

Les catalyseurs à base métallique et les retardateurs de flamme bromés dans les plastiques

Leur devenir dans les filières de gestion des déchets



C4H5O2_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000 1392.000 1
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2

**LES CATALYSEURS A BASE METALLIQUE ET LES
RETARDATEURS DE FLAMME BROMES DANS LES PLASTIQUES**

**LEUR DEVENIR DANS LES FILIERES
DE GESTION DES DECHETS**

RAPPORT FINAL

mars 2015

M. DEFRANCESCHI - ExpCheM
R. POISSON - AETV BALARD

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

Préambule : Ce rapport comporte de nombreux calculs basés sur des hypothèses et des approximations permettant d'aboutir à une estimation de flux de substances, non disponibles à ce jour par d'autres moyens. Les résultats chiffrés obtenus ici sont donc à considérer avec prudence et correspondent à des ordres de grandeurs plutôt qu'à des valeurs intrinsèques.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Les catalyseurs à base métallique et les retardateurs de flamme bromés dans les plastiques. Leur devenir dans les filières de gestion des déchets, 2015, 206 p, n°13-0150/1A
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2015

TABLE DES MATIERES

Liste des figures	6
Liste des tableaux	7
Glossaire	9
Introduction : les raisons de l'étude.....	12
Partie I : Les catalyseurs à base métallique	14
1. Le champ de l'étude, le choix des polymères	15
1.1. Les polymères susceptibles d'avoir un impact du fait de l'utilisation de catalyseurs métalliques, leur poids relatif dans l'ensemble des polymères	15
1.2. Données sur le marché français des polymères : consommation et déchets post consommation	16
1.3. Les flux de déchets post consommation et leurs teneurs en plastiques appartenant au champ de l'étude	17
2. Quelles sont les filières à prendre en compte et les problématiques afférentes	18
2.1. Filière recyclage mécanique.....	19
2.2. La filière UIDND	21
2.3. La filière ISDND.....	24
3. Le polyéthylène téréphtalate (PET)	25
3.1. Le procédé.....	26
3.2. Les catalyseurs	27
3.3. Le recyclage du PET	27
3.4. L'incinération du PET	28
3.5 Mise en centre de stockage	29
3.6. Approche quantitative des filières.....	31
4. Les polyoléfines (PO).....	32
4.1. Les procédés	33
4.2. Les catalyseurs	34
4.3. Le recyclage	37
4.4. L'incinération.....	38
4.5. Mise en centre de stockage	39
4.6. Approche quantitative des filières de traitement.....	39
4.7. Synthèse	41
5. Le PU.....	42
5.1. Synthèse	42
5.2. Le procédé.....	44
5.3. Les catalyseurs	44
5.4. Le recyclage du PU	45

5.5. L'incinération	46
5.6. Mise en centre de stockage	47
5.7. Approche quantitative des filières de traitement.....	48
6. Synthèse des flux	51
6.1. Le recyclage mécanique	51
6.2. UIDND et ISDND.....	51
7. Les évolutions	55
7.1. PET.....	55
7.2. Polyoléfines.....	55
7.3. Catalyseurs à base d'étain	56
Partie II : Les retardateurs de flamme bromés et les stabilisants thermiques à base d'étain	60
Introduction.....	61
8. Inventaires qualitatifs, quantitatifs et toxicologiques des retardateurs de flamme bromés	61
8.1. Les inventaires qualitatifs et quantitatifs des retardateurs de flamme	63
8.2. Les retardateurs de flamme de l'étude	65
8.3. Inventaires qualitatifs et quantitatifs des RFB	66
8.4. Les fabricants de retardateurs de flamme bromés.....	69
8.5. Les inventaires toxicologiques.....	69
9. Inventaires qualitatifs, quantitatifs des retardateurs de flamme bromés dans les filières de gestion de déchets.....	72
9.1. Le recyclage mécanique des plastiques contenant des RFB	75
9.2. L'incinération des déchets plastiques contenant des RFB.....	76
9.3. L'entreposage des déchets plastiques contenant des RFB.....	89
9.4. Les méthodes d'analyse	91
10. Evolutions en cours ou à venir pour les retardateurs de flamme bromés.....	92
10.1. Les aspects législatifs	92
10.2. Les substituants	95
10.3. Les gains environnementaux.....	117
10.4. Les gains pour la recyclabilité.....	118
10.5. Les gains économiques	119
10.6. Le tri.....	121
10.7. Méthodes de recyclage du brome.....	124
Conclusion	126
11. Inventaires qualitatifs et quantitatifs des stabilisants thermiques à base d'étain du PVC	126
11.1. Les composés de l'étude	127
11.2. Le marché des organostanniques	128
11.3. Les propriétés physico-chimiques et la toxicité des organostanniques.....	128
12. Inventaires qualitatifs et quantitatifs des composés d'étain dans les filières de traitement de déchets	131
12.1. Les biogaz	131

12.2. L'incinération	131
12.3. Les filières spécifiques pour le PVC	131
13. Evolutions en cours ou à venir pour les stabilisants thermiques à base d'étain.....	132
13.1. La réglementation.....	132
13.2. Les substances chimiques de remplacement des stabilisants du PVC.....	132
14. Inventaires globaux de l'antimoine et de l'étain	134
15. Conclusion	137
Annexe 1 : Données sur le marché européen des polymères	139
1. Répartition globale de la demande des plastiques par marchés	139
2. Quels plastiques, dans quelle proportion ?.....	139
3. La demande détaillée des plastiques par marché	140
4. La production, la demande, les déchets post consommation	141
Annexe 2 : Filière recyclage	142
1. Quels polymères sont recyclables ?	142
2. Chaque polymère thermoplastique est assorti de températures importantes	142
3. Le recyclage aujourd'hui.....	143
4 Le recyclage des déchets plastiques	147
Annexe 3: Les produits, applications et producteurs de PET	149
1. Les produits et applications.....	149
2. Le marché.....	149
3 Les producteurs/La chaîne de valeur.....	150
Annexe 4: Les chiffres du recyclage	151
Annexe 5 : Préparation Sb_2O_3 à partir du minerai.....	152
Annexe 6 : Les principaux fabricants de catalyseurs	153
Annexe 7 : Le marché de l'antimoine	154
Annexe 8 : Les produits, applications, marchés et producteurs des polyoléfines.....	155
Annexe 9 : Fabricants de polyoléfines	157
Annexe 10: La consommation mondiale de catalyseurs (2009).....	159
Annexe 11 : Catalyseurs ZN	160
Annexe 12 : Estimation du recyclage des PO	163
Annexe 13 : Les produits et applications du PU.....	164
Annexe 14 : Les procédés de fabrication des mousses de PU	166
Annexe 15 : Principaux catalyseurs d'étain	169
Annexe 16 : Formulation d'une mousse	170
Annexe 17 : Production et consommation d'étain.....	172
Annexe 18 : Mode d'action des retardateurs de flamme.....	173
Développement d'un feu	173
Mécanisme d'action des retardateurs de flamme	175
Annexe 19 : Exemples de retardateurs de flamme bromés utilisés commercialement.....	178
Annexe 20 : Structures moléculaires de RFB : les BDE, le TBBPA et les HBCD.	181
Annexe 21 : Propriétés physico-chimiques des RFB	183

L'incorporation des RFB dans les plastiques.....	183
Les propriétés physico-chimiques.....	184
Annexe 22 : Durée de vie des plastiques en conditions d'usage.....	186
Annexe 23 : Mécanismes de formation des dioxines/furannes.....	188
Annexe 24 : Mécanisme de synergie de Sb₂O₃.....	192
Annexe 25 : Les filières de recyclage du PVC et leurs débouchés.....	193
Bibliographie.....	195

Liste des figures

Figure 1 : La consommation de matières plastiques par secteur d'activité.....	16
Figure 2 : Répartition globale des plastiques post consommation par marché.....	17
Figure 3 : Répartition des déchets par filière.....	18
Figure 4 : Schéma d'un incinérateur.....	21
Figure 5 : Schéma de principe d'un centre de stockage de déchets et captage des biogaz.....	24
Figure 6: Principe du procédé Hitachi.....	27
Figure 7 : Code de recyclage du PET.....	28
Figure 8 : Pression partielle d'oxyde d'antimoine en fonction de la température.....	29
Figure 9 : Spéciation de l'antimoine en milieu aqueux.....	30
Figure 10 : Diagramme Eh-pH pour le système Sb-S-H ₂ O, (pour des concentrations Sb total = 10 ⁻⁶ mol.l ⁻¹ et S total = 10 ⁻³ mol.l ⁻¹ , modifié d'après Filella et al..).....	30
Figure 11 : Résumé des propriétés obtenues par les différents procédés de fabrication du PE.....	34
Figure 12 : Procédé de recyclage.....	38
Figure 13 : Répartition des valorisations.....	38
Figure 14 : Fraction molaire HCN et NO en fonction de la stoechiométrie.....	47
Figure 15 : Diagramme potentiel/pH de Pourbaix.....	48
Figure 16 : Vue d'ensemble des différentes familles chimiques de retardateurs de flamme.....	62
Figure 17 : Répartition des consommations mondiales de retardateurs de flamme (2008).....	63
Figure 18 : Type et proportions de retardateurs de flamme dans l'Europe des 25 en 2006.....	63
Figure 19 : Consommation (2007) de retardateurs de flamme sur les différents continents.....	64
Figure 20 : Flux annuels de plastiques dans les DEEE en Suisse (2007).....	65
Figure 21 : Utilisation des RFB pour les applications EEE.....	67
Figure 22 : Demande de plastiques (%) en Europe de l'ouest pour les applications électriques et électroniques (2007).....	68
Figure 23 : Composition moyenne d'un équipement électrique ou électronique.....	68
Figure 24 : Devenir des matières plastiques (2012).....	74
Figure 25 : Total de DEEE en kilotonnes dans l'Europe des 27+2.....	74
Figure 26 : Comparaison de la situation et des objectifs de recyclage des matières plastiques foncées de la circulaire européenne 2011 dans le cas des écrans plats.....	75
(1) comprend le réemploi, le recyclage et la valorisation énergétique,.....	75
(2) comprend le réemploi de certaines parties et le recyclage des matériaux.....	75
Figure 27 : Flux entrants et sortants de RFB dans l'incinérateur de Klemetsrud (2005).....	79
Figure 28a : Inventaire du brome en mg/kg de combustible sec.....	80
Figure 28b : Répartition en % du brome dans les divers compartiments.....	80
Figure 29 : Répartition du brome sous forme HBr ou Br ₂ en fonction de la pression partielle de Br dans les émissions gazeuses avant abattage (en mg/m ³).....	81
Figure 30 : Structures des trois sous-groupes de dioxines et furannes : les chlorés (PCDD/F), les bromés (PBDD/F) et les mixtes (PXDD/F).....	82

Figure 31 : Somme des PXDD/F (en ng/m ³ dans les émissions avant abattage) en fonction de l'inventaire en brome du flux entrant (en mg/kg de combustible sec)	83
Figure 32 : Emissions de dioxines et de furannes chlorés, bromés et mixtes	85
Figure 33 : Volatilisation de Zn, Cd, Sn et Pb (en mg/kg de MS) en fonction de l'inventaire de chlore et de brome (exprimé en moles /kg de MS)	86
Figure 34 : Consommation d'antimoine par secteur d'activité (2011)	87
Tableau 52 : Résumé des teneurs d'antimoine dans les déchets	88
Figure 36 : Modes de transport des RFB dans l'environnement.....	90
Figure 37 : Evolution des RFB dans l'environnement.....	91
Figure 38 : Aperçu des différentes familles de substituant.....	97
Figure 39 : Répartition des consommations mondiales de retardateurs de flamme (2008).....	97
Figure 40 : Gauche : analyses thermogravimétriques comparées.....	98
Droite : LOI de mousses XPS pour deux taux de brome (0,6 et 1,9%)	98
pour l'HBCD (bleu) et l'Emerald innovation™ 3000 (vert).....	98
Figure 41 : Comparaison de la hauteur de flamme (cm).....	99
du HBCD et de Emerald Innovation™ 3000 pour deux taux de brome (1% et 1,8%).....	99
Figure 42 : Extrait de la brochure commerciale de Great Lakes Solutions	100
Figure 43 : Extrait de la brochure commerciale de ICL-IP.....	101
Figure 44 : Décomposition des hydroxydes de métal en fonction de la température	102
Figure 45 : Valeurs de LOI pour un plastique à base d'EVA avec différents taux de charge en ATH (vert), MDH (bleu) et AOH (rouge).....	102
Figure 46 : Melt Volume Index de l'EVA (19% de VA) chargé avec 60% d'ATH, surface avec de l'aminosilane, pour deux types d'ATH. a) standard et b) amélioré (Nabaltec)	103
Figure 47 : Retardateurs de flamme phosphorés pour l'électronique.....	104
Figure 48 : Produits Safire®	110
Figure 49 : Mécanisme de l'intumescence	113
Figure 50 : Consommation de RF en Europe (2007)	115
(total 498 000 tonnes).....	115
Figure 51 : Marché des RF pour les applications électroniques	116
Figure 52 : Demande de matières plastiques pour les applications E&E en Europe (2007) (total 2,1 millions de tonnes)	116
Figure 53 : Membres participants au projet REWARD/EFRA.....	125
Figure 55 : Extrait du catalogue Betaquimica.....	133
Figure 56 : Marché des métaux des stabilisants thermiques du PVC en 2012	133
Figure 57 : Marché des métaux des stabilisants thermiques du PVC prévisions pour 2016	134

Liste des tableaux

Tableau 1 : La consommation de matières plastiques par secteur d'activité (en Mt).....	16
Tableau 2 : Répartition globale des plastiques post consommation par marché (en Mt)	17
Tableau 3 : Répartition détaillée des plastiques par marché (Mt).....	17
Tableau 4 : Répartition des déchets par filière (Mt)	18
Tableau 5 : Pourcentage de plastiques dans les filières	18
Tableau 6 : Inventaire simplifié des filières de traitement.....	19
Tableau 7 : Répartition de l'origine des déchets recyclés.....	21
Tableau 8 : Valeurs limites à respecter pour les usages routiers (arrêté du 18/11/2011).....	23
Tableau 9 : Teneurs en métaux dans les biogaz	25
Tableau 10 : Composés organiques gazeux d'étain dans l'air	25
Tableau 11: Les températures caractéristiques du PET	27
Tableau 12 : Pression partielle d'oxyde d'antimoine en fonction de la température.....	29
Tableau 13 : Gisements de PET, teneur en antimoine des déchets.....	31

