

**Partie III Catégorie de source (j):
La teinture de textiles ou du cuir (au chloranile) et la
 finition (extraction alcaline)**

Table des matières

1. L'industrie textile.....	3
1.1 Introduction.....	3
1.2 Description des procédés.....	3
1.3 Sources de produits chimiques inscrits à l'Annexe C de la Convention de Stockholm	4
2. Traitement du cuir	6
2.1 Introduction.....	6
2.2 Description des procédés.....	6
2.3 Sources de substances chimiques inscrites à l'Annexe C de la Convention de Stockholm ..	6
3. Concentrations de PCDD/PCDF dans les produits chimiques utilisés dans les chaînes de production pour le textile et le cuir.....	7
4. Meilleures techniques disponibles et meilleures pratiques environnementales	7
5. Alternatives	8
6. Mesures de suivi.....	8
Références	9

Tableaux

Tableau 1. Concentrations de PCDD/PCDF dans les biocides, et les colorants et pigments.....	7
---	---

VI.J La teinture de textiles ou du cuir (au chloranile) et la finition (extraction alcaline)

Résumé

Il a été mis en évidence des contaminations aux PCDD et PCDF dans des produits textiles et à base de cuir. La présence de PCDD/PCDF dans les industries du textile et du cuir est due à l'utilisation de produits chimiques chlorés, en particulier le pentachlorophénol et le chloronitrofen, pour protéger la matière première (coton, laine ou autres fibres, cuir); et l'utilisation de colorants contaminés aux dioxines (dioxazines ou phtalocyanines). De plus petites quantités de PCDD/PCDF peuvent se former pendant la finition et pendant l'incinération de boues générées pendant les procédés.

Il existe des alternatives aux pigments colorants cités plus haut et ces derniers ne devraient donc pas être utilisés.

Des alternatives possibles au pentachlorophénol et au chloronitrofen comprennent : le 2-(thiocyanométhylthio) benzothiazole (TCMTB); l'*o*-phénylphénol (oPP); le 4-chloro-3-méthylphénol (CMK); et le 2-*n*-octyl-4-isothiazolin-3-one (OIT).

Concernant les meilleures techniques disponibles, la mesure primaire la plus efficace pour éviter la contamination des produits textiles et cuirs par les PCDD/PCDF serait de ne pas utiliser de biocides et de colorants contaminés aux dioxines dans les chaînes de fabrication. Egalement, si des produits chimiques mentionnés ci-dessus sont utilisés, une préférence devrait être donnée à des lots contenant des concentrations faibles de contamination (par exemple, des produits distillés ou autrement purifiés). Autant que possible, on ne doit pas brûler des produits textiles, des tapisseries, des produits à base de cuir et des tapis afin d'éviter la formation de PCDD/PCDF.

Afin d'empêcher ou de minimiser la formation et le rejet de PCDD/PCDF, en brûlant des boues provenant du traitement des eaux usées et de sédimentation, des meilleures techniques disponibles devraient être appliquées telles que décrit à la section VI.D des présentes directives (chaudières industrielles). Cependant on devrait aussi considérer d'autres techniques écologiquement rationnelles.

1. L'industrie textile

1.1. Introduction

L'industrie textile possède une des plus compliquées des chaînes de production. L'industrie est très éparpillée et hétérogène, dominée par de petites et moyennes entreprises ; en l'an 2000 dans l'Union Européenne par exemple, 114'000 sociétés employaient environ 2,2 millions de personnes (European Commission 2003b). La demande pour les textiles est surtout sollicitée par trois classes de produits: l'habillement, les tissus pour la maison et les utilisations industrielles.

La chaîne du textile et de l'habillement est composé d'un grand nombre de sous-secteurs qui couvrent le cycle complet de production allant de la fabrication de matières premières (fibres artificielles) à des produits semi-finis (fils, étoffes tissées et tricotées avec leurs procédés de finition) et les produits finaux ou de grande consommation (tapis, textiles pour la maison, habillement et textiles à usage industriel).

1.2. Description de procédés

Les étoffes tissées et tricotées ne peuvent pas être traitées pour en faire des produits finis avant que les tissus aient subi plusieurs étapes de traitement humide (appelées aussi finition) consommant de grandes quantités d'eau, telles que la préparation du tissé, la teinture, l'impression et la finition. Les

fibres naturelles demandent plus d'étapes de traitement que les fibres artificielles. Des quantités relativement importantes d'effluents aqueux sont générées, contenant une grande variété de contaminants qui doivent être traités avant d'être éliminés. Des quantités significatives d'énergie sont utilisées pour le chauffage et le refroidissement des bains chimiques, et pour le séchage des étoffes et les fils.

La préparation des étoffes comprend le désencollage, l'écuration, et le blanchiment aussi bien que le flambage et le mercerisage. Les opérations de teinture sont mises en œuvre à divers points de la fabrication afin d'ajouter de la couleur et de la complexité aux textiles pour leur donner de la valeur. Les colorants utilisés dans l'industrie textile sont essentiellement synthétiques. La finition fait appel à des traitements chimiques ou mécaniques (EPA 1997).

Les soucis principaux sur le plan de l'environnement, dans l'industrie textile, concernent les quantités d'eau qui sont rejetées, et la charge chimique que porte cette eau. D'autres facteurs importants sont la consommation d'énergie, les déchets solides et les odeurs.

Bien qu'il y ait une multitude d'étapes dans la chaîne de production, et qu'il existe des soucis environnementaux, la formation de dibenzo-*p*-dioxines polychlorés (PCDD) et de dibenzofuranes polychlorés (PCDF) ne peut pas être associée à une seule étape de la production.

Plutôt, il faut porter plus d'attention au fait que les PCDD/PCDF entrent dans les procédés de production textile par l'application de pesticides et colorants contaminés aux PCDD/PCDF et que la contamination aux PCDD/PCDF se transporte à travers les différentes étapes de la chaîne de production. En fonction des étapes individuelles, des solvants utilisés et de l'environnement physique, les PCDD/PCDF, soit restent dans le produit textile, soit sont rejetés en tant que déchets.

1.3 Sources de produits chimiques inscrits à l'Annexe C de la Convention de Stockholm

Dans la chaîne de production des textiles, les procédés de finition ne sont pas en général des sources de formation de PCDD/PCDF (Horstmann *et al.* 1993). Il semble que ce soit plutôt l'utilisation de colorants et de pigments contenant des PCDD/PCDF, ainsi que l'utilisation dans certains pays de fongicides contaminés aux PCDD/PCDF pour traiter des matières premières brutes, telles que le coton, qui soient responsables de la formation des PCDD/PCDF détectés.

Il est possible que des PCDD/PCDF soient formés dans la chaîne de production textile où les effluents sont traités et où la boue est séparée pour être incinérée. De telles unités sont généralement considérées comme étant modernes.

Les mesures qui constituent les meilleures techniques disponibles et les meilleures pratiques environnementales se focaliseront donc sur:

- La contamination aux PCDD/PCDF par l'introduction des produits chimiques contaminés aux dioxines dans la chaîne de fabrication textile;
- Une nouvelle formation de PCDD/PCDF dans des opérations thermiques d'élimination de déchets propres à la fabrication.

1.3.1 Contaminations aux PCDD/PCDF par des produits chimiques contaminés aux dioxines

Des produits chimiques connus pour être contaminés aux PCDD/PCDF sont utilisés pour les deux applications et comprennent les substances citées ci-dessous (European Commission 2003b):

- Des défoliants ou fongicides : le pentachlorophénol et le 2,4,6-trichlorophényl-4'-nitrophényl éther¹ (chloronitrofen);
- Des colorants: dioxazines basés sur le chloranile, et ceux basés sur le phtalocyanine.

Des résultats d'analyses de textiles d'origines différentes et de fibres diverses ont indiqué très clairement que le pentachlorophénol a été utilisé dans leur élaboration, et l'est peut-être encore aujourd'hui en tant que biocide pour les matières premières, en particulier le coton. Le schéma des PCDD/PCDF montre clairement que c'est le pentachlorophénol qui est la source majeure de PCDD/PCDF dans les textiles.

Bien qu'aucune information publiée n'ait pu être trouvée indiquant que le chloronitrofen est utilisé dans l'industrie textile, une telle utilisation ne peut être exclue puisque ce produit a remplacé le pentachlorophénol dans beaucoup d'applications (Masunaga, Takasuga and Nakanishi 2001; UNEP 2003).

1.3.2 Formation de PCDD/PCDF dans les opérations d'élimination thermique

Il existe plusieurs étapes dans la chaîne de production de textiles où les eaux usées ou les effluents génèrent des boues qui sont incinérées, par exemple, à partir d'effluents évaporés dans le procédé de récurage de la laine, de l'eau de décharge contenant des pâtes d'impression à pigment ou des latex de doublure de tapis. Comme dans tout procédé d'incinération, les PCDD/PCDF peuvent être formés car ces boues contiennent des quantités relativement élevées de chlorures aussi bien que du chlore organique venant des ectoparasitocides tels que le γ -hexachlorocyclohexane (γ -HCH, lindane), dieldrine ou DDT qui ont été appliqués aux matières premières (en particulier le bois) (European Commission 2003b; UNEP 2003).

Au sujet de l'utilisation probable de lindane, de dieldrine et de DDT, tous les grands pays ont interdit l'utilisation de pesticides organochlorés pour le traitement des moutons, mais il y a des indications que le lindane soit présent à des concentrations détectables dans des laines provenant de certains pays de ex-Union Soviétique et de l'Amérique du Sud (European Commission 2003b).

Finalement, des retardateurs de combustion tels que les diphényles éthers polybromés et les paraffines chlorées (chloroparaffines C₁₀₋₁₃) sont utilisés dans l'industrie textile. Tous les retardateurs de combustion sont impliqués dans la formation de PCDD/PCDF lorsqu'ils sont incinérés (European Commission 2003b).

Si le circuit d'enlèvement de saletés et de récupération de graisses est combiné avec l'évaporation de l'effluent et l'incinération des boues, avec un recyclage complet de l'eau et de l'énergie, des avantages environnementaux supplémentaires en résultent en termes d'économie d'eau et de réduction des quantités de déchets solides à éliminer. La température de l'incinérateur pour les boues sera de l'ordre de 1'200 °C afin de détruire les PCDD/PCDF. Des filtres à manches seront utilisés pour éliminer les cendres volantes. Dans les émissions gazeuses d'une telle unité de circuit intégré pour l'enlèvement de la saleté et la récupération des graisses, on a détecté 0,02 ng TEQ/Nm³ (European Commission 2003b, p. 278) ². Cependant, cette technologie est complexe et a la réputation de nécessiter des coûts d'investissement très élevés, et des coûts de fonctionnement assez élevés.

On peut aussi utiliser un incinérateur lorsque de la boue d'une opération de décantation est essorée puis régénérée thermiquement dans un four rotatif. Les gaz de combustion sont brûlés dans une unité de postcombustion (environ 850° C) et rejetés vers l'atmosphère à une température de 120° C. Dans les effluents gazeux provenant de l'unité pour la régénération du coke dérivé du lignite, dans l'installation pour les boues, on a trouvé des concentrations de 0,004 ng I-TEQ/Nm³ (à 11% O₂) (European Commission 2003b, p. 415–417).

¹ Ne paraît pas dans European Commission 2003b

² 1 ng (nanogramme) = 1 x 10⁻¹² kilogramme (1 x 10⁻⁹ gramme); Nm³ = mètre cube normal, volume gaz sec mesuré à 0°C et 101,3 kPa. Pour des informations sur les mesures de toxicité voir la section I.C. sous-paragraphe 3 du présent guide

Des exemples provenant de différents pays, au sujet des boues générées par le traitement des eaux usées du procédé de récurage de laine, comprennent:

- Utilisation de la boue dans la fabrication de briques (mélangée à des argiles) ou adoption de tout autre chemin de recyclage approprié;
- Incinération de la boue avec récupération de chaleur, à condition que l'on prenne des mesures pour contrôler ou éviter des émissions de PCDD/PCDF dues à du chlore organique provenant de pesticides qui pourraient se trouver dans la boue.

Pour de plus amples informations, les directives relatives aux meilleures techniques disponibles et les meilleures pratiques environnementales élaborées pour les chaudières industrielles de récupération devront être consultées (section VI.D de ces directives).

2. Traitement du cuir

2.1 Introduction

L'industrie du cuir, plus spécifiquement l'affinage du cuir, consiste en des traitements pour convertir la peau brute en cuir, qui peut ensuite être utilisé pour la fabrication d'une grande gamme de produits. Tout le processus implique une séquence de réactions chimiques et de procédés mécaniques complexes. Parmi ceux-ci, le tannage est l'étape fondamentale qui donne au cuir sa stabilité et ses propriétés essentielles. Les tanneries sont très souvent de petites entreprises (European Commission 2003a), incluant des activités artisanales dans les pays en voie de développement

2.2 Description des procédés

L'industrie du tannage est une industrie potentiellement très polluante, avec des rejets d'eaux significatifs, et utilisant certains produits chimiques tels que les biocides, les surfactants et les solvants organiques.

Le procédé de fabrication dans une tannerie peut être divisé en quatre étapes:

- Le stockage des peaux brutes et les opérations de tannerie de rivière;
- Les opérations de tannerie;
- Les opérations en aval des opérations de tannerie;
- Les opérations de finissage.

2.3 Sources des substances chimiques inscrites à l'Annexe C de la Convention de Stockholm

Il n'existe pas jusqu'à présent des rapports sur les cas de contamination aux PCDD/PCDF dans, ou autour, des installations de traitement du cuir. Cependant, on a trouvé des contaminations dans des produits commerciaux à base de cuir et on peut supposer, en se basant sur les profils des PCDD/PCDF, que ce sont les procédés déjà identifiés dans l'industrie du textile qui sont responsables de la présence de PCDD/PCDF dans les produits de cuir et dans les émissions (UNEP 2003).

C'est probablement le pentachlorophénol qui représente la principale source de contamination. Cette supposition est soulignée par le fait que depuis son interdiction en Allemagne en 1989³ les concentrations de PCDD/PCDF dans les produits à base de cuir ont diminué (European Commission 1996).

³ Qui fixe une concentration maximale de 5 mg de pentachlorophénol par kg dans le produit final.

3. Concentrations de PCDD/PCDF dans les produits chimiques utilisés dans les chaînes de production pour le textile et le cuir

Le Tableau 1 résume la gamme de concentration des PCDD/PCDF publiée dans la littérature pour les biocides et les produits chimiques utilisés dans la fabrication de colorants. Il faut noter que certaines informations sont assez anciennes et ne sont peut-être plus valables dans la situation présente.

Cependant, pour des raisons d'évaluations historiques et parce que certains des lots anciens peuvent encore être utilisés, ou encore parce que des objets de grande consommation, traités avec ces produits chimiques se trouvent encore quelque part dans le monde, l'information présentée ici pourrait présenter un intérêt.

Tableau 1. Concentrations de PCDD/PCDF dans les biocides, et les colorants et pigments

Produit chimique	Pays ou utilisation	Concentration (ng I-TEQ/kg)	Remarque
<i>Biocides</i>			
PCP Pentachlorophénol	Chine, Europe, USA	800'000–4'445'000	Procédés de fabrication différents
PCP-Na Sel sodium du pentachlorophénol	Chine, Europe, USA	500–3'374'000	Procédés de fabrication différents
CNP Chloronitrofen	Japon	400/300'00	Technologie ancienne/nouvelle
<i>Pigments colorants/matières premières/colorants</i>			
Chloranile	Matières premières pour la fabrication de colorants dioxazine	100–3'065'000	Procédés de fabrication différents
Carbazole violet	Pigments colorants	211'000	
Blue 106	Colorants dioxazine	19'502–56'428	

4. Meilleures techniques disponibles et meilleures pratiques environnementales

Les bonnes pratiques de gestion comprennent l'éducation et la formation du personnel, l'entretien de l'équipement (et sa documentation), le stockage chimique, la manipulation, le dosage, et une connaissance améliorée des entrées et des sorties du procédé.

Une bonne connaissance des matières premières textiles est indispensable pour pouvoir contrôler les transferts de pollution. Les fibres de laine brutes peuvent être contaminées par des pesticides, parfois par des pesticides organo-chlorés, y compris le pentachlorophénol et le chloronitrofen. Un bon lavage et récurage de la laine, par exemple à l'aide du perchloréthylène, enlèvera effectivement toutes les graisses et tous les pesticides que l'on trouve typiquement dans la phase solvant.

Pour les activités artisanales, les autorités responsables devront encourager l'application d'améliorations aux pratiques courantes et à la sécurité du travail. Il faudrait mettre en place des programmes d'information et de sensibilisation.

Les sources principales de la contamination de PCDD/PCDF dans les textiles et le cuir sont les produits chimiques utilisés dans les chaînes de fabrication ou de finissage, tels que les fongicides et les colorants connus pour être contaminés par les PCDD/PCDF.

La mesure primaire la plus efficace, pour empêcher la contamination par les PCDD/PCDF de textiles et de produits à base de cuire serait de ne pas utiliser ces produits chimiques dans les chaînes de production. Si l'on doit utiliser un des produits cités ci-dessus, on donnera la préférence à des produits sous forme de lots à faible concentration (par exemple, des produits chimiques distillés ou autrement purifiés).

Afin d'éviter ou de minimiser la formation et le rejet de PCDD/PCDF, il est souhaitable d'appliquer la directive sur les meilleures techniques disponibles pour les chaudières industrielles (section VI.D des présentes directives). Cependant on devrait aussi prendre en considération d'autres techniques écologiquement rationnelles.

5. Alternatives

Du fait que la présence de PCDD/PCDF dans les industries du textile et du cuir est liée essentiellement à l'utilisation de produits chimiques contaminés aux dioxines, tels que le pentachlorophénol et certains pigments aux colorants, l'alternative serait de remplacer ces produits par d'autres exempts de dioxines. En Allemagne par exemple, à la suite de l'arrêt de l'utilisation du pentachlorophénol comme agent préservatif, les produits chimiques suivants ont été utilisés:

- 2-(thiocyanométhylthio)benzothiazole (TCMTB; CAS Registry No. 21564-17-0);
- *o*-phénylphénol (oPP; CAS Registry No. 90-43-7);
- 4-chloro-3-méthylphénol (CMK; CAS Registry No. 59-50-7);
- 2-*n*-octyl-4-isothiazolin-3-one (OIT; CAS Registry No. 26530-26-1).

Les produits chimiques susmentionnés sont considérés comme étant moins toxiques pour l'environnement que le pentachlorophénol, mais ils ne sont pas du tout sans danger intrinsèque. Il faudrait essayer d'utiliser d'autres produits chimiques moins dangereux. Autant que possible il est très important de ne pas incinérer des produits textiles, des rembourrages et des tapis afin d'éviter la formation de PCDD/PCDF.

6. Mesures de suivis

Il n'existe pas d'indicateur simple pour l'identification des fibres, laines ou textiles qui sont contaminés aux dioxines. Plusieurs analyses confirment qu'il n'existe pas de corrélation entre les concentrations de pentachlorophénol et de PCDD/PCDF dans les textiles, bien que les profils des dioxines mesurés aient indiqué assez clairement que c'était le pentachlorophénol qui devait en être la source. Ces résultats semblent logiques, car le pentachlorophénol est soluble dans l'eau et sera éliminé pendant les opérations de finissage et le lavage final, tandis que les PCDD/PCDF sont adsorbés sur la fibre et resteront dans le textile. Pour les produits en cuir, dans la plupart des cas, on a trouvé une corrélation qualitative entre le pentachlorophénol et les PCDD/PCDF.

Les capacités nationales devront être établies et renforcées dans le but de suivre les sources possibles de PCDD/PCDF provenant des industries du textile et du cuir, y compris les importations. Il faudrait qu'il y ait plus d'aide et de conseils sur le suivi du pentachlorophénol dans les eaux usées.

Références

- EPA (United States Environmental Protection Agency). 1997. *Textile Industry*. Sector Notebook Project EPN3 10-R-97-009. EPA, Office of Compliance Sector Notebook Project, Washington, D.C.
- European Commission. 1996. "Commission Decision of 26 February 1996 Concerning the Prohibition of Pentachlorophenol (PCP)." *Official Journal* No. L 068, 19/03/1996 P. 0032-0040. 96/211/EC: Notified by Denmark.
- European Commission. 2003a. *Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.
- European Commission. 2003b. *Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.
- Horstmann M., McLachlan M.S., Reissinger M. and Morgenroth M. 1993. "An Investigation of PCDD/F Formation during Textile Production and Finishing." *Organohalogen Compd.* 11:417–420.
- Masunaga S., Takasuga T. and Nakanishi J. 2001. "Dioxin and Dioxin-Like PCB Impurities in Some Japanese Agrochemical Formulations." *Chemosphere* 44:873–885.
- UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf.