



Nonylphénols

**Synthèse spécifique au secteur d'activité
Agroalimentaire**

I. Description et Composés

II. Origine et Présence dans l'environnement

III. Secteur d'utilisation

IV. Valeurs de référence

V. Substitution et réduction des rejets

Sources :

*- I N E R I S - Données technico-économiques
sur les substances chimiques en France*

- Agence de l'Eau

I. Description et composés

Les nonylphénols appartiennent à la famille des alkyl phénols. Ils constituent une famille de composés de formule $C_6H_4(OH)C_9H_{19}$ possédant un noyau benzénique et une chaîne carbonée à 9 carbones, linéaire ou ramifiée. Les nonylphénols ramifiés possèdent une chaîne principale de 8 carbones au maximum, le degré de branchements et leurs positions sont très variables selon les isomères.

Les nonylphénols se présentent sous la forme d'un liquide visqueux jaune pâle et dégagent une légère odeur phénolique. Ils sont généralement disponibles en solution avec des impuretés (dont le dinonylphénol). Il existe aussi des formulations commerciales de mélange « nonylphénol / dinonylphénol ». Les nonylphénols sont également présents sous forme d'impuretés dans les solutions de dinonylphénols.

De grandes quantités de nonylphénols sont utilisées pour produire des éthoxylates de nonylphénols, qui sont ensuite incorporés dans des formulations. Les éthoxylates de nonylphénols ne sont pas stables dans l'environnement et sont rapidement dégradés en nonylphénols. Pour cette raison, l'union européenne a évalué conjointement les risques pour les nonylphénols et les éthoxylates de nonylphénols.

Les principaux composés sont :

- n-nonylphénols: mélange d'isomères de nonylphénols dont la chaîne alkylée est linéaire ;
- 4-nonylphénol linéaire, 4-n-nonylphénol ou p-nonylphénol ;
- 4-nonylphénol ramifié: mélange de nonylphénols à chaînes ramifiées, toutes en position 4 sur le cycle benzénique, correspondant à la principale proportion des nonylphénols industriels ;
- nonylphénol ramifié (mélange d'isomères dont la chaîne alkyle est ramifiée).

II. Origine et présence dans l'environnement

Il n'existe pas de sources naturelles connues de nonylphénols et des éthoxylates de nonylphénols. La présence de ces substances dans l'environnement résulte donc seulement de l'activité anthropique.

Les stations d'épuration sont les plus gros émetteurs de nonylphénols vers le milieu aquatique.

Les émissions diffuses liées aux Nonylphénols sont principalement liées à l'épandage agricole de boues de station d'épuration. L'utilisation des éthoxylates de nonylphénols dans l'industrie des engrais pourrait entraîner des émissions diffuses de ces substances dans le sol.

En 2010, la région Provence-Alpes-Côte d'Azur comprend le plus grand nombre de déclarants.

Les nonylphénols utilisés en France sont totalement importés. Ils sont distribués par au moins quatre sociétés en France (AJV International, Brenntag, Helm France, Univar) pour les nonylphénols et 3 sociétés pour les éthoxylates de nonylphénols (Dr W Kolb, Helm France, Univar).

Les émissions industrielles en nonylphénols vers le milieu aquatique pour 2010 ont été de 377 kg soit un flux d'environ 1,3 kg/jour. La quasi-totalité a été rejetée dans le milieu naturel (sans présager d'un éventuel traitement en amont du rejet).

Les nonylphénols, ayant une faible solubilité dans l'eau, se répartissent préférentiellement dans la matière organique. Ils ont une faible mobilité qui limite leur capacité à se disperser dans la phase aqueuse du sol et des sédiments. Aux pH des eaux naturelles, la molécule de nonylphénol reste donc plutôt sous sa forme non dissociée.

Les alkylphénols font partie des substances dont les concentrations dans les eaux brutes sont les plus fortes (> 1 µg/L) avec selon les composés des concentrations comprises entre 2 et 9,7 µg/L.

Dans les eaux traitées secondaires, même si une réduction significative des concentrations par rapport aux eaux usées brutes est généralement observée, des concentrations moyennes supérieures à 1 µg/L ont été fréquemment mesurées. Les 4-NP, 4-NP1EO et le 4-NP2EO sont quantifiés en sortie de STEP secondaires dans 100 % des cas et à des concentrations moyennes inférieures au µg/L (de l'ordre de quelques centaines de ng/L), globalement plus faibles qu'en entrée. En effet, au cours du passage en station d'épuration, plusieurs substances organiques hydrophobes telles que les alkylphénols sont retenues sous forme particulaire et transférées dans les boues. Contrairement à ces composés, le 4-NP1EC est quantifié à des concentrations quasiment égales en entrée et sortie de STEP (moyenne de 2,3 µg/L). En effet, ce produit de dégradation est formé par dégradation aérobie des alkylphénols.

Dans les eaux tertiaires, les fréquences de quantification et les niveaux de concentration diminuent fortement, en comparaison avec les sorties de traitements secondaires. Plus de la moitié des substances prioritaires de la DCE n'est plus détectée, néanmoins le 4-NP est toujours présent. De plus, le 4-NP1EC est détecté à des concentrations plus élevées : sa concentration a tendance à augmenter au fur et à mesure des traitements y compris pour les traitements tertiaires d'affinage. Seuls certains traitements avancés appliquent une élimination plus poussée et permettent de diminuer ces concentrations (inférieure à 0,5 µg/L).

III. Valeurs de référence

Eau

* Les nonylphénols font partie de la liste des 41 substances caractéristiques du bon état chimique des eaux, selon la DCE, et sont classées Substances Dangereuses Prioritaires.

A ce titre, la DCE impose la suppression des rejets des nonylphénols dans les eaux de surface à échéance 2021.

La circulaire du 07/05/2007 impose quant à elle une réduction des rejets de TBT dans l'eau de 50% à échéance 2015.

* **La directive n°2008/105/CE du 16/12/08** établit les normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau dont celles concernant les nonylphénols. La norme de qualité environnementale (NQE) pour le 4-nonylphénol est de 0,3 µg/L (moyenne annuelle) et de 2 µg/L (concentration maximale admissible).

* **L'arrêté du 31 janvier 2008**, relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets, précise les seuils de rejets pour les nonylphénols et éthoxylates de nonylphénol

(NP/NPE) dans l'eau, l'air et le sol au-dessus desquels les industriels sont soumis à déclaration. Dans l'eau, ce seuil est 0 kg/an.

* Ces substances sont également listées dans l'**arrêté du 17 juillet 2009** relatif aux mesures de prévention ou de limitation des introductions de polluants dans les eaux souterraines. Cet arrêté établit de nouvelles règles pour encadrer les rejets de polluants vers les eaux souterraines et ce, quelle que soit leur origine

* La **note ministérielle RSDE du 27/04/2011** fixe les seuils suivants :

-Flux de la colonne A de l'annexe I fixe une valeur de 2 g/j au-delà de laquelle une surveillance trimestrielle est à prévoir.

-le flux de la colonne B de l'annexe I fixe une valeur de 10 g/j au-delà de laquelle une réflexion sur les possibilités de réductions des émissions est à engager.

Alimentaire

*Les nonylphénols et les éthoxylates de nonylphénols ne peuvent être mis sur le marché ni employés en tant que substances ou constituants de préparations à des concentrations égales ou supérieures à 0,1 % en masse pour les usages suivants (**directive 2003/53/CE du 18 juin 2003** et reprise dans **l'Annexe XVII du règlement REACH**) : le nettoyage industriel et institutionnel (sauf lorsque les liquides de nettoyage sont recyclés ou incinérés) ; les produits de nettoyage domestique ; les produits de traitement des trayons (médecine vétérinaire) ; l'usinage des métaux (sauf lorsque les liquides de nettoyage sont recyclés ou incinérés).

