-NaOH

L'électrolyse en courant continu de solutions aqueuses de chlorure de sodium permet d'obtenir du chlore, de la soude et de l'hydrogène. La réaction chimique globale est la suivante :



Il y a trois procédés d'électrolyse différents actuellement exploités. Ces procédés électrochimiques représentent plus de 90 % de la production de chlore.

Parmi les autres procédés d'obtention de chlore, il faut citer l'électrolyse de solutions d'acide chlorhydrique qui est exploitée industriellement, ainsi que les tentatives mettant en œuvre des versions améliorées de l'oxydation catalytique d'HCl gazeux.

Procédé "mercure"

Principe du procédé (figure 1)

A l'anode a lieu la production de chlore.

A la cathode, il y a formation de l'amalgame de sodium dans le mercure à une teneur voisine de 0,2 % en masse. Cet amalgame réagit avec de l'eau dans un réacteur appelé décomposeur avec coproduction d'hydrogène et de soude à 50 % en masse ; le mercure régénéré est recyclé au niveau des cellules.

Matières premières

Le chlorure de sodium peut avoir plusieurs origines :

- sel marin,
- sel gemme,
- sel ex-saline (évaporation à partir d'une saumure),
- sel dit "pêché" (sel récupéré dans une section de concentration de soude d'une unité chlore-soude par le procédé "diaphragme").

Du fait de la présence d'une boucle de recirculation sans consommation d'eau liée au procédé, du sel solide est nécessaire pour l'étape de resaturation. Une alimentation directe à partir d'une saumure n'est pas économiquement envisageable.

Pour la production de 1 t de chlore et de 1,13 t de NaOH (exprimées en 100 % en masse), il faut environ 1,7 t de sel

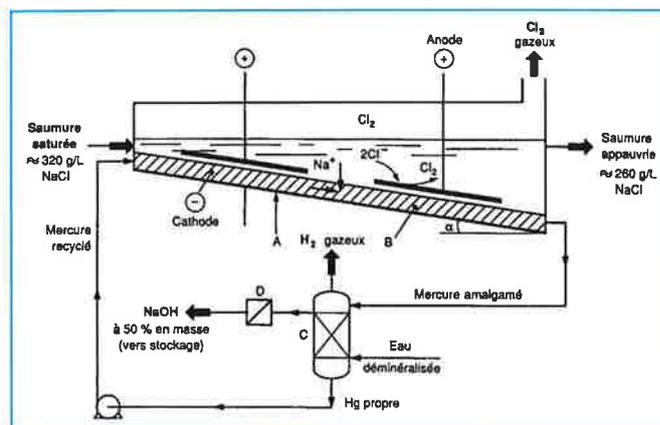


Figure 1 - Schéma de principe du procédé «mercure».

A. plaque de fond cathodique amenant le courant. B. film de mercure, formant l'amalgame Na-Hg. C. décomposeur vertical à garnissage en graphite. D. filtre.

NaCl et quelques kilogrammes (selon la qualité du sel) de réactifs d'épuration de la saumure : Na₂CO₃, NaOH et BaCO₃ ou BaCl₂.

Description de l'installation

Traitement de la saumure

L'appauvrissement de la saumure lors du passage en électrolyse (320 g/l à environ 260 g/l) est compensé par l'apport de sel solide. Après déchloration (récupération du chlore dissous dont une des étapes consiste en une mise sous vide), la saumure resaturée est purifiée via des réactions chimiques mettant en œuvre de la soude, du carbonate de sodium et, généralement, des sels de baryum, couplées à une filtration, qui permettent d'éliminer principalement les impuretés suivantes : Ca, Mg, Cr, V, Mo. Ces trois derniers métaux sont à même de générer, dans la cellule, de l'hydrogène qui, mélangé au chlore, présente de grands risques d'explosion.

Par ailleurs, les sulfates associés au sel NaCl sont généralement éliminés de la boucle anodique par un traitement aux sels de baryum.

Salle d'électrolyse

Les cellules "chlore mercure" sont légèrement inclinées (figure 1) pour favoriser l'écoulement naturel du mercure ; elles ont une surface unitaire comprise entre 15 et 30 m². Il faut environ 60 cellules (250 kA) pour produire 150 kt de chlore par an.

- La cathode est constituée d'une amenée de courant formée par le fond de la cellule en acier, légèrement incliné, sur lequel coule le film mince de mercure, siège de la réaction de réduction des ions sodium en amalgame de sodium dans le mercure.

Cette fiche pédagogique a été rédigée par la rédaction de *L'Actualité Chimique*. Elle reprend de larges extraits de l'article de D. Ravier (Elf Atochem), publié par *Les Techniques de l'Ingénieur* (juin 1993, J6215), 21, rue

Cassette, 75006 Paris.
Tél. : (1) 42.22.35.50.
Fax : (1) 45.49.35.22.
L'Actualité Chimique remercie *Les Techniques de l'Ingénieur* pour leur aimable autorisation.

• Quant aux anodes, elles ont subi une évolution technologique ; en effet, le matériau anodique doit remplir plusieurs critères :

- tenue chimique vis-à-vis du milieu très oxydant et acide (pH 4 à 5),
- tenue électrochimique sous polarisation anodique,
- conductivité électrique acceptable,
- durée de vie compatible avec une exploitation industrielle,
- faible surtension anodique vis-à-vis de la réaction de dégagement de chlore,
- forte surtension anodique vis-à-vis de la réaction de dégagement d'oxygène.

Le graphite sous forme de plaques a rempli ce rôle pendant environ 70 ans. A partir des années soixante-dix, il y a eu le passage aux anodes dites *métalliques* ou encore *dimensionnellement stables*. Celles-ci sont constituées d'un substrat inerte conducteur du courant (le titane) et d'un électrocatalyseur à base d'oxydes de titane et de ruthénium. D'un point de vue technique, cette nouvelle technologie permet une plus faible consommation énergétique d'environ 10 % et une durée d'exploitation sans intervention pendant quelques années.

Quand les anodes sont désactivées, le substrat en titane est récupéré et reçoit un nouveau dépôt d'électrocatalyseurs.

L'ensemble anodique est constitué de nappes perforées parallèles au film de mercure et réalisées à partir de titane activé. Des améliorations technologiques ont été mises au point pour favoriser l'évacuation du chlore et une meilleure circulation de l'électrolyte au niveau de l'anode proprement dite.

Enfin, certains dispositifs de régulation motorisés permettent d'optimiser la distance interpolaire et donc la consommation énergétique.

Avant l'emploi, l'hydrogène est lavé à l'eau et refroidi. Un équipement spécial permet de le débarrasser des traces de mercure.

Sécurité et environnement

Toutes les sources de chlore, pouvant être générées soit à la suite d'un incident (déclenchement électrique, fuite de stockage, dysfonctionnement des gardes hydrauliques...), soit en marche normale (événements), sont collectées et abattues à la soude dans une unité spécifique.

Depuis 15 ans environ, l'importance du procédé "mercure" décroît pour des raisons liées avant tout à l'environnement. Le Japon a fini de convertir, en 1988, tous ses sites utilisant du mercure. En Europe et aux États-Unis, les compagnies ont déployé de grands efforts pour limiter à des valeurs très faibles les pertes de mercure.

Conditions opératoires

Le procédé mercure est exploité sous pression atmosphérique et la température de l'électrolyte est voisine de 85 °C.

L'intensité traversant toutes les cellules montées en série électrique peut atteindre 450 kA ; la densité de courant maximale est de 15 kA/m².

Par tonne de chlore, le procédé "mercure" nécessite :

- 1,7 t environ de sel,
- une consommation énergétique voisine de 3 500 kWh.

Le procédé "mercure" ne consomme pas de vapeur.

Procédé "diaphragme"

Principe du procédé (figure 2)

La saumure, après avoir traversé l'anolyte où a lieu le dégagement de chlore, percole à travers un diaphragme avant de subir la réaction cathodique. Il sort de la cellule une solution aqueuse contenant un mélange de soude et de sel non transformé. Un traitement ultérieur permet d'obtenir de la soude de qualité commerciale.

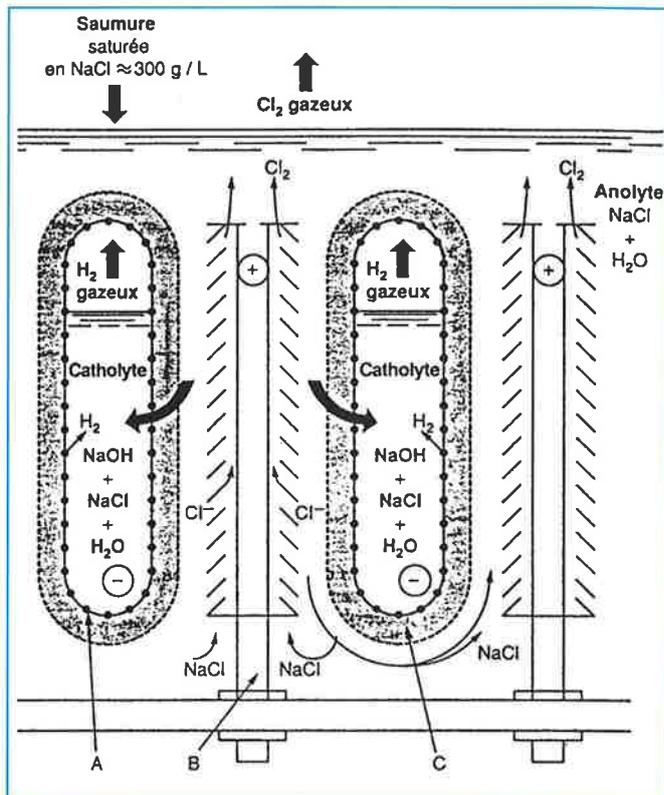


Figure 2 - Schéma de principe du procédé «diaphragme».

A. grillage cathodique. B. amenée de courant à l'anode. C. diaphragme percolant.

Description de l'installation

Traitement de la saumure

En plus de l'énumération des matières premières du procédé mercure, il faut ajouter la possibilité d'utiliser directement de la saumure saturée en NaCl.

La saumure saturée est purifiée par voie chimique (NaOH + Na₂CO₃) pour éliminer les ions Ca⁺⁺ et Mg⁺⁺ à même de colmater le diaphragme par précipitation sous forme d'hydroxydes.

Il n'y a pas de traitement spécifique d'élimination des ions sulfates.

La durée de vie d'un diaphragme peut atteindre un an.

Salle d'électrolyse

En technologie monopolaire, l'intensité maximale est de 150 kA. Dans ce cas, il faut un peu plus de 100 cellules pour produire 150 kt de chlore par an. Le diaphragme déposé sur la cathode est à base d'amiante et contient généralement un agent

modifiant permettant, moyennant un traitement thermique après sa dépose, de conserver l'épaisseur du diaphragme en exploitation.

En ce qui concerne les électrodes, la cathode est constituée d'un grillage en acier doux, matériau offrant un bon compromis entre son faible coût et sa durée de vie de plusieurs années. Les essais de mise au point de revêtement électrocatalytique permettant de minimiser la surtension cathodique n'ont pas connu de succès au niveau industriel.

Les anodes sont constituées de nappes verticales parallèles à la surface cathodique. Ces nappes sont en titane déposé et activé et elles permettent de coupler une conduction électrique acceptable avec un dégagement gazeux de chlore n'altérant pas la tension aux bornes de l'électrolyseur. La technologie de ces anodes a suivi la même évolution que pour le procédé "mercure" ; leur durée de vie avant réactivation atteint 10 ans.

Obtention de la soude à 50 % de masse

De la soude commerciale à 50 % contenant environ 1 % de sel est obtenue à partir de la solution cathodique issue de la salle d'électrolyse titrant environ 140 g/l de NaOH et 160 g/l de NaCl au moyen d'une série d'évaporateurs couplée à un ensemble d'essoreuses et de décanteurs. Le sel récupéré à ce niveau, dit "sel de pêche", peut être recyclé comme matière première.

Sécurité et environnement

Une unité de chlore par le procédé "diaphragme" intègre un système de traitement des effluents chlorés identique à celui évoqué pour le procédé "mercure".

En partie sous la pression des contraintes liées à l'environnement, un nouveau diaphragme percolant, sans amiante, à base d'oxyde de zirconium et de polytétrafluoroéthylène a été développé. Son industrialisation est en cours.

Conditions opératoires

Le procédé "diaphragme" est exploité sous pression atmosphérique et la température des cellules est voisine de 85 °C.

En technologie monopolaire, l'intensité traversant la série d'électrolyseurs peut atteindre 150 kA, sa densité de courant maximale est de 2,75 kA/m².

Par tonnes de chlore produit, le procédé "diaphragme" nécessite :

- environ 1,7 t de sel NaCl,
- une consommation énergétique voisine de 3 000 kh,
- une consommation de vapeur comprise entre 2,5 et 3 t.

Procédé "membrane"

Principe du procédé (figure 3)

Le séparateur entre les chambres anodique et cathodique est sélectif et laisse passer, sous l'action du champ électrique, exclusivement les ions Na⁺ associés à des molécules d'eau (solvatation et électro-osmose). Cette membrane est constituée d'un squelette perfluoré sur lequel ont été greffés des groupes échangeurs de cations comme, par exemple, -SO₃⁻ ou -COO⁻.

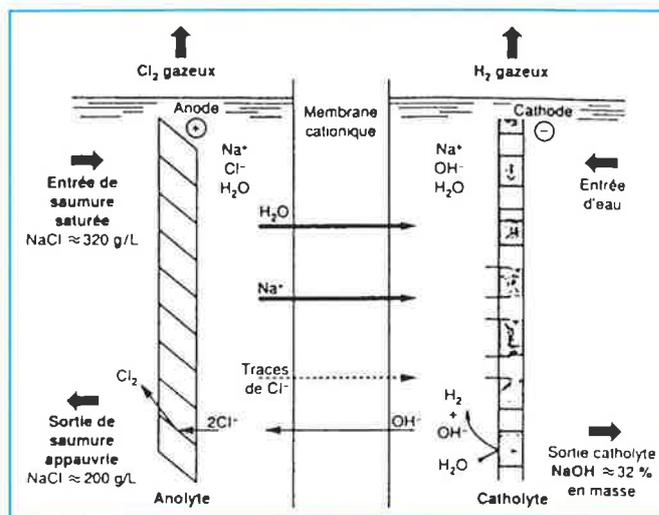


Figure 3 - Schéma de principe du procédé «membrane».

A. grillage cathodique. B. amenée de courant à l'anode. C. diaphragme percolant.

Description de l'installation

Traitement de la saumure

Du fait de l'existence d'une boucle anodique et du transfert limité d'eau à travers la membrane, cette technologie privilégie une alimentation en sel solide au détriment d'une alimentation en saumure.

Pour éviter la dégradation rapide des performances de la membrane, la saumure saturée en NaCl subit non seulement une épuration chimique (NaOH + Na₂CO₃) pour abaisser la teneur en Ca + Mg entre 1 et 5 ppm, mais aussi, après une filtration poussée, un traitement sur résines échangeuses d'ions permettant d'atteindre la valeur de 0,02 ppm pour Ca + Mg. De plus, il faut que la qualité de la saumure respecte d'autres spécifications généralement moins sévères, concernant en particulier les constituants suivants : Al, Fe, SiO₂, iode, sulfates, chlorates, Ba, Sr. Dans ces conditions, la durée de vie des membranes peut atteindre 3 ans. La saumure épuisée (à teneur supérieure à 200 g/l en NaCl en accord avec la spécification des fournisseurs de membranes) est déchlorée avant d'être resaturée avec du sel.

Salle d'électrolyse

En technologie monopolaire, l'intensité maximale dépasse légèrement 200 kA. Dans ce cas, il faut environ 75 électrolyseurs pour produire 150 kt de chlore par an.

La technologie bipolaire est d'un emploi courant. Un électrolyseur bipolaire peut être constitué d'au moins cent cellules unitaires.

Les deux technologies sont du type filtre-pressé. La surface des cellules élémentaires constituant un électrolyseur s'étend, suivant les fournisseurs actuels, entre 0,21 m² et plus de 5 m².

En ce qui concerne les électrodes, les anodes sont constituées, comme dans le cas du procédé diaphragme, par des nappes verticales de titane perforées, revêtues d'électrocatalyseurs à base généralement d'oxydes de titane et de ruthénium.

Pour la cathode, compte tenu de la concentration de la soude directement produite (30 % à 35 %), le matériau retenu est généralement le nickel.

Par ailleurs, certaines sociétés proposent un revêtement électrocatalytique sur le nickel permettant de diminuer la consommation énergétique d'environ 150 kWh/t de Cl₂ ; l'intérêt de ce type de revêtement dépend bien évidemment du prix du courant consommé sur le site d'électrolyse.

Obtention de la soude

L'emploi des membranes permet d'obtenir généralement de la soude ayant une concentration déjà comprise entre 30 et 35 % en masse. Du fait de la perméabilité de la membrane, la teneur en sel est très faible (< 50 ppm dans la soude en sortie de catholyte). On obtient de la soude commerciale à 50 % par évaporation classique de l'eau en excès. Les fournisseurs de membranes étudient actuellement des membranes capables de fournir directement de la soude à 50 %.

Sécurité et environnement

De même que les autres procédés, une unité de chlore par le procédé "membrane" possède un système de traitement des effluents chlorés identique à celui décrit pour le procédé mercure.

Non seulement l'emploi de la technologie "membrane" permet de s'affranchir des risques liés à l'emploi du mercure et de l'amiante, mais de plus elle ne génère aucun risque spécifique et supplémentaire concernant l'environnement.

Conditions opératoires

Le procédé "membrane" est exploité également sous pression atmosphérique et la température des cellules est voisine de 85 °C.

La densité de courant traversant la membrane est généralement comprise entre 3 et 4,5 kA/m².

Par tonne de chlore produite, le procédé "membrane" nécessite :

- environ 1,7 t de sel,
- une consommation énergétique voisine de 2 800 kWh,
- une consommation de vapeur inférieure à une tonne.

Comparaison des trois procédés d'électrolyse

Comparaison du point de vue procédé

Le tableau I résume les principales caractéristiques des trois procédés industriels précédemment décrits.

Tableau I - Comparaison des trois procédés chlore-soude par électrolyse de solutions aqueuses de NaCl.

Procédé	Avantages	Inconvénients
Mercuré	Obtention directe de soude à 50 % en masse sans sel Pas de consommation de vapeur Forte densité de courant	Emploi de mercure et coût de protection de l'environnement. Forte consommation d'énergie électrique Emploi de sel solide
Diaphragme	Emploi de saumure Sel solide généré au niveau de la section de concentration de soude	Emploi d'amiante Forte consommation de vapeur Qualité de soude affectée par la présence de sel (1 %) Faible densité de courant
Membrane	Haute qualité de soude Faible consommation énergétique Flexibilité opératoire	Emploi de sel solide Nécessité d'une saumure ultrapure Coût des membranes Sensibilité des membranes aux conditions d'exploitation

Quel que soit le procédé, le chlore sort humide et chaud des cellules. Il est refroidi puis est généralement séché au contact d'acide sulfurique dans des tours à garnissage.

Le chlore gazeux sec est soit utilisé tel quel, soit liquéfié.

Comparaison économique

D'un point de vue coût d'exploitation, les trois procédés sont très voisins.

Quant à l'investissement, le procédé "membrane" présente un léger avantage : il faut retenir, pour une unité de plus de 100 kt de chlore par an, un investissement de 5 kF (1992) par tonne de capacité en chlore installée.

Contrairement à la soude qui peut être fabriquée indépendamment du chlore par d'autres procédés (par exemple, caustification : traitement chimique de minerai naturel de carbonate de sodium), la quasi-totalité du chlore est produite par les voies électrochimiques précédemment décrites.

Installations en service

En 1994, la capacité mondiale était de l'ordre de 40 Mt de Cl₂ par an, dont :

- 12 Mt aux États-Unis et 10 Mt en Europe occidentale dont 3,5 en Allemagne et 1,6 en France
- 7,5 Mt en Asie au Sud-Est dont 4 au Japon.

Ces chiffres n'ont pas beaucoup varié depuis 1991.

Les principales compagnies américaines productrices de chlore et soude sont Dow et Oxychem ; les principales compagnies européennes sont : Solvay, ICI, Akzo Nobel, Elf Atochem, Dow, Bayer, Hoechst et Enichem.

Au Japon, les principaux producteurs sont Asahi Glass et Asahi Chemical.

En 1993, la répartition mondiale de capacité entre les différents procédés était la suivante :

- procédé "mercure" : 35 %
- procédé "diaphragme" : 50 %
- procédé "membrane" : 15 %.

Pour l'Europe, les chiffres 1994 sont les suivants :

- procédé "mercure" : 64 %.
- procédé "diaphragme" : 23 %
- procédé "membrane" : 11 %.

Fiche produit chlore

Propriétés physico-chimiques

Dans les conditions normales de température et de pression, le chlore est un gaz jaune-verdâtre, à odeur irritante, et toxique. De numéro atomique $Z = 17$, il occupe la case voisine de l'argon dans la classification périodique où il est le deuxième des halogènes sous le fluor.

Il fut mis en évidence en 1774 par C.W. Scheele lors de l'étude de l'attaque de la pyrolusite (MnO_2) par de l'acide chlorhydrique.

La masse molaire du chlore est de 35,453. Son enthalpie de dissociation est de 239,44 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Les données thermodynamiques du chlore sont les suivantes :

- enthalpie massique de fusion : 90,33 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.
- enthalpie massique de vaporisation : 287,1 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,
- entropie (à l'état standard) du gaz : 5,1171 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- capacité thermique massique du gaz (à l'état standard) : 0,48 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Les principales propriétés du chlore sont rassemblées dans le *tableau I*

Propriétés chimiques. Réactivité

Toutes les propriétés chimiques de la molécule de chlore découlent de son caractère très oxydant.

La mise en commun de 1 à 7 électrons de son orbitale extérieure permet à l'atome de chlore d'avoir les degrés d'oxydation - III (trifluorure de chlore), - I (chlorure), 0 (chlore), + I (hypochlorite ClO^-), + III (chlorite ClO_2^-), + IV (dioxyde de chlore ClO_2), + V (chlorate ClO_3^-), + VII (perchlorate ClO_4^-). Le chlore est très réactif, se combinant directement avec la plupart des éléments, mais indirectement avec l'azote, l'oxygène et le carbone.

Tableau I - Principales propriétés physiques du chlore.

Température de fusion	172,17 K (- 100,98 °C)
Température d'ébullition	239,10 K (- 34,05 °C)
Température critique	415,15 K (144 °C)
Pression critique	7,71083 MPa
Masse volumique critique	573 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Masse volumique*	3,123 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Densité relative par rapport à l'air	2,44
Potentiel d'oxydo-réduction	1,359 V**
Viscosité du gaz*	0,013 MPa.s
Conductivité thermique du gaz*	0,00882 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Pressions partielles de vapeur en fonction de la température

t (°C)	p(MPa)
-30	0,1212
0	0,3689
20	0,6731
40	1,13

* A l'état standard : 25 °C et $1,013 \times 10^5 \text{Pa}$.

** Par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Sous l'action de la lumière ou à température supérieure à 250 °C, le mélange $\text{Cl}_2 + \text{H}_2$ explose avec formation d' HCl .

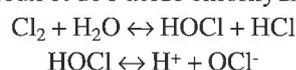
Cl_2 réagit violemment avec NH_3 pour former NH_4Cl .

Cl_2 réagit également avec NO , CO et SO_2 .

La réaction du chlore sur le phosphore donne PCl_3 et PCl_5 .

En dehors du tantale et du titane, le chlore humide attaque tous les métaux. Excepté le tantale, les métaux, au-dessus d'une température spécifique, brûlent dans le chlore sec.

Le chlore gazeux se dissout dans l'eau pour former de l'acide hypochloreux et de l'acide chlorhydrique :



Dans les composés organiques, la liaison Cl-C est de type covalent.

Avec les hydrocarbures, le chlore donne des réactions de substitution ou d'addition. Dans le cas d'hydrocarbures non saturés, la double ou triple liaison est détruite avec quelquefois décomposition.

Industriellement, la cinétique de chloration est améliorée par l'emploi de catalyseur, de la lumière (photochloration) et l'augmentation de la température est généralement bénéfique.

Précautions d'emploi

Cl_2 , par sa grande réactivité, peut être à l'origine d'explosions et d'incendies.

Le chlore est un gaz vésicant, irritant et suffocant.

Inhalé à forte dose, le chlore peut provoquer des intoxications suraiguës immédiatement mortelles. Plus souvent, des intoxications moindres provoquent une irritation oculaire et rhino-pharyngée accompagnée de toux quinteuse et d'une sensation de constriction thoracique. En France, la valeur limite d'exposition admissible dans les locaux de travail correspond à une concentration de 3 mg/m^3 d'air.

En conséquence, les diverses réglementations concernant l'hygiène, la sécurité du travail, la protection du voisinage et le transport doivent être strictement respectées.

Les stockages de chlore doivent s'effectuer dans des locaux séparés, bien ventilés, secs et frais. En cas de fuite de chlore, une ventilation puissante permettra d'évacuer le chlore dans une unité de neutralisation par absorption.

Principaux usages du chlore

Les principales utilisations du chlore dans le monde sont approximativement les suivantes :

- synthèse du chlorure de vinyle et du PVC : 33 %
- obtention de solvants : 10 %
- synthèse des chlorométhanés : 10 %
- source de chlore élémentaire : 10 %
- synthèse de composés minéraux et organiques divers : 37 %.

A.M. Ampère et la découverte des halogènes

Myriam Scheidecker-Chevallier* maître de conférence

L'histoire a retenu le nom d'Ampère (photo 1) pour ses travaux en électrodynamique, science entièrement nouvelle à son époque, si bien qu'à la fin du XIXe siècle, Maxwell le qualifia de « Newton de l'électricité ». Esprit encyclopédique, Ampère se trouva mêlé aussi bien aux débats scientifiques : en mathématiques, en histoire naturelle, en chimie ... que philosophiques [1].

A.M. Ampère s'est intéressé très tôt à la chimie. A Lyon, en 1797, avec J.J. Bonjour qui fut pendant trois ans l'assistant de Berthollet, il étudie les œuvres de Lavoisier. A Paris, il fréquente les plus éminents chimistes de l'époque : Thénard, Gay-Lussac..., tous membres de la Société d'Arcueil. Dans la correspondance suivie qu'il entretient avec le chimiste anglais, H. Davy, il participe à toutes les discussions sur la nature des nouveaux éléments : potassium, sodium, iode, chlore, fluor...

Nous nous proposons de montrer ici la part active qu'Ampère a prise dans la découverte des trois «éléments» de la famille des halogènes, le chlore, l'iode, le fluor.

En France, entre 1805 et 1825, l'École polytechnique est un foyer très actif de recherches physico-chimiques. La

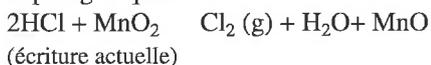
chimie est l'objet de cours magistraux et de travaux pratiques.

Ampère qui, à partir de 1804, est logé à l'École pour y donner des cours de mathématiques, se passionne tout comme ses collègues physiciens et chimistes pour les phénomènes de décomposition de substances produite par l'action de la nouvelle pile de Volta.

De nouveaux corps simples sont ainsi découverts et étudiés : le potassium et le sodium en 1807, l'iode en 1811 et, entre temps, le chlore par décomposition de l'acide muriatique (HCl). Ampère participe à toutes les discussions relatives à la nature de ces corps.

Le caractère élémentaire du «chlore»

En 1774, Scheele mettait en contact l'acide muriatique (HCl) et la pyrolusite (MnO₂) finement pulvérisée, il constatait que l'acide acquérait une odeur suffocante, semblable à celle de l'eau régale chaude. Il supposait que la pyrolusite s'emparait du «phlogistique» contenu dans l'acide muriatique et que le produit obtenu (le chlore) pouvait être désigné par «acide muriatique déphlogistique».



Rien ne laissait supposer alors que le chlore fût une substance élémentaire, bien au contraire. En 1785, Berthollet pensait que le gaz suffocant obtenu était un composé d'acide muriatique et d'oxygène.

De fait, les solutions de chlore laissées à la lumière se décomposaient en donnant de l'oxygène gazeux, ce qui dans le cadre conceptuel de l'époque,

pouvait s'interpréter comme une décomposition du «chlore» en acide marin et oxygène.

Au début du XIXe siècle, des recherches systématiques sont entreprises pour analyser le «chlore».

Si le «chlore» est un composé d'oxygène, on doit pouvoir le montrer en le soumettant à l'action du charbon.

En juillet 1810, dans une communication lue à la Royal Society, H. Davy entreprend le commentaire détaillé d'un mémoire de Gay-Lussac et Thénard de 1809 et fait remarquer à ce sujet : « un des phénomènes les plus singuliers que j'ai observé à ce propos [...] est que le charbon, même chauffé à blanc dans du gaz d'acide oxymuriatique ... n'y produit aucun effet [...]. Cette expérience, que j'ai répétée à plusieurs reprises, m'a conduit à douter que cette substance contînt l'oxygène. »

Multipliant les expériences sur le gaz oxymuriatique, H. Davy est en mesure de conclure dans un second mémoire lu à la Royal Society le 15 novembre 1810 : « appeler un corps qui, à notre connaissance, ne contient pas d'oxygène et qui ne peut pas contenir d'acide muriatique, l'acide oxy-muriatique, est contraire au principe de nomenclature [...]. Après consultation des quelques plus éminents philosophes chimistes de ce pays, on a jugé plus approprié de suggérer un nom basé sur une de ses propriétés les plus évidentes et caractéristiques, sa couleur, et de l'appeler «chlorine» (du mot grec «χλωροζ» qui signifie «vert»). »

La correspondance d'Ampère nous renseigne sur la part qu'il a pu prendre dans la découverte du caractère élémentaire du chlore.

La première lettre qu'Ampère écrit à H. Davy est datée du 1er novembre 1810.

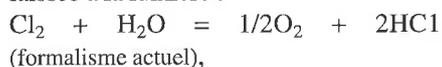
* Histoire des sciences, Laboratoire de chimie organique du fluor, Université de Nice-Sophia-Antipolis, 28 avenue Valrose, 06108 Nice Cedex 2.
Tél. : 93.5.2.98.98. Fax : 93.52.99.19..

Il commence par s'excuser de « l'espèce d'indiscrétion qu'il peut y avoir à vous adresser cette lettre sans être connu de vous et ne pouvant, Monsieur, vous offrir pour tout titre à un peu de bienveillance de votre part que mon admiration pour les brillantes découvertes par lesquelles vous avez donné une si heureuse extension aux connaissances qu'on avait avant vous en chimie, et au système général de cette science dont vous avez étendu et généralisé les lois en faisant rentrer les terres et les alcalis dans la classe des autres oxydes.

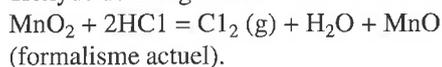
A cette découverte capitale, vous venez d'en joindre une nouvelle [...]. Vous aviez augmenté le nombre des corps combustibles, vous venez de joindre à l'oxygène un second corps comburant, le gaz oxy-muriatique, qui formera désormais avec lui une classe de corps simples distingués de tous les autres corps simples que nous nommons combustibles par la tendance électrique opposée. Il m'a semblé évident que, pour refuser au gaz oxy-muriatique le nom de corps simple, il faudrait renoncer à cet axiome de la chimie moderne qu'on doit donner ce nom à tous les corps qu'on n'a point encore décomposés. J'ai été également frappé de l'analogie des gaz oxygène et oxy-muriatique, celui-ci formant, avec des corps combustibles comme l'hydrogène, le soufre, le phosphore, l'étain, etc., des acides qu'on pourrait nommer : acide hydromuriatique (acide muriatique ordinaire) (HCl) ; acide sulfuro-muriatique (liqueur rouge de M. Thomson) (SCl₂) ; acide phosphoro-muriatique (liqueur dont vous avez fait connaître la composition ammoniacale) (PCl₃) ; acide stannio-muriatique (beurre d'étain), (SnCl₂) ; etc.

(NDLR : les formules entre parenthèses ont été ajoutées au texte original dans l'extrait ci-dessus, comme dans les suivants).

En outre, Ampère interprète correctement la réaction de la solution de chlore laissée à la lumière :



ainsi que la réaction de formation du chlore (acide oxy-muriatique) à partir du dioxyde de manganèse :



« Tout cela suppose que l'oxygène que l'on obtient en exposant l'acide oxy-

muriatique liquide à la lumière vient de l'eau décomposée et que l'oxyde noir de manganèse donne naissance au gaz oxy-muriatique, parce que son oxygène enlève, pour former de l'eau, l'hydrogène uni à ce gaz dans l'acide hydromuriatique. »

On peut remarquer que ces deux dernières réactions ne figurent pas explicitement dans le mémoire que H. Davy a lu à la Royal Society en juillet 1810, mais elles sont clairement explicitées dans le second mémoire de Davy du 15 novembre 1810, comme elles le sont dans la correspondance d'Ampère.

La découverte du caractère élémentaire de « l'iode »

Depuis longtemps, on préparait le salpêtre en brûlant des algues brunes (Fucus, Aminaria ...). Ainsi, on obtenait des cendres riches en chlorures, bromures, iodures, carbonates et sulfates de sodium, potassium, magnésium et calcium. Jusque là, on ne cherchait à garder que les composés de sodium et de potassium. Les liqueurs mères que l'on obtenait par extraction à l'eau étaient connues sous le nom de salin de varech ou soude de varech. Pendant le processus d'évaporation, le chlorure de sodium commençait à précipiter et, un peu plus tard, le chlorure et le sulfate de potassium. Pour détruire les composés sulfurés : polysulfures, sulfites et hyposulfites résultant de la réduction des sulfates lors de la calcination, il fallait ajouter de l'acide sulfurique dans la liqueur-mère. Un jour de 1811, ayant sans doute utilisé un excès d'acide, le salpêtrier Bernard Courtois eut la surprise de constater un dégagement de vapeurs violettes dont l'odeur irritante est semblable à celle du chlore. Lorsque ces vapeurs se condensent sur des objets froids, elles ne donnent aucun liquide mais de jolis cristaux très foncés d'un bel aspect métallique.

Bien que les propriétés saisissantes de la nouvelle substance lui fassent suspecter la présence d'un nouvel élément, Courtois ne dispose ni d'un laboratoire suffisamment équipé, ni du temps nécessaire à de telles recherches, les guerres de l'Empire exigeant de grosses livraisons de salpêtre. Aussi demande-t-il à deux de ses amis, C.B. Désormes et N. Clément, de poursuivre cette investigation, dans

leur laboratoire du Conservatoire des Arts et Métiers et leur permet d'annoncer leur découverte au monde scientifique ; cette annonce n'aura lieu que deux ans plus tard ; le 29 novembre 1813 à l'Institut, Clément et Désormes donnent tous les détails pour l'obtention de la nouvelle substance selon le procédé découvert par Courtois et suggèrent que, combinée à l'hydrogène, elle semble donner de « l'acide muriatique ».

Aussitôt Gay-Lussac, qui a été nommé rapporteur des travaux par Clément, se met à l'étude de l'iode. Dès lors, Gay-Lussac et Davy entrent en compétition, et les conclusions qu'ils donnent, le 12 décembre pour le premier, et le 13 pour le second, sont pratiquement les mêmes, aussi les historiens des sciences admettent qu'ils doivent se partager tout deux l'honneur d'avoir élucidé la nature de l'iode.

Quelle part A.M. Ampère a-t-il joué dans la découverte du caractère élémentaire de l'iode ?

En juin 1813, Ampère qui connaît la découverte de B. Courtois et les travaux de Clément et Désormes, écrit à Davy. « Aujourd'hui, toutes les substances simples semblent se partager en deux grandes classes : les corps comburants et les corps combustibles. L'existence de deux comburants, l'oxygène et le chlore, est actuellement mise hors de doute. Le fluorine va s'y joindre, et peut-être en trouvera-t-on bientôt un quatrième dans une substance nouvelle, récemment découverte en France, et dont j'ai vu des effets extrêmement singuliers, mais sur laquelle je ne puis encore vous donner aucun détail. »

Lorsque H. Davy arrive en France, le 20 octobre 1813, quelle n'est pas sa surprise de constater que M. Ampère « qu'il considérait comme le seul chimiste de Paris à avoir pleinement compris la valeur de ses découvertes » vient le trouver en compagnie de Clément et Désormes, pour lui donner un échantillon de la substance découverte par Courtois, deux ans auparavant.

Sir Humphry Davy s'empresse de faire plusieurs expériences, avec son matériel de voyage, ce qui lui permet d'être compétitif vis-à-vis de ses homologues français.

A.M. Ampère, avec une pointe de regret, confie à un ami, quelques mois plus tard, tout ce que les chimistes

découvrent sur l'iode : « vous savez toutes les belles choses qu'on a faites sur l'iode qui s'est trouvé être un quatrième oxygène comme je l'avais conjecturé le premier. Cette substance a toutes les propriétés du chlore, ci-devant acide muriatique oxygéné, et n'en diffère que parce qu'elle est solide et semblable à de la mine de plomb à la température ordinaire ». Un an après, il reste convaincu que d'autres ont mené jusqu'au bout des conjectures qu'il avait faites le premier. C'est encore à un ami, le philosophe Ballanche, cette fois qu'il fait part de son amertume : « Heureux ceux qui cultivent une science à l'époque où elle n'est pas achevée, mais où sa dernière révolution est mûre ! La voilà faite entièrement par Gay-Lussac qui achève l'ébauche créée par le génie de M. Davy, mais que j'eusse infailliblement faite, que j'ai faite réellement le premier, mais que, malheureusement, je n'ai pas publiée quand il en était temps. Que m'importe au reste. »

Ainsi, dans les recherches sur l'iode, comme dans celles sur le chlore, Ampère est au cœur des débats. Mais, parce qu'il n'apporte pas de faits nouveaux, il ne peut rien publier et les chimistes d'Arcueil ne semblent pas prêts à entendre ses interprétations des phénomènes. Aussi, se tourne-t-il naturellement vers Davy, recherchant chez lui une reconnaissance qu'on lui refuse à Paris.

Le caractère élémentaire du fluor

Comme on le sait, il faudra attendre jusqu'en 1886 pour que Moissan réussisse à isoler le fluor gazeux sur l'anode de platine irradiée d'une cuve à électrolyse contenant une solution de fluorure acide de potassium dans l'acide fluorhydrique anhydre.

Mais les terres contenant du fluor à l'état de fluorures étaient connues depuis très longtemps et désignées par le nom de spath fluor. En 1771, Scheele faisait l'investigation du spath fluor vert et blanc et trouvait que le spécimen de couleur verte contenait une trace de fer et que le blanc n'en contenait pas. Le minerai chauffé dans de l'huile de vitriol (H_2SO_4) corrodait le verre. Il concluait, entre autres, que le spath fluor consistait essentiellement en une terre calcaire saturée d'un acide spécifique.

Scheele s'aperçut que l'acide du spath fluor pouvait dissoudre la terre siliceuse,

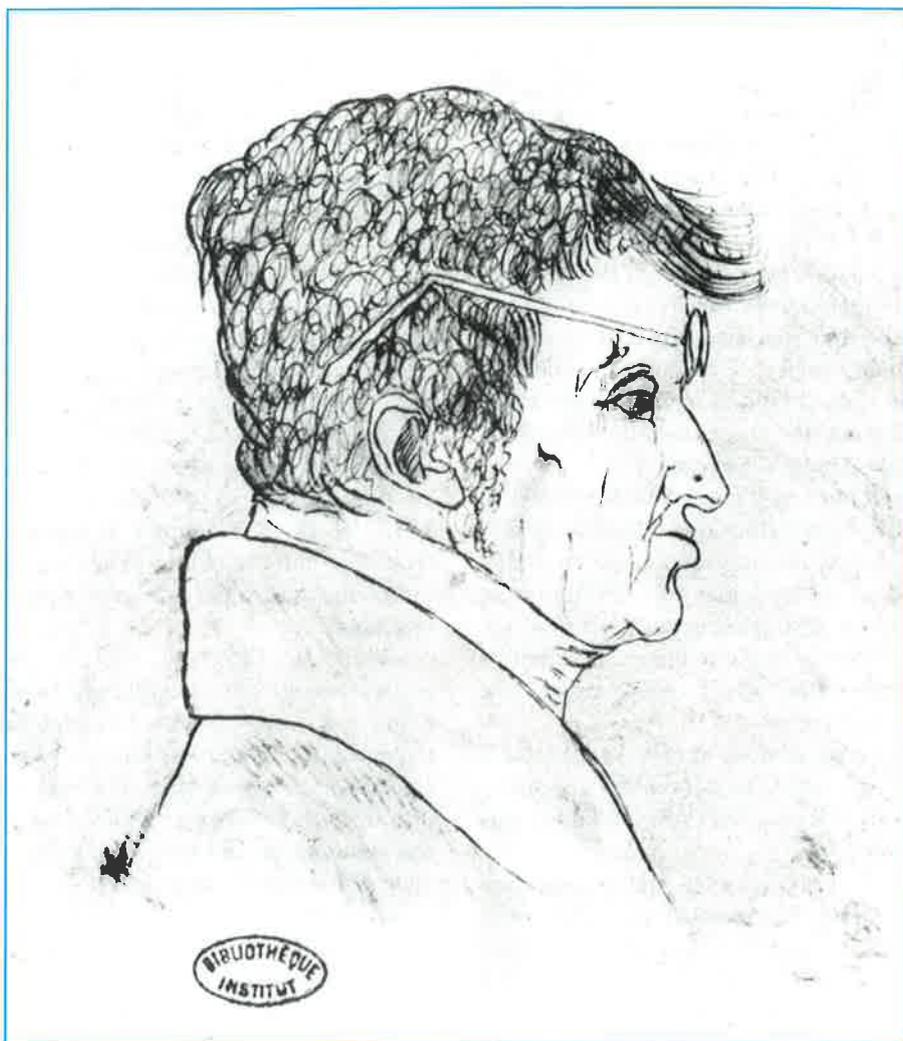
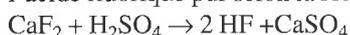


Photo 1 - Autoportrait d'André Marie Ampère (1775-1836). Bibliothèque de l'Institut (photo Jean-Loup Charmet).

ce qui rendait pratiquement impossible sa préparation dans des récipients en verre.

La décennie suivante, les chimistes J.C.F. Meyer (1781), C.F. Wenzel (1783) et Scheele (1786) prirent l'habitude de préparer l'acide dans des vases métalliques, en étain ou en plomb, et commencèrent à obtenir de petites quantités d'acide fluorhydrique pratiquement pur en solution.

En 1809, en chauffant un mélange de spath fluor, supposé exempt de silice, dans l'acide sulfurique bouillant Gay-Lussac et Thénard pensent obtenir de l'acide fluorique pur selon la réaction :



(écriture actuelle)

De plus, ils élucident l'action de l'acide fluorhydrique sur la silice et sur l'oxyde borique.

Les historiens des sciences retiennent généralement que c'est A.M. Ampère qui a fait la suggestion à H. Davy que

l'acide fluorhydrique devait être un composé d'hydrogène et d'un élément inconnu analogue au chlore et à l'iode et qu'il propose de nommer fluor, puis phtore. En effet, la correspondance entre A.M. Ampère et H. Davy, faisant part de ses réflexions au célèbre chimiste, postule l'existence d'un troisième corps comburant : « Permettez-moi de donner à ce troisième corps comburant le nom d'oxy-fluorique (fluor) ; il se trouverait combiné avec le calcium dans ce qu'on appelle le fluat de chaux. Quand cette dernière substance est chauffée dans un tube de plomb avec de l'acide sulfurique concentré où il y a toujours de l'eau, l'oxygène de cette eau convertirait le calcium en chaux pour donner naissance au sulfate de chaux qui se forme, et son hydrogène se combinerait avec l'oxy-fluorique pour former cet acide hypo-fluorique (HF) sous forme liquide, qui produit de si terribles effets sur les corps vivants. Celui-ci mis en contact avec

l'oxyde de silicium, il y aurait formation d'eau et le silicium uni à l'oxy-fluorique donnerait ce gaz qu'on nomme acide fluorique silicé, que, dans cette hypothèse, on devrait appeler acide silicio-fluorique (SiF₄) et qui serait analogue aux autres acides gazeux...»

Il n'ose pas encore appeler le nouveau corps comburant fluorine (par analogie au chlore) et l'appelle oxy-fluorique (par analogie à l'oxy-muriatique, ancien nom donné au chlore) alors qu'il est déjà à peu près persuadé, comme H. Davy, que le chlore ne contient pas d'oxygène.

Il fait l'hypothèse de la formation de SiF₄ (acide fluorique silicé) et de BF₃ (acide boro-fluorique) ; et, en continuant les analogies entre le fluor et le chlore, il soupçonne qu'il est possible de former des combinaisons binaires entre le fluor et le soufre et entre le fluor et le phosphore.

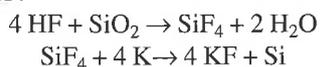
La réponse de H. Davy, écrite le 8 février 1811, ne parviendra à Ampère que le 14 août 1812 (dix-huit mois plus tard !).

« [...] Vous avez mis en évidence d'une manière magistrale les analogies entre les gaz fluorique (HF) et muriatique (HCl). Je ne vois qu'une objection à vos vues, c'est qu'il semble se former de la potasse en brûlant du potassium dans le gaz silico-fluorique (SiF₄) ; ce qui semble impliquer qu'il y a en lui quelque substance contenant de l'oxygène. »

L'objection de H. Davy est assez faible. Si de la potasse (oxyde de potassium) semble se former en faisant brûler du potassium dans du gaz fluorosilicique (SiF₄), cela ne semble-t-il pas indiquer que l'acide fluorique (HF) contient de l'oxygène ?

Ampère n'a pas de grandes difficultés à convaincre H. Davy de lever son objection ; dans la lettre très détaillée qu'il lui adresse le 26 août 1812, on y constate clairement qu'Ampère veut signifier à Davy que si HF et HCl sont analogues dans leurs propriétés, il se formera seulement du SiF₄ et de l'eau par action de HF sur la silice, et que le SiF₄ mis à réagir sur le potassium ne peut donner qu'une « combinaison de potassium et de fluorine avec du silicium... tant qu'on n'y joindrait pas d'eau [...] (et) qu'il ne pourrait jamais se former d'oxyde de potassium. »

Autrement dit, dans notre formalisme actuel :



Les arguments d'Ampère sont totalement acceptés par H. Davy si l'on en juge par la lettre qu'il lui adresse le 6 mars 1813 : « Vos vues ingénieuses concernant le fluor peuvent être confirmées. J'ai quelques raisons pour conclure de mes expériences qu'il n'y a pas d'oxygène combiné avec le potassium dans l'expérience sur la combustion du potassium dans le gaz silico-fluoré et que la première vue que je me formais à ce sujet était incorrecte. Le 8 juillet 1813, H. Davy reconnaît l'analogie frappante entre le chlore et le fluor et remercie Ampère pour sa contribution originale.

« Mais H. Davy ne déclare pas expressément que le fluor est un élément au sens où nous l'entendons aujourd'hui : « Dans les vues que j'ai eu l'occasion de développer, il n'est pas affirmé que l'oxygène, la chlorure ou la fluorine sont des éléments, il est seulement affirmé qu'ils n'ont pas encore été décomposés. »

Cette fois-ci, Ampère prendra soin de faire connaître à la communauté scientifique le rôle qu'il a joué pour établir la nature élémentaire du fluor et la composition de l'acide fluorhydrique.

Dans ce débat scientifique sur la nature élémentaire des halogènes, Ampère se préoccupe aussi de nomenclature ; tout comme Lavoisier, il veut donner à la chimie un « système de signes dont toutes les parties soient en harmonie. »

Or, le genre féminin pour désigner les nouvelles substances ne lui convient pas, il faudrait, selon l'usage, dit-il : « donner le genre masculin aux noms de tous les corps simples et (de) réserver le genre féminin aux composés comme les pierres et les substances végétales ou animales ». Il déplore que H. Davy nommât l'iode « iodine » qui, « dans notre système de nomenclature, rappelle l'idée d'une substance pierreuse composée. »

L'impression générale qui se dégage de l'attitude d'Ampère au cours du débat scientifique sur la découverte du caractère élémentaire des trois halogènes : chlore, iode, fluor est, nous

semble-t-il, son ouverture d'esprit, sa façon très vive de saisir les analogies et de croire à l'unité de lois naturelles.

A.M. Ampère a eu du mal, n'étant pas chimiste lui-même, à se faire entendre par ses collègues français Gay-Lussac et Thénard qui ont dû se demander de quoi il se mêlait. Dans chaque situation, nous l'avons vu, c'est toujours H. Davy qui a été son interlocuteur privilégié, et les discussions entre ces deux savants, de tempérament si proche en dépit de leur nationalité différente, n'ont pas été infécondes.

A.M. Ampère qui n'a pas eu la possibilité de faire lui-même des expériences de laboratoire, nous a malgré tout laissé une œuvre en chimie non négligeable. Trois sortes de travaux théoriques ont fait l'objet de publications de sa part :

1) une classification de tous les corps simples connus à l'époque, qui est une synthèse remarquable de tous les travaux accumulés dans les laboratoires de chimie,

2) une démonstration de la loi de Mariotte : les gaz à cette époque, sont étudiés par les chimistes puisqu'ils sont considérés comme une combinaison des corps avec le « calorique », substance matérielle impondérable,

3) et une théorie géométrique de la combinaison chimique où il met en relation les résultats de la cristallographie d'Haüy, les lois sur les proportions définies et multiples et la loi volumétrique sur les gaz de Gay-Lussac.

Ainsi, ce savant, encyclopédiste et métaphysicien, a pleinement mesuré les enjeux de la chimie de son temps :

« A l'égard de la chimie, je ne saurais y faire de découvertes puisque je ne peux faire d'expérience. Je me borne à réfléchir sur celles qu'on a faites depuis peu et dont la plupart ne sont pas encore publiées, ce qui fait que je n'en ai que des notions très vagues. Néanmoins, j'aperçois beaucoup de conséquences qui vont lui faire faire des pas immenses, ou même la changer de face. »

Références

- [1] M. Scheidecker-Chevallier, R. Locqueneux « Liens entre philosophie et sciences physiques dans l'œuvre d'André-Marie Ampère », dans *Archives Internationales d'Histoires des Sciences*, décembre 1992, 42, 129, p. 227-268.

**RECHERCHE DES
TRACES DE CHLORE ;
PAR MM. A. VILLIERS ET
M. FAYOLLE**

(Soc. Chim., 1894, 3e série, T. XI, p. 720)

Nous avons indiqué un procédé permettant de caractériser l'acide chlorhydrique, en présence des acides bromhydrique et iodhydrique, fondé sur la formation de produits d'oxydation, par l'action, sur une solution d'acide d'aniline, du chlore mis en liberté à l'aide du permanganate de potasse et de l'acide sulfurique [...].

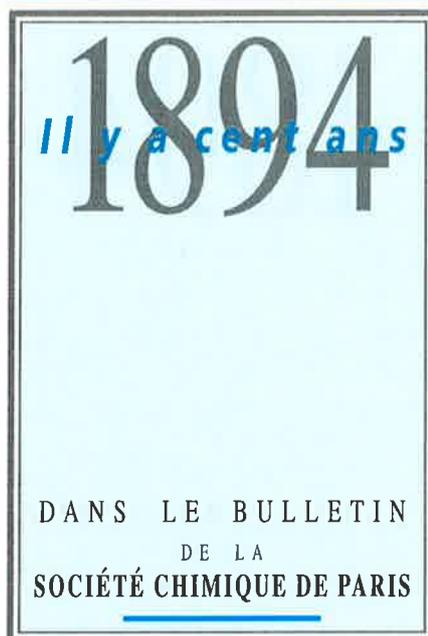
Cette réaction permet [...] de déceler des quantités extrêmement faibles de chlore [...] en employant un réactif contenant à la fois de l'aniline et de l'orthotoluidine, soit :

Solution aqueuse saturée d'aniline incolore	100 cc
Solution aqueuse saturée d'orthotoluidine	20 cc
Acide acétique crystallisable	30 cc

Il ne se forme plus, dans ce cas, si le réactif est en excès (soit environ 5 centimètres cubes pour 1 décigramme du mélange des corps halogènes) de toluidine bromée, mais de l'aniline bromée, stable et parfaitement blanche, en l'absence du chlore, et soit que l'on opère directement, soit que l'on passe par la précipitation à l'état de sels d'argent et le traitement par l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré, on n'observe jamais de coloration bleue ou rouge dans la liqueur. Ce réactif donnera, d'une manière constante, une indication très nette du chlore, lorsque la proportion de ce dernier sera égale à 1 milligramme et même un dixième de milligramme ; en l'absence du chlore les résultats seront complètement négatifs.

L'action ménagée du chlore sur l'orthotoluidine pure, en solution acide, paraît être un moyen très simple et très rapide de préparer certaines safranines. Les matières colorantes violettes que l'on obtient présentent, en effet, tous les caractères de ces corps. L'addition de l'acide sulfurique concentré les fait passer au bleu puis au vert. Cette dernière liqueur reprend sa couleur primitive, par addition d'eau. La seule différence que l'on constate, c'est l'absence de fluorescence dans les solutions alcooliques.

Inversement, l'action du chlore sur une solution acide d'aniline permet de caractériser rapidement, dans cette dernière, la présence de l'orthotoluidine, lorsque cette dernière y est contenue en proportion assez notable. L'addition de quelques gouttes d'eau de chlore détermine, en effet, une coloration brunâtre, si l'aniline est pure, bleue puis violette, en présence de l'orthotoluidine.