Tableau 14 : Répartition des types de produits et de procédés	34
Tableau 15 : Principales catalyses de polymérisation du PE (chiffres de 2009)	35
Tableau 16 : Compositions types de catalyseurs ZN	35
Tableau 17 : Compositions retenues	36
Tableau 18 : Teneur en métaux des catalyseurs Phillips.....	36
Tableau 19 : Composition d'un polymère catalysé par métallocène	37
Tableau 20 : Températures critiques des polyoléfines	38
Tableau 21 : Gisement et % de polymères par filière	40
Tableau 22 : Composition en éléments des polymères ZN.....	40
Tableau 23 : Teneur en éléments des polymères Phillips	40
Tableau 24 : Teneur en éléments des polymères (métallocène)	41
Tableau 25 : Tableau global des teneurs estimées en éléments dans les déchets	41
Tableau 26 : Températures caractéristiques des TPU	46
Tableau 27 : Espèces gazeuses d'étain dans les biogaz	47
Tableau 28 : Composés organo-métalliques en solution aqueuse.....	48
Tableau 29 : Répartition des déchets PU par marché (en Mt)	49
Tableau 30 : Teneurs estimées dans les déchets en PU et en Sn.....	50
Tableau 31 : Quantités recyclées par polymère (en Mt)	51
Tableau 32 : Gisements de polymères pour les filières UIDND et ISDND.....	51
Tableau 33 : Récapitulatif des teneurs estimées en métaux dans les déchets	52
Tableau 34 : Teneurs estimées des déchets en PET et Sb dans les UIDND	52
Tableau 35 : Teneurs estimées des déchets en PO et en éléments catalytiques en UIDND	53
Tableau 36 : Teneurs estimées des déchets en PU et Sn dans les UIDND	53
Tableau 37 : Teneurs estimées en métal dans les déchets ISDND	54
Tableau 38 : Teneurs estimées des déchets en polymères et Sb en ISDND	54
Tableau 39 : Teneurs estimées des déchets en PO et en éléments catalytiques en ISDND	54
Tableau 40 : Teneurs estimées des déchets en PU et Sn en ISDND.....	55
Tableau 41 : Retardateurs de flamme bromés de l'étude.....	65
Tableau 42 : Contenu moyen de divers polymères en RFB (2000).....	66
Tableau 43 : Demande de plastiques (en masse) en Europe de l'ouest pour les applications EE (2007)	68
Tableau 44 : Estimation des filières déchets des matières plastiques (1997)	73
Tableau 45 : Les différentes filières de traitement des déchets de matières plastiques	74
Tableau 46 : Principales caractéristiques de polymères.....	76
lors d'un recyclage en circuit fermé	76
Tableau 47 : Composition atomique de différents combustibles	77
Tableau 48 : Analyses des fractions de DEEE (en mg/kg)	78
Tableau 49 : Concentrations en Cl et Br après abattages.....	81
Tableau 50 : Degré de toxicité de 8 dioxines et furannes bromés toxiques.....	83
Tableau 51 : Températures de volatilisation de quelques métaux et de leurs composés	86
Tableau 53 : Résumé des législations à travers le monde	94
Tableau 54 : Propriétés physico-chimiques de quatre esters de phosphate	104
Tableau 55 : Analyse thermogravimétrique (TGA) de quelques PEFR. Les valeurs indiquées correspondent aux températures auxquelles un certain taux de perte est observé	104
Tableau 56 : Quantités de RF phosphorés nécessaires pour classer UL94-V0 une résine époxy (DOW DEN 439 durcie au DICY/Fenuron –sans renforts de fibres de verre-).....	111
Tableau 57 : Quantités de RF phosphorés nécessaires pour classer UL94-V0 une résine époxy (DOW DEN 439 durcie au phénol novolac/NMI –sans renforts de fibres de verre-)	112
Tableau 58 : Aperçu des retardateurs de flamme utilisés dans des câbles HFFR.....	113
Tableau 59 : Polymères utilisés dans les composants électroniques et retardateurs de flamme associés	114

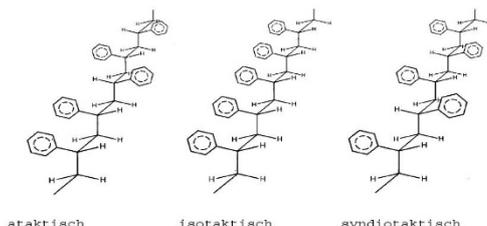
Tableau 60 : Retardateurs de flamme non-halogénés, présentés précédemment, avec leur gamme de température et le taux d'incorporation nécessaire.....	115
Tableau 61 : Effets de certains produits ignifugeants de remplacement du pentaBDE sur la santé et l'environnement	117
Tableau 63 : Impact Izod (3,2 mm) pour un PC/ABS recyclé jusqu'à 5 fois	119
Tableau 64 : Evolution de la vitesse de fusion au cours de cycles pour un PC/ABS	119
Tableau 65 : Echancier de suppression des halogènes dans les appareils électroniques de différentes marques	120
Tableau 66 : Répartition (possible) de polymères et de retardateurs de flamme dans un téléviseur.....	121
Tableau 67 : Technologies de tri opérationnelles en continu.....	121
Tableau 68 : Technologies en développement	122
Tableau 69 : Distribution de densité des plastiques les plus courants	122
Tableau 70 : Efficacité du tri par spectrométrie X.....	123
Tableau 71 : Taux d'efficacité d'un tri (% en poids)	124
Tableau 72 : Applications des stabilisants du PVC dans le marché européen.....	127
Table 71 : Contenu en divers métaux du PVC	128
Tableau 73 : Valeurs du log(Kow) pour quelques triorganoétains	129
Tableau 74 : Classification CMR des organostanniques.....	130
Tableau 75 : Résumé des données sur l'étain	131
Tableau 76 : Résumé des teneurs en antimoine dans les déchets	135
Tableau 77 : Résumé des teneurs en étain dans les déchets.....	135

Glossaire

ABS	acrylonitrile butadiène styrène	
APME	Association of Plastics Manufacturers in Europe	www.apme.org
APP	ammonium polyphosphate	
ASA	acrylonitrile Styène Acrylate	
ATH	aluminium trihydroxide	
ATO	antimony trioxide	
BFR	brominated flame retardant	
BR	polybutadiène	
BSEF	bromine Science and Environmental Forum	www.bsef.com
BTP	Bâtiment et travaux publics	
C.A.S.E.	Coating, Adhesives, Sealants ans Elastomers (revêtements, adhésifs, mastics et élastomères)	
CEFIC	European Chemical Industry Council	www.cefic.org
DBB	decabromobiphenyl	
DBBO	decabromobiphenyl oxide	
DBTL ou DBTDL	dibutyl laurate	
DEE	Déchets électriques et électroniques	
DEEE	Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques	
DEP	diéthyl phtalate	
DOPO	9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide	
E&E	electrique et électronique	
EBFRIP	European Brominated Flame Retardant Industry Panel	www.ebfrip.org
EEE	Equipements électriques et électroniques	
EFRA	European Flame Retardant Association sector group du CEFIC	www.cefic-efra.com

EP	résine époxy	
EVA	poly(ethyl-co-vinyl acetate)	
FZK	Forschungszentrum Karlsruhe	www.fzk.de
HBB	hexabromobiphenyl	
HBCD	hexabromocyclododécane	
HRGC	Chromatographie Gazeuse Haute Résolution	
HRMS	Spectrométrie de Masse Haute Résolution	
i2a	International Antimony Association	www.antimony.com
IR	poly isoprène synthétique	
ISDND	Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux	

Isotactique,
atactique,
syndiotactique



I-TEQ	International – Toxic Equivalent Quantity	
LOD	Limite de Détection	
LOQ	Limite de Quantification	
MAO	méthylaluminosane	
MDH	magnesium hydroxide	
MIDND	Mâchefer d'Incinération de Déchets Non Dangereux	
MIOM	mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères	
MS	matière sèche	
NAFRA	North American Flame Retardants Alliance	flameretardants.americanchemistry.com
NR	néoprène ou poly isoprène naturel	
OBB	octabromobiphenyl	
PA	polyamide	
PAH	polyaromatic hydrocarbons	
PBB ou PBBO	polybrominated biphenyl oxide ou Pentabromobiphenyl oxide	
PBDD	polybromodibenzodioxines	
PBDD/F	polybromodibenzodioxines/furannes	
PBDE	polybromodiphényléthers	
PBDF	polybromodibenzofurannes	
PC	polycarbonate	
PCDD	polychlorodibenzo-p-dioxine	
PCDD	polychlorodibenzodioxines	
PCDD/F	polychlorodibenzodioxines/furannes	
PCDF	polychlorodibenzofuranne	
PCDF	polychlorodibenzofurannes	
PE	polyéthylène	
PEbd	polyéthylène à basse densité	
PEbdL	polyéthylène à basse densité linéaire	
PEFR	Phosphate Ester Flame Retardants	
PEhd	polyéthylène haute densité	

PET	polyéthylène téréphtalate	
PF	phénoplastes Phosphorus, Inorganic & Nitrogen Flame Retardant Association	
PINFA	sector group within CEFIC	www.pinfa.eu
PMMA	polyméthyle métacrylate	
PO	polyoléfines	
PP	polypropylène	
PS	polystyrène	
PSE	polystyrène expansé	
PTMO	poly (tétra méthylène oxyde)	
PU	polyuréthane	
PUR	polyuréthane réticulé	
PVC	polychlorure de vinyle	
PXDD	= PCDD ou PBDD	
PXDF	= PCDF ou PBDF	
REFIOM	Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinérateur d'Ordures Ménagères Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinérateur de	
REFIDND	Déchets Non Dangereux	
RFB	Retardateur de flamme bromé	
RTV	room temperature vulcanization	
SAN	styrène acrylonitrile	
SBR	copolymère styrène-butadiène	
SI	polysiloxanes (silicone réticulé)	
TBBA	tetrabromobisphenol A	
TC	température de cristallisation	
TEF	Toxic Equivalent Factor	
TEQ	Toxic Equivalent Quantity	
TF	température de fusion	
Tg	température de transition vitreuse	
TPU	polyuréthane thermoplastique	
Tu	température d'utilisation	
UF	résines urée formaldéhyde	
UIDND	Unité d'Incinération de Déchets Non Dangereux	
UIOM	Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères	
ZN	Ziegler Natta	
	Eurobrom B.V	www.deadseabromine.com
	Dow Europe	www.dow.com
	Great Lakes Chemical	www.greatlakeschem.com

Préambule : Ce rapport comporte de nombreux calculs basés sur des hypothèses et des approximations permettant d'aboutir à une estimation de flux de substances, non disponibles à ce jour par d'autres moyens. Les résultats chiffrés obtenus ici sont donc à considérer avec prudence et correspondent à des ordres de grandeurs plutôt qu'à des valeurs intrinsèques.

Introduction : les raisons de l'étude

Dans la plupart des filières de gestion des déchets, on trouve des plastiques. Ils constituent globalement 8% des déchets. A ce jour on constate, notamment en France, que le taux de recyclage est faible (20%) et que les taux de mise en centre de stockage et d'incinération sont élevés (40%). Par ailleurs, on sait que ces plastiques contribuent à la génération de quantités parfois importantes de métaux (comme le cadmium, le mercure,...), de métalloïdes (par exemple l'arsenic, l'antimoine, l'étain,...) et d'halogènes (comme le chlore et le brome). On retrouve ces éléments dans toutes les filières de gestion de déchets et cela peut conduire à des situations délicates comme la mise en cause de la valorisation des mâchefers ou la formation excessive de composés métalliques gazeux en incinérations ou dans les biogaz, voire des lixiviats chargés en éléments dangereux, voire des difficultés au cours du recyclage.

Un élément de complexité est apporté par le vocable "plastique". On produit, par synthèse chimique en présence de catalyseurs, des "polymères". Et ces derniers sont pour la plupart transformés en objets "plastiques" (fibres, tuyaux, contenants, etc.). Au cours de cette opération de "plasturgie", ils sont formulés par addition de composés, de "charges" ou d'"additifs", qui ont pour fonction d'améliorer leur stabilité thermique (retardateur de flamme ou stabilisants thermiques), leur plasticité (plastifiants), leur propriété mécanique (charges renforçantes), leur coût (charges inertes).

Dans ce cadre, RECORD a souhaité aborder, dans un premier temps, au niveau des polymères, les impacts actuels et le devenir des catalyseurs à base métallique dans les filières de gestion de déchets.

En ce qui concerne les additifs des plastiques, l'étude est focalisée sur deux aspects. D'une part, l'étain étant à la base de la catalyse de nombreux polymères le sujet a été étendu aux adjuvants à base d'étain et d'autre part, les retardateurs de flamme bromés. Ce dernier sujet est motivé par le contexte législatif international qui tend à interdire l'usage de nombreux composés bromés.

L'objectif principal de la présente étude est de comprendre les impacts actuels et le devenir des catalyseurs à base métallique, des retardateurs de flamme bromés et des additifs à base d'étain dans les filières de gestion de déchets de matières plastiques, que ce soit au niveau :

- du recyclage : dans quelle mesure ces éléments chimiques posent-ils des problèmes ?
- de l'incinération : leur nature chimique et leur teneur dans les mâchefers entravent-elles les conditions de valorisation et apportent-elles des éléments de complexité dans l'incinération et le traitement des fumées ?
- de la mise en centre de stockage : leur nature chimique et leur teneur dans les lixiviats et les biogaz posent-elles des problèmes ?

Au-delà de l'objectif principal qui est de comprendre les impacts actuels et le devenir, notamment le devenir chimique, des catalyseurs à base métallique, des retardateurs de flamme bromés et des additifs à base d'étain dans les filières de gestion de déchets de matières plastiques, il s'agit également de rechercher l'état de développement et de mise en œuvre des catalyseurs et additifs de nouvelle génération et d'estimer, en fonction de la nature de ces derniers, les éventuels gains environnementaux et économiques que l'on peut en attendre pour les filières de gestion des déchets.

D'une manière générale il faut répondre à plusieurs questions

Quelle est la répartition en volume des polymères et des plastiques correspondants d'une manière générale et en fonction des secteurs d'application ?

Comment se distinguent les polymères en fonction de leur comportement en température et en fonction de leur méthode de synthèse ?

Quels sont les flux de déchets post consommation et leurs pourcentages de plastiques ?

Ceci sera pour l'essentiel fait dans première partie de l'étude.

L'étude sera scindée en deux parties principales. La première traitera des impacts et du devenir des catalyseurs métalliques et la seconde sera consacrée aux additifs, bromés avec les retardateurs de flamme et à base d'étain avec les stabilisants thermiques des polymères.

En terme de volume, les six types de polymères les plus couramment utilisés (les « big six ») sont les polyéthylènes (PE), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC), le polystyrène (PS solide et PSE expansé), le polyéthylène téréphtalate (PET), le polyuréthane (PU). Les autres comptent pour 19,8%.

La moitié des big six relèvent d'une catalyse organométallique. Les autres utilisent des initiateurs ne contenant pas de métal.

On doit distinguer deux grands types de polymères :

- Les thermoplastiques, qui fondent sans perdre leurs propriétés, sont **potentiellement** facilement **recyclables**. C'est la majorité des plastiques utilisés (PE, PP, PVC, PS, PET, TPU, PC, PA, etc.).

- Les polymères tridimensionnels, qui comptent pour plus de 20% sont, soit des élastomères (NR, IR, néoprènes, polysiloxanes, etc.), soit des résines thermodurcissables (PUR, époxy, phénoplastes, silicones, etc.), qui sont aussi utilisés comme matrices de composites. **Ils ne sont pas recyclables mécaniquement**.

Le produit ne peut être fondu. Si on monte en température le produit se dégrade.

En ce qui concerne les plastiques susceptibles d'avoir un impact du fait de la présence d'additifs, pour les bromés la situation est différente car ce sont moins les tonnages de production de plastiques qui importent que le taux d'incorporation de dérivés bromés qui compte. Ainsi l'étude se focalisera principalement sur les déchets électriques et électroniques (DEEE). Pour ce qui est des stabilisants thermiques, une grande part de leur utilisation se trouve dans le PVC, il sera donc fait une place importante à ce plastique.

Enfin signalons que les législations en cours seront mentionnées et il sera fait un point des recherches sur les nouveaux catalyseurs et additifs de nouvelle génération.

Cette étude résulte de la compilation d'articles, rapports et thèses disponibles dans la littérature ouverte et notamment des brevets et des informations publiées par les entreprises de la chaîne de valeur pour se situer au plus près dans le contexte économique et des textes autorisés sur les problèmes de toxicologie. Sur certains points, des experts de diverses sociétés et entreprises ont été contactés, ils sont cités dans les sections correspondantes.

Partie I : Les catalyseurs à base métallique

1. Le champ de l'étude, le choix des polymères

Le cadre de l'étude ainsi défini est très vaste et ne peut être traité que pour les cas les plus importants, c'est-à-dire les plastiques contribuant le plus à la présence de métaux dans les matières en fin de filière de traitement de déchets (solides sous forme de mâchefers ou de cendres, liquides pour les lixiviats et gazeux pour les gaz de sortie de cheminées d'incinérateur ou les biogaz).

1.1. Les polymères susceptibles d'avoir un impact du fait de l'utilisation de catalyseurs métalliques, leur poids relatif dans l'ensemble des polymères

1.1.1. La demande en polymère

En terme de volumes (exprimés en tonnes), les six types de polymères les plus couramment utilisés (les « big six ») sont les polyéthylènes pour 29,5%, dont le polyéthylène à basse densité (PEbd) (10%), le polyéthylène à basse densité linéaire (PEbdL) (7,5%), le polyéthylène à haute densité (PEhd) (12%), le polypropylène (PP) (18,8%), le polychlorure de vinyle (PVC) (10,7%), le polystyrène (PS solide et PSE expansé) (7,4%), le polyéthylène téréphtalate (PET) (6,5%), le polyuréthane (PUR) (7,3%). Les autres comptent pour 19,8%.