IV. Secteur d'utilisation

*Les nonylphénols sont principalement utilisés pour la production des éthoxylates de nonylphénols; la production de certaines matières plastiques et la production des oximes phénoliques.

*Le Trinonylphénol phosphite (TNPP) est un additif qui colore et améliore les performances de certains plastiques courants comme, par exemple, le PVC. C'est un agent antioxydant et stabilisant des matières plastiques et caoutchoucs, notamment des polyéthylènes haute et basse densités et du polychlorure de vinyle.

Le TNPP est également utilisé comme additif de résine polymérique dans les **emballages pour contact alimentaire**. Dans la liste des additifs qui peuvent entrer dans la fabrication des matériaux et matières plastiques pouvant être en contact avec les denrées alimentaires, ce produit figure sous la dénomination phosphite de trisonyl et/ou dinonylphényle) (directive 2002/72/CE du 6 août 2002).

* Les éthoxylates de nonylphénols peuvent être impliqués dans la production de **produits phytosanitaires**, dans lesquels ils sont utilisés en tant qu'agents mouillants, dispersants et émulsifiants. La directive 2003/53/CE du 18 juin 2003 interdit les nonylphénols dans les pesticides en tant que coformulant depuis début 2005. Néanmoins, en France, les autorisations des pesticides sont valables dix ans, donc en 2015 (horizon de la directive-cadre pour la suppression des rejets), les pesticides autorisés ne contiendront théoriquement plus de nonylphénols.

-Usage en tant qu'adjuvant : Les nonylphénols polyéthoxylés sont utilisés comme agents mouillants et vendus commercialement comme **additifs prêts à l'emploi pour bouillies herbicides**, fongicides et

insecticides. Le produit « Agral 90 » dosé à 945 g de nonylphénols polyéthoxylés par litre de solution de la marque Syngenta Agro a été identifié comme un de ces additifs.

-Les Biocides : La directive 2003/53/CE du 18 juin 2003 interdit les éthoxylates de nonylphénols dans les biocides en tant que coformulant.

Cependant, des éthoxylates de nonylphénols sont encore recensés sur e-phy comme biocide. Par exemple, le produit « NUMA V.O.H », de Numatic International contient des éthoxylates de nonylphénols. Ce produit est à usage bactéricide et/ou fongicide.

On constate donc qu'il subsiste un faible nombre de produits (2 ?), soit additifs pour bouillies, soit traitements bactéricides/fongicides, qui comprennent des composés du nonylphénols, qui ne sont pas visés par la directive 2003/53/CE et qui pourraient être une source indirecte de nonylphénols dans l'environnement.

* L'utilisation des éthoxylates de nonylphénols dans l'industrie des **engrais** n'est pas fréquemment documentée. Néanmoins, en 2004, un fabricant français de produits les comportant avait indiqué leur utilisation comme antimottants, anticollants pour la préparation de l'acide phosphorique.

* Les nonylphénols peuvent aussi être utilisés dans le cadre du **nettoyage industriel**. Cet usage est visé par la directive 2003/53/CE du 18 juin 2003. Plusieurs éléments laissent néanmoins penser que les éthoxylates de nonylphénols sont encore couramment utilisés dans ce type de contexte : les renseignements recueillis auprès de certains formulateurs de produits de nettoyage ainsi que leur présence généralisée dans les ressources en eau d'après les agences de l'eau (et les mesures de distributeurs d'eau sur les eaux de surface en région parisienne) ainsi que des textiles.

* Il est possible de retrouver les nonylphénols dans les **matériaux de génie civil**. Les éthoxylates de nonylphénols sont également utilisés dans certains **additifs pour le béton, le ciment, le nettoyage des sables et les émulsions de bitumes**. Le nonylphénol pourrait entrer dans la composition d'un durcisseur pour béton.

V. Substitution et réduction des rejets

1. Techniques de réduction des rejets

* *L'adsorption sur charbon actif et l'adsorption sur lit mobile continu*

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des ions ou des molécules de façon plus ou moins réversible.

Le charbon actif est le plus souvent utilisé comme traitement de finition pour ramener les teneurs (en DCO, ou d'autres composés organiques, etc....) à des valeurs conformes aux objectifs demandés ou sur des effluents spécifiques rejetés à faible débit.

Son utilisation pour traiter des effluents concentrés entraînerait une saturation rapide du charbon.

AVANTAGES :

- Bonne espérance d'efficacité sur une large gamme de substances
- Complémentaire des traitements classiques préalables
- Bonne reproductibilité des essais laboratoire à l'échelle industrielle
- Nombreux types de charbon "technique" disponibles sur le marché

- Possibilité de régénérer plusieurs fois la même charge de charbon
- Souplesse de fonctionnement
- Adaptation facile en finition d'une filière existante (moyennant mise en place d'une protection par filtration pour éviter les colmatages)
- Un des procédés les moins onéreux parmi les procédés équivalents cités dans l'étude (peu d'équipements et d'instrumentation, simplicité du principe)
- Possibilités de location d'installations mobiles (ne serait-ce que pour valider la filière dans un premier temps)

INCONVENIENTS / CONTRAINTES D'EXPLOITATION :

- Gestion des eaux de lavages (si régénération à l'eau)
- 2 unités en parallèle si la continuité de fonctionnement est nécessaire (1 en régénération, 1 en fonctionnement), ou utilisation de bonbonnes interchangeables
- Nécessité d'essais préalable en laboratoire (capacités d'adsorption, risques de relargage, CA le mieux adapté, estimation des coûts de fonctionnement)
- Le coût du charbon augmente avec sa "technicité"
- Non adapté au traitement des effluents chargés (saturation)
- Précautions à prendre au redémarrage après un arrêt prolongé (risques de relargage)
- Suivi analytique régulier pour anticiper les régénérations
- Performances très variables, fortement dépendantes des autres polluants présents - Efficacités supérieures à 50% dans les cas favorables
- Procédé non sélectif - Risque de coûts de régénération ou de renouvellement élevés en cas de fortes teneurs en polluants.

* *les process d'oxydation avancées (AOP) ou d'oxydation chimique et l'oxydation électrochimique*

L'oxydation consiste à transformer les composés (molécules) potentiellement nuisibles ou toxiques à l'état de CO₂ et H₂O moins nuisibles en utilisant l'oxygène de l'air comme oxydant.

AVANTAGES :

- Peut s'appliquer en traitement de la phase gazeuse d'un stripping (pour les flux suffisamment importants)

INCONVENIENTS / CONTRAINTES D'EXPLOITATION :

- Pas adapté à la destruction d'effluents aqueux dilués (cas généralement des substances dangereuses visées)
- A réserver aux cas de pollution très concentrée et apportant un pouvoir calorifique (surtout en traitement sur site)
- Maîtrise totale du pouvoir calorifique de l'alimentation
- Risque de consommation énergétique démesurée avec des effluents aqueux (complément en gaz naturel ou autre combustible)
- Externalisation souhaitable en co-incinération avec des effluents à pouvoir calorifique plus important

**la nanofiltration ou osmose inverse ;*

Les techniques membranaires sont des procédés de séparation physique mettant en œuvre des pellicules minces (film), semi-perméables, synthétisées à base de produits minéraux ou organiques. Cette pellicule, appelée membrane constitue une barrière sélective, qui selon le diamètre des pores qu'elle contient, permet de séparer les constituants d'un fluide en fonction de leur taille.

Le transfert d'un élément d'une phase vers une autre est effectué sous l'impulsion d'une force motrice qui peut être : la pression, un gradient de température ou un champ électrique.

La nanofiltration (0,01-0,001 μ m) et l'osmose inverse (< 0,001 μ m) sont réservées pour retenir les substances dissoutes (ions).

La nanofiltration permet de piéger les éléments tri et bivalents et présente une efficacité moindre sur les monovalents.

L'osmose inverse retient la plupart des substances dissoutes. Elle est souvent utilisée pour la déminéralisation, le dessalement et la production d'eau potable à partir de l'eau de mer. Ces deux procédés nécessitent un fonctionnement à des pressions élevées

AVANTAGES :

- En théorie ces procédés sont applicables pour l'ensemble des substances dangereuses concernées, les obstacles se situant dans la définition des différents niveaux de traitement au sein d'une même installation (succession des porosités décroissantes), dans le choix des matériaux et dans les taux de conversion volumique pouvant être obtenus
- Adaptation facile en finition d'une filière existante (moyennant mise en place d'une protection par filtration)
- Production d'une eau traitée réutilisable généralement, même pour des usages moins nobles que l'usage initial
- Intérêt économique supplémentaire dans le cas (rare) d'une valorisation de la matière concentrée
- Très bonnes performances épuratoires (rétention totale envisageable) pour les substances concernées mais probablement au prix d'un taux de conversion volumique moyen (déchets liquides à retraiter en quantité importante)
- Qualité de l'eau traitée plutôt stable malgré des variations de la qualité en entrée -
Rejet "zéro" envisageable si la réutilisation de l'eau traitée est possible
- Large gamme de matériaux (organiques ou minéraux) et de technologies disponibles (formes des membranes) permettant de s'adapter à la pollution à traiter.

INCONVENIENTS / CONTRAINTES D'EXPLOITATION :

- Sensibilité des membranes (organiques notamment) par rapport à certaines substances ("poisons") se fixant irréversiblement, dénaturant la membrane et dégradant ses performances à terme (d'où l'importance du choix du matériau)
- Sensibilité aux sels et dépôts calciques
- Sensibilité des membranes organiques aux pH extrêmes et aux températures élevées
- Production d'un concentrât (5 à 30% du volume entrant par étage en général) et d'effluents de lavages à retraiter ou à évacuer comme déchet liquide
- Coûts élevés des installations en investissement et en exploitation (gestion des concentras et effluents de lavages, main d'œuvre et énergie notamment)
- Essais pilotes préalables indispensables (performances, taux de conversion volumique)
- Prépondérance de l'expérience des fabricants pour un type de pollution donnée.

* *l'électrocoagulation*

L'électrocoagulation constitue un procédé dérivé dont le principe est l'utilisation du courant électrique pour générer in-situ les agents coagulants (fer, aluminium) et des microbulles (oxygène, hydrogène) participant à la flottation des boues formées. Les installations sont plus compactes que pour le procédé classique et peuvent avoir des performances supérieures.

AVANTAGES :

- Bonne reproductibilité des essais laboratoire à l'échelle industrielle
- Simplicité du principe de fonctionnement
- Coûts d'investissements modérés
- Possibilité d'améliorer les performances en utilisant des agents insolubilisant ou chélatants
- L'électrocoagulation, procédé dérivé moins répandu, permettrait d'obtenir selon les cas des performances un peu meilleures pour des installations plus compactes

INCONVENIENTS / CONTRAINTES D'EXPLOITATION :

- En général inopérant sur les polluants à l'état dissous, sauf cas d'adsorption sur les floccs formés ou sur du charbon actif en poudre
- Risque de production de boues, à déshydrater (éventuellement), et à évacuer
- Conditions de pH pouvant nécessiter une correction des eaux traitées avant rejet ou avant un traitement de finition complémentaire - Conditions de traitement pouvant être antagonistes entre les différents polluants à traiter
- Risques de transfert de pollution (COV) vers l'atmosphère avec l'aéroflottation
- Suivi analytique rigoureux et entretien / maintenance réguliers des instruments
- Difficile à maîtriser lorsque la qualité des effluents varie

Ces différentes techniques sont comparées dans le tableau suivant :

Technique	Adsorption sur charbon actif	Oxydation chimique	Nanofiltration / osmose inverse	Oxydation électrochimique	Electrocoagulation	Adsorption sur lit mobile continu
Faisabilité technique	score : ++	score ++	score ++	score ++	score ++	score ++
type de polluant (source/diffus)	source	source	source	source	source	source
Gamme de concentration	grande	grande	grande	grande	grande	grande
limites et restrictions	faibles	faibles	faibles	faibles	faibles	faibles
Complexité de mise en œuvre	moyenne	moyenne	-	-	-	-
performances	score : +	score : +	score : -	score : 0	score : +	score : +
efficacité de réduction	90%	90%	20-50 %	50- 90 %	90%	90%
Autres polluants traités	nombreux	nombreux	nombreux	nombreux	nombreux	nombreux
Consommation énergétique	moyenne	significative	faible	moyenne	moyenne	moyenne
Effets croisés	non	non	non	non	non	non
production de déchets	oui	non	saumure	non	oui	oui
coût	score : --	score : -	score : --	score : 0	score : 0	score : -
coûts d'investissement	haut	moyen	haut	moyen	moyen	moyen-haut ?
coûts opérationnels	haut	haut	haut	moyen	moyen	moyen-haut ?
Etat de l'art	score : +	score : +	score : +	score : -	score : -	score : +
Statut de la technique	Meilleure technique disponible	Meilleure technique disponible	Meilleure technique disponible	émergente	émergente	émergente
Nombre d'applications	?	?	?	aucune	aucune	aucune
Remarques	-	peut-être utilisé avec ou sans UV	-	seulement testé à l'échelle du laboratoire	seulement testé à l'échelle du laboratoire	seulement testé à l'échelle du laboratoire

2. Les procédés alternatifs

La question des procédés de remplacement ne se pose pas véritablement dans le cas des nonylphénols et des éthoxylates de nonylphénols, dans la mesure où il s'agit de composants d'additifs divers, qui risquent d'être rejetés dans l'environnement surtout lors de l'utilisation ultérieure des produits dans la composition desquels ils entrent.

3. Les substitutions

Les nonylphénols servant très majoritairement à fabriquer des éthoxylates de nonylphénols, la question de la substitution est surtout pertinente pour ces derniers. Dans la grande majorité des cas, les éthoxylates de nonylphénols peuvent être substitués par des *alcools gras éthoxylés*. Il s'agit de produits qui, ne possédant plus de fonction phénol, n'auraient pas de caractère de toxicité ou d'écotoxicité, ne seraient pas des perturbateurs endocriniens et ne présenteraient pas d'autre inconvénient

Les *alcools éthoxylés* (moins nocifs pour l'environnement) sont les produits les plus couramment utilisés pour remplacer les éthoxylates de nonylphénols contenus, entre autre, dans les produits de nettoyage. Le surcoût, rapporté par les industriels des alcools gras éthoxylés, par rapport aux éthoxylates de nonylphénols est de l'ordre de 20 à 30 % au plus. D'autres tensio-actifs (à base de glucose, silicone...) sont également disponibles en tant que substituant majeur.

Les actions de réduction des sources diffuses de nonylphénols vont concerner : l'épandage de boues d'épuration ; les lixiviats de décharge ; les eaux souterraines ; les eaux de ruissellements (déversoirs d'orage).

Les propositions concernant les boues d'épuration sont d'utiliser ces dernières comme *combustible secondaire pour la production d'électricité*.

Le *séchage biologique* est également une option de prétraitement possible.

Il est également préconisé pour les lixiviats de décharge dont la concentration en nonylphénol est supérieure à la NQE (0,3 mg/L) d'appliquer un *traitement aval*. Il en va de même pour les eaux souterraines susceptibles d'alimenter les stations d'eau potable.