**SUR LA DÉSINFECTION PAR
L'ÉLECTRICITÉ, ÉTUDE
SUR LE PROCÉDÉ HERMITE,
PAR M. A.-A. LAMBERT,
INGÉNIEUR DES ÉTABLISSEMENTS
KUHLMANN, À LILLE**

(Soc. Chim., 1894, 3e série, T. XI, p. 650)

[...] En notre fin de siècle, où tout le monde interroge l'électricité pour lui arracher une foule de solutions économiques, on devait naturellement lui demander aussi si elle ne pouvait faire disparaître la mortalité occasionnée par ces foyers de microbes que sont les égouts de nos villes [...].

Description du procédé Hermite. - Le procédé Hermite n'est pas, comme on le croit communément, une désinfection par l'électricité : c'est un procédé permettant de préparer des dissolutions analogues à celles d'eau de Javel ou de chlorure de chaux que l'on mélange en plus ou moins grande proportion avec les matières à désinfecter avant d'envoyer le tout à l'égout.

L'appareil consiste en une cuve en fonte galvanisée dans laquelle le liquide à électrolyser circule d'une façon continue ; les électrodes positives, fixes, sont formées par de la toile de platine ; les électrodes négatives sont des disques en zinc montés sur deux arbres animés d'un mouvement de rotation ; des balais spéciaux frottent contre ces disques pour enlever les matières qui pourraient y adhérer par le fait de l'électrolyse même. Toutes les électrodes positives sont réunies entre elles par le haut et communiquent métalliquement avec une barre en cuivre qui amène le courant ; le pôle négatif de la dynamo est par contre en communication avec les disques en zinc par l'intermédiaire de la cuve en fonte et des arbres sur lesquels sont montés ces disques.

Comme liquide à électrolyser, M. Hermite préconise l'eau de mer ou une solution de

composition équivalente : la raison en est qu'il désire obtenir un hypochlorite de magnésie dont les propriétés désinfectantes seraient plus fortes que celles des autres hypochlorites ; en réalité, M. Hermite ne dit rien sur la nature chimique du produit obtenu ; il parle seulement d'un composé oxygéné du chlore en affirmant qu'il serait de même nature que celui qui rentre dans la composition du chlorure de chaux, la magnésie prenant la place de la chaux.

[...] la tension aux bornes de l'électrolyseur doit être de 5 à 6 volts, le rendement étant de 1 gramme de chlore titrant par ampère-heure pour l'allure la plus favorable, soit pour la préparation des solutions contenant 0,5 gr de chlore titrant par litre [...].

**ANALYSE DE TRAVAUX
ÉTRANGERS SUR LES DIFFÉRENTS
MODES D'ACTION QUE
PRÉSENTENT LE CHLORE OU
LE BROME EN SE SUBSTITUANT A
L'HYDROGÈNE DANS LES DÉRIVÉS
DE LA SÉRIE GRASSE.
A.D. HERZFELDER
(D. CH. G., T. 26, P. 2432)**

(Soc. Chim., 1894, 3e série, T. XII, p. 314)

Si on introduit dans un composé monochloré ou monobromé, un second atome d'halogène, celui-ci s'unit à l'atome de carbone voisin de l'atome déjà lié au chlore ou au brome. Dans le cas d'une substitution plus avancée, cette règle ne subsiste que pour le brome, et l'on n'obtient jamais que des corps qui ne renferment qu'un seul atome de brome uni au même atome de carbone. Au contraire, par l'introduction d'un troisième atome de chlore dans un composé dichloré, l'halogène vient le plus souvent s'unir à l'atome de carbone déjà lié au chlore.

[...] Pour obtenir des dérivés chlorés tri- ou polysubstitués, on a traité les composés di- ou trichlorés par le pentachlorure d'antimoine en chauffant, suivant les cas, à des températures comprises entre 100 et 180 °. On obtient ainsi avec divers corps les dérivés suivants :

Corps	Dérivés
CH ³ .CH ² .CHCl ² ,	CH ³ .CHCl.CHCl ² .
CH ² Cl.CH ² .CH ² Cl,	CH ² Cl.CH ² .CHCl ² ,
CH ³ .CHCl.CH ² Cl,	CH ³ .CHCl.CHCl ² ,
CH ³ .CCl ² .CH ³ ,	CH ³ .CCl ² .CH ³ Cl,
CH ² Cl.CHCl.CH ² Cl	CH ² Cl.CHCl.CHCl ² ,
CH ³ .CCl ² .CH ² Cl	CH ² Cl.CCl ² .CH ² Cl,
CH ³ .CHCl.CHCl ² ,	pentachloropropane.

Ces exemples justifient les règles posées au commencement de cet article. Il est intéressant de voir que la tribromhydrine est indifférente à l'action du brome tandis que la trichlorhydrine peut encore s'attaquer par le chlore et donne le dérivé CH²Cl.CHCl.CHCl².

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL DE LA SÉANCE DU 25 MAI 1894 DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

(Soc. Chim., 1894, 3^e série, T. XI, p. 533)

M. Villiers, au nom de M. Fayolle et au sien, indique un procédé de recherche de l'acide chlorhydrique, en présence des acides bromhydrique et iodhydrique. Ce procédé, fondé sur la différence d'action des halogènes sur une solution acide d'aniline, est d'une sensibilité suffisante pour déceler la présence d'un dixième de milligramme de chlore, en présence de 1.000 parties d'un mélange de bromure et d'iodure.

[...] M. Engel communique le résultat de recherches entreprises pour séparer le brome et le chlore, séparation qui n'a pu être réalisée jusqu'ici.

Il a trouvé dans le persulfate d'ammoniaque un oxydant qui dégage le brome des bromures et n'oxyde pas sensiblement les chlorures en solution suffisamment étendue pour que l'acide chlorhydrique, qui peut être mis en liberté dans la réaction, ne puisse exister à l'état anhydre.

On déplace le brome par un courant d'air à 80-90°. La quantité de persulfate à employer est de 3 à 5 grammes. On opère sur 1 à 2 grammes de substance dissoute dans 150 centimètres cubes d'eau environ.

M. Engel décrit les diverses causes d'erreur réelles ou apparentes et les moyens de les éviter.

ANALYSE DE TRAVAUX ÉTRANGERS SUR L'ÉLECTROLYSE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE COMME EXPÉRIENCE DE COURS ;

L. MEYER
(D. CH. G., T. 27, P. 850)

(Soc. Chim., 1894, 3^e série, T. XII, 773)

Lorsqu'on se sert de l'appareil de Hofmann, on trouve le plus souvent un déficit en chlore, dû à ce que ce gaz est notablement plus soluble que l'hydrogène. L'auteur s'est attaché à perfectionner le tube de Hofmann et décrit un nouvel appareil construit par G. Heerlein à Tübingen) [...]. L'acide chlorhydrique concentré subit l'électrolyse dans un petit tube en U ou plutôt en H, à l'aide d'électrodes de charbon qui ne sont pas soudées dans le verre, mais assujetties dans les orifices inférieurs du tube par des bouchons de caoutchouc de section aussi réduite que possible. Les deux gaz dégagés dans chacune des branches du tube se rendent chacun dans un tube mesureur (ou bien à volonté, par le jeu d'un robinet) dans un tube abducteur. L'instrument est du reste formé de deux moitiés absolument symétriques l'une à l'autre. On remplira le tube mesureur et sa cuvette du côté du pôle positif avec une solution saturée de chlore. Grâce au jeu des deux robinets, avant de commencer à recueillir les gaz pour les mesurer, on les dirigera par les tubes abducteurs afin d'en faire voir les propriétés.

1894

Il y a cent ans

DANS LE BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

ANALYSE DE TRAVAUX ÉTRANGERS SUR LES DIFFÉRENTES COMBINAISONS DU CHLORE DANS L'URINE ; A. BERLIOZ ET E. LÉPINOIS [JOURN. DE PHARM. ET DE CHIM. (5), T. 29, P. 288]

(Soc. Chim., 1894, 3^e série, T. XII, p. 592)

L'azotate d'argent ne précipite pas tout le chlore contenu dans l'urine. Une partie qui, dans les expériences faites, a varié en général de 15 à 30 % du chlore total et a atteint dans certaines circonstances 53 %, existe sous forme de combinaison organique qui se perd facilement par volatilisation.

Pour ces analyses, on évaporerait à 100°, d'une part de l'urine seule, d'autre part de l'urine mélangée d'un cinquième de son poids de carbonate de sodium ou de salpêtre. Le titrage à l'azotate d'argent donnait avec la première urine le chlore des chlorures fixes, et avec la seconde, le chlore total.

SUR LA PRÉPARATION AU FOUR ÉLECTRIQUE DE QUELQUES MÉTAUX RÉFRACTAIRES PAR M. H. MOISSAN

(Soc. Chim., 1894, 3^e série, t. XI, p. 857)

Vanadium. - [...] La préparation de la fonte de vanadium est celle qui nous a présenté le plus de difficultés au four électrique. Nous sommes partis du métavanadate d'ammoniaque pur qui, par calcination, nous a fourni un oxyde vanadique d'un brun jaunâtre assez facilement fusible. Cet oxyde était mélangé de charbon de sucre, et lorsqu'on le plaçait à quelques centimètres de l'arc produit par un courant de 350 ampères et 70 volts,

la réduction ne se produisait pas. Il a fallu faire jaillir l'arc au contact de cette poudre, faire durer la chauffe jusqu'à vingt minutes, et dans ces conditions, on obtenait seulement, à la surface du mélange, de petites granules métalliques de la dimension d'une lentille.

Nous avons dû opérer alors avec des tensions beaucoup plus grandes. En employant un arc fourni par une machine de 150 chevaux mesurant 1,200 ampères et 80 à 90 volts, nous avons pu obtenir la réduction complète de l'oxyde et la fusion du carbure en quelques instants [...].

Dans ces conditions, on obtient donc un carbure de vanadium qui renferme jusqu'à 25 0/0 de carbone. C'est un fait assez curieux et qui ressort de l'ensemble de nos expériences que, quand la température s'élève, on tend alors vers des carbures métalliques très riches en carbone et dont la composition se rapproche des autres composés binaires de la chimie minérale.

Ce carbure de vanadium a une densité de 5,3.

En résumé, de ces différentes préparations nous pouvons déjà tirer une conclusion intéressante touchant la fusibilité des métaux réfractaires. Le chrome pur est plus infusible que le platine, et au-dessus du chrome, nous placerons le molybdène, l'uranium, le tungstène et enfin le vanadium.

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL DE LA SÉANCE DU 22 JUIN 1894 DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

(Soc. Chimie, 1894, 3^e série, T. XI, p. 674)

M. A. Brochet a étudié l'action du chlore à froid sur l'alcool isobutylique ; il a obtenu ainsi l'oxyde d'isobutyle dichloré dissymétrique (CH³)²CCl. CHCl.O.C⁴H⁹ lequel, traité par l'eau et les alcalis, se décompose en aldéhyde chlorisobutyrique α (CH³)²CCl.COH et en isobutyral diisobutylique chloré (CH³)²CCl.CH(OC⁴H⁹)² dont la constitution a été établie par l'action de l'anhydride acétique en tube scellé et par l'uréthane. L'auteur continue l'action du chlore dans certains cas particuliers sur cet alcool isobutylique et sur quelques-uns de ses homologues de la série grasse.

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL DE LA SÉANCE DU 27 JUILLET 1894 DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

Soc. Chim., 1894, 3^e série, T. XI, p. 822

M. Brochet présente un travail de M. Fort sur l'action de l'acide chlorhydrique sur un mélange d'aldéhyde formique avec les alcools de la série grasse ; l'auteur a obtenu ainsi une série d'éthers chlorés de la forme CH²Cl.O.R. En faisant réagir sur ces composés les alcools correspondants, il obtint la série de formule RO.CH².OR'.

Géochimie

par P. Vidal
Géosciences Dunod,
1994, 190 p., 150 F

La dynamique des éléments lors des cycles qui conduisent périodiquement la matière de la surface à la profondeur de la planète constitue l'intérêt principal de cette discipline qui présente, à l'heure actuelle, un fort développement à l'intérieur des sciences de l'univers. En France, la discipline est très développée mais les traités en langue française sont assez rares. Philippe Vidal spécialiste de la géochimie isotopique de la croûte continentale de la terre comble partiellement cette lacune en proposant ce manuel destiné aux étudiants du deuxième cycle universitaire et au public scientifique.

L'ouvrage est divisé en deux parties. Dans la première sont développés un certain nombre d'outils ; dans la seconde, sont présentées des applications à un nombre limité de sujets d'intérêt général.

La notion de radioactivité et la conceptualisation par la modélisation sont les outils méthodologiques fondamentaux présentés dans le premier chapitre. La radioactivité est introduite avant même des lois physico-chimiques qui règlent la répartition des éléments lors des transformations chimiques. La modélisation des processus par la méthode directe ou inverse est fondamentale pour la formalisation des phénomènes non directement observables. Elle permet une approche quantitative des processus géochimiques mesurables tels que : la fusion partielle d'une roche, la cristallisation fractionnée d'un fluide, le mélange entre réservoirs géochimiques (chapitre

2). Les paramètres géochimiques mesurables sont les rapports des isotopes stables et radiogéniques de certains éléments. Dans le chapitre 3, il est montré comment le fractionnement des premiers permet la description des processus terrestres, tandis que les seconds permettent aussi la mesure de la durée des processus terrestres.

La présentation d'outils conceptuels et de mesure permet indirectement l'introduction de la notion de traceur géochimique. Les exemples du chapitre 4 montrent bien comment les propriétés des isotopes du strontium, du plomb, de quelques terres rares et des gaz rares permettent la résolution de problèmes de dynamique de la croûte terrestre.

Dans la deuxième partie sont traitées 4 applications fondamentales.

Le chapitre 5 traite de la naissance des éléments et de la composition du système solaire. Il s'agit d'un problème commun à la physique nucléaire et à la cosmochimie qui contribue à la compréhension des processus de formation du noyau et du manteau terrestre et de leurs propriétés chimiques. Ces derniers problèmes, introduits dans le chapitre 6, sont nécessaires à la définition de l'origine des continents et à l'interprétation de leur évolution chimique. Dans le chapitre 7 sont présentées les théories sur l'origine de la croûte continentale et l'évolution de sa composition chimique en fonction du temps ainsi que le problème de la croissance de la croûte. Le dernier chapitre consacré aux parties plus superficielles présente brièvement les idées actuelles sur l'origine du dégazage de la Terre et de formation de l'atmosphère.

Le langage utilisé est clair

et la lecture stimulante même pour un public non spécialiste car il transparaît une vision dynamique du système chimique de la Terre. On peut craindre toutefois que l'auteur, en ne se présentant presque exclusivement que l'outil isotopique, conduise le lecteur non averti à confondre géochimie et géochimie "isotopique". Le titre de l'ouvrage laisse entendre que l'objectif était de présenter au lecteur l'ensemble de la discipline ; on peut se demander si cela été atteint dans la mesure où d'autres outils et d'autres thèmes tels que la géochimie de la surface et la géochimie organique, ainsi que les applications des "lois générales" de la thermodynamique et de la cinétique aux phases géologiques ont été complètement négligés. Même si ces thématiques absentes font l'objet d'autres volumes de la même collection, un bref rappel ou au moins un renvoi à ces volumes serait vraiment nécessaire.

P. Zuddas

Capteurs et mesures en biotechnologie

sous la direction de J. Boudrant,
G. Corrieu, P. Coulet,
Technique et Documentation,
Paris, 1994.

La biotechnologie constitue un domaine d'activité scientifique et industriel dont l'expansion reste soutenue. Les procédés mettant en œuvre des agents biologiques sont utilisés dans l'industrie pharmaceutique et agro-alimentaire, en chimie fine, pour le traitement des rejets etc. L'ensemble de ces applications se caractérise par un besoin de contrôle précis de nombreux paramètres physiques ou physico-chimiques, à tous les niveaux de la transformation, dans le but de maîtriser

et optimiser le rendement des procédés ; l'édition d'un ouvrage qui fait le point sur les capteurs et mesures actuels et futurs est donc la bienvenue.

Cet ouvrage, rédigé en langue française, rassemble vingt et un auteurs, scientifiques et industriels. Il se divise en deux parties sensiblement égales, ou sont traités respectivement les moyens "classiques" de contrôle physique ou physico-chimique, et les nouveaux développements, actuellement à l'étude dans les laboratoires, ou en phase de pré-industrialisation.

La première partie est consacrée à la présentation d'une vingtaine de types de capteurs : pH, masse, niveau de mousse, analyseurs de gaz... Elle se termine par des généralités sur le traitement des signaux et des données.

Les auteurs exposent clairement les principes de base, décrivent les dispositifs par de nombreuses figures et donnent des conseils pratiques d'intégration et d'utilisation dans le domaine biotechnologique, sans omettre les contraintes et inconvénients rencontrés pour chaque méthode.

La seconde partie, plus générale que la première, se caractérise également par la grande diversité des sujets traités : capteurs modernes de densité, viscosité, conductivité des solutions, biocapteurs électrochimiques, procédés de couplages entre capteurs et analyseurs ; analyse d'image ; applications des fibres optiques et, enfin, une introduction aux concepts de mesure indirecte et d'estimation en ligne.

Un subtil dosage a été recherché entre les aspects théoriques des méthodes, leur mise en œuvre, leurs contraintes d'utilisation et les problèmes technologiques restant à résoudre. Ainsi

présentée, cette partie de l'ouvrage met en évidence l'activité et le dynamisme des équipes de recherche sur les biocapteurs, particulièrement en France.

Par ailleurs, le lecteur qui souhaiterait "en savoir plus" appréciera le caractère complet et exhaustif des listes bibliographiques qui concluent chaque chapitre (cette remarque s'entend également pour la première partie) ; on peut toutefois regretter que cette bibliographie ne soit pas commentée, ou indiquée dans le texte.

L'ensemble de l'ouvrage constitue donc une somme d'informations scientifiques et pratiques, dont le caractère disparate a sans doute été voulu ; en effet, l'objectif des auteurs, pleinement atteint à mon avis, semble être de s'adresser à la fois aux professionnels de la biotechnologie qui souhaitent développer leurs moyens de mesure, et aux scientifiques et enseignants qui désirent compléter leur culture générale. Cette "juxtaposition des connaissances", comme le présente P.J. Sicard dans sa préface, constituera également une base très utile aux étudiants en biotechnologie, suscitant peut-être chez certains des vocations de spécialistes de la mesure !

En conclusion, citons cette appréciation de D. Thomas (université de Compiègne), auteur d'un avant-propos : "L'approche interdisciplinaire et transversale des auteurs est d'une originalité absolue, y compris au niveau international". Je ne puis que souscrire à ce jugement d'un spécialiste, cet ouvrage mérite à mon avis une diffusion qui ne soit pas limitée aux seuls lecteurs francophones.

J.J. Fombon

Inorganic Chemistry, 2nd Edition.

par D. F. Schriver, P. W. Atkins, C. M. Langford
Oxford University Press,
1994

Ce livre a considérablement augmenté en volume depuis sa première édition. Il est divisé en 3 parties d'importance à peu près égale : une première partie, intitulée bases (foundations), comprend les notions de chimie générale et de chimie physique nécessaires à la compréhension de la chimie inorganique : structure des atomes et des molécules, symétrie, structure des solides, complexes de métaux de transition, équilibres acide-base et d'oxydo-réduction. La 2e partie traite de la chimie systématique des éléments et comprend les chapitres suivants : les métaux, l'hydrogène, les composés organométalliques des groupes principaux, les groupes du bore et du carbone, de l'oxygène et de l'azote, des halogènes et des gaz rares. Une 3e partie traite de développements particuliers (advanced topics) : spectroscopie, mécanismes réactionnels et chimie inorganique et organométallique des métaux de transition, catalyse, chimie du solide, chimie bioinorganique. On trouve en fin d'ouvrage 64 pages d'informations supplémentaires et d'appendices. Exercices (avec solutions) et problèmes se trouvent en fin de chaque chapitre et aussi au milieu du texte.

Ce livre possède de grandes qualités : sa présentation est excellente (grandes marges où annoter facilement), il est clair et agréable à lire bien qu'il possède une grande densité d'informations. En dépit de sa réputation de discipline ingrate, cet

ouvrage réussit à rendre la chimie inorganique très vivante par son approche qualitative et analogique, néanmoins basée sur la rationalité de la mécanique quantique, cette dernière étant introduite par des analogies judicieuses avec des exemples simples et bien connus de la mécanique classique.

Cet ouvrage a les défauts de ses qualités ; d'autres traités comme «Advanced Inorganic Chemistry» de Cotton et Wilkinson ou «Chemistry of the Elements» de Greenwood et Earnshaw sont beaucoup plus complets sur la chimie inorganique descriptive, en raison de leur taille plus importante et parce qu'ils ont choisi d'exclure toute partie théorique. Il subsiste probablement encore quelques erreurs : citons la suivante, trouvée par hasard : la valeur de la page B2 ($1 \text{ eV} = 80,655 \text{ cm}^{-1}$) est fautive : celle donnée en fin d'ouvrage dans les relations utiles (*useful relations*) est correcte ($1 \text{ eV} = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$).

Ce livre conviendra bien comme traité de référence non seulement aux étudiants mais aussi aux chercheurs. Il possède un bon rapport qualité - prix.

François Nief, François Mathey

LIVRES PARUS

Working Safety in the chemistry laboratory

H.G. Hajian, R.L. Pecsok.
250 p., relié : 59,95 \$,
broché : 39,95 \$.
American Chemical Society,
Washington, 1994

Interaction laser molecule.

Physique du laser et optique non linéaire moléculaire

J.R. Lalanne, A. Ducasse, S. Kielich. Broché, 340 p.
Polytechnica, Paris, 1994

Modélisation et estimation des erreurs de mesure

M. Neuilly.
Relié, 656 p., 865 F,
Technique et Documentation,
Paris, 1994

La pollution des milieux aquatiques : aide-mémoire

D. Gayous, 192 p., 243 F
Lavoisier, Paris, 1994

European environment law for industry

2 volumes, 500 p., 380 £
Agra Europe, Londres, 1994.

Natural and engineered pest management agents (ACS Symposium series n° 551)

sous la direction de
P.A. Hedin, J.J. Menn,
R.M. Hollingworth.
Relié, 752 p., 109,95 \$
American Chemical Society,
Washington, 1994.

Environmental catalysis (ACS Symposium series n° 552)

sous la direction de J.N.
Armor
Relié, 500 p., 99,95 \$
ACS, Washington, 1994

Laboratory waste management. A guidebook

ACS.
222 p., relié : 24,95 \$,
broché : 16,95 \$.
American Chemical Society,
Washington, 1994

The Windi on-line dictionary

Helios Edition, Luxembourg,
1994

Science et Technique (étude comparative d'histoire et d'épistémologie)

F. Elmir,
160 F, (120 F pour étudiants
et lycéens), Recherches/
Sciences/Techniques,
Valence, 1994

Les bases de la programmation avec Labview

F. Cottet.
Broché, 198 p., 160 F
National Instruments France,
Le Blanc-Mesnil, 1994

France-composites

avec le concours des organisations professionnelles.
Broché, 452 p., 294 F. CEPP
Publications, Paris, 1994.

DÉBITMÈTRES ÉLECTROMAGNÉTIQUES

La nouvelle génération de débitmètres électromagnétiques Promag est dotée d'une mémoire supplémentaire (DAT). Celle-ci permet en cas d'échange du transmetteur de ne rien avoir à reprogrammer sur le transmetteur, rendant ainsi la maintenance plus rapide.

Promag est une famille de débitmètres modulaires avec des caractéristiques exceptionnelles comme une dynamique de mesure de 1000 à 1.

La configuration du Promag se réalise grâce à des touches optiques par simple contact du doigt sur la vitre du boîtier sans avoir à ouvrir celui-ci.

- Endress+Hauser, 3, rue du Rhin, BP 150, 68331 Huningue Cedex.
Tél. : 89.69.67.68. Fax : 89.69.48.02.



STATION D'ACQUISITION DE DONNÉES

Philips Process and Machinery Automation propose une station d'acquisition de données économique, grâce à l'association de l'indicateur numérique type 380 et du sélecteur automatique de voies, à 8 voies d'entrée.

L'indicateur numérique type 380 est un appareil configurable par le clavier avec des entrées universelles permettant des mesures en sécurité intrinsèque (EX ib), et des fonctions de calcul intégrées.

Un sélecteur automatique de voies, à 8 voies d'entrée, connectable par l'arrière et monté soit au-dessus ou à côté de l'indicateur, transforme ce dernier en un système compact d'acquisition de données ou en une station de surveillance de 8 voies avec 2 seuils par voie. Il est possible de réaliser un panachage des types d'entrée, ce qui augmente les possibilités d'application du système.

L'indicateur numérique 380, associé au sélecteur automatique de voies, est aussi un système compact d'acquisition de données. Dans ce cas, l'adjonction d'un module d'interface et d'un logiciel graphique couleur permet l'acquisition des données ainsi que la supervision centrale et le

Appareils

pilotage de 32 voies au maximum (jusqu'à 800, sur demande) avec un PC. La station d'acquisition comprend alors : 4 indicateurs numériques type 380, chacun étant associé à son sélecteur de voies à 8 voies d'entrée (4x8 voies = 32 voies), un module d'interface et un PC. En outre, dans cette configuration, les mesures de températures, pression et autres valeurs, en provenance d'installations de taille moyenne, peuvent être traitées via un PC, situé à 1 km de distance. L'intervalle de scrutation est de 2 secondes.

Le fonctionnement très simple est guidé par un menu déroulant, en utilisant le clavier ou la souris. Il y a trois niveaux de fonctionnement protégés par des mots de passe.

Le coût de cet ensemble représente, environ, le quart du prix d'un système d'acquisition conventionnel ayant le même nombre de voies.

- Philips, Division Science et Industrie, 22, avenue Descartes, BP 45, 94454 Limeil Brevannes Cedex.
Tél. : (1) 45.10.53.50. Fax : (1) 45.10.53.51.

ENREGISTREUR POUR LABORATOIRE

L'enregistreur L2200 de Linseis GmbH répond aux applications de laboratoire les plus courantes. Hormis ses entrées tensions, courant, thermo-couple et sonde platine, il offre quatre modes d'acquisition de données fonctionnant simultanément ou permet le tracé graphique en continu par plume feutre, l'impression des valeurs numériques et tout commentaire alphanumérique directement sur le diagramme grâce à sa tête jet d'encre, et l'enregistrement de 720 000 valeurs jusqu'à une fréquence de 40 Hz (soit 25 heures d'enregistrement 4 voies à 2 Hz) avec son lecteur de disquette au format DOS intégré au châssis.

Il est possible de le connecter directement à un PC via RS232C.

- Linseis GmbH, Vielitzer Strasse 43, D-95100 Selb/Allemagne. Tél. : + 49 9287/880-0. Fax : + 49 9287/70488.

SÉPARATEURS AUTODÉBOURBEURS

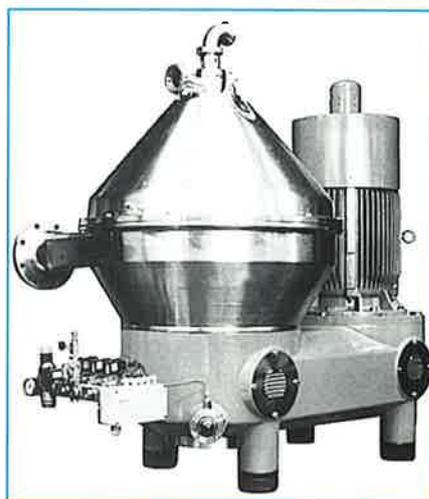
Les nouveaux séparateurs SC de Westfalia Separator sont équipés d'un bol autodébourbeur

à assiettes et sont utilisables pour clarifier des liquides ou séparer des mélanges liquides.

Le nouveau système hydraulique du bol Hydrostop, qui équipe la gamme, permet d'abaisser le piston en une fraction de seconde, et de libérer ainsi les ouïes de débouillage du bol. Le volume des matières solides à éjecter peut être réglé pendant l'opération.

Ces séparateurs peuvent être fournis en version stérilisable pour des séparations nécessitant un milieu totalement aseptique et sont conformes aux exigences de la FDA.

- Westfalia Separator France, 18, avenue de l'Europe, BP 120, 02407 Château-Thierry Cedex. Tél. : 23.84.81.00. Fax : 23.70.95.76.



CARTOUCHES DE MICROFILTRATION

Les cartouches de microfiltration tangentielle à fibres creuses proposées par ADF sont constituées de plusieurs centaines à plusieurs milliers de fibres de polysulfone, ayant un diamètre intérieur de 1,5 mm et un diamètre de pore de 0,2 µm, assemblées en botte de 1 mètre de long et logées à l'intérieur de tube en PVC ou d'innox.

On envoie le liquide à filtrer à l'intérieur des fibres ; une partie - le concentrat - ressort à l'autre extrémité des fibres ; l'autre partie - le filtrat - traverse la paroi des fibres, purifiée.

L'intérêt principal de ces cartouches est que le passage rapide du concentrat, tangentiellement à la paroi des fibres, nettoie cette paroi, et que l'on peut donc établir un régime de fonctionnement stable, sans colmatage prématuré. En outre, si nécessaire, il est possible de nettoyer ces fibres avec des détergents ou du chlore.

Quatre types de cartouches sont disponibles : 0,1 m² - 1 m² - 2,5 m² - 9,3 m².

Les débits de concentrat vont jusqu'à 55 m³/h. Les débits de filtrat, pour de l'eau pure,

vont jusqu'à 2000 l/h par m² de surface filtrante.

Les contaminants retenus : les particules > 0,2 µm, les bactéries, etc.

Les applications connues : traitement d'eaux et d'effluents, cassage d'émulsions huile-eau.

Les industries pharmaceutique, cosmétique, médical, agro-alimentaire, chimie, papier, mécanique, etc.

- **ADF, Les Applications du Filtre, BP 113, 421, rue Hélène Boucher, 78531 Buc Cedex.**
Tél. : (1) 39.56.11.21. Fax : (1) 39.56.53.77.

MESURES D'USURE, D'ÉROSION ET DE CORROSION

La société belge Ion Beam Applications (IBA) commercialise, via son département Industrial Diagnosis Services (IDS), de nouveaux équipements permettant de mesurer en continu l'usure de pièces mécaniques.

Ce matériel permet la mise en œuvre de la technique d'activation superficielle, une technologie de pointe qui repose sur le marquage préalable des surfaces à étudier, à l'aide d'un accélérateur de particules (le cyclotron).

Les applications industrielles des nouveaux équipements s'adressent aux domaines de la R & D et de la maintenance tels que :

- étude de l'usure de composants sur moteurs thermiques : suivie d'usure sur segments, chemises, soupapes, coussinets, arbres à cames), et sur boîtes de vitesse (engrenages, roulements, synchroses...,
- développement de nouveaux matériaux : adaptation de bancs de tribologie à la TLA, étude de transferts de matière par frottement...,
- . étude des processus de corrosion et de cavitation : corps de pompes, suivi de la corrosion sur processus chimiques...,
- développement et qualification de lubrifiants et d'additifs : suivi en continu des propriétés de lubrification en fonction des paramètres d'essais.

Le degré de précision obtenu est de l'ordre de quelques nanomètres par heure.

- **IDS, rue J. E. Lenoir, 6, B-1348 Louvain-la Neuve, Belgique.**
Tél. : +32 (10) 47.58.56. Fax : +32 (10) 47.58.10

LABVIEW SE DOTE DU CONTRÔLE STATISTIQUE DE PROCESSUS

LabView s'enrichit d'une nouvelle bibliothèque de fonctions spécifiques aux besoins du contrôle/commande de processus : le SPC Toolkit. Avec cette dernière, les utilisateurs disposent de graphes de contrôle statistique en tout genre, de fonctions d'analyse de capacité de

processus et de fonctions d'analyse Pareto. Environnement de programmation graphique intégrant un éditeur d'interface opérateur et un compilateur, LabView peut être associé avec des cartes d'acquisition de données pour offrir une alternative économique et évolutive dans les applications d'automatisation industrielle. La fonctionnalité de contrôle statistique vient compléter les bibliothèques de régulation PID et de communication avec les automates programmables.

Le SPC Toolkit est disponible depuis juin 1994 au prix de 5 000 F HT.

- **National Instruments France, Centre d'affaires Paris-Nord, BP 217, 93153 Le Blanc Mesnil.**
Tél. : (1) 48.65.33.70. Fax : (1) 48.65.19.07.

MINÉRALISATION D'ÉCHANTILLONS

Le Maxidigest MX4350 de Prolabo permet de minéraliser 4 échantillons simultanément, améliorant ainsi la productivité qui peut atteindre 100 échantillons par jour quel que soit le dosage :

- azote par la méthode Kjeldahl,
- DCO,
- éléments traces.

- **Prolabo, BP 369, 12, rue Pelée, 75526 Paris Cedex 11.** Tél. : (1) 49.23.15.00. Fax : (1) 49.23.15.15.

ÉLECTROVANNES POUR LA MICRO-HYDRAULIQUE

FAS présente deux nouveaux distributeurs hydrauliques 3/3 et 5/3 voies. Il s'agit de blocs en aluminium équipés de 2 et, respectivement, de 4 électrovalves de la gamme Bacosol.

Ces distributeurs hydrauliques ont été spécialement conçus pour le contrôle de vérins hydrauliques simple ou double effet. L'étanchéité hydraulique est totale. Ces systèmes peuvent se monter en batterie au moyen d'embases.

- **Fluid Automation Systems, ZI des Grands Prés, 1108, avenue de Colomby, Bp 213, 74304 Cluses Cedex.**
Tél. : 50.98.40.99. Fax : 50.98.12.14.

PESAGE DYNAMIQUE

L'ensemble composé d'un indicateur Rubis et d'une plateforme mobile est capable d'équiper tous les process dédiés, soit au contrôle de boîtes, cartons, bacs, etc, sur chaînes de conditionnement, soit au contrôle de manquants ou au tri en fin de chaîne, ou à l'ensemble de ces

applications simultanément.

Grâce à sa liaison informatique et à la capacité de mémorisation - 15 poids théoriques mémorisables pour les programmations de seuils - grâce à son large éventail de performances - portée de 3 kg/1 g à 600 kg/200 g et un cadencement pouvant aller jusqu'à 40 pesées/minute.

Precia vient d'être certifiée ISO 9002.

- **Precia, BP 106, 07001 Privas Cedex.**
Tél. : 75.66.46.00. Fax : 75.65.83.30.

BOITES DE DÉVIATION 2 VOIES

Une large gamme de boîtes de déviation 2 voies, très compactes pour s'adapter sur des tuyauteries cylindriques de transfert gravitaire.

Le système original du clapet intérieur garantit une étanchéité parfaite d'une voie à l'autre.

L'axe de rotation du clapet n'est jamais au contact direct du produit.

Différentes versions pour poudres ou granuleux, symétriques ou asymétriques, en version manuelle par levier ou commande à distance ou en version pneumatique et électrique.

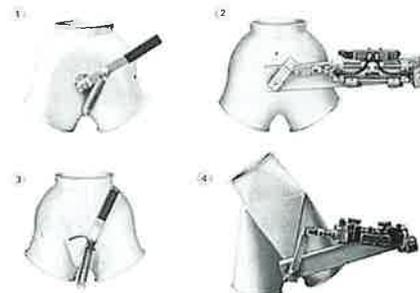
Une gamme du Ø 100 à 400 en acier normal peint ou inoxydable.

Exécutions spéciales pour produits abrasifs avec revêtement intérieur.

Une gamme est également disponible pour installation pneumatique basse pression jusqu'à 0,1 bar. Sur les déviations de cette gamme, les clapets et joints sont remplaçables sans démontage de la tuyauterie.

Ces systèmes trouvent leurs applications dans toutes les industries manipulant des pulvérulents et des granuleux : chimie, plastiques, alimentaires, fonderies, plâtreries, céramiques, etc.

- **Dosatec, 9, rue Louis Armand, ZAE, 95600 Eaubonne.** Tél. : (1) 39.59.47.58. Fax : (1) 39.59.47.59.



FLACON UNIDOSE

S'ouvrant d'une seule main, un flacon unidose recyclable, destiné à des produits aussi divers que les détergents et les médicaments, vient d'être lancé par Norden Pac International AB.

Il est fabriqué entièrement en polyéthylène, ce qui le rend plus facile à recycler que les conteneurs dont les différentes parties doivent être triées avant le recyclage. En outre, le polyéthylène est léger : 11 g seulement pour le flacon de 30 ml, ce qui réduit les frais de transport. Le polyéthylène est aussi un matériau qui assure une bonne stabilité du produit.

Ce conteneur ergonomique s'ouvre facilement d'une seule main, en détachant la partie supérieure avec le pouce pour distribuer une dose précise prémesurée. Cet emballage permet également à l'utilisateur de voir facilement s'il a été ouvert et si le contenu a été exposé à l'air et aux bactéries, ou même s'il y a eu tentative d'altération.

- **Industrial News Service, INS AB, Vikdalsvägen 50, Nacka S-131 84 Stockholm, Suède,**
Tél. : +46 8 601 00 00. Fax : +46 8 718 45 90.

MÉLANGE SOUS VIDE

L'installation de procédé Frymix est une installation d'homogénéisation et de mélange sous vide. Le vide permet d'aspirer les matières à traiter, liquides ou en poudre, par des vannes d'alimentation. La double-paroi de la cuve, chauffante ou réfrigérante, maintient la cuve à une température idéale pour la fabrication. Le mélangeur-raclé empêche le produit d'attacher aux surfaces où se fait l'échange de chaleur. Le couvercle de l'installation est, lui aussi, raclé. L'homogénéisateur se compose de deux unités principales, le stator qui est relié au raclé-mélangeur et un rotor qui fonctionne en sens contraire. L'ensemble constitué par le rotor, le cône et la vis sans fin remplit deux fonctions différentes, suivant le sens de rotation de l'ensemble rotor. Au début du procédé de production, elle transporte en peu de temps beaucoup de matériaux vers le haut, ce qui favorise le mouillage rapide des produits secs. Quand l'ensemble rotor tourne dans le sens inverse, la vis sans fin transporte les matériaux vers le bas et les guide automatiquement vers la fente de dispersion et d'émulsion de l'homogénéisateur.

L'ensemble de broyage, de dispersion et d'émulsion est pourvu d'une denture spéciale. A ceci s'ajoutent l'écartement réglable de la fente de broyage et la vitesse de rotation du

rotor qui se règle en continu. La décharge du produit fini se fait soit par la vanne de sortie au fond de la cuve à l'aide d'une pompe à lobes, soit en basculant la cuve. L'installation de procédé Frymix est destinée à la fabrication de produits pharmaceutiques, cosmétiques, chimiques et alimentaires tels que masses pour suppositoires, gels et crèmes de toutes sortes, dentifrice, crème à raser, chocolats, sauces émulsionnées diverses (avec ou sans morceaux), assouplissant, etc.

L'installation est livrable dans 10 tailles différentes, avec une capacité utile allant de 12 à 3 000 litres.

- **Fryma-Maschinen AG, Postfach 2 35, CH-4310 Rheinfelden, Suisse.** Tél. : + 41 61 831 60 75.
Fax : +41 61 831 20 00.

TURBOCOMPRESSEUR

Sulzer Turbo et ACEC Energie ont développé un nouveau turbocompresseur, qui se distingue avantageusement des compresseurs traditionnels. Par l'association de plusieurs techniques, les constructeurs ont réussi à obtenir que le compresseur fonctionne sans huile et sans usure, consomme notablement moins d'énergie et ne pèse que la moitié du poids des groupes conventionnels de même capacité. La machine peut être installée en peu de temps et soumise au contrôle d'un système électronique digital permettant la surveillance et la commande à distance.

Le groupe, commercialisé sous l'appellation "Hofim" (High-Speed Oil-Free Intelligent Motor Compressor), comprend un turbocompresseur Sulzer entraîné directement à la vitesse élevée de 20 000 min-1 par un moteur électrique à haute fréquence ACEC (puissance 2 MW), réglé par un convertisseur de fréquence. Des paliers magnétiques sans graissage et des anneaux d'étanchéité secs à gaz réduisent les frottements à des valeurs extrêmement basses.

- **Sulzer Management Ltd., 8401 Winterthur, Suisse.**
Tél. : +41 52 262 72 72. Fax : +41 52 262 00 25.

MESURE COLORIMÉTRIQUE DE L'HYDRAZINE

L'hydrazine, N₂H₄, est un agent réductif puissant, utilisé dans différentes opérations chimiques comme matière première et dans l'eau de chaudière pour éliminer l'oxygène.

Les taux résiduels d'hydrazine maintenus dans les eaux de chaudière, en vue du contrôle

de la corrosion, sont généralement de l'ordre de 0,05 à 0,1 mg/l. Des taux plus élevés peuvent être utilisés en période de "repos", par exemple pour protéger de la corrosion une chaudière qui n'est pas en service pendant des périodes prolongées.

La méthode colorimétrique de Chemetrics est basée sur le PDMAB qui, dans une solution acide, réagit en présence d'hydrazine en formant un précipité jaune.

L'intensité de la couleur est directement proportionnelle à la concentration d'hydrazine dans l'échantillon.

Les résultats sont exprimés en mg/l N₂H₄.

Ces tests sont effectués grâce à des ampoules auto-remplissantes, contenant le réactif prédosé et scellé sous-vide.

Chaque coffret présente tout le nécessaire pour faire 30 tests et des recharges sont disponibles.

- **Interma, Chemetrics, Les Sablières, Route de Maubec, 84580 Oppède.** Tél. : 90.76.81.18. Fax : 90.76.85.69.

L'ICP-MS DE PAILLASSE

Hewlett-Packard propose un spectromètre de masse à plasma à couplage induit (ICP-MS) utilisable sur pailleasse, sans doute le premier de ce type. Ce nouvel instrument est actuellement en cours d'introduction échelonnée : après ses débuts au Japon, il a été présenté au marché américain à l'occasion de la Pittsburgh's Conference, et sera disponible en Europe à la fin de cette année.

Actuellement, les systèmes d'ICP-MS sont des instruments de grandes dimensions installés au sol, souvent dans des laboratoires spéciaux, et généralement manipulés par des opérateurs spécialisés. L'instrument de Hewlett-Packard, très complet et de taille réduite, associerait la robustesse, la facilité d'utilisation et de hautes performances pour amener la détermination ICP-MS de traces de métaux dans le domaine de l'analyse de routine.

- **Hewlett-Packard, 2, avenue du Lac, 91040 Évry Cedex.**
Tél. ; (1) 69.91.80.00. Fax : (1) 69.91.84.99.

Adhésion

Demande d'adhésion à la SFC

Formulaire à renvoyer à

Société française de Chimie

250, rue St Jacques, 75005 Paris,
Tél. (33-1) 43 25 20 78,
Fax (33-1) 43 25 87 63

Nom _____ Prénom _____

Adresse _____

Code postal _____ Ville _____

Merci de me faire parvenir un bulletin d'adhésion à la Société Française de Chimie.

À _____ le _____

Signature _____

Bulletin d'abonnement

L'Actualité chimique

Tarifs 1994 7 numéros par an

L'Actualité chimique

	France	Export	
Particuliers	950 FF	1100 FF	
Étudiants*	360 FF	500 FF	* Joindre une photocopie de la carte étudiant
Membres de la SFC**	Tarif préférentiel		** Contacter directement la SFC

Nom _____ Prénom _____

Adresse _____

Code postal _____ Ville _____ Pays _____

- Je désire m'abonner pour 1994
- Je désire recevoir une facture pro-forma
- Paiement joint
- Veuillez débiter la somme sur ma carte de crédit (Visa, Eurocard, Mastercard)

N° _____

Date d'expiration _____

Signature _____

À retourner

à votre librairie spécialisée
ou à Dunod Abonnements,
15, rue Gossin
923543 Montrouge Cedex
France

Activités de la Société Française de Chimie

Paris le 8 octobre 1994

LETTRE A GUY AUBERT, DIRECTEUR GÉNÉRAL DU CNRS

Monsieur le Directeur général,

Permettez moi de vous présenter quelques questions que se pose la communauté des chimistes et que celle-ci m'a prié de vous transmettre, comme Président de la Société Française de Chimie.

Les chimistes sont très attachés à l'existence d'un Département de Chimie au CNRS. Malgré la diversité de la chimie et son rôle dans d'autres disciplines, les chimistes forment une communauté par leur approche des phénomènes. Enfin, beaucoup de progrès sont attendus des traitements moléculaires, il subsiste cependant de nombreux problèmes. Pour progresser il ne suffira pas d'appliquer les résultats déjà obtenus mais il est indispensable de garder un "corps de bataille" solide et efficace pour apporter les nouvelles connaissances qui seront nécessaires. Les problèmes posés par les matériaux pour l'électronique ou les adhésifs relèvent de la même démarche intellectuelle que l'étude du mode d'action et la découverte de nouveaux médicaments.

Les chimistes craignent d'être écrasés par de grands programmes, incompressibles en temps de vaches maigres, qui les ont déjà fait beaucoup souffrir dans le passé. La Grande-Bretagne vient d'isoler ces programmes dans un livre blanc (White Paper) sur la recherche.

La diminution annoncée des URA fait très peur. Personne ne saurait contester, de temps en temps, la remise en cause des associations, voire la diminution de leur nombre mais une diminution aussi considérable que celle qui est annon-

cée ne paraît pas justifiée. Une diminution proportionnelle des ressources "assurées" et la distribution "au mérite" des ressources ainsi dégagées seraient plus facilement acceptées, et le nombre d'URA pourrait être progressivement réduit. La responsabilité du CNRS a été engagée dans le maintien d'unités associées. On ne peut redresser la situation brutalement, sous peine de provoquer des traumatismes graves. Dans ce contexte, la situation des laboratoires propres est aussi bien évidemment à examiner ; faute de quoi, un sentiment d'injustice serait éprouvé à juste titre.

Par ailleurs, les ATP avaient reçu un accueil très favorable par leur souplesse et la possibilité de pluridisciplinarité. De même les BDI.

La communauté des chimistes avait très bien accueilli l'action de la DRED qui envoyait des moyens directement aux équipes en concertation avec le CNRS. Elle ne comprendrait pas qu'on redonne aux universités la gestion de ces moyens. La pression des besoins généraux de ces universités risquerait de provoquer des pertes comme il a été observé dans le passé.

Le changement de sens de l'expression "Unité Mixte" fait problème et demande explication.

Un point essentiel est la nécessité du dialogue et de la concertation. Les universitaires et les chercheurs ont besoin de confiance pour trouver quelque chose. Ils veulent bien coopérer et servir la cause commune mais souhaitent être considérés comme des partenaires.

Enfin, dans l'atmosphère qui règne en France actuellement, des craintes seraient facilement exagérées et pourraient conduire à des désordres dont on n'a vraiment pas besoin dans la compétition internationale.

En dernière heure, les questions déjà graves évoquées ci-dessus prennent un aspect dramatique à l'annonce de la suppression de 40 % des crédits CNRS pour 1994, ce qui conduit à la cessation d'activité pour bien des groupes !!! Les informations que vous voudrez bien me donner seraient très précieuses pour, j'espère, rassurer nos collègues.

Avec mes très vifs remerciements, je vous prie d'agréer, Monsieur le Directeur Général, l'assurance de mon entier dévouement.

Professeur Marc Julia

A PROPOS DE «SFC 94»

«SFC 94» vient de se terminer et il nous semble opportun de tirer sans retard les points forts qui se sont dégagés de cette manifestation.

Différents constats s'imposent naturellement comme éléments positifs et, parmi ceux-ci, il faut noter la très importante participation des membres de la SFC mais également des jeunes sociétaires, membres des Clubs ainsi que plusieurs centaines de jeunes chimistes ayant participé au forum Eurochimie. C'est dire que plus de 2 800 congressistes ont été présents aux différents événements de «SFC 94», à Lyon, du 26 au 30 septembre dernier sur le campus de l'université Claude Bernard Lyon I.

Le comité scientifique doit être remercié pour son choix de conférenciers plénières prestigieuses notamment : R. A. Marcus, Sir J. Thomas, B. M. Trost (en séance d'ouverture), G. Wilke, F. Diederich et J. Riess, et O. Kahn et Ph. Desmarescaux (en séance de clôture).

A ces remerciements, il faut associer les nombreux organismes, établissements et sociétés qui par leur soutien financier ont grandement contribué au succès de notre semaine de la chimie à Lyon. Nous rappelons la liste de ceux qui nous ont apporté leur contribution : Aderly, Afpic (Interfora), Aldrich, Atochem (Lyon), BASF, Bayer, Bima 83, CFPI, Ciba-Geigy, CNRS, Conseil général du Rhône, Conseil régional Rhône-Alpes, CPE, Du Pont de Nemours, EDF/GDF, Elf Atochem, Shell Chimie, ICI, Itech, Kodak Pathé, L'Oréal, Le Grand Lyon (communauté urbaine de Lyon), Liphia, Louis Vuitton Moët Hennessy, Maison de la Chimie Rhône-Alpes, Michelin, ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, Rhône-Poulenc (Courbevoie), Rotary International (1710e district), Sandoz (France), SNPE, Société Française Hoescht, Solvay, Sygma, Total, Université Claude-Bernard (Lyon I), Ville de Lyon, Ville de Saint-Fons, Ville de Villeurbanne.

Il faut aussi se féliciter de la qualité du programme scientifique conçu par l'ensemble de nos divisions spécialisées, bâti sous forme de multicolloques très thématiques avec des conférenciers invités ; ce programme a également laissé largement aux jeunes chimistes la

Nomenclature des composés organiques

Le guide de l'IUPAC : «Nomenclature UICPA des composés organiques» de R. Panicot et J.C. Richer vient de paraître (Masson, 1994, 256 p., 235 F).

possibilité de s'exprimer dans des communications orales ou par affiches.

Un autre constat mérite d'être souligné, c'est la collaboration très étroite qui s'est instaurée entre le siège administratif de la SFC et la section régionale Rhône-Alpes. Le Club des jeunes de Lyon mérite une mention toute spéciale pour le travail que ses membres ont accompli et qui a été déterminant.

Cette contribution des différentes compo-

santes de la SFC mérite d'être soulignée car c'est la première fois qu'elle s'effectue pour assurer la réussite de notre congrès national «SFC 94».

Vous trouverez ci-dessous le compte rendu de l'assemblée générale de la SFC, qui a clos SFC 94 et certaines conférences plénières seront reprises dans un prochain numéro de L'Actualité Chimique

COMPTE RENDU DE L'ASSEMBLÉE GÉNÉRALE 1994 TENUE, LE 30 SEPTEMBRE 1994, A VILLEURBANNE (LYON I)

L'assemblée générale était la dernière manifestation inscrite aux journées de «SFC 94» et suivait immédiatement la séance de clôture de notre réunion scientifique avec, comme conférenciers-invités, MM. Olivier Kahn et Philippe Desmarescaux.

Avant d'ouvrir l'assemblée générale statutaire de la SFC, le président Marc Julia a souhaité associer à son message de reconnaissance, qu'il avait prononcé lors du banquet officiel, la cellule parisienne constituée de Mmes Colliot, Lavergne et M. Perreau, pour la qualité de leur intervention dans la réalisation du montage de notre réunion «SFC 94»

Après ce message de sympathie, le président ouvre l'assemblée générale et rappelle que les sociétaires, qui n'ont pas voté par correspondance pour l'élection d'un poste d'administrateur, peuvent s'acquitter de leur devoir en le faisant sur place. Puis il donne lecture du rapport moral 1993 qui a été rédigé par son prédécesseur, J.-B. Donnet puisqu'il n'a pris sa succession qu'au début de l'année 1994.

RAPPORT MORAL

En décembre 1993, le nombre des adhérents à la Société Française de Chimie adultes et membres de Clubs des Jeunes Sociétaires était de 4.668.

Il est à remarquer qu'en 1993, le développement des adhésions à nos clubs de jeunes s'est confirmé et amplifié par rapport aux années précédentes alors que le nombre de cotisants adultes était en légère régression. Le nombre des clubs de jeunes sociétaires est passé à 13 clubs, couvrant pratiquement toutes les régions de France.

Différents événements ont marqué la vie de notre société en 1993, qui seront développés par grands thèmes. A noter, en particulier, le renouvellement par moitié des membres élus

au conseil d'administration de la société par l'assemblée générale du 13 octobre 1993. Ont été élus MM. J.-C. Bernier, R. Corriu, C. Jeanmart, M. Julia, M. Lavalou, P. Potier.

Je vais traiter les différents aspects de nos actions par centre d'activités.

Analusis

Nous avons assumé le rôle d'opérateur et de coordinateur de cette revue auprès de l'éditeur jusqu'en avril 1993. A cette date, pour répondre à la demande de nos partenaires dans la gestion de cette revue, à savoir la Société de Chimie Industrielle et le GAMS, le Conseil a donné son accord pour que cette autorité de coordination passe au GAMS à la date du 1er avril 1993.

Les résultats obtenus en 1993 se sont nettement améliorés par rapport à l'année précédente puisqu'ils sont passés d'une perte de 170 000 F à un gain de 50 000 F. Néanmoins, cette publication subit une érosion du nombre de ses abonnements, en particulier des abonnements publics institutionnels mais aussi des abonnements membres. Le prix d'abonnement étant considéré comme trop élevé par notre communauté.

L'Actualité Chimique

Après les difficultés rencontrées en 1992 pour trouver une solution au problème financier créé par l'exploitation de *L'Actualité Chimique*, 1993 a été une année de transition pour procéder à la rénovation de notre revue sous l'impulsion de R. Hamelin afin de la rendre plus compétitive sur le marché des revues d'information générale, en particulier pour recueillir la publicité industrielle nécessaire à une exploitation équilibrée.

Après différentes réflexions et analyses, il s'est avéré que notre société n'avait pas, seule, les moyens de procéder au développement nécessaire de la nouvelle formule de *L'Actualité Chimique*, et qu'il était souhaitable de trouver un partenaire professionnel. Une

enquête a été lancée pour déceler des propositions auprès d'éditeurs, notre choix s'étant porté sur les Éditions Dunod pour qu'elles prennent, à compter du 1er janvier 1994, la régie d'édition de *L'Actualité Chimique*. Cette décision entraînait parallèlement la prise en charge par cet éditeur des frais d'impression de notre lettre *SFC Info* qui, de plus, serait encartée régulièrement comme rubrique dans les numéros de *L'Actualité Chimique*, un tiré à part de cette lettre étant destinée aux membres de la SFC non abonnés à *L'Actualité Chimique*.

BSCF

Cette publication, animée par François Mathey, continue actuellement sa rénovation au niveau de la qualité et du nombre des manuscrits publiés. Cette évolution se trouve confirmée par un nombre accru de manuscrits émanant de scientifiques français lesquels soutiennent de nouveau le *BSCF*, mais aussi de scientifiques européens de la Communauté. Les abonnements subissent toujours une érosion mais celle-ci semble quelque peu se stabiliser au niveau des abonnements institutionnels. Il est prévu, en 1994, d'augmenter la périodicité du *BSCF* qui devrait passer de 6 à 9 numéros.

JCP

Cette publication, dont le rédacteur en chef est Mme R. Marx, est en cours de rénovation de son système de référés et de traitement des manuscrits. Aujourd'hui, son érosion d'abonnement est importante et sa diffusion continue à se dégrader.

JCR

Publication commune à la Société Française de Chimie, la Société allemande de chimie et la Société anglaise de chimie, elle est peu alimentée par la communauté scientifique française. Cette remarque avait déjà été formulée en

1992, il semblerait utile de faire porter nos efforts pour mieux promouvoir cette revue.

Animation scientifique

Passons à une autre activité, il s'agit de l'animation scientifique. Je vous donne brièvement la liste des principales réunions organisées par nos divisions scientifiques et sections régionales au cours de 1993.

Divisions spécialisées

Division «Catalyse»

Il faut noter le remarquable succès reçu par l'organisation du premier Congrès européen de catalyse intitulé «Europacat I». Cette manifestation, cautionnée par la Société Française de Chimie et organisée par la division Catalyse, a regroupé quelques 1 100 participants à Montpellier en septembre. Les résultats financiers ont été à la hauteur des espoirs puisque la réunion a permis un retour confortable pour les investissements qui avaient été faits à cette occasion.

Division «Chimie analytique»

Soutien au programme scientifique de la Deauville Conférence, Mai.

Réunion commune de spectroscopie France-Italie-Espagne à Gargagnano (Italie), 24-26 mai.

Division «Chimie physique»

Physical chemistry of molecules and grains in space, Mont-Saint-Odile, 6-10 septembre.

Division «Chimie organique»

«Journée de la division», Paris, 15 mars.

«Journée de la division», Paris, 14 décembre.

Division «Enseignement de la chimie»

«10e Jirec», Grenoble, 12-14 mai.

Division «Chimie de coordination»

Journées annuelles, Dijon, 15-16 décembre.

Division «Chimie du solide»

«Journée du solide», Montpellier, 13-14 mai.

Division «Matériaux polymères et élastomères»

Colloque de la section Nord du GFP, Lille, 12-13 octobre.

Colloque international sur les polymères adhésifs thermofusibles, Notre-Dame de Gravenchon (76), 8-10 novembre.

Colloque national GFP Pau, 23-25 novembre.

Sections régionales

Section Aquitaine

Journées Grand Sud-Ouest Bordeaux, 26 novembre.

Section Alsace

Séminaires de chimie organique de l'EHICS, 5, 12, 19 février, 12 et 19 mars.

2e Journée «Alsace-Suisse», Neuchâtel (Suisse), 21-22 septembre.

Journée Chimie et Santé, Mulhouse, 9 décembre.

Section Bourgogne-Franche Comté

Baptême du Club des Jeunes, 19 mars.

Section Haute Normandie

Journée Chimie et biologie, Mont-Saint-Aignan, 6 mai.

Journée recherche et environnement, Mont-Saint-Aignan, 16 novembre.

Section Languedoc-Roussillon

Conférence du Dr Milton Kerber, Montpellier, 8 novembre.

Section Provence Alpes-Côte d'Azur

Journée de la chimie, Toulouse, 2 avril.

Section Rhône-Alpes

Journée de printemps, Villeurbanne, 18 mai.

Journée d'automne, Lyon, 23 septembre.

Groupes thématiques

Électrochimie

Journée d'études piles et accumulateurs au lithium, Paris, 1er février.

Formulation et Formation

Journée de formation sur les méthodes et comportements rhéologiques. Application à la formulation, Paris, 10 septembre.

Groupe Français d'Étude des Composés d'Insertion

Clermont-Ferrand-Saint-Sauves, 24-26 mars.

Groupe Thermodynamique et Diagrammes de Phases

XIXe JEEP Barcelone 30-31 mars.

Club des jeunes sociétaires

Paris

Dîner-débat «la chimie respecte-t-elle l'environnement ?», 8 avril, Palais de la Mutualité.

Montpellier

1er Congrès international des livres universitaire et scolaire, Montpellier, 26 mars.

Haute Normandie

Après-midi sur la formation post-doctorale, Rouen, 12 février.

Réunions associés

Université d'été de chimie, 1993, Paris 31 août-3 septembre, sur le thème «Luminescence» avec l'UDP, la SCI et l'UIC.

Il faut remarquer que malgré ces activités scientifiques, et malgré le soutien à nos publications, la communauté des chimistes français est trop dispersée et n'est pas encore assez présente au sein de notre société pour lui permettre d'engager des actions proches de celles que peuvent entreprendre nos collègues britanniques, allemands et hollandais au plan européen.

Il faut s'unir pour être efficaces et, si nous n'arrivons pas à ce regroupement, nous n'aurons pas les moyens d'appliquer une politique de développement de nos activités.

A la suite de cette présentation, le président Julia donne la parole à M. Cahuzac pour qu'il présente au nom du trésorier les comptes de l'exercice 1993. A la suite de cette présentation, M. Cahuzac demande qu'il soit procédé aux votes des résolutions donnant à la fois quitus au trésorier et l'approbation des comptes devant l'assemblée générale.

La **résolution n° 1** est adoptée à la majorité moins 4 abstentions sur le texte suivant :

«Ayant pris connaissance du compte d'exploitation de l'exercice 1993 et du bilan d'exercice, du rapport du trésorier et du rapport du commissaire aux comptes, l'assemblée générale approuve ceux-ci se cloturant par une perte de F 416 142,09.

Elle donne quitus de leur mandat de gestion aux membres du conseil d'administration».

La **résolution n° 2** est approuvée à la majorité moins 6 abstentions sur le texte suivant :

«L'assemblée générale approuve l'affectation au compte spécial «Provisions pour frais des unités périphériques» du résultat global des exercices antérieurs de celles-ci, - soit : F 953 695, 39».

La **résolution n° 3** est approuvée à la majorité moins 6 abstentions sur le texte suivant : «L'assemblée générale approuve l'affectation suivante du résultat constaté en 1993, soit : une perte de F 416 142,09».

- Imputation de F 142 103,24 au compte spécial «Provisions pour frais des unités périphériques».

- Imputation de F 41 669 au compte «Dota-

tion, résultant des 10 % statutaires des produits financiers, soit F 81 669, minoré du montant des grands prix de la SFC soit : F 40 000.

Portant ainsi la perte à imputer à : F 599 914,33

– soit : F. 21 702,24 sur le solde de la réserve pour projet associatif 1991-1992.

– F. 351 232,89 sur la réserve pour projet associatif 1993-1995 - correspondant à la perte constatée, hors frais généraux, sur l'exercice pour *L'Actualité Chimique*, majorée du coût des Clubs de Jeunes, soit F 22 789,59.

- F 226 979,20 au compte de report à nouveau».

Les votes à l'assemblée générale ainsi exprimés ont été décomptés de la façon suivante :

– 273 pouvoirs au nom du président ou portés au blanc,

– 93 personnes présentes dans la salle et portant 8 pouvoirs à titre personnel,

– 32 pouvoirs ont été considérés comme nuls ou non exprimés à l'assemblée.

Après ces votes, le président souhaite qu'il soit procédé à la remise des prix de la SFC en premier lieu les Grands Prix de la SFC :

– Le Prix Le Bel a été décerné à Mme Andrée Marquet.

– Le Prix Süe a été décerné à M. J.P. Malrieu.

La présentation de ces lauréats a été faite par MM. Goré et Lacaze et ont fait l'objet d'une information dans *SFC Info* de juillet-août 1994.

Les prix des divisions ont été remis à :

– MM. D. Uguen et F. Brion pour la division Chimie organique et remis par M. J.-P. Genet.

– M. P. Walter pour la division Chimie physique et remis par M. P.-C. Lacaze.

– Mme F. Quignard pour la division Catalyse et remis par M. J. Védrine.

– M. C. Sanchez pour la division Chimie du solide et remis par M. J. Bouix.

– Mme F. Pernot pour la division Enseignement de la chimie et remis par Mme D. Cros.

La division Matériaux polymères et élastomères et la division Chimie de coordination ont décidé de remettre leur prix au cours d'une manifestation propre à leur division.

Un nouveau prix a été attribué pour la première fois, il s'agit d'un prix, d'une valeur de 7 500 F décerné par le jury des rédacteurs du *Bulletin de la Société Chimique de France* présidé Monsieur F. Mathey. Ce prix récompense le meilleur manuscrit de l'année 1993 publié au *BSCF*. Il a été décerné à Monsieur Laurent Saint Jalmes, co-auteur du travail avec Geneviève Eck, Christine Lila, Laurence

Moreau, Laurent Pelsez, Bruno Pfeiffer, Laurent Pelsez, Christian Rolando Jin-Zhu Xu et faisant partie d'une équipe de recherche du laboratoire de M. Marc Julia à l'École Normale Supérieure.

Avant de laisser la parole à la salle, le président de séance donne les résultats des votes dépouillés pour l'élection d'un nouvel administrateur, M. Cahuzac.

Sur 252 bulletins reçus :

– 82 ont été considérés comme blanc,

– 7 ont été considérés comme nuls.

M. L. Cahuzac a obtenu 162 voix. M. R. Corriu a obtenu 1 voix

M. Cahuzac est donc élu. Le Président lui présente ses félicitations.

Une remarque a été formulée par l'une des personnes présentes à l'assemblée qui souhaite que la conférence de clôture soit précédée de l'assemblée générale ce qui permettrait d'avoir un auditoire plus important. Cette proposition ne faisait que reprendre ce qui était le cas lors des précédents «SFC».

En conclusion, M. Julia donne quelques indications sur l'évolution envisagée pour 1994 et 1995.

En clair, comment va notre Société ? Il y a des choses qui vont bien, même très bien et d'autres qui vont mal, très mal.

Il est extrêmement encourageant de voir l'abondance et la qualité de la vie scientifique des divisions et des sections régionales.

Les Clubs des jeunes sont une manifestation de cette vitalité ; Vous avez pu constater certains effets lors du congrès «SFC 94».

On déplore que plus d'une manifestation soit organisée dans l'ignorance totale de notre Société. On gagnerait de l'efficacité en se préoccupant plus de ce qui se fait ailleurs et alentour. Le problème des communications dans la Société est crucial.

En ce qui concerne les ressources, si l'on peut raisonnablement espérer une certaine amélioration dans l'avenir, deux énormes questions sont : le nombre des membres cotisants et les publications.

On peut voir dans le rapport annuel de la Royal Society of Chemistry que ses ressources viennent pour chaque fois un tiers des revenus du portefeuille, des cotisations et des publications.

On ne peut que regretter encore plus que tant de très bons travaux français (les chiffres sont très instructifs) soient publiés par des éditeurs commerciaux ou dans des revues des sociétés scientifiques d'autres pays, contribuant ainsi à leur apporter des moyens qui seraient les bienvenus ici même. Je ne reviendrai pas sur l'origine de cette situation désastreuse mais je

voulais signaler le point et dire que l'évolution récente du *BSCF* est très encourageante. Je ne vois pas pourquoi nous n'aurions pas de revues comparables à celles de nos voisins. Vous avez pu constater que les grandes manœuvres ont commencé ; il existe un danger réel de rester sur le bord de la route !

Une question m'est venue de la base, en Bretagne ; faut-il rassembler toutes les revues françaises de chimie en trois fascicules comme les britanniques ou maintenant les allemands ? les suggestions sont les bienvenues.

Pour le recrutement et les cotisations de membres, j'entends parfois la question : «Que fait la SFC pour moi ?». Je ne répondrai pas comme le Président Kennedy bien que ce soit une très bonne réponse.

J'accepte la question et je pense qu'en effet la SFC doit rendre des services. Une partie du cercle vicieux est que naturellement, avec beaucoup de membres, c'est-à-dire de moyens, elle pourrait faire beaucoup plus mais déjà, sachez que des mesures sont à l'étude pour mieux servir la communauté chimique française.

Toutes les suggestions concernant des services que vous pourriez souhaiter sont les bienvenues et seront examinées sérieusement.

Vous savez peut être déjà que les bureaux de la SFC doivent déménager le 1er janvier 1995 pour aller à la Maison de la Chimie. Cette opération, si elle apporte des désagréments, va avoir le grand avantage de nous rapprocher de la Société de Chimie Industrielle avec laquelle nous entretenons de très bonnes relations. En conjuguant nos efforts, nous espérons un puissant effet de synergie.

Nous avons aussi un léger espoir de voir nos moyens en personnel s'améliorer, bien que nous n'ayons pas d'argent pour payer !!! Un jeune retraité de l'industrie, Claude Mordini nous fait bénéficier de la moitié de son temps et de ses connaissances analytiques, informatiques et d'automatisation. Notre collègue, Claude Quivoron, de son côté veut bien s'occuper à l'avenir des relations étrangères en particulier européennes (ECCC, EurChem, etc.) qu'il connaît bien et des relations avec les écoles de chimie, la Fédération Gay-Lussac. Nous les remercions de leur aide précieuse

En conclusion, malgré les sérieuses difficultés et si nous faisons de gros efforts, nous pouvons raisonnablement espérer que la situation de notre société, va poursuivre le mouvement amorcé sous la présidence de mon prédécesseur, J.-B. Donnet.

DIVISION Chimie du solide

5th EUROPEAN CONFERENCE ON SOLID STATE CHEMISTRY

Montpellier, 4-7 septembre 1995

L'objectif de la conférence, qui se tiendra au «Corum» de Montpellier, sera de faire le point sur l'état de l'art de la chimie du solide en Europe : aspects expérimentaux, théoriques et appliqués.

Langues officielles : français et anglais.

Des communications peuvent être soumises au comité scientifique.

Renseignements : Annie Pradel, tél. : 67.14.33.79.
Fax : 67.14.42.90. ou R. Foglizzo, tél. : 67.14.43.45. Fax : 67.14.43.47.

DIVISION Chimie physique

REVÊTEMENTS ORGANIQUES 53e RÉUNION INTERNATIONALE DE CHIMIE PHYSIQUE

Paris, 2-6 janvier 1995

La réunion a lieu à Paris, au ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, 1, rue Descartes, 75005 Paris).

Thèmes directeurs :

- techniques, procédés et mécanismes,
- caractérisation, propriétés.

Les principaux objectifs de la réunion sont de souligner les acquis et les innovations de la recherche, d'identifier les besoins du monde industriel, et de stimuler les coopérations.

Les conférences et communications invitées seront présentées par : P.-G. de Gennes (Collège de France, Paris), J. Amouroux (ENSC Paris), P. Beck (université de Duisbourg), P. Cabane (Rhône-Poulenc et Saclay), R. Pezron (Total, Cray Valley), J.E. Castle (université du Surrey), R. Eloy (Biomatech, Lyon), G. Lécayon (Saclay), C. Noguera (Paris XI, Orsay), E. Geniès (CEN Grenoble), M. Schott (ENS, Paris VII), J. Tanguy (Saclay), W.J. van Ooij (Middleton, Ohio). Les conférences, communications et discussions seront publiées par l'American Institute of Physics.

Renseignements : Division Chimie physique, Laboratoire de chimie physique, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris.
Tél. : (1) 44.27.62.70. Fax : (1) 44.27.62.26.

FAST ELEMENTARY PROCESSES IN CHEMICAL AND BIOLOGICAL SYSTEMS

Lille, 26-30 juin 1995

Le 54e Congrès international de chimie physique est co-organisé par la division «Chimie physique» de la SFC, l'Associazione Italiana di Chimica Fisica (AICF), la Deutsche Bunsen Gesellschaft für Physikalische Chemie (DBG), la Faraday Division de la Royal Society of Chemistry (RSC) et la Royal Dutch Chemical Society (KNCV).

La conférence traitera des procédés chimiques et physico-chimiques à l'échelle de femto- et picoseconde pour divers systèmes chimiques :

- molécules isolées et clusters libres,
- solutions liquides et solides, cristaux purs et mixtes,
- surfaces et interfaces,
- systèmes organisés à intérêt biologique et technologique.

Une attention particulière sera portée sur :
. les réactions chimiques rapides (détection d'intermédiaires à faible durée de vie),
. l'isomérisation et le transfert électronique ou protonique.

. la réorganisation de l'environnement moléculaire (solvatation, déplacements intraprotéique, relaxation vibrationnelle).

Date limite de soumission des résumés de communications : 31 janvier 1995.

Renseignements : Division Chimie physique/ Ultrafast, Laboratoire de chimie physique, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris.
Tél. : (1) 44.27.62.70. Fax : (1) 44.27.62.26.

DIVISION Enseignement de la chimie

PRIX DE LA DIVISION

Le prix 1994 de la division Enseignement de la chimie a été décerné à Christiane Pernot (maître de conférences à l'université d'Orsay). Il a été remis le 30 septembre dernier, avec les autres prix de la SFC, lors de l'Assemblée générale de Lyon/Villeurbanne.

Parmi les nombreuses actions de Christiane Pernot en faveur de l'enseignement,

nous citerons seulement son rôle moteur dans les actions suivantes : restructuration de l'enseignement expérimental en 1er cycle universitaire, création et gestion du DESS pollution chimique et environnement, mise en place en maîtrise de sciences physiques d'un module de gestion de la communication scientifique, formation des moniteurs de l'enseignement supérieur.

SECTION Normandie (Haute)

RENOUVELLEMENT DU BUREAU

Président	: Jean Bourguignon
Vice-président	: Daniel Davoust
Secrétaire	: Yves Merle
Trésorier	: Jean-Yves Valnot

Renseignements : J. Bourguignon, Laboratoire chimie organique, INSA, place Émile Blondel, BP 08, 76131 Mont Saint-Aignan Cedex. Tél. : 35.52.84.14. Fax : 35.52.84.10.

JOURNÉE JEUNES CHERCHEURS

Le bureau de la section de Haute Normandie de la SFC est renouvelé le 30 novembre 1994. L'élection du nouveau bureau aura lieu à l'issue de l'Assemblée générale qui suivra une «Journée Jeunes Chercheurs» organisée par le Club Jeunes Sociétaires.

Ces quatre dernières années, la section locale a organisé cinq journées à thèmes au cours desquelles 30 conférences ont été prononcées.

Un club Jeunes Sociétaires a été mis en place avec lequel sont organisées conjointement des Journées Jeunes Chercheurs. A l'occasion de ces journées, 56 thésards sont intervenus.

La section locale a, par ailleurs, apporté son soutien à quatre manifestations ou congrès et à une quinzaine de conférences organisées par des laboratoires de chimie des universités de Haute Normandie. La section a aussi apporté une aide aux «Olympiades».

Ce rappel témoigne d'une activité régulière et soutenue au service de la communauté des chimistes.

Renseignements : J. Bourguignon, Laboratoire chimie organique, INSA, place Émile Blondel, BP 08, 76131 Mont Saint-Aignan Cedex. Tél. : 35.52.84.14. Fax : 35.52.84.10.

SECTION Nord - Pas-de-Calais

RENOUVELLEMENT DU BUREAU

Les élections de la section se sont déroulées le 14 juin dernier.

Président : André Mortreux,

Vice-président : Pierre Legrand,

Vice-Président (Compiègne) :

Élisabeth Bordes

Secrétaire : Jean-Claude Fisher,

Trésorier : Pierre Grandclaudon.

Renseignements : A. Mortreux, Laboratoire de catalyse hétérogène et homogène, Groupe chimie organique appliquée, URA 402, bât. C7, BP 108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex. Tél. : 20.43.49.27. Fax : 20.43.65.85.

SECTION Poitou - Charentes - Limousin - Touraine

La réunion annuelle de la section (Limoges, 30 novembre 1994) a eu pour thème la chimie et les céramiques.

Renseignements : Jean Jarrige, tél. : 55.45.75.53 (Fax : 55.45.75.86) ou Djamilia Hourlier, tél. : 55.45.74.63.

PLIS CACHETÉS

La SFC a reçu les plis cachetés suivants (droits de garde 80 F par pli cacheté déposé :

- le 20 septembre 1994, de Mme M.C. Lévy, sous le numéro 274.

- le 12 octobre 1994, de M. Robert Luft, sous le numéro 275.

- le 13 octobre 1994, de MM. N. Durand et C. Fabre (Rhône-Poulenc Informatique, L-94056), sous le numéro 276.

Union européenne

DEVENEZ CHIMISTE EUROPÉEN

Rappelons que cette qualification peut être accordée à des universitaires ou à des ingénieurs chimistes membres de la Société Française de Chimie, ayant un diplôme retenu dans la charte d'évaluation et une expérience personnelle d'au moins 3 ans. Le secrétariat du conseil de la chimie de la communauté européenne (ECCC) et assuré par la Royal Society of Chemistry.

Informations : Société Française de chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. (1) 42.25.20.78. Fax : (1) 43.25.87.63.

LA CHIMIE ET LE 4^E PROGRAMME CADRE DE RECHERCHE ET DE DÉVELOPPEMENT (PCRD) DE L'UNION EUROPÉENNE

La presse s'est fait l'écho de l'adoption, en mars dernier, du 4^e PCRD de l'Union européenne, pour la période 1994/1998. Le montant global alloué est de 12 300 Mécus (millions d'écus ; 1 écu = 6,5 F), plus une réserve de 700 Mécus qui seront affectés en juin 1996.

Le 4^e PCRD comporte 18 programmes spécifiques, qui sont en cours d'adoption par le Conseil européen des ministres de la Recherche. Il n'existe pas de programme

spécifique en chimie proprement dit, mais cette discipline doit se sentir concernée par, au moins, 11 programmes spécifiques (voir tableau ci-dessous).

Un article consacré à la «La chimie et le 4^e PCRD» paraîtra dans un prochain numéro de *L'Actualité Chimique*.

Afin de coordonner et d'encourager la soumission de projets en chimie, dans le cadre de l'un de ces programmes spécifiques, le Conseil Européen de l'Industrie Chimique (Cefic) termine actuellement la préparation d'un programme général de recherches coordonnées «Sustainable Technologies» ou «Sustech. Huit thèmes fédérateurs ont, d'ores et déjà, été définis par le Cefic et doivent concerner, à la fois, les centres industriels et les équipes universitaires (au sens large) : minimisation des déchets ; nouveaux procédés technologiques ; contrôle et simulation des procédés ; outils pour la gestion de l'environnement ; réhabilitation des sols ; production chimique et énergétique à partir de la biomasse ; procédés liés à la technologie de l'information.

Des informations complémentaires sur cette initiative européenne Sustech peuvent être obtenues auprès du Dr J. Bricknell, Cefic, avenue E. Van Nieuwenhuysse 4, boîte 1, B-1160 Bruxelles, Belgique. Fax : +32 (2) 676 73 00.

Tableau - Ventilation du budget du quatrième programme-cadre

Domaine	Budget en millions d'écus
1 Télématique	843
2 Technologies des communications	630
3 Technologies de l'information	1932
4 Technologies industrielles et matériaux	1707
5 Normes, mesures et essais	288
6 Environnement et climat	852
7 Sciences et technologies marines	228
8 Biotechnologie	552
9 Biomédecine et santé	336
10 Agriculture et pêche	684
11 Énergie non nucléaire	1 002
12 Sécurité de la fission nucléaire	414
13 Fusion thermonucléaire contrôlée	840
14 Transports	240
15 Recherche socio-économique	138
16 Coopération internationale	540
17 Diffusion et valorisation des résultats de la recherche	330
18 Formation et mobilité des chercheurs	744
Total	12 300

IUPAC

Nomenclature, symboles, unités et leur utilisation en analyse spectrochimique XV. Spectroscopie moléculaire à laser pour l'analyse chimique - Principe des lasers (Nomenclature, symbols, units, and their usage in spectrochemical analysis. XV. Laser-based molecular spectroscopy for chemical analysis - Laser fundamentals)

Ce rapport est le 15e de la série des *Méthodes spectrochimiques d'analyse* publiée par la Commission V-4 de l'IUPAC. Il concerne les propriétés fondamentales des lasers utilisés dans le domaine des longueurs d'onde optiques. Ce rapport a cinq parties principales : introduction aux lasers ; types de lasers ; propagation laser, dynamique laser et exploitation des propriétés des lasers.

Les commentaires de ce document sont les bienvenus et doivent être adressés, avant le 30 avril 1995, au Dr D.S. Moore, Chemical Science and Technology Division, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico 87544, États-Unis.

Nomenclature, symboles, unités et leur utilisation en analyse spectrochimique XI. Détection des radiations (Nomenclature, symbols, units, and their usage in spectrochemical analysis. XI. Detection of radiation)

Ce document traite de la nomenclature, des symboles et de leur utilisation dans le domaine de l'instrumentation pour la détection des radiations par spectroscopie analytique d'émission atomique et moléculaire, d'absorption et de fluorescence dans le domaine des longueurs d'onde optiques ou des rayons X (c'est-à-dire entre 10 pm et 1 mm). Ce document est divisé en 12 chapitres traitant des différents aspects des détecteurs incluant des aspects fondamentaux sur la détection des radiations aussi bien que des principaux détecteurs pour toute radiation, à l'exception des émulsions photographiques. Des définitions sont données pour les propriétés des détecteurs, des détecteurs thermiques, des détecteurs photoémisifs, des détecteurs à semi-conducteur, et des détecteurs à résolution spatiale.

Les propriétés des détecteurs sont décrites en détail en soulignant leurs caractéristiques fondamentales telles que la sensibilité, l'efficacité quantique, le bruit, la détection la linéa-

rité et les caractéristiques en fonction du temps. Ce document ne traite pas de l'électronique associée aux détecteurs. Dans certains cas, les détecteurs pour rayons X, qui sont généralement basés sur l'effet des rayons X sur la structure électronique de la matière, sont traités à part.

Les commentaires de ce document sont les bienvenus et doivent être adressés, avant le 30 avril 1995, à S. Moore, Chemical Science and Technology Division, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico 875, États-Unis.

Nomenclature des systèmes cycliques condensés et pontés (Nomenclature of fused and bridged fused ring systems)

La nomenclature relative aux cycles condensés est une méthode de dénomination des systèmes polycycliques ne possédant pas de nom usuel et au sein desquels aucune paire de cycle ne présente plus de deux atomes et d'une liaison en commun. Le système polycyclique est représenté dans le plan et analysé pour en identifier une partie considérée comme structure de base sur laquelle viennent se fixer les autres cycles. Les liaisons et atomes communs aux différentes parties sont indiqués dans le nom.

Le système est considéré comme déshydrogéné (maximum possible de doubles liaisons non cumulées) et les positions saturées sont identifiées par des hydrogènes avec des indices de position. Dans le cas des systèmes comportant des cycles condensés pontés, deux positions non adjacentes se trouvent liées par un pont saturé ou non qui se compose d'un ou plusieurs atomes. Ce pont ne doit pas en lui-même créer un cycle qu'il est préférable d'inclure dans la dénomination du système condensé.

La nomenclature relative aux cycles condensés est décrite brièvement dans le *Guide sur la Nomenclature des Composés Organiques de l'IUPAC* (Recommandations 1993). Ce document fournit la première description complète de ce système de nomenclature. La bibliographie des systèmes cycliques proposé par le CAS Ring Systems Handbook porte sur plus de 94 000 composés dont approximativement 75 % sont des systèmes cycliques condensés. Des copies de

ce document sont disponibles auprès des centres régionaux de l'IUPAC.

Les commentaires de ce document sont les bienvenus et doivent être adressés, avant le 30 avril 1995, au Dr G.P. Moss, Department of Chemistry, Queen Mary and Westfield College, Mile End Road, London E1 4NS, Grande-Bretagne.

Glossaire des termes utilisés en photochimie (Glossary of terms used in photochemistry)

Une version provisoire de ce Glossaire a été publiée en 1983-1984 dans *Newsletters of the European Photochemical Association*, the Inter-American Photochemical Society et dans *The Japanese Photochemical Association*. La première édition du glossaire des termes utilisés en photochimie a été préparée par S.E. Braslavsky et K.N. Houk pour être publiée dans la Commission de photochimie. Elle a été publiée ensuite en 1988 dans *Pure and Appl. Chem.*, 1988, 60, 1055-1106 et depuis a été incorporée dans le volume II du *Handbook of Organic Photochemistry* (J.C. Scaiano Ed., CRC Press Inc., Boca Raton, 1989) et dans *Photochromism: Molecules and Systems* (H. Dürr et H. Bouas-Laurent Eds., Elsevier Science Publishers, 1990).

Dans cette seconde édition, quelques erreurs mineures de la 1re édition ont été corrigées et, de plus, des termes relatifs aux processus de transfert électronique (photoinduits) ont été ajoutés.

Toute personne souhaitant contribuer à la critique de ces documents, avant leur parution au titre de «Recommandations définitives», peut obtenir une copie du texte intégral auprès de Françoise Rouquerol

Les commentaires de ce document sont les bienvenus et doivent être adressés, avant le 30 juin 1995, au Dr D.J. Coyle, Cookson Group plc., Cookson Technology Centre, Sandy Lane, Yarnton, Oxon OX5 1PF, Grande-Bretagne.

- Toute personne souhaitant contribuer à la critique de ces documents, avant leur parution au titre de «Recommandations définitives», peut obtenir une copie des textes intégraux auprès de : Françoise Rouquerol, Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie, 26 rue du 141e RIA, 13331 Marseille Cedex 3.

Manifestations

LES FULLERÈNES

PARIS

4e trimestre 1994

Le C60, molécule de l'avenir ? tel est le thème de cette exposition du Palais de la Découverte, sur environ 50 m².

Renseignements : Palais de la Découverte, avenue Franklin D. Roosevelt, 75008 Paris. Tél. : (1) 40.74.80.00.

FUSION. DOMPTER L'ÉNERGIE DU SOLEIL

PARIS

jusqu'au 8 janvier 1995

Cette exposition au Palais de la Découverte est organisée par le Consortium Exposition Fusion (coordination Association Euratom, Suisse) de la Commission des Communautés européennes

Renseignements : Palais de la Découverte, avenue Franklin D. Roosevelt, 75008 Paris. Tél. : (1) 40.74.80.00.

COURS DE J.-M. LEHN ET SÉMINAIRES

PARIS (COLLÈGE DE FRANCE)

Les cours 1994-1995 de J.-M. Lehn ont commencé en novembre. Ils ont lieu au Collège

de France (salle 1) à 9 h 30, sur le thème des composants moléculaires et supramoléculaires. Ils sont suivis, à 10 h 45, d'un séminaire :

– 13 janvier 1995, J.M.J. Fréchet (Cornell, Ithaca, États-Unis) : *Dendrimères et polymères.*
– 27 janvier 1995, J.-L. Martin (Inserm, Palaiseau) : *Dynamique et mécanisme de transfert d'électron photo-induit en biologie : l'exemple du centre réactionnel bactérien.*
– 3 février 1995, E. Amouyal (Orsay) : *Systèmes photochimiquesupramoléculaires et conversion d'énergie lumineuse.*

Renseignements : Raphaële Poudrous, Collège de France, 11 place Marcelin-Berthelot, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 44.27.13.72. Fax : (1) 44.27.13.56.

2e JOURNÉE JEUNES CHERCHEURS

PARIS

12 janvier 1995

Cette journée, organisée par la Société de Chimie Thérapeutique, s'adresse à tous les jeunes chercheurs en chimie organique ou chimie pharmaceutique, thésés ou non. Il sera proposé deux conférences

présentées par des industriels (Roussel-Uclaf, Lipha) sur le rôle du chimiste organicien dans la recherche pharmaceutique.

Renseignements : Dr Sylvie Robert-Piessard, Laboratoire de chimie thérapeutique, Faculté de pharmacie, 1, rue Gaston Veil, 44035 Nantes Cedex 01. Tél. : (1) 40.41.28.28, poste 2726.

9e FORUM HORIZON CHIMIE

PARIS

25-26 janvier 1995

Organisé par l'EHICS, l'ENSCP, l'ENSIC et l'ESPCI, ce 9e Forum regroupe des exposants du monde de la chimie, des simulations d'entretiens d'embauche, des tables rondes, conférences...

Renseignements : Ph. Jarry, 10, rue Vauquelin, 75005 Paris. Tél. : (1) 45.35.41.82. Fax : (1) 40.79.44.25.

8e SALON DE L'ANALYSE INDUSTRIELLE

PARIS

7-9 février 1995

Le salon se tiendra au CNIT à Paris-La-Défense.

Renseignements : MCI, 19, rue d'Athènes, 75009 Paris. Tél. : (1) 44.53.72.20. Fax : (1) 44.53.72.22.

EUROCAPT 95

PARIS

7-9 février 1995

Le 5e forum des capteurs et des transmetteurs se tiendra au CNIT de Paris-La-Défense.

Renseignements : MCI, 19, rue d'Athènes, 75009 Paris. Tél. : (1) 44.53.72.20. Fax : (1) 44.53.72.22.

EASTCHEM' 95

Varsovie (Pologne)

7-9 février 1995

Eastchem' 95 est la 3e Exposition internationale, avec conférence, pour les produits chimiques en Europe de l'Est et du Centre.

Renseignements : Expoconsult, PO Box 200, 3600 AE Maarsen, Pays-Bas. Tél. : + 31 3465 73777. Fax : + 31 3465 73811.

AUTOMATION, ROBOTIC AND ARTIFICIAL INTELLIGENCE APPLIED TO ANALYTICAL CHEMISTRY LABORATORY MEDICINE

MONTREUX (SUISSE)

7-10 février 1995

Renseignements : Scitec, av. de Provence 20, CH-1000 Lausanne 20, Suisse. Tél. : + 41 (21) 624 15 33. Fax : + 41 (21) 624 15 49.

Tarif préférentiel

Formulaire à renvoyer à la Société Française de Chimie

250, rue St Jacques, 75005 Paris,
Tél. : (33-1) 43 25 20 78,
Fax. : (1) 43 25 87 63.

Nom _____ Prénom _____

Adresse _____

Code postal _____ Ville _____

Je souhaite m'abonner à *L'Actualité Chimique* et souhaite bénéficier du tarif préférentiel réservé aux membres de la SFC

A _____ le _____ Signature

PARIS
Porte de Versailles
28-31 mars 1995



Salon du Laboratoire

**Le rendez-vous
international
de l'analyse et
des techniques
de laboratoire.**



COMITÉ DES EXPOSITIONS DE PARIS

55, quai Alphonse Le Gallo BP 317
92107 Boulogne Cedex France
Fax : 16 (1) 49 09 60 03