



Chloroforme

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

Le chloroforme ou trichlorométhane est une molécule d'origine naturelle issue des réactions d'halogénéation. C'est un composé organique très volatil (COV), bien que liquide dans les conditions ambiantes.

Le chloroforme fait partie de la famille des trihalométhanes (THM) qui sont formés par action du chlore sur la matière organique présente essentiellement dans les eaux de surface (acides humique et fulvique principalement).

II. Origine et Présence dans l'environnement

Les émissions de chloroforme dans l'environnement sont, avant tout, dues à des sources naturelles.

Le chloroforme peut être produit à partir du méthanol ou du méthane.

Il peut aussi être utilisée industriellement pour la synthèse du chlorodifluorométhane, ou être synthétisée involontairement lors des traitements de désinfection de l'eau.

Le chloroforme peut être relâché dans l'environnement par des processus directs (production, stockage, transfert ou utilisation) ou en raison de sa formation indirecte via d'autres substances, dans les procédés industriels.

Les principales sources anthropiques de chloroforme ne proviennent pas des usines de production et de transformation de cette substance, mais elles proviennent des usines qui ajoutent du chlore dans l'eau.

Le chloroforme étant un sous produit du traitement de potabilisation de l'eau, on retrouve des traces importantes de chloroforme dans de l'eau potable.

III. Secteur d'utilisation

*Le chloroforme peut être produit industriellement pour être ensuite transformé à plus de 90% en chlorodifluorométhane.

* Cette molécule utilisée comme **fluide frigorigène** (HCFC-22) sert à la synthèse de fluoropolymères comme le **Teflon®**. Ainsi, même si le HCFC-22 sera définitivement interdit d'utilisation en 2020 dans le cadre de la protection de la couche d'ozone stratosphérique, la demande en chloroforme reste constante.

*En ce qui concerne les autres usages du HCFC-22, celui-ci sert à la synthèse de résines fluorocarbonées et en particulier le polytétrafluoroéthylène (PTFE) également appelé sous son nom commercial, Teflon® et qui possède de nombreux usages : Industrie, construction, électricité... On le trouve dans le **revêtement intérieur des tuyauteries, dans des pompes destinées aux industries chimiques, pharmaceutiques et alimentaires**. Il peut également être présent dans des procédés de traitement des gaz pour la protection de l'environnement (désulfuration des gaz issus des centrales thermiques, filtres à poussières dans les procédés industriels...).

*Le chloroforme est produit involontairement lors de la **désinfection de l'eau** par des procédés au chlore. Ce phénomène est inévitable, mais peut dépendre de nombreux facteurs comme la température, le pH et les procédés de traitements.

IV. Valeurs de référence

Eau

*Les rejets de chloroforme sont réglementés par l'arrêté du **2 février 1998**. Ainsi, si le flux horaire est supérieur à 0,1 kg/h, la valeur limite d'émission est de 20 mg/m³.

*Le chloroforme fait partie de la liste des 41 substances caractéristiques du bon état chimique des eaux, selon la DCE, et est classé Substance Prioritaire.

La circulaire du 07/05/2007 impose une réduction des rejets de chloroforme dans l'eau de 30% à échéance 2015.

*La Norme de qualité environnementale provisoire (**NQE**) du Chloroforme est de 2.5 µg/L en eaux douces de surface et en eaux côtières et de transition.

*Le seuil de rejets du Chloroforme dans l'eau pour la déclaration **GEREP** est de 10 kg/an ou 20g/jour.

*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 20 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 100 g/j au-delà de laquelle une réflexion sur les possibilités de réductions des émissions est à engager.

Alimentaire

*Selon l'arrêté du 20 avril 1994, le chloroforme est considéré comme une substance toxique, et irritante.

*Depuis le 01/01/2004, il est interdit d'utiliser des hydrochlorofluorocarbure HCFC dans tout équipement de froid, fluide réfrigérant responsables de la destruction de la couche d'ozone.

V. Substitution et réduction des rejets

*Les *hydrofluorocarbones* (HFC), qui ne contiennent pas de chlore, peuvent être considérés comme une option à long terme pour résoudre le problème des frigorigènes. Le HFC le plus souvent cité est le HFC-134a. Toutefois, dans certaines applications comme les pompes à chaleur géothermiques, l'utilisation directe d'un unique HFC est impossible, et les fabricants développent des mélanges de HFC qui imitent les caractéristiques du HCFC-22. On peut citer par exemple le R-410A qui est un mélange de HFC-32 et de HFC-125, ou encore le R407C qui est un mélange de HFC-134a, de HFC-32 et de HFC-125. Le marché des HFC est d'ailleurs en pleine croissance.

Toutefois, les HFC posent encore de nombreux problèmes. Tout d'abord ils sont produits à partir des dérivés chlorés comme le trichloréthylène ou le perchloroéthylène qui sont présents dans les 18 substances de la liste I de la directive 76/464/CEE. Le rejet de ces substances est donc interdit. En outre, les HFC sont des gaz ayant un pouvoir de réchauffement global très important. Ils participent donc fortement au phénomène de réchauffement climatique.

La substitution du HCFC-22 par des HFC, même si elle règle en partie le problème des émissions de chloroforme, n'est pas satisfaisante sur le plan environnemental.

*De nouvelles mesures doivent donc être envisagées.

Tout d'abord, *l'optimisation, l'entretien régulier et le contrôle des appareils de réfrigérations* sont des actions de bon sens et qui peuvent permettre à la fois la réduction des utilisations de fluides frigorigènes mais surtout une diminution des émissions. Aujourd'hui la performance environnementale des appareils électroménagers dépend essentiellement des consommations d'énergie.

*Le *recyclage* et la récupération des fluides frigorigènes lors du démantèlement des appareils électroménagers permettent aujourd'hui de limiter les émissions de HCFC, et de HFC.

*Aucun produit de substitution aux différents usages très spécifiques des résines fluorocarbonées n'a été trouvé.

*Des solutions sont possibles pour limiter la présence de THM dans l'eau de consommation. Pour cela, on peut éliminer les précurseurs de THM (acide humique et fulvique) en employant les techniques d'adsorption sur charbon actif en poudre ou en grains, de préoxydation ou de filtration membranaire.

On peut aussi éliminer **directement** les THM en utilisant la technique d'adsorption sur charbon actif en grains.

Traitement des rejets

- *Adsorption sur charbon actif en poudre ou en grains*

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.

- *Filtration membranaire*

Les techniques membranaires sont des procédés de séparation physique mettant en oeuvre 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.

Avec des applications de plus en plus fréquentes dans le traitement d'eaux usées industrielles, les techniques membranaires pourraient constituer une alternative intéressante pour piéger les éléments gênants susceptibles de s'opposer au recyclage total ou partiel de l'eau traitée. Le type de composés piégés par la membrane dépendra du seuil de coupure de celle-ci.

D'une façon générale, et sans rentrer dans les détails, on peut distinguer les techniques suivantes, en fonction de la taille des éléments à séparer, de la pression à appliquer et des substances à séparer : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration, ou l'osmose inverse.

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 concentrats 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.

Des taux d'élimination de l'ordre de 99% peuvent ainsi être obtenus en optimisant ces différentes techniques et en les adaptant au mieux aux procédés de décontamination des eaux.

En remplaçant le chlore par du **dioxyde de chlore**, on limite également la formation des THM.

Comme de nombreux composés organiques volatils, le chloroforme peut être traité par **stripping** (séparation et de collecte de ces composés sous forme gazeuse) en particulier si l'on souhaite récupérer ce produit en vue de son recyclage.

En ce qui concerne les produits de substitutions du HCFC-22, ils sont en général plus chers.

Les coûts des procédés de traitement des effluents industriels permettant d'obtenir de forts pourcentages d'élimination sont assez élevés.

Les installations qui sont susceptibles de traiter l'eau par le chlore et de nouveaux procédés peuvent être mis en place (pré-traitement de l'eau, substitutions des procédés au chlore...).