On trouvera davantage de détails dans l'annexe n°1.

1.1.2. L'élaboration des polymères

La notion de catalyse dans les polymères est ambiguë. On distingue, en ce qui concerne les méthodes de polymérisation :

- la polymérisation **par étape**, c'est-à-dire par réaction chimique entre deux monomères avec élimination d'un réactif (condensation) ou sans élimination (addition). Il y a quelques cas où des catalyseurs contenant des métaux sont utilisés mais toujours dans des conditions homogènes. C'est, notamment, le cas du PET et du TPU.
- la polymérisation **en chaîne** : radicalaire, anionique, cationique et par coordination. Elle couvre une grande majorité des polymères. Notamment, la polymérisation par coordination utilise des catalyseurs contenant des métaux. Elle s'applique aux PE linéaires et aux PP.

Pour être plus précis :

- En catalyse radicalaire, les initiateurs sont des peroxydes et il n'y a pas de composés organométalliques. C'est le cas du PE basse densité non linéaire (PEbd), du PS et du PVC (qui représentent 27,5% des polymères thermoplastiques).
- En catalyse anionique, les initiateurs sont des bases de Lewis comme le benzylsodium, le butyle lithium, etc. (c'est le cas du caprolactame, des siloxanes, du butadiène, etc.). Dans ce cas, il n'y a pas de composés organométalliques.
- En catalyse cationique, les initiateurs sont des acides protoniques comme les acides perchloriques, trifluoroacétiques, sulfoniques, etc. ou des acides de Lewis comme BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 (c'est le cas de l'isobutène (caoutchouc butyle), du poly(THF), du PTMO (poly (tétra méthylène oxyde), etc.).
- La catalyse en chaîne par coordination utilise des initiateurs qui sont couramment appelés catalyseurs et qui sont des composés organométalliques. C'est le cas des PE linéaires et du PP.

D'autre part nous retiendrons que le processus catalytique de polymérisation relève de la catalyse homogène voire homogène supportée. C'est-à-dire que les **espèces catalytiques sont dans la structure des polymères ou liées de façon intime.**

1.1.3. Les polymères de l'étude

De ce qui a été dit précédemment il découle tout naturellement que :

-ne seront pris en compte ni un membre de la famille des polyéthylènes, à savoir le **PEbd**, ni le **PVC** ni le **PS** qui relèvent de la polymérisation radicalaire avec des initiateurs peroxydes organiques, qui a priori ne contiennent pas de métaux.

-au contraire, l'étude se concentrera sur les polymères qui utilisent des catalyseurs organométalliques et **qui représentent 54% des polymères**, à savoir ceux qui relèvent de la :

- polymérisation de coordination, **PE linéaires (20%), PP (19%)**

- polycondensation : **PET (6,5%),**

- polyaddition pour les **PU (7%)**

- sans oublier ceux qui relèvent de la catalyse ionique et qui utilisent des bases ou des acides de Lewis.

-au cas par cas on abordera ceux qui utilisent des acides de Lewis ainsi que les catalyseurs organométalliques utilisés dans la réticulation des thermodurcissables et des élastomères (notamment pour suivre l'évolution de la toxicité des organométalliques employés).

1.2. Données sur le marché français des polymères : consommation et déchets post consommation

Au niveau français la production de polymères est de 4,9 millions de tonnes (Mt) et la consommation de 4,74 Mt.

1.2.1. La demande globale de plastiques par marché

En 2011, la demande (ou la consommation)^{1,2} de plastiques est répartie dans les secteurs d'activités selon les proportions suivantes :

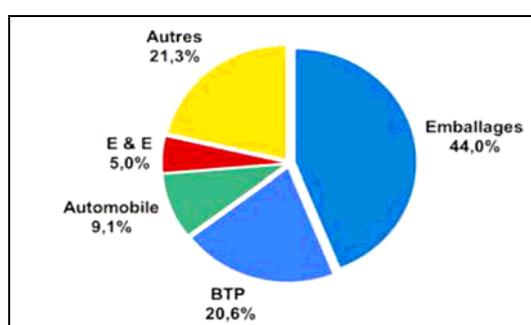


Figure 1 : La consommation de matières plastiques par secteur d'activité

Ce qui donne les valeurs exprimées en millions de tonnes du Tableau 1 :

Tableau 1 : La consommation de matières plastiques par secteur d'activité (en Mt)

marchés	Millions de tonnes
Emballages:	2,085
BTP:	0,976
Automobiles	0,431
E&E	0,237
Autres	1,010
TOTAL	4,740

1.2.2. Les déchets plastiques de post consommation

Les déchets plastiques de post consommation sont de l'ordre de 3,3 Mt et on a la répartition globale suivante des plastiques par marché³.

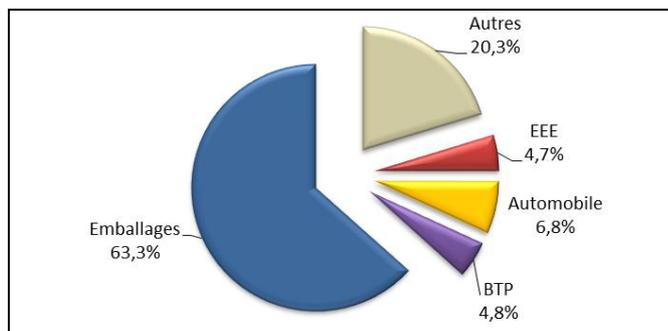


Figure 2 : Répartition globale des plastiques post consommation par marché

Avec 63,3% l'emballage est le poste le plus important, comme indiqué dans le Tableau 2. Il apparaît que le volume de l'emballage dans les déchets post consommation est égal à celui des emballages produits.

Tableau 2 : Répartition globale des plastiques post consommation par marché (en Mt)

applications	%	gisement (Mt)	recyclés (Mt)	UIDND(Mt)	ISDND(Mt)
Emballages	63,3	2,09	0,491	0,8987	0,7106
BTP	4,8	0,159	0,0254	0,06837	0,064554
automobile	6,8	0,225	0,036	0,02925	0,1575
EEE	4,7	0,155	0,03	0,0837	0,0403
Autres	20,3	0,67	0,05092	0,3015	0,3149
TOTAL	100	3,3	0,63	1,386	1,287

1.2.3. La répartition détaillée des plastiques post consommation par marché

En se référant aux proportions de polymères par application en Europe (Annexe 1), on peut estimer les volumes totaux, en France, des différents polymères et leurs répartitions en fonction des marchés. Cette démarche doit être prise avec réserve, mais nous nous baserons sur ce tableau pour quantifier les données concernant les différentes filières.

Tableau 3 : Répartition détaillée des plastiques par marché (Mt)

	total	PEbd	PEhd	PP	PS	PSE	PVC	PET	ABS, ASA AN	PA	PCS	Autres	PUR
emballage	2,09	0,49	0,38	0,38	0,19	0,11	0,13	0,34		0,06			
BTP	0,159	0,013	0,022	0,017	0,009	0,022	0,037			0,011	0,007		0,019
automobile	0,224	0,012	0,025	0,046			0,017		0,021	0,033	0,008	0,029	0,033
EEE	0,155	0,017	0,01	0,024	0,017		0,01		0,017		0,017	0,017	0,024
autres	0,670	0,08	0,126	0,119	0,053		0,066		0,04	0,027	0,033	0,04	0,086
total		0,616	0,563	0,586	0,269	0,136	0,263	0,342	0,078	0,128	0,065	0,086	0,162

1.3. Les flux de déchets post consommation et leurs teneurs en plastiques appartenant au champ de l'étude

D'après Plastics Europe, les 3,3 Mt de déchets se répartissent en mise en décharge, valorisation énergétique, recyclage³ selon les proportions indiquées dans la Figure 3.

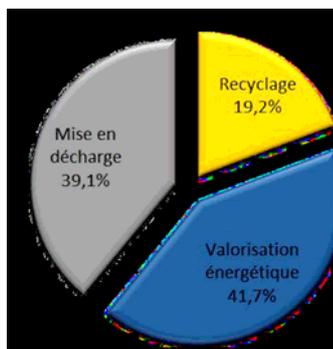


Figure 3 : Répartition des déchets par filière

Ce qui donne en masse les quantités reportées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Répartition des déchets par filière (Mt)

	% de plastique	Millions de tonnes
Mise en centre de stockage	39,1	1,290
Valorisation énergétique	41,7	1,376
Recyclage	19,2	0,630
TOTAL	100	3,300

Par ailleurs, on compte 129 UIDND et 261 ISDND qui récoltent respectivement 13 Mt et 21 Mt, soit au total 34 Mt⁴.

On peut donc considérer que les déchets plastiques se retrouvent **pour moitié dans les UIDND et les ISDND**.

Ceci correspond aux teneurs en plastique suivantes dans chaque filière :

Sur les 34Mt de déchets, les 3,3Mt de déchets plastiques comptent pour 9,5%.

→Après soustraction de la partie recyclée, les **2,67 Mt restantes comptent pour 8%**.

→**Sur les 13 Mt incinérées, les plastiques comptent pour 1,376 Mt soit 10%**.

→**Sur les 21 Mt en centre de stockage, les plastiques comptent pour 1,29 Mt soit 6%**.

Tableau 5 : Pourcentage de plastiques dans les filières

	Millions de tonnes de déchets	Millions de tonnes de plastiques	Part de plastiques dans les déchets
Valorisation énergétique	13	1,38	10%
Mise en centre de stockage	21	1,29	6%
TOTAL	34	2,67	8%

2. Quelles sont les filières à prendre en compte et les problématiques afférentes

Comme il ressort du Tableau 6 présenté par Eco-Emballages⁵, tous les emballages plastiques ne sont pas recyclables (notamment ceux associant différentes résines et parfois différents matériaux) mais tous peuvent être valorisés au mieux en utilisant l'éventail des techniques disponibles et en développement : recyclage matière, chimique ou énergie.

Tableau 6 : Inventaire simplifié des filières de traitement

	Recyclage mécanique	Recyclage chimique		Valorisation énergétique	
	Conservation du polymère	Retour au monomère	Transformation en mélange d'hydrocarbures liquides	Transformation en combustible solide de récupération (CSR)	Incinération en UIOM, avec production de vapeur et d'électricité
Matériaux concernés	PET, PE, PP, PS, PVC	PS PET	« Plastic to Fuel » Tous plastiques (après préparation) hors PVC	Tous plastiques (après préparation) hors PVC	Tous plastiques, sans préparation
Procédés	Lavage, broyage, extrusion, post condensation	Dépolymérisation thermique (PS), solvolysé (PET)	Pyrolyse, distillation éventuelle	Broyage et préparation pour cimenteries, aciéries, fours à chaux,...	Combustion en excès d'air
Economie d'énergie et CO2 évité	+++++	++++	+++	+++	++/+

Nous n'aborderons pas le recyclage chimique (ni la solvolysé et glycolysé des PET et résines (EP693527, W094/25517 EP1299464 A1), ni les procédés *Plastic to Fuel* qui sont en cours de développement comme AGILYX, CYNAR et ECOGY, ni les CSR). Par contre nous aborderons :

- le recyclage mécanique des thermoplastiques,
- l'incinération en UIDND et
- le stockage en ISDND.

2.1. Filière recyclage mécanique

Le recyclage mécanique relève d'un certain nombre de conditions à prendre en compte.

2.1.1 La nature des polymères

On distingue les polymères monodimensionnels ou thermoplastiques et les polymères tridimensionnels ou réticulés que l'on retrouve sous forme d'élastomères ou de thermodurcissables :

-Les **polymères thermoplastiques** ⁶ ont la propriété de pouvoir être refondus sans dépolymériser. Le recyclage mécanique s'applique bien à ces polymères. C'est le cas pour 80% d'entre eux : PET, PEhd, PVC, PEbdL, PP, PS, etc.

A l'inverse, le recyclage des **polymères tridimensionnels ou réticulés** est proscrit. Ces polymères qui comptent pour plus de 20% sont, soit des résines **thermodurcissables** (PUR, époxy, phénoplastes, silicones, etc.), qui sont aussi utilisés comme matrices de composites soit des **élastomères** (NR, IR, néoprènes, polysiloxanes, etc.). Ils sont impossibles à recycler mécaniquement sauf à les incorporer comme charges dans un plastique thermoplastique ou à revenir aux monomères de départ.

- Les thermodurcissables sont préparés par polymérisation de polymères ou de prépolymères de valence supérieure à 2 et conduisent à une structure tridimensionnelle rigide et le plus souvent à un produit solide (ou des mousses). Le produit ne peut être fondu. Si on monte en température le produit se dégrade.

- Les élastomères quant à eux sont "vulcanisés". Leur tridimensionnalité résulte d'une modification chimique bivalente faisant intervenir des sites réactifs portés par des unités monomères de chaînes linéaires. Leur caractéristique est d'avoir des propriétés élastiques. De la même façon ils se dégradent si on monte en température. En raison du caractère irréversible de leur transformation, leur valorisation se limite à l'incinération avec valorisation énergétique, et, de façon ponctuelle, à une utilisation comme charges dans les résines vierges.

Chaque polymère thermoplastique est assorti de températures caractéristiques^{7 8} (Annexe 2) :

T_g : **température de transition vitreuse**. En deçà de cette température les chaînes polymériques présentent une faible mobilité relative.

T_C : **Température de cristallisation** : pour certains polymères qui cristallisent lentement (comme le PET) ils peuvent être maintenus à l'état amorphe par trempe et vont cristalliser à plus haute température

T_F : **température de fusion**. Il s'agit d'une transition thermodynamique du 1^{er} ordre endothermique qui correspond au passage des zones cristallines d'un polymère semi cristallin à l'état liquide visqueux

T_u : **température d'utilisation**, celle en deçà de laquelle, il n'y a pas de dépolymérisation⁹.

Chaque polymère doit être fondu au-delà de la température de fusion et en deçà de la température d'utilisation.

2.1.2. Evolution des catalyseurs au cours du recyclage

La polymérisation relève d'une catalyse homogène, c'est clairement le cas pour le PET et le PU où les éléments vont se trouver dans la structure du polymère. Pour les polyoléfines, les éléments catalytiques vont se trouver intimement liés au polymère (dans le cas des procédés de "réplication", la distribution granulométrique des grains de polymère est isomorphe à celle des grains de MgCl₂). Par ailleurs, les résidus laissés par le système catalytique se retrouvent à l'état de traces (Ti de l'ordre du ppm et Cl < 100 ppm) dans le polymère, de sorte qu'une étape de lavage, toujours coûteuse, peut être évitée. Dans le cas de la catalyse Phillips, la silice poreuse et de grande surface va se fragmenter au cours de la polymérisation.

Ceci veut dire qu'au cours de la fusion des polymères il n'y aura pas de modification de la teneur en catalyseur et donc pas de perte de catalyseur.

L'addition de catalyseur au cours du processus de recyclage pour compenser une éventuelle dépolymérisation est illusoire. Car les catalyseurs ne sont pas stables en présence d'humidité et ils ne pourront avoir aucune incidence.

2.1.3. Mélange de polymères de natures différentes¹⁰

Intuitivement on pense que le mélange de polymères, à l'instar des métaux, peut conduire à des alliages aux propriétés supérieures à celles des produits mélangés.

Malheureusement, à quelques exceptions près, **il n'est pas possible de mélanger à l'échelle moléculaire deux polymères A et B**. Ces derniers se séparent inéluctablement en domaines de tailles macroscopiques, séparés par des interfaces faibles. Le matériau obtenu est en général plus mauvais que les polymères de départ pris séparément.

Il existe des exceptions, notamment le Noryl®¹¹ polymère commercial obtenu à partir de polystyrène et de poly (phénylène éther) miscibles à l'échelle moléculaire.

Sinon, pour éviter la séparation de phases macroscopiques, **il faut cisailier** le mélange dans une extrudeuse pour fragmenter les domaines et abaisser l'énergie interfaciale entre les deux polymères **ceci requiert l'utilisation d'agents d'interface**. L'alliage obtenu sera une dispersion de très petits domaines (de 1 à 10 µm) du polymère A en faible proportion dans une matrice constituée du polymère B.

De nombreux alliages ont été ainsi développés afin de répondre aux compromis de propriétés recherchés dans les applications. On peut citer l'orgalloy® de ARKEMA inclusions de polypropylène dans une matrice polyamide.

En matière de recyclage, **d'une manière générale**, on est confronté à ces contraintes et **on est limité à des dispersions de faibles fractions d'un polymère dans un autre**. C'est, par exemple, le cas du PP et PEhd. Au-delà d'une certaine fraction de PP, leur mise en œuvre en mélange donne lieu à un matériau hétérogène qui présente des propriétés mécaniques réduites par rapport au PEHD seul¹².

2.1.4. Nécessité d'un tri sélectif

On comprend à travers ces données que si on veut faire un recyclage mécanique, il faut en amont un tri le plus sélectif possible du polymère que l'on veut recycler.

2.1.5. Mélange de polymères de même nature de provenances différentes

Par contre il faut aussi être attentif aux mélanges de polymères de même nature mais de provenances différentes.

Dans le cas du PET il faut tenir compte du fait que plus la teneur en catalyseur est élevée plus la température de dépolymérisation est basse.

→ On doit régler la température d'extrusion sur le PET le plus riche en catalyseur (antimoine).

Le PE peut être aussi bien issu d'une catalyse au chrome, que d'une catalyse ZN, que d'une catalyse métallocène.

→ Il faudra se régler sur la température d'utilisation la plus basse.

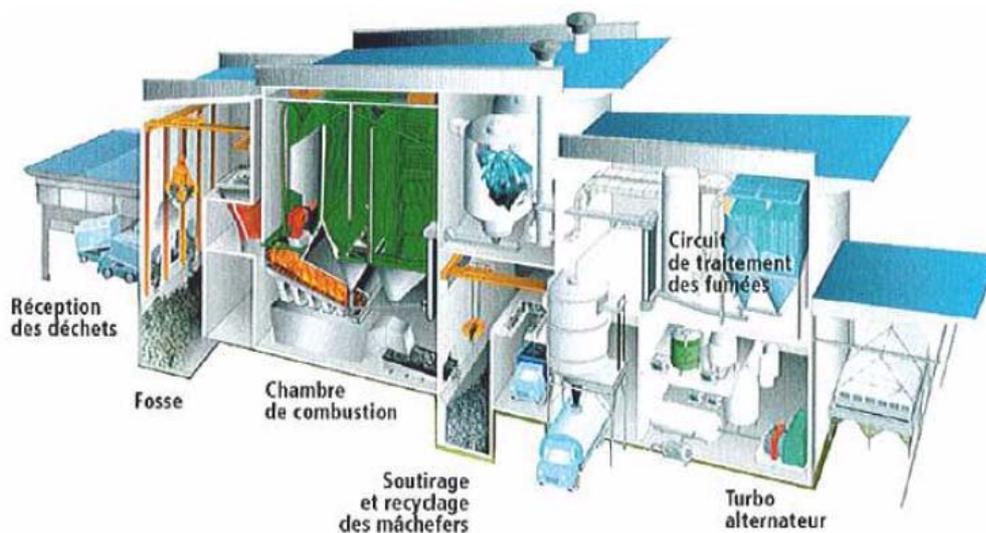
2.1.6. Le recyclage des déchets plastiques

Si on se réfère au communiqué de presse d'Elipso de novembre 2011¹³, la France fait moins bien que la moyenne européenne. En 2010, sur 3,2 millions de tonnes de déchets post consommation, seulement 0,560 million de tonnes, soit 17,6%, a été recyclé. Le Tableau 7 résume la situation globale.

Tableau 7 : Répartition de l'origine des déchets recyclés

	Déchets plastiques (millions de tonnes)	Recyclés (millions de tonnes)
Total	3,2	0,560
Autres	1,01	0,065
dont films agricoles	0,15	0,015
emballages	2,04	0,480
dont ménager	1	0,240
dont industriels	1	0,240

2.2. La filière UIDND



(Crédit Thèse Eva RENDEK)

Figure 4 : Schéma d'un incinérateur

On insistera sur les sous-produits de l'incinération.

2.2.1. Les résidus solides

Dans la plupart des incinérateurs, il existe deux types principaux de résidus solides :

-Les mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères (MIOM) rebaptisés MIDND (Mâchefers d'Incinération de Déchets Non Dangereux).

-Les Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères ou REFIOM.

Les MIDND, qui sont récupérés sur les grilles des fours, représentent de 25 à 30 % du tonnage d'ordures ménagères incinérées.

Les REFIOM proviennent, comme leur nom l'indique, du traitement des fumées d'incinération d'ordures ménagères. Cette catégorie regroupe « les cendres sous chaudières », « les cendres volantes » et les produits de réactions chimiques. Les REFIOM représentent de 2 à 5 % du tonnage d'ordures ménagères incinérées ; ils concentrent les polluants volatils contenus dans les ordures ménagères : chlorures, sulfates (captés lors de la neutralisation des fumées acides) et certains métaux lourds (plomb, zinc, mercure, cadmium, chrome, ...). Ce potentiel polluant les rend non valorisables. Ils ne peuvent être éliminés qu'en centre de stockage de classe 1, après stabilisation.

2.2.2. Les effluents gazeux

Outre les cendres volantes, les fumées produites par l'incinération contiennent un grand nombre d'espèces gazeuses. Classiquement, les produits d'une réaction complète de combustion par l'air sont le dioxyde de carbone, l'eau et les oxydes d'azote. La combustion conduit aussi à la formation de monoxyde de carbone, et d'autres composés volatils.

De plus, à la sortie de la chaudière, la totalité des gaz acides n'a pas été neutralisée et les métaux les plus volatils sont encore en phase vapeur. Les substances volatiles seront plus concentrées dans les REFIOM, et les éléments peu volatils seront présents dans les MIDND. Le mercure, par exemple, sera essentiellement présent sous forme gazeuse dans les fumées.

On peut considérer **deux catégories de métaux** selon leurs propriétés (température d'ébullition et de tension de vapeur) et l'influence des processus auxquels ils sont soumis¹⁴. Dans le cas des métaux tels que l'aluminium, dont la formation d'oxyde est plus probable que celle de chlorure, ils ne subiront pas de volatilisation mais s'oxyderont en surface et fondront peut être. Ils ne pourront donc être transportés dans les fumées que sous forme solide. Ils seront en effet en faible proportion dans les cendres de dépoussiérages et **présents majoritairement dans les mâchefers**. La seconde est constituée entre autres, de **dérivés** du plomb, zinc, cuivre et argent **dont les chlorures**, généralement plus volatils, **se forment plus facilement que les oxydes**. Leur volatilisation dans le four est suivie par une recondensation plus ou moins complète. Ces métaux pourront donc être présents à la fois dans les REFIOM et dans les MIDND.

2.2.3. Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIDND)

A l'origine¹⁵, les mâchefers ont été classés en valorisables en technique routière (V), à mûrer (M) et à stocker (S).

En 2002, sur 3 millions de tonnes de mâchefers, 14 % des mâchefers produits, sont valorisés (V) directement en sortie d'incinération, 64 % des mâchefers sont envoyés vers une installation de maturation (M) et d'élaboration de mâchefers. 97 % des mâchefers traités suivant cette filière sont ensuite valorisés. Enfin, 21 % sont éliminés en centre de stockage de classe 2, S, soit directement soit après maturation¹⁶.

Les conditions d'utilisation des MIDND (V) ont été durcies par l'Arrêté du 18 novembre 2011¹⁷ relatif au recyclage en technique routière des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux. Le comportement à la lixiviation est évalué sur la base des résultats d'un essai de lixiviation mené conformément à la norme NF EN 12457-2 sur un échantillon du lot à caractériser. L'échantillon est constitué conformément à l'article 8.

En 2014, une enquête auprès de 86 installations de traitement thermique de déchets nous montre les résultats suivants (CEREMA, 2014). 86% des mâchefers sont envoyés sur des plateformes de maturation et d'élaboration (IME) contre 13% directement en centre de stockage de classe 2 (ISDND). Il n'y donc quasiment plus de mâchefers directement valorisés en sortie d'incinérateur. 81% des mâchefers envoyés en IME sont ensuite valorisés, 5% rejoignent un centre de stockage de classe 2. On comptabilise donc un total de 18% de mâchefers qui sont éliminés en ISDND.

Tableau 8 : Valeurs limites à respecter pour les usages routiers (arrêté du 18/11/2011)

PARAMÈTRE	VALEUR LIMITE À RESPECTER pour les usages de type 1 ¹⁸ exprimée en mg/ kg de matière sèche	VALEUR LIMITE À RESPECTER pour les usages de type 2 ¹⁶ exprimée en mg/ kg de matière sèche
As	0,6	0,6
Ba	56	28
Cd	0,05	0,05
Cr total	2	1
Cu	50	50
Hg	0,01	0,01
Mo	5,6	2,8
Ni	0,5	0,5
Pb	1,6	1
Sb	0,7	0,6
Se	0,1	0,1
Zn	50	50
Fluorure	60	30
Chlorure (*)	10 000	5 000
Sulfate (*)	10 000	5 000
Fraction soluble (*)	20 000	10 000

(*) Concernant les chlorures, les sulfates et la fraction soluble, il convient, pour être jugé conforme, de respecter soit les valeurs associées aux chlorures et aux sulfates, soit de respecter les valeurs associées à la fraction soluble.

Les valeurs limites à respecter pour les quantités relarguées (à un ratio de la quantité de liquide sur celle de solide L/ S = 10 l/kg, soit 10 litre de liquide par kg de produit) sont consignées dans le Tableau 8.

2.3. La filière ISDND

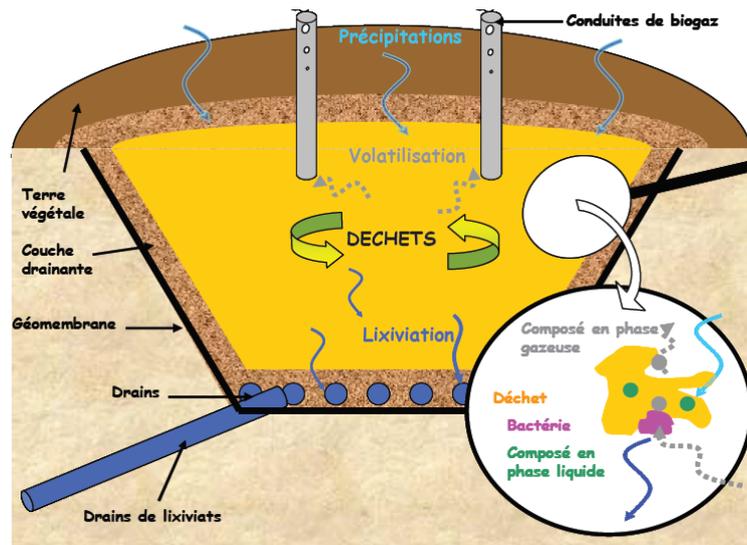


Figure 5 : Schéma de principe d'un centre de stockage de déchets et captage des biogaz¹⁹

La Figure 5 donne une représentation schématique d'un centre de stockage, CSD, comme un système régi par des phénomènes qui permettent de caractériser l'évolution globale d'une installation de stockage de déchets :

- les matières biodégradables subissent une évolution biologique sous l'action des bactéries aérobies et anaérobies. On pourra consulter les références^{20 21 22} sur les matériels et les processus industriels;
- l'eau qui s'écoule à travers la masse de déchets produit des lixiviats en se chargeant de substances chimiques ou biologiques ;
- la combinaison des contraintes physiques et chimiques conduit à la destruction partielle de la matière et à la solubilisation de certaines espèces ou à leur transformation en gaz ;

Au niveau du mécanisme sous tendant les transformations chimiques :

- La première phase de la décomposition anaérobie des déchets est une fermentation acide. Lors de celle-ci, les matières organiques complexes sont hydrolysées en acides carboxyliques, acides aminés, alcools et acides gras. L'acidité du milieu favorise la solubilisation des métaux dans les lixiviats.
- Lors de la deuxième étape ce sont des bactéries acétogènes qui se développent dans le milieu anaérobie, riche en dioxyde de carbone. Elles transforment les divers composés en précurseurs directs du méthane : dioxyde de carbone, dihydrogène et acétate.
- La dernière phase du processus de décomposition est la méthanogénèse : les bactéries méthanogènes qui sont strictement anaérobies et qui se développent dans des milieux réducteurs digèrent les précurseurs pour former du méthane, du dioxyde de carbone et de l'eau.

On mesure dans les biogaz des concentrations en certains éléments comme Cr, Sn et Sb qui sont de 10 à 1000 fois supérieures à celles mesurées dans les zones polluées référencées.

Tableau 9 : Teneurs en métaux dans les biogaz

Zone	Concentration (ng/m ³) Gaz de CSD	
	ref ²³	ref ²⁴
As	16200	16000-50000
Se	<3100	3 à 4
Sn	<600	8600-35000
Sb	30500	24000-72000
Te	600	50-75
Hg	50-130	
Pb	4400	13-33
Bi		310-900
Cr	41300	

Par ailleurs des études de spéciations montrent que des composés organiques existent pour Sn et Sb²⁵. Ils ont été identifiés au niveau du µg m⁻³, pour l'étain, SnH₄, Sn(CH₃)₄, Sn(C₄H₉)H₃, Sn(C₄H₉)₂H₂ et pour l'antimoine Sb(CH₃)₂, SbH₃. Le cas de l'étain a été particulièrement étudié²⁶.

Tableau 10 : Composés organiques gazeux d'étain dans l'air

Espèces	µg/m ³
(CH ₃) ₄ Sn	12-1050
(C ₄ H ₉)SnH ₃	nd-0,06
(C ₂ H ₅)Sn(CH ₃) ₃	0,9-55
i-(C ₃ H ₇)Sn(CH ₃) ₃	0,06-0,5
n-(C ₃ H ₇)Sn(CH ₃) ₃	0,2-120
(C ₂ H ₅) ₂ (CH ₃) ₂ Sn	0,2-13
(C ₄ H ₉)Sn(CH ₃) ₃	0,06-0,3
(C ₂ H ₅) ₃ Sn(CH ₃)	0,08-20

3. Le polyéthylène téréphtalate (PET)

Le PET est un polymère thermoplastique que nous utilisons régulièrement soit sous forme de fibres pour le textile (fibres de polyester utilisées seules ou mélangées avec des fibres de coton), soit sous forme de résine pour les bouteilles contenant de l'eau plate ou gazeuse.

Le marché des fibres, à l'instar du textile a beaucoup diminué dans les pays développés et s'est considérablement développé en Chine et dans les pays en voie de développement pour atteindre une consommation de 36,5 Mt par an. A contrario le PET bouteille connaît une forte croissance dans les pays développés et compte pour 11,5 Mt. Il est en compétition avec le verre.

Dans la chaîne de valeurs, on trouve 5 gros producteurs d'intermédiaires de synthèse, de même en fabrication de résines (Indorama Venture étant le leader), deux producteurs importants de fabrication de contenants (Plastipack, 2,4 milliards \$ étant le leader, INVISTA intègre toute la chaîne).

Le procédé relève d'une chimie de polycondensation soit, dans la majorité des cas, par estérification du PTA (acide téréphtalique purifié) par l'éthylène glycol soit par trans-estérification. C'est un procédé en trois étapes (estérification, pré-polymérisation, polymérisation) vers 260-290°C sous un vide de plus en plus poussé. Le catalyseur est ajouté après la première étape.

Si on se réfère aux qualités optiques et à la transparence, éléments clefs du PET, le germanium est le meilleur catalyseur mais il n'est utilisé qu'au Japon. Le titane est de loin le catalyseur le plus actif mais très peu employé car ne permettant pas d'éviter la thermo-oxydation. Dans plus de 90% des cas on utilise l'antimoine. Il s'agit d'une catalyse homogène (non supportée). Le catalyseur est le glycolate d'antimoine qui doit être solubilisé dans le milieu réactionnel. Devant les progrès faits sur la réactivité de l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3), la plupart du temps ce dernier est solubilisé sur place. Il existe encore des producteurs de glycolates et d'acétates. Le recyclage du PET est faisable assez facilement.

Le gisement de PET de post-consommation est réparti entre les emballages rigides et souples et les fibres. Le recyclage s'applique a priori bien aux emballages rigides dans la mesure où la collecte s'effectue correctement et massivement. Pour le reste, c'est plus complexe.

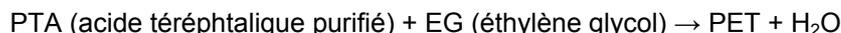
L'enjeu pour les bouteilles et flacons est de 310 000 tonnes dont aujourd'hui la moitié est recyclée soit vers diverses applications soit directement en bouteilles.

En ce qui concerne l'incinération, compte tenu des propriétés des oxydes d'antimoine on va récupérer de l'antimoine dans les mâchefers (sous forme de Sb_2O_3) mais aussi dans les fumées. Cette partie sera d'abord sous forme gaz et se trouvera après refroidissement sous forme de poussière de Sb_2O_3 . Reste à savoir comment ces poussières vont se comporter lors du passage au travers de la chaux et du ~~le~~ charbon actif. De toute façon, l'antimoine se retrouvera, sous une forme ou l'autre dans le filtre à manche.

En ce qui concerne le stockage, il ne devrait pas y avoir de problème de lixiviation. L'antimoine contenu dans le PET est fixé dans la structure et donc ne lixivie pas sauf à être dans des conditions qui détruisent le PET. Nous avons identifié un certain nombre de composés organométalliques. Nous n'avons pas à ce stade d'information sur leur tension de vapeur. De même, les composés de l'antimoine peuvent être métabolisés en produits organiques apparemment gazeux. Mais cette tension de vapeur doit être précisée. Pour une revue générale sur le PET voir la référence²⁷.

3.1. Le procédé

Chimiquement on réalise une polycondensation, sur la base d'une réaction d'estérification (acide + alcool → ester) :



On a trois étapes :

- Estérification directe à pression atmosphérique à 255°C (voire trans-estérification dans des conditions similaires),
- Prépolymérisation (après addition du catalyseur) sous vide partiel environ 50 torrs à 285 °C,
- Polymérisation sous vide profond 0,5 à 1 torr à plus de 290° C.

Ensuite on extrude des copeaux ou des fibres. On filtre à 40 µm et on granule sous eau sous forme de jonc (granulation classique de joncs coupés) ou de sphères (coupe en tête). Voir par exemple le procédé Hitachi²⁸ (Fig.6).

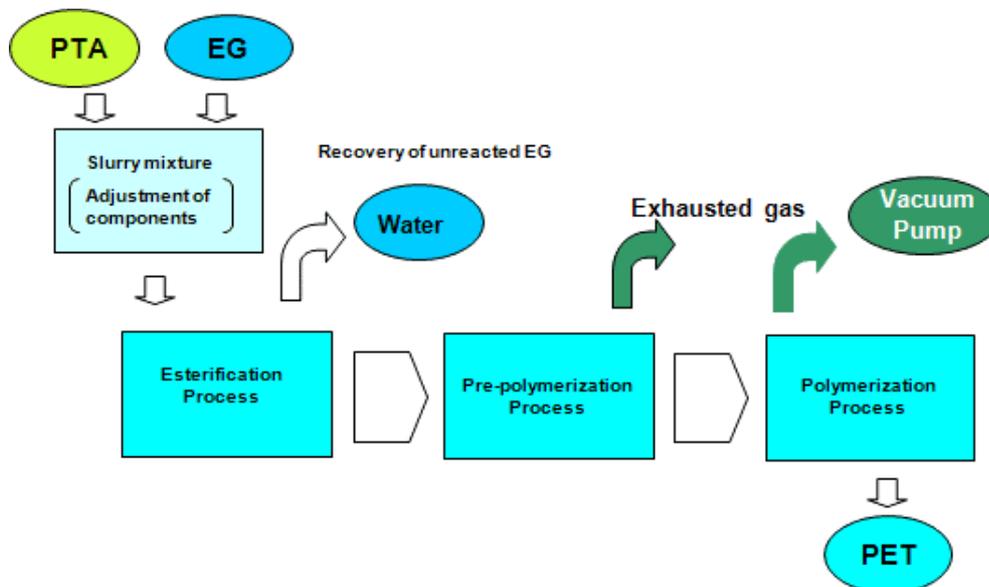


Figure 6: Principe du procédé Hitachi

3.2. Les catalyseurs

Quelle est la répartition entre les différents catalyseurs : Sb, Ti, Ge, Al ?

A 99%, à l'exception du Japon, c'est Sb. Le titane (comme le VERTEC de Johnson Matthey)²⁹ est de loin le meilleur catalyseur en termes d'activité (9 ppm au lieu de 200). Malheureusement, il catalyse aussi la thermo-oxydation et donc le jaunissement est difficile à maîtriser. GeO₂ est hors de prix sauf au Japon ; il permet un éclat superbe. On obtient du grand blanc avec un jaune zéro et une luminance de 98. Mais il est coûteux. D'aucuns disent que les Japonais l'utilisent dans la mesure où ils bénéficient d'un système d'aide à l'environnement spécifique à leur île petite et très peuplée. L'aluminium n'est pas utilisé car la vitesse de dégradation thermique est trop élevée.

Les catalyseurs à base d'antimoine ont une teneur en antimoine comprise entre 180 et 250 ppm selon les producteurs et le niveau de dégoullottage des installations. En moyenne on peut prendre 220 ppm.

On est en catalyse homogène donc l'antimoine doit être en solution dans le milieu réactionnel. On peut utiliser du triacétate de Sb type S21³⁰ qui est soluble dans l'éthylène glycol ou un triglycolate.

Mais de grands progrès ont été faits sur le Sb₂O₃ et la plupart du temps, le Sb₂O₃ est glycolisé à 130°C et le catalyseur est le glycolate de Sb.

L'antimoine entre dans la chaîne du PET sous forme organique. Il peut y avoir une petite fraction qui est réduite par les aldéhydes glycoliques et qui précipite grisailant légèrement le PET. Il peut y avoir une très faible fraction métallique qui est sous forme de précipitats nanométriques.

Pour le marché et les producteurs de catalyseurs voir l'annexe 3.

3.3. Le recyclage du PET

Le gisement de PET de post-consommation est réparti entre les emballages rigides ou souples et les fibres.

Le recyclage s'applique a priori bien aux emballages rigides. Pour le reste, c'est plus compliqué

Les températures caractéristiques du PET (voir annexe 2 : recyclage mécanique) sont les suivantes.

Tableau 11: Les températures caractéristiques du PET

Type	Sigles	Tg	T de Cristallisation	Point de fusion	Température d'utilisation
Polyéthylène téréphtalate	PET	75-100	145	255 °C	100 °C / -20 °C

Tg, la température de transition vitreuse, vaut 75-100°C, au-delà de cette température la mobilité moléculaire augmente. La seconde transition apparaît vers 145°C et correspond à une recristallisation du PET amorphe,

spontanément et partiellement. Enfin, la troisième transition est endothermique et se situe vers 255°C. Elle correspond à la fusion des cristallites et des superstructures^{31 32}.

Le PET possède, par rapport à nombre de polymères, une bonne tenue thermique (<250°C) permettant son utilisation à chaud (plats pour fours micro-ondes). Cependant à des températures proches ou supérieures à la température de fusion (245°C), les dégradations par scission de chaînes augmentent rapidement. C'est aussi dans la zone de cristallisation du PET.

En présence de vapeur d'eau, le PET s'hydrolyse à température élevée (environ 240°C), retournant vers une forme à bas poids moléculaire, inutilisable pour un usage normal. Le polymère doit donc être soigneusement séché, sous vide à 80°C, avant utilisation. Au-delà de 270°C, on commence à former des aldéhydes (acétaldéhyde, acroléine) et des hydrocarbures aliphatiques (éthylène).

Les procédés de recyclage

Le PET est facilement identifiable par son code de recyclage (Fig. 7).



Figure 7 : Code de recyclage du PET

En Europe le nombre de bouteilles collectées pour recyclage a augmenté sérieusement ces dernières années. En 2011, 1600 kt ont été collectées. Ce qui correspond à peu près à 50% des bouteilles sur le marché.

Le recyclage comprend plusieurs étapes

- Enlèvement des étiquettes
- Enlèvement des bouchons
- Déchiquetage des bouteilles
- Procédé intensif de lavage

A la sortie de ce procédé, le PET est recyclable à 100% et une activité industrielle bien établie s'est mise en place. Le PET recyclé peut être valorisé dans les fibres et textiles.

Les progrès considérables ont fait que la qualité atteinte permet un recyclage dans de nouvelles bouteilles de PET. Ce sont les procédés qualifiés « super-clean »³³, label reconnu par l'EFSA (European Food Safety Authority). Actuellement ce taux de recyclage vers de nouvelles bouteilles se rapproche de 50%³⁴ (voir aussi Annexe2 : recyclage mécanique).

3.4. L'incinération du PET

En présence d'air, dès 500°C on forme du CO, CO₂, et du Sb₂O₃³⁵.

Par ailleurs, on retrouve des points communs avec l'étain. Il y a formation de chlorures et bromures d'antimoine. Les chlorures trivalents sont sous forme vapeur à 219°C et les bromures à 275°C. Les chlorures pentavalents sont sous forme vapeur à 114°C, nous n'avons pas trouvé d'informations fiables sur les bromures. L'antimoine, à l'image de l'étain, conduit à des composés volatils. Le Sb₂O₃ commence à se sublimer à partir de 650°C en Sb₄O₆ (P_{vapeur} = 1,33 mbar) et son point d'ébullition est donné à 1450°C.

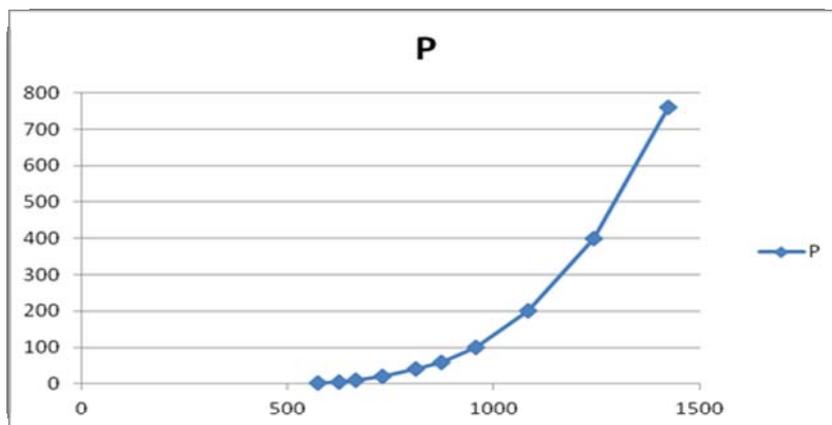


Figure 8 : Pression partielle d'oxyde d'antimoine en fonction de la température

Tableau 12 : Pression partielle d'oxyde d'antimoine en fonction de la température

	mm Hg	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760
Sb ₄ O ₆	T°C	574	626	666	729	812	873	957	1085	1242	1425

Assez logiquement, on peut s'attendre à la formation d'espèces gazeuses dans les incinérateurs. Il a, effectivement, été signalé la formation d'oxydes gazeux et de SbCl₃ dans les incinérateurs³⁶.

Les effluents gazeux sont refroidis à 150°C avant le traitement par la chaux hydratée ou le bicarbonate (pour abattre les acides) couplé avec un passage sur charbon actif soufré pour abattre les dioxines et furanes et les vapeurs de métaux (Hg).

Les vapeurs de Sb₄O₆ vont se transformer en poussière de Sb₂O₃ (c'est une des façons de faire du Sb₂O₃ très réactif). Il sera donc dans les poussières du gaz entrant dans le traitement et se retrouvera dans le filtre à manche.

Pour les mâchefers il y a une réglementation en cours concernée par la teneur en antimoine (au même niveau que le plomb). La teneur prévue est 0,7-0,6 mg/kg³⁷. Cette valeur seuil est donc à surveiller.

3.5 Mise en centre de stockage

La présence d'antimoine est confrontée à deux aspects :

-La lixiviation du PET

Le PET ne libère dans l'eau qu'une fraction infime d'antimoine. On trouve généralement des valeurs inférieures au µg/l. De nombreuses études l'ont confirmé^{38, 39, 40, 41}. Une étude sur la structure de l'antimoine dans le PET, montre clairement que l'antimoine est dans la structure du polymère et donc peu soluble dans l'eau.

En variant les conditions d'hydrolyse (acide acétique, milieu basique) on n'agit pas sur la quantité hydrolysée. Par contre si on adopte des conditions qui affectent la structure du PET (UV, température) on augmente la partie hydrolysée ce qui amène à conclure que l'antimoine est dans la structure du polymère et non pas en « solution » dans le polymère^{42, 43, 44, 45}. On trouve des valeurs de 0,840 à 4,4 µg/kg. La fraction lixiviée dans l'eau ne dépasse pas 0,034% de la masse de Sb initialement contenu dans le polymère.

Au Japon, la limite de concentration en Sb autorisée dans l'eau potable est de 2,0 µg/litre (la législation européenne prescrit une valeur maximale de 5 µg/l, et l'Organisation mondiale de la santé recommande une valeur maximale de 20 µg/l). Elle est donc facilement tenue et tenable.

Sauf destruction du PET, on ne devrait trouver dans les lixiviats que de très faibles teneurs en Sb₂O₃ de l'ordre du µg/litre.

-Composition d'un lixiviat

Tant que le PET garde son intégrité, il y a aura très peu d'antimoine en solution. Sinon, une partie va se retrouver dans le lixiviat où il sera peu soluble excepté en milieu basique (pH>10, acide (pH<2) ou sulfuré⁴⁶.

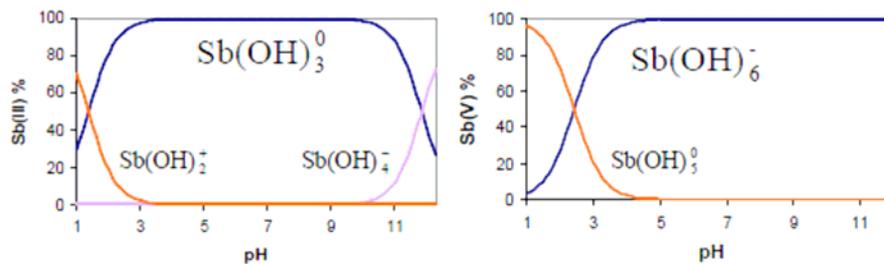


Figure 9 : Spéciation de l'antimoine en milieu aqueux

Comme le montre le diagramme de Pourbaix⁴⁷, le Sb(V) est favorisé en milieu basique et est la phase thermodynamiquement stable en milieu aqueux.

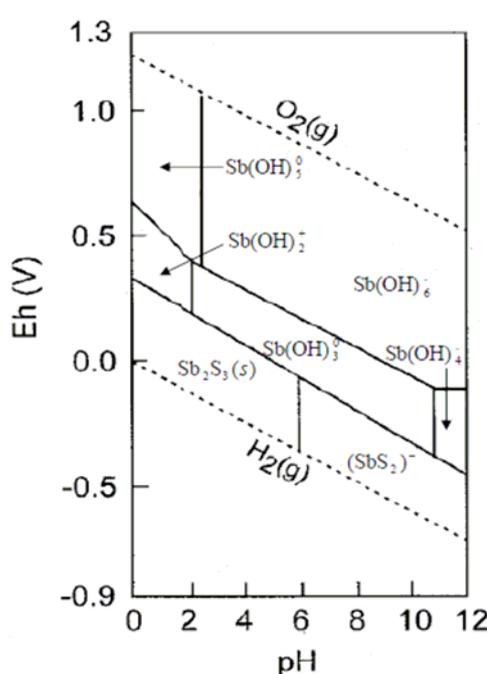


Figure 10 : Diagramme Eh-pH pour le système Sb-S-H₂O, (pour des concentrations Sb total = 10⁻⁶ mol.l⁻¹ et S total = 10⁻³ mol.l⁻¹, modifié d'après Filella et al.⁴⁸.)

-La formation d'espèces gazeuses dans le biogaz

Certains composés inorganiques sont gazeux, à commencer par la stibine, l'hydrure d'antimoine, SbH₃ (température d'ébullition -18°C) sous forme gazeuse se décompose au-dessus de 200°C⁴⁹. Le SbCl₃ est un composé gazeux dès 220°C.

Il existe de nombreux composés organométalliques, comme :

- des chlorures et bromures d'antimoine phénylés⁵⁰ Ph₂SbX et PhSbX₂
 - des dihydroxy triméthyl stiboranes⁵¹ (CH₃)₃Sb(OH)₂·H₂O
 - toute une série d'organométalliques étudiée dans une thèse allemande notamment les tri-tert-butylstibine, di-tert-butylantimonchlorure, di-tert-butylantimon hydroxyde,
 - et des composés à la valence V: [Me₃SiCH₂]₃Sb(OH)Br, [(Me₂C₆H₃)₃Sb(OH)], [Me₃Sb(OH)₂]⁵².
- Il conviendrait de connaître de façon plus précise leur stabilité et leur volatilité.

Par ailleurs les composés inorganiques peuvent être métabolisés par des levures. Des cultures de *Cryptococcus humicolus* ont été incubées par des substrats d'antimoine (III) et (V). La chromatographie en phase gazeuse révèle la présence de SbH_3 , Me_2Sb et de Me_3Sb . En présence de $Sb(V)$, la stibine est la principale espèce détectée. En présence de $Sb(III)$, Me_3Sb est la seule espèce antimoine volatile détectée^{53, 54, 55, 56}.

→ De toute évidence, dans le processus de méthanisation on aura formation de ces produits (détectables par chromatographie en phase gazeuse).

3.6. Approche quantitative des filières

D'après nos estimations, le PET entrant dans la filière déchets représente 0,342 Mt par an. D'après Elipso, les emballages PET, comptent pour 0,310 Mt⁵⁷.

RECYCLAGE

La moitié du PET "emballage" entrant dans la filière déchets, soit 0,155 Mt, est collectée et pour l'essentiel recyclée pour être une matière première pour bouteille (25%) pour fibres (50%), etc.

UIDND et ISDND

Il reste donc un gisement de 0,155 Mt de PET ce qui représente 0,5% de la totalité des déchets (34Mt) qui va aller soit en UIDND soit en ISDND.

Comme indiqué aux paragraphes 1.2.3. et 1.3, les différentes publications récentes s'accordent sur le fait que ces 3,3 Mt de déchets plastiques se répartissent en mise en centre de stockage (39,1%), en valorisation énergétique (41,7%). Il est donc raisonnable, par soucis de simplification de ne compter que la moitié du gisement de PET, soit 0,078 Mt en UIDND et l'autre moitié en ISDND.

De même, nous considérons que l'ensemble des déchets non dangereux collectés par le service public (en 2009) est de 34 Mt, 13 Mt allant dans les UIDND et 21 Mt allant dans les ISND.

En UIDND

En UIDND le gisement de PET sera de 0,078 Mt ce qui représente un pourcentage de 0,6% sur la totalité des 13 Mt traitées.

A raison de 220 g par tonne de PET, cela conduira à 17,16 tonnes d'antimoine. Rapporté à 13 Mt de déchets cela fait 1,32 g (ou 0,011 mole de Sb) d'antimoine par tonne de déchet.

En extrapolant à un scénario où la totalité de l'antimoine se retrouve dans les mâchefers, en comptant 0,200 ou 0,250 t de mâchefer par tonne de déchet, on aura dans 1t de mâchefer 5,26 ou 6,60 g d'antimoine compté en métal).

Comme il a été signalé au paragraphe 3.4. on ne peut pas exclure la production de $SbCl_3$ qui est gazeux à 230°C ou la formation d'une phase oxyde gazeuse.

En ISDND

Le PET compte pour 0,078 Mt sur 21 Mt donc pour 0,37%. Comme 1t de PET contient 220 g d'antimoine (compté en métal), 0,37% de PET conduira à la formation de 0,81 g d'antimoine comptés en métal (0,006 mole de Sb).

Synthèse

Tableau 13 : Gisements de PET, teneur en antimoine des déchets

polymère	Mt	Mt	Mt	% de polymère dans les déchets	% de polymère dans les déchets	Gramme de Sb métal/tonne de déchet	% de polymère dans les déchets	Gramme de Sb métal/tonne de déchet
	gisement	recyclé	disponible	TOTAL	UIDND		ISDND	
PET	0,31	0,155	0,155	0,46	0,60	1,31	0,37	0,81

Comme il a été expliqué dans le texte, (paragraphe 3.5 et 3.6.) :

- En UIDND, on risque d'avoir, dans les mâchefers, des teneurs en antimoine bien au-delà des normes requises pour leur valorisation en technique routière. Par ailleurs, il pourra se former partiellement des chlorures et des bromures volatils, voire de très faibles quantités d'oxyde sous forme vapeur que l'on retrouvera dans les CV ou les Refiom.

- En ISDND, tant que le PET garde son intégrité, il y a aura très peu d'antimoine en solution.

Au cours du temps **une partie va se retrouvée dans le lixiviat** où il sera peu soluble excepté en milieu basique (pH>10), acide (pH<2) ou sulfuré⁵⁸.

- Par ailleurs, il peut y avoir **formation d'espèces gazeuses qui vont se retrouver dans les biogaz**. On trouve notamment du $Sb(CH_3)_2$ et du SbH_3 ⁵⁹.

4. Les polyoléfines (PO)

Les polyoléfines représentent 48% de la demande européenne en plastiques avec deux types de produits : le polyéthylène (PE) qui compte pour 30% et le polypropylène (PP) pour 18%. Le polyéthylène comporte trois familles de produits, le polyéthylène de basse densité (PEbd), son homologue linéaire (PEbdL) et le polyéthylène de haute densité (PEhd).

L'application principale des deux familles de PE de basse densité est celle de l'emballage plastique souple. Le premier (10%) est le plus ancien et ne relève pas d'une catalyse avec des catalyseurs organométalliques. Le PEhd (12%) a une plus forte densité et est plus rigide. Il est notamment utilisé à l'instar du PET pour faire des contenants. Le deuxième type de produit, le PP, rejoint les propriétés des PEhd et les dépassent notamment pour sa résistance au choc utilisée dans l'automobile.

Les producteurs de polyoléfines sont pour la plupart des pétrochimistes produisant les monomères (éthylène et propylène). Les principaux fournisseurs européens sont Lyondell Basell, BOREALIS, Ineos, Sabic et Total (Annexe 9).

On distingue deux grands types de procédés. D'une part, les hautes pressions (1500-3000 bars) qui s'appliquent aux PEbd produits par polymérisation radicalaire sans catalyseurs organométalliques mais avec des amorceurs peroxydes. Ils ne sont pas pris en compte dans cette étude. D'autre part les basses pressions (1 à 50 bars, 20 à 150°C) qui sont utilisés dans la production de polyéthylènes linéaires PEbdL, PEhd et de PP en présence de catalyseurs hétérogènes. Ces derniers sont conduits en suspension, en solution ou en phase gaz, chaque technologie permettant de couvrir une gamme de propriétés des polyoléfines.

On trouve trois grands types de catalyseurs :

-des catalyseurs **Ziegler Natta** (ZN) qui se déclinent autour des constituants suivants : un métal (Ti, Zr, TR, etc.), un support ($MgCl_2$), un co-catalyseur à base d'alcoolate d'alumine ($AlEt_3$) et des bases de Lewis internes et externes. Ils couvrent la grande majorité des procédés.

-des **catalyseurs** (à base de chrome) sur support de silice utilisés dans les procédés **Phillips**. Ils couvrent moins de 10% de la production d'oléfines.

-les **catalyseurs monosites** qui permettent d'obtenir des propriétés supérieures à celles obtenues par les deux types de catalyseurs précédents mais qui sont plus chers. Ce sont des catalyseurs organométalliques du type dichlorure de dicyclopentadiényl de $Zr(Cp_2ZrCl_2)$ supportés et couplés avec un co-catalyseur, un méthylaluminoxane (MAO), composé organique de l'aluminium.

Se développent aussi **des contraintes** avec une cage organique différente. Mais ces catalyseurs ne fonctionnent qu'en solution.

D'une manière générale, la teneur en métal est de l'ordre de quelques ppm dans le polymère. La teneur en support est de l'ordre de 30 à 100 ppm et celle du co-catalyseur, comptée en aluminium, de 25 à 50 ppm pour les ZN et de 200 à 3000 ppm pour les métallocènes.

En matière de recyclage, les températures de fusion de ces produits sont assez basses. Mais en toute logique si on reste en dessous d'une certaine température avant les scissions de chaîne, on va pouvoir recycler le polymère. Le problème n'est pas tant dans le recyclage que dans la récupération des objets et dans le tri de la nature des polymères. Aujourd'hui, ce qui est le mieux établi est le recyclage des emballages plastiques rigides. Cela concerne les transparents (PET) et les opaques (PEhd). Au total, 21% des emballages plastiques sont recyclés. De même les contenants PP ou PEhd peuvent être recyclés dans différentes

applications. Le procédé est toujours le même. Le PEhd et le PP, dans la mesure où ils ont été séparés, trouvent un recyclage naturel dans les tubes et les mandrins (61%) dans de nouveaux contenants (17%) ou dans des objets rigides comme les caisses de bière (13%).

En ce qui concerne l'incinération, les polymères, relevant de la catalyse ZN donneront par calcination au-delà de 600°C des oxydes d'alumine et de magnésium qui se retrouveront dans les mâchefers et, éventuellement, du chlore qui sera dans les effluents gazeux.

Pour ceux qui relèvent de la catalyse au chrome, avec 1 tonne de polymère on produira dans les mâchefers 200 g de silice et 3-6 g de Cr₂O₃.

Pour ceux qui relèvent de la catalyse par les métallocènes, à partir d'une tonne de polymère on produira dans les mâchefers 0,15 à 1,5 g de ZrO₂, 10 à 100 g de SiO₂ et 400 à 6000 g de Al₂O₃.

En ce qui concerne la lixiviation, d'une manière générale, les polyoléfines sont utilisées comme membrane d'étanchéité, notamment pour les bassins de rétention pour déchets liquides, des stations de transferts ou de stockage secondaire. Les produits sont garantis par des tests de lixiviation.

En présence d'eau, pour les polymères obtenus avec des catalyseurs ZN, a priori le Ti et le Mg sont liés à la structure et il ne devrait pas y avoir de lixiviation. La question reste posée pour le chlore qui pourrait être solubilisée en présence d'eau et pour l'hydrolyse des alcoolates d'aluminium (pour laquelle nous n'avons pas d'information).

Pour les polymères type Phillips, la silice n'est pas vraiment soluble sauf en milieu très basique et le chrome va rester dans le support.

Dans le cas des polymères de la filière métallocène, la lixiviation des catalyseurs est évitée par l'utilisation de supports de silice auxquels aussi bien le complexe Zr que le MAO (méthylaluminoxane) sont liés.

4.1. Les procédés^{60 61}

La polymérisation du PE est exothermique (25 kcal/mole). On distingue les procédés hautes pressions et basses pressions. Les premiers (1500 à 3500 bars, 100 à 350°C) s'appliquent aux PEbd produits par polymérisation radicalaire sans catalyseurs organométalliques mais avec des amorceurs peroxydes. Ils ne sont pas pris en compte dans cette étude. Les seconds (1 à 50 bars, 20 à 150°C) sont utilisés dans la production de polyéthylènes linéaires PEbdL, PEhd et de PP en présence de catalyseurs hétérogènes.

Il y a trois types de procédés basse pression :

-En suspension (slurry) : il est conduit dans un solvant inerte dans lequel le catalyseur est fixé sur un support et le polymère formé reste en suspension dans le milieu liquide sans s'y dissoudre. On compte encore deux cas de figure : les procédés conventionnels en boucle et les réacteurs en cascade, les seconds permettant de faire des produits bimodaux.

-En solution : le catalyseur et le polymère restent dissous dans le solvant qui doit être ensuite enlevé pour isoler le polymère.

-En phase gaz : soit en lit agité soit en lit fluidisé, les catalyseurs supportés sont aussi la règle dans ce type de procédé.

Chaque type de procédé a ses limites en ce qui concerne l'étendue et le niveau de propriétés des polymères qu'ils peuvent produire. La Figure 11 montre le potentiel des différents procédés en ce qui concerne la densité et l'indice de fluidité (ou Melt Index, inversement proportionnel à la masse moléculaire et à la viscosité).

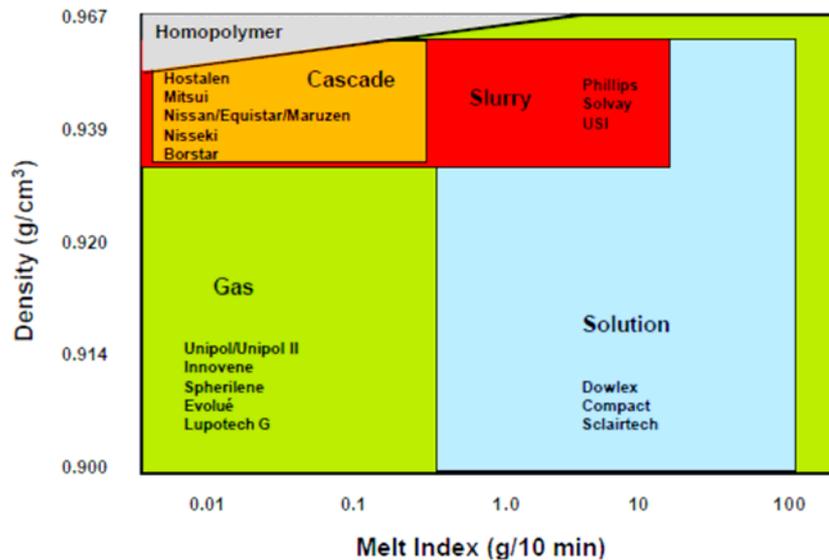


Figure 11 : Résumé des propriétés obtenues par les différents procédés de fabrication du PE⁶²

- Les résines produites via le procédé en suspension sont dans une fenêtre assez étroite mais permettent d'obtenir des densités de 0,937 g/cm³ et des "melt index" jusqu'à 10 g/min.
- Les procédés en solution ont une plus grande fenêtre de "melt index" et de densité.
- Les procédés en phase gaz ont la plus grande fenêtre d'opération mais rencontrent des difficultés dans la production de résines de très basse densité du fait de collage et d'agglomération de particules.

Tableau 14 : Répartition des types de produits et de procédés

	polymère	Monde 2011	Monde 2006	%	Slurry	Phase gazeuse	Solution
1	PE linéaire	46,5	33,5	100			
2	PEhd	29	22,5	63	65	25	79
3	PEbdL	17,5	11	37	4	75	21
4	PEbd	22,5	14,4				
3 + 4	PEbd total	40	35,4				
2+3+4	PE	69	48				
	PP	42,5	35				

Environ 63% des polymères linéaires sont des PEhd dont 67% sont des monomodales et 23% des bimodales. 65% des PEhd sont produits par le procédé en suspension, 25% par le procédé en phase gaz et 10% par le procédé en solution.

Les PEbdL représentent le complément (37%). A contrario, seulement 4% sont produites par le procédé en suspension, le procédé en phase gaz est le principal avec 75% et le procédé en solution compte pour 21%.

Tous les procédés basse pression relèvent de la catalyse Ziegler Natta. Le Tableau 14 résume les informations sur les tonnages par produit, mondiaux (2011 et 2006), et les procédés⁷⁹

4.2. Les catalyseurs

Les PE (à l'exclusion du PEhd) et le PP utilisent :

- des catalyseurs Ziegler Natta qui sont composés d'un métal (Ti, Zr, TR, etc.), d'un co-catalyseur à base d'alumine et de bases de Lewis internes et externes,
- des catalyseurs métallocènes single site.
- des catalyseurs (à base de chrome) dans les procédés Phillips,

Tableau 15 : Principales catalyses de polymérisation du PE (chiffres de 2009)⁶³

Catalyse	Catalyseur	Cocatalyseur	Monomères	Espèce active	Polymères industriels	
Ziegler	sels de Ti, Zr	AlR ₃	α-oléfines	complexe	PEHD PEBDL PP	16 Mt/an 15 Mt/an 23 Mt/an
Métallocènes	Cp ₂ ZrX ₂	MAO B(C ₆ F ₅) ₃	α-oléfines oléfines cycliques styrène	Cp ₂ ZrX ⁺	PE PP PS	457 000 t/an 307 000 t/an 10 000 t/an
Phillips	Cr / SiO ₂	-	éthylène	Cr(III) ou Cr(III) ?	PE	5 Mt/an

4.2.1. Catalyseurs Ziegler Natta (ZN)

Les systèmes de dernière génération sont des systèmes à base de Ti ou Zr déposés sur du chlorure de magnésium qui ont été activés par un broyage prolongé et modifiés par une base de Lewis dite interne (BLi). S'ajoute un co-catalyseur qui est lui-même modifié par l'ajout d'une deuxième base de Lewis dite externe (BLE). Sans ces deux additifs, les systèmes seraient encore très actifs, mais peu stéréospécifiques (taux d'iso 80 %). Les rôles respectifs des deux additifs sont très difficiles à déterminer en raison de la complexité propre à cette chimie.

Cette technologie reste dominante et représente 70% des PO. Industriellement, la dernière génération de catalyseurs est la plus évoluée puisqu'elle permet de polymériser le propylène avec une très haute productivité (600 000 g PPg/ Ti) et une très grande stéréosélectivité (taux iso > 98 %) ⁶⁴. Cela veut dire une teneur résiduelle dans le polymère de 1,5 ppm compté en masse de titane.

Il faut prendre en compte les deux éléments associés. Le support MgCl₂, et le co-catalyseur alkyl aluminium (Et₃Al). Compte tenu de leurs sensibilités à l'eau, le catalyseur et le co-catalyseur sont en suspension pour le premier et en solution pour le second dans un solvant inerte. De plus, grâce au phénomène dit de réplification (AVANT™) la distribution granulométrique des grains de polymère est isomorphe à celle des grains de MgCl₂ ⁷⁰. Il devient alors possible de contrôler la morphologie (forme, taille) des grains de polymère, ce qui permet un meilleur contrôle du procédé et éventuellement de faire l'économie d'une étape de granulation. Mais il faut en général granuler pour ajouter des stabilisants (au moins pour le PP).

La référence de base sur la proportion des composants de base est celle donnée par la référence 65.

Tableau 16 : Compositions types de catalyseurs ZN

Fonction du composant	Référence ⁶⁵				fourchette
	Nature du composant	% molaire	élément	% masse	% masse
Halogénure de métal de transition	TiCl ₄	3	Ti	1,5	1,5-3,5
Alkyl aluminium	AlEt ₃	72	Al	50	25-50
Support	MgCl ₂	20.5	Mg	12	17-25
			Cl	36	35-60
Base de Lewis interne	Phtalate d'éthyle	1,5			
Base de Lewis externe	Phényle triéthoxysilane	1,5			

Après consultation des producteurs de PO, nous avons revu les teneurs en Al et Mg à la baisse et nous aboutissons aux proportions suivantes :

Tableau 17 : Compositions retenues

	%	Mini ppm	Maxi ppm	Moyenne ppm
	dans catalyseur	dans le polymère		
Ti	3,33	1,5	2,5	2
Al	33,33	15	25	20
Mg	16,67	7	12	10
Cl	46,67	21	36	28
Total	100,00	44,50	75,5	60

4.2.2. Catalyseurs Phillips

Une alternative à ces catalyseurs ZN consiste en des catalyseurs au chrome mis en œuvre dans les procédés Phillips en phase gaz ou suspension. Ce sont des catalyseurs supportés au sens classique du terme, c'est-à-dire qu'il y a un support (silice poreuse) imprégné par une solution de sel de chrome ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ou acétate de chrome). L'ensemble est ensuite calciné entre 550°C et 800°C.

La teneur en chrome dans la silice est de 1 à 2%. La masse de catalyseur est essentiellement celle de la silice.

Tableau 18 : Teneur en métaux des catalyseurs Phillips

Composition du catalyseur (%)				Teneur dans le polymère (ppm)		
	mini	maxi	moyenne	mini	maxi	moyenne
Cr	1	2	1,5	1	6	3
SiO ₂	99	98	98,5	125	300	200

Les catalyseurs Phillips sont encore très utilisés, environ 15% des catalyseurs sont des catalyseurs **Phillips** et concernent principalement le PEhd, voire le PP. Les productivités sont de l'ordre de 3 kg à 5 kg de PE/g de catalyseur ce qui fait un niveau de catalyseur de 125 à 300 ppm dans le polymère. On peut prendre une moyenne de 200 ppm. Dans le polymère il y aura donc en moyenne

- 200 ppm de silice comptée en SiO₂.
- 3 ppm de Cr (compté en métal)^{66, 67}.

4.2.3. Les catalyseurs "one site"

Dans le domaine des polyoléfines, les catalyseurs classiques Ziegler-Natta sont remplacés par des catalyseurs du type "one site catalyst" permettant d'améliorer les caractéristiques physico-chimiques (distribution des masses molaires, régularité des motifs, etc.) et par là même les propriétés (mécaniques, mise en œuvre, etc.). On parle de :

- Métallocènes c'est-à-dire de métal (Zr, Ti, etc.) couplé avec des cyclopentadiényl⁶⁸,
- De "non métallocènes" métaux couplés dans une "architecture ouverte" avec des groupements type Indenoindolyl⁶⁹,
- Des métallocènes contraints⁷⁰.

Les métallocènes^{71 72}

Ils sont du type dichlorure de dicyclopentadiényl (Cp_2MCl_2), MCl_2 et sont pratiquement tous à base de Zr (les autres éléments sont l'hafnium ou le titane). Ils sont couplés avec un co-catalyseur typiquement un méthylaluminoxane, MAO, qui forme des clusters à partir d'unités $\text{Al}_4\text{O}_3\text{Me}_6$.

Les rapports Al/Zr sont de l'ordre de 40 à 50. Le Zr est largement au-dessus des autres en productivité et sélectivité. Il représente aujourd'hui le meilleur compromis coût performance en matière de procédé et de produit. Ces produits sont industriels et donnent lieu à un développement important. Cela concerne les procédés en suspension ou en phase gaz.

Ils sont produits sous forme de catalyseurs "hétérogènes". Les métallocènes et les MAO sont déposés sur un support susceptible de se détruire lors du procédé (comme c'est le cas de Zr sur $MgCl_2$). Plusieurs solutions sont utilisées en matière de support et notamment des polymères (PS) et des silices de grande surface spécifique.

L'ajout de substituants sur les cyclopentadienyls (Cp), toujours couplés avec le MAO permet d'obtenir spécifiquement des polymères syndiotactiques, isotactiques et hemi-isotactiques. Le PP syndiotactique devrait atteindre plus de 400 000 tonnes (à comparer avec 43,4 Mt d'isostatique).

Après consultation des fabricants, on considère que la production de polymères avec des "one site catalysts" correspond aujourd'hui à 15% des PO^{73 74 75}.

Ces catalyseurs sont très actifs. Il se forme de 5000 à 30 000 g de polymère par gramme de catalyseur. Ceci correspond à des teneurs en catalyseur dans le polymère de 200 à 33 ppm.

→ Nous prendrons en moyenne 100 ppm.

En ce qui concerne le pourcentage des éléments métalliques dans les polymères, après consultation des producteurs la répartition (en %) donnée dans le Tableau 19 paraît raisonnable.

Tableau 19 : Composition d'un polymère catalysé par métallocène

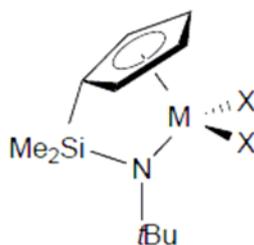
espèce	ppm		
	mini	maxi	moyenne
Zr	0,1	0,5	0,3
Al	5	20	12
SiO ₂	50	70	60
	55,1	90,5	72,5

Les non métallocènes

Tous les métaux de transition sont passés au peigne fin dont les Zr et Ti mais aussi les Ni, Co, Fe. Le principe est toujours le même : créer une vacance électronique au niveau du métal. Le Ni par exemple permet d'obtenir des polymères ramifiés. Ces produits sont dans la phase R&D, voire pilotes pour certains et peut-être y a-t-il quelques applications industrielles⁷⁶.

Les "contraints"

Ils sont industriels mais ne concernent que les procédés en solution, développés au départ par Hoechst et dont l'activité est reprise par Basell⁷⁷.



4.3. Le recyclage

Fusion et décomposition thermique basse température

Les températures de fusion de ces produits sont assez basses. Mais en toute logique si on reste en dessous d'une certaine température avant les scissions de chaîne, on va pouvoir recycler le polymère⁷⁸. Le problème n'est pas tant dans le recyclage que dans la récupération des objets et dans le tri par nature des polymères.

Tableau 20 : Températures critiques des polyoléfines

	Tp de fusion (°C)	Densité (g/cm ³)	Tg (°C)	Tp limite d'utilisation (°C)	Tp de scission (°C)
PEhd	108-110	0,914-0,935	-110	217	327
PEhdL	120-122				
PEhd	125-135	0,945-0,965	-111	233	275
PP	160-174	0,9	-20	268	315

A cet égard, il est connu⁷⁹ que la séparation du PP et du PEhd est difficile vu leurs propriétés chimiques et de densités proches. Ces deux polymères n'étant pas miscibles, leur mise en œuvre en mélange donne lieu à un matériau hétérogène (au-delà d'une certaine fraction de PP) présentant des propriétés mécaniques réduites par rapport au PEhd seul.

Actuellement, comme la part de PP est encore relativement faible, sa présence à raison de quelques % ne pose pas de problème technique. Il y a suffisamment d'applications peu exigeantes en termes de contenu en PP. Cependant, la part de marché du PP augmente et les performances techniques du PEhd en présence de PP se dégradent au fur et à mesure que la proportion de PP augmente.

Les pratiques en cours

Aujourd'hui, ce qui est le mieux établi est le recyclage des emballages plastiques rigides. Cela concerne les transparents (PET) et les opaques (PEhd). Au total, 21% des emballages plastiques sont recyclés. De même les contenants PP ou PEhd peuvent être recyclés dans différentes applications. Le procédé est toujours le même^{80 81}.

Le PEhd et le PP, dans la mesure où ils ont été séparés, trouvent un recyclage naturel dans les tubes et les mandrins (61%) dans de nouveaux contenants (17%) ou objets rigides comme les caisses de bière (13%).

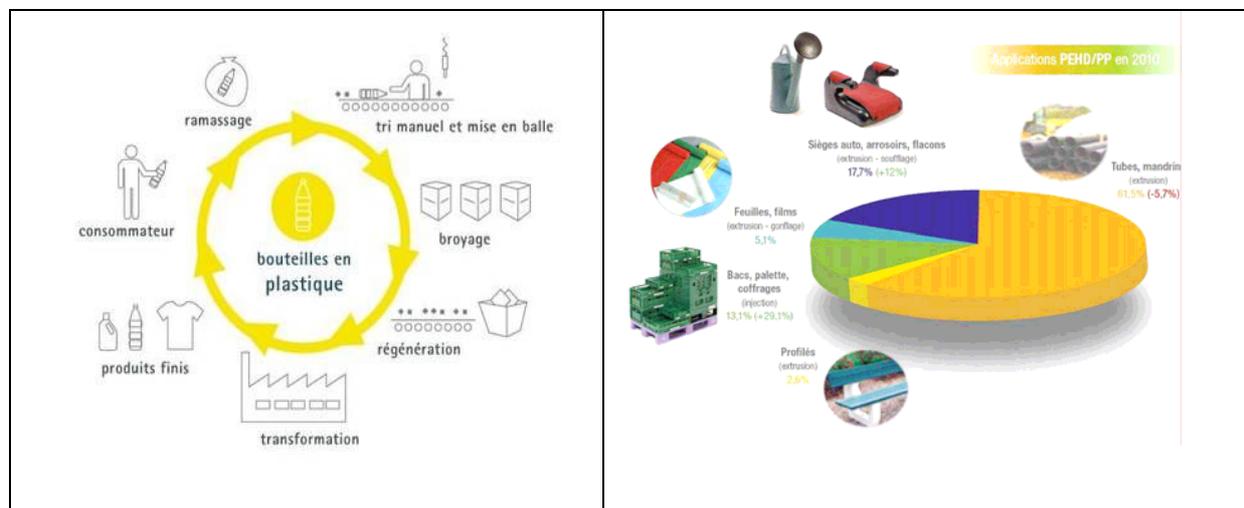


Figure 12 : Procédé de recyclage

Figure 13 : Répartition des valorisations

En conclusion, Sous réserve d'un tri sélectif et des précautions soulevées dans le paragraphe 2.1., le recyclage de ces polymères peut être développé et ceci sans incidence sur l'environnement.

4.4. L'incinération

La décomposition thermique du PP et PE conduit dès 600°C à une transformation totale en CO₂ + H₂O. Quant aux catalyseurs :

4.4.1. Les ZN

Le polymère donne par calcination au-delà de 600°C les oxydes TiO_2 , Al_2O_3 , MgO . Les oxydes se retrouveront dans les mâchefers et les produits chlorés, s'ils n'ont pas été enlevés par un post traitement vapeur, dans les gaz (voir le commentaire au § 4.7).

4.4.2. Les catalyseurs au chrome

Pour 1 tonne de polymère on produit dans les mâchefers

200g de silice

3-6 g de Cr_2O_3

(Le trioxyde de chrome CrO_3 se décompose au-dessus de 197°C en Cr_2O_3 et libère de l'oxygène).

4.5. Mise en centre de stockage

D'une manière générale, les polyoléfines sont utilisées comme membrane d'étanchéité, notamment pour les bassins de rétention pour déchets liquides, des stations de transferts ou de stockage secondaire. Les produits sont garantis par des tests de lixiviation (voir par exemple le Sikaplan® WT 6210-20H sur le site de Sika).

4.5.1. Les Ziegler Natta

En présence d'eau, a priori le Ti et le Mg sont liés à la structure et il ne devrait pas y avoir de lixiviation.

Mais vu les conditions dans les lixiviats, il y aura à terme libération d'une partie des constituants minéraux : Ti, Mg, Al. Le Ti n'est soluble qu'en milieu très acide, le Mg est soluble en milieu acide et l'alumine est soluble en milieu acide (Al^{3+}) et basique (AlO_2^-)

La question reste posée pour le chlore qui pourrait partir en solution en présence d'eau.

4.5.2. Les catalyseurs au chrome,

La silice n'est pas vraiment soluble sauf en milieu très basique et le chrome va rester sur le support ou sera solubilisée en milieu acide.

4.5.3. Les métallocènes

La lixiviation des catalyseurs est évitée par l'utilisation de supports de silice aussi bien le complexe Zr que le MAO sont liés à ces supports. Mais à terme on peut faire les mêmes remarques que pour les catalyseurs ZN. Ce sujet est abordé dans des livres récents^{82 83 84 85 86}.

4.6. Approche quantitative des filières de traitement

D'après nos estimations les PO (PP et PE) représentent la moitié des déchets plastiques (1,77 Mt sur les 3,3 Mt) et plus de la moitié des déchets d'emballages (1,25 sur 2,09) -voir Tableau en Annexe 12-.

4.6.1. Le recyclage

Sur 0,630 Mt de déchets recyclés, les emballages représenteraient 0,480 Mt avec 0,240 Mt de ménagers, 0,243 Mt d'industriels et commerciaux et 0,015 Mt de films. Les trois polymères PEbdL (0,1 Mt), PEhd (0,12 Mt), PP (0,1 Mt) totalisent 0,320 Mt et constituent une forte part des plastiques recyclés mécaniquement (Annexe 12).

4.6.2. Incinération et stockage

Nous n'avons bien sûr retenu que les trois polymères obtenus par catalyse organométallique.

Teneur en polymères dans les déchets

Comme nous l'avons fait pour le PET, nous admettrons que les déchets plastiques se distribuent à 50/50 entre la filière UIDND (13 Mt) et la filière ISDND (21Mt).

En soustrayant la part recyclée, on déduit les gisements résiduels totaux qui vont se partager entre incinération et mise en centre de stockage et de là les pourcentages de ces trois polymères dans les déchets des deux filières de traitement.

On peut donc calculer le pourcentage de déchets plastiques par polymère et pour la totalité des polyoléfines dans chaque filière de traitement de déchet.

Ceci a été fait dans le Tableau 21 en partant des éléments de l'annexe 12.

Le gisement total de polyoléfines dans les déchets est respectivement de 4,2% dans les UIDND et de 2,6% dans les centres de stockage.

Tableau 21 : Gisement et % de polymères par filière

	Mt	Mt	Mt	% dans les déchets	% dans les déchets
	gisement	recyclé	résiduel	UIDND	ISDND
PEbdL	0,250	0,100	0,150	0,57	0,36
PEhd	0,563	0,120	0,443	1,7	1,054
PP	0,586	0,100	0,486	1,9	1,16
	1,399	0,320	1,079	4,17	2,574

(On passe facilement des % en UIDND aux % en ISDND en multipliant par 0,61 (21/13) et réciproquement en divisant par 0,61).

Teneur en métaux dans les déchets

Connaissant la teneur en métaux dans les polymères, on peut calculer la teneur en métaux dans les déchets (les résultats dans une filière se déduisent facilement de l'autre par le même coefficient 0,61).

Un élément de complexité se présente dans la mesure où, renseignement pris auprès des producteurs de polyoléfines, il faut prendre en compte trois types de catalyseurs, la contribution des deux derniers étant beaucoup plus importante que nous l'escomptions :

-les catalyseurs Ziegler Natta dont on rappelle la composition (Tab. 22).

Tableau 22 : Composition en éléments des polymères ZN

éléments	catalyseur(%)	teneur (ppm)			produits	teneur (ppm)
		moyenne	basse	haute		moyenne
Ti	3,33	2	1,5	2,5	TiO ₂	2,5
Al	33,33	20	15	25	Al ₂ O ₃	28,33
Mg	16,67	10	7	12	MgO	11,67
Cl	46,67	28	21	36	Cl	
	100,00	60	44,5	75,50		

-les catalyseurs Phillips sont à base de Cr imprégné sur de la silice grande surface (Tab. 23).

Tableau 23 : Teneur en éléments des polymères Phillips

	Composition du catalyseur			Teneur dans le polymère (ppm)		
	%	%	%moyenne			moyenne
Cr	1	2	1,5	1	6	3
SiO ₂	99	98	97,5	125	300	200

-dans les catalyseurs métallocènes la phase catalytique est à base de chlorure de Zr cyclopentadienyls (ZrCl₂, Cp₂) avec un co-catalyseur à base d'alumine le tout étant imprégné sur un support de silice de grande surface. On rappelle la composition (Tab. 24).

Tableau 24 : Teneur en éléments des polymères (métallocène)

Composition du catalyseur			Teneur dans le polymère (ppm)			
	%	%	%moyenne			moyenne
Zr	0,18	0,55	0,41	0,1	0,5	0,3
Al	9,07	22,10	16,60	5	20	12
SiO ₂	90,74	77,35	82,99	50	70	60
Total	100,00	100,00	100,00	55,1	90,5	72,3

Le PEbd se prépare à 100% à partir de Ziegler Natta. Les PEhd et PP sont préparés à 70% à partir de cata ZN, à 15% à partir de catalyseurs Phillips et à 15% à partir de métallocènes.

4.7. Synthèse

Le recyclage

Sur 0,630 Mt de déchets recyclés, les emballages représenteraient 0,495 Mt avec 0,240 Mt de ménagers, 0,243 Mt d'industriels et commerciaux et 0,015 Mt de films ce qui fait 80% des déchets recyclés. Les trois polymères PEbdL (0,1 Mt), PEhd (0,12 Mt), PP (0,1 Mt) totalisent 0,320 Mt et constituent une forte part (65%) des plastiques recyclés mécaniquement (Annexe 12).

Sous réserve d'un tri sélectif et des précautions soulevées dans le paragraphe 2.1., le recyclage se fait à composition en éléments constants et il peut être développé et ceci sans incidence sur l'environnement.

UIDND et ISDND

Dans le Tableau 25, on a repris les trois technologies, et pour chacune d'entre elles nous avons repris le pourcentage de polymères impliqués et les teneurs en éléments correspondants. Nous nous sommes bornés à la filière UIDND. La filière ISDND donnerait des chiffres réduits de 60%.

Tableau 25 : Tableau global des teneurs estimées en éléments dans les déchets

Type de catalyse	polymères	% de polymères dans les déchets UIDND	Teneurs en éléments dans les déchets (ppm)					
			Zr	Ti	Al	Cr	Mg	SiO ₂
Ziegler Natta	tous	2,92		0,058	0,581		0,291	
Phillips	PEhd/PP	0,63				0,016		1,072
Metallocène	PEhd/PP	0,63	0,0016		0,064			0,322
TOUT		4,17	0,0016	0,058	0,645	0,016	0,291	1,394

UIDND

Le PEbd se prépare à 100% à partir de Ziegler Natta. Les PEhd et PP sont préparés à 70% à partir de cata ZN, à 15% à partir de catalyseurs Phillips et à 15% à partir de métallocènes.

La pondération selon les types de catalyse peut évoluer. Tous ces produits vont se retrouver dans les mâchefers.

Le Zr, le Ti, et le Cr restent à des niveaux très bas. La technologie ZN étant majoritaire, les teneurs en éléments doivent être proches des résultats obtenus par cette voie où la teneur en titane est inférieure à 0,06 ppm, celle de l'aluminium est inférieure à 0,6 ppm et celle du Mg en dessous de 0,3 ppm.

Les majeurs sont l'aluminium qui relève de la catalyse majoritaire (ZN), la silice qui relève d'une catalyse minoritaire et le Mg.

Les oxydes de l'aluminium et du Mg, tous deux réfractaires iront dans les mâchefers. De même pour la silice, il y a bien vers 1000°C un équilibre entre Si_2O_3 et SiO_G (en phase gaz) :



Mais il faut, a priori, une faible pression partielle d'oxygène, ce qui n'est pas le cas dans les incinérateurs.

Le catalyseur ZN peut contenir du Cl à travers TiCl_4 et MgCl_2 . ce qui est de moins en moins le cas¹.

La teneur limite en chrome pour la valorisation des mâchefers est de à 2 mg/kg. Même avec 100%, de PO Phillips, cette valeur ne serait pas dépassée.

Il n'y a donc pas d'une manière générale, d'incidence négative sur les mâchefers.

S'il apparaît que le déchet est riche en polymères de catalyse Phillips, dans l'incinérateur, le Cr sera sous forme de Cr_2O_3 dans la mesure où le trioxyde de chrome CrO_3 se décompose au-dessus de 197°C en Cr_2O_3 et libère de l'oxygène. Ce dernier se retrouvera dans les mâchefers.

En ISDND

type de catalyse	polymère	% de polymère dans déchets	Teneur des éléments dans les déchets en g/t					
			Zr	Ti	Mg	Al	Cr	SiO ₂
ZN	tous	1,752		0,0348	0,1746	0,3486		
Phillips	Pehd/PP	0,378					0,0096	0,6432
Metallocène	Pehd/PP	0,378	0,001			0,0384		0,1932
total		2,508	0,001	0,0348	0,1746	0,387	0,0096	0,8364

En centre de stockage, si les polymères se dégradent,

- le magnésium et l'aluminium seront hydrolysés. L'aluminium est soluble en milieu acide et basique, le magnésium est soluble pour un pH<10. Les composés organométalliques de l'aluminium et du magnésium sont bien connus mais ils ne sont pas stables en milieu aqueux. Nous n'avons pas investigué leur caractère gazeux.
- le chrome est absorbé dans la silice. Il est peu soluble en milieu neutre mais s'oxyde facilement en milieu basique et se réduit en milieu acide. Nous ne connaissons pas ses possibilités de métabolisation en produit organique.

-S'il apparaît que le déchet est riche en métallocène, les questions peuvent se poser autour de la silice et l'aluminium. La teneur en Zr, Hf ou Ti est très faible.

5. Le PU

5.1. Synthèse

Le polyuréthane est un matériau plastique réputé pour sa polyvalence et ses propriétés remarquables. Il combine légèreté, dureté, stabilité et résistance (abrasion, corrosion). Du fait de ces propriétés intrinsèques, c'est le matériau de choix pour un large éventail d'applications, tels que l'isolation des réfrigérateurs et congélateurs, l'isolation des bâtiments, les pièces automobiles, les revêtements, les adhésifs, les pneumatiques, les panneaux de bois composites, les semelles de chaussures et même les vêtements de sport.

Le marché des polyuréthanes au niveau mondial continue d'être soutenu grâce au développement des polyuréthanes pour des applications de plus en plus nombreuses et variées (construction, automobile, chaussure, etc...). Il représente, en 2012, 7,3% de la demande en plastiques en Europe soit 3,360 kt par an.

¹¹ Selon les fabricants, en fin de réaction, il y a addition de vapeur d'eau qui élimine le chlore sous forme d'HCl et de ce fait, il n'y a pratiquement plus de Cl.

Dans la chaîne de valeurs, on trouve de gros producteurs de polyuréthane (Bayer Material Science, Dow Chemical, BASF, Huntsman...) qui fabriquent également les matières premières polyuréthane c'est-à-dire le polyol et le diisocyanate. Certaines compagnies sont spécifiquement dans la production de polyols (Stepan, Invista), alors que certains géants des PU intègrent une plus grande partie de la chaîne comme la fabrique de catalyseur (Evonik, BASF) et de d'additifs.

Un polyuréthane est un polymère constitué d'une chaîne d'unités organiques jointes par des liaisons uréthane. La liaison uréthane provient de la réaction entre la fonction alcool d'un polyol (polyester polyol ou polyéther polyol) et la fonction isocyanate d'un diisocyanate (MDI et/ou TDI).

On retrouve le PU dans plusieurs types d'application :

- les mousses rigides (panneaux isolants pour le secteur du bâtiment, blocs pour l'industrie)
- les mousses souples (matelas, industrie automobile)
- les élastomères (chaussures, courroies)
- les thermoplastiques (TPU) (adhésifs, revêtements).

Selon le produit fini désiré, les formules chimiques peuvent contenir d'autres ingrédients, par exemple des catalyseurs (octanoate métallique, amines tertiaires), des agents gonflants pour les mousses (trichlorofluorométhane) et éventuellement des agents ignifuges. Ces diverses combinaisons permettent la fabrication de tout un éventail de types de produits.

La densité du PU (cas des mousses) provient de la quantité d'agent gonflant, la flexibilité et la rigidité quant à elle dépend du choix des polyols et du diisocyanate. Différentes formes de polyuréthane sont souvent combinées avec d'autres matières pour réaliser une variété de produits finis, ce qui fait des PU l'un des plastiques aux propriétés et aux applications les plus riches du marché.

Afin d'obtenir un processus industriel, et des temps de transformation plus rapides, la réaction naturelle est accélérée et régulée par l'utilisation de catalyseurs. Deux systèmes catalytiques principaux sont utilisés, les amines et les sels métalliques.

Catalyseurs aminés

Ils sont principalement à base d'amine tertiaire et jouent un rôle primordial dans le démarrage, le durcissement, la vitesse d'expansion.

Ils sont caractérisés chimiquement par leur pourcentage d'azote (% N₂).

Catalyseurs métalliques

Dans le cas d'utilisations de polyols à faible teneur en OH primaires, il est nécessaire d'activer la réaction uréthane par l'utilisation de sels métalliques principalement basés sur l'étain. Les sels les plus courants sont l'octoate stanneux et le dibutyldilaurate d'étain (DBTDL). Ils sont utilisés à faible dose, car très actifs lors de la réaction, et risquent d'être hydrolysés lors du vieillissement du polyol.

D'autres sels métalliques peuvent être utilisés (acétate de potassium, sels de calcium, sels de fer,...). Les sels de plomb et de mercure, sont prohibés, et les sels de cadmium en cours d'interdiction.

L'association de catalyseurs métalliques et de catalyseurs aminés permet d'obtenir une synergie où l'effet du couple est supérieur à la somme des effets de chaque catalyseur.

Le recyclage du PU ne paraît pas évident chimiquement même pour le TPU. Des études ont été menées par l'ADEME en 2003 et l'ISOPA en 2004. La seule méthode qui se développe est, semble-t-il, la ré-agglomération (Rebond) de PU broyé avec des liants. Ceci s'applique particulièrement bien aux mousses flexibles.

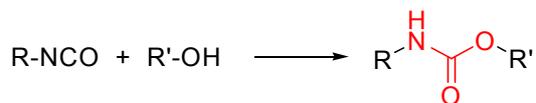
L'incinération : le catalyseur à base d'étain se transforme en oxyde d'étain dès 400°C. Le PU au cours de sa calcination dégage des produits à base d'azote dont l'acide HCN.

Lors de la **mise en centre de stockage**, en présence d'eau, le PU ne relargue pas spontanément de l'étain, ce dernier est lié dans la structure.

L'étain a la particularité de former facilement des organo-étains que l'on retrouve en phase gazeuse dans les biogaz et en solution dans les lixiviats. Ces derniers sont pour la plupart toxiques et de ce fait ont été étudiés de près.

5.2. Le procédé

La polymérisation des PU relève des polymérisations pas à pas et se produit selon une réaction de polyaddition (sans dégagement de molécules secondaires), en l'occurrence par la réaction d'un isocyanate (R-NCO) avec un diol (R'-OH) selon l'équation :



La réaction de polymérisation est exothermique. Donc sa température doit être contrôlée. Elle est rapide et demande quelques minutes^{87,88}. Les réactifs sont passés à travers un échangeur de chaleur où ils sont pompés dans les tuyaux. L'échangeur permet de régler la température au niveau des réactifs. A l'intérieur des tubes, la réaction de polymérisation^{89,90} se produit et le liquide polymérise et se forme en extrémité du tube.

Au début de la production de mousse de polyuréthane, les matières premières sont maintenues sous forme de liquides dans de grandes cuves en acier inoxydable. Ces réservoirs sont équipés d'agitateurs pour maintenir le mélange homogène et à viscosité voulue. Un dispositif de dosage est fixé aux réservoirs de telle sorte que la quantité appropriée de réactif soit pompée. Le rapport de polyol à diisocyanate est typiquement de 1:2. Ce rapport est strictement contrôlé car il donne des polymères ayant des caractéristiques différentes pour une variation minime de stoechiométrie.

Mousses flexibles

Les mousses de PU souples sont le plus souvent fabriquées par un procédé continue appelé "Slab-stock" Dans cette procédure, le diisocyanate, le polyol, de l'eau, des catalyseurs et tensioactifs sont mélangés ensemble simultanément. Après 1-2 minutes, la mousse atteint sa hauteur maximale.

Mousses rigides

Le procédé de production de mousses rigides PU est similaire à celui utilisé pour les mousses flexibles, à savoir un mélange d'isocyanate / polyol qui réagit simultanément en gonflant suite à la génération de gaz carbonique.

La différence essentielle entre les deux mousses réside dans leur degré de réticulation

Alors que des mousses flexibles sont légèrement réticulées, les mousses rigides sont fortement réticulées. Ce haut degré de réticulation est réalisé en utilisant des polyols avec un poids moléculaire relativement faible.

Pour plus de détails, voir l'Annexe 14 : les procédés.

5.3. Les catalyseurs

Afin d'obtenir un processus industriel, et des temps de transformation plus rapides à basse température, la réaction est accélérée et régulée par l'utilisation de catalyseurs. Deux systèmes catalytiques principaux sont utilisés, les amines (40 000 t/an) et les composés organométalliques notamment à base d'étain (10 000 t/an) comptées en métal). Ils sont souvent couplés. Les mêmes catalyseurs à base d'étain sont utilisés dans la réticulation des élastomères vulcanisables à température ordinaire (RTV). Depuis 2012 les produits pour grand public ne doivent pas contenir plus de 0,1% de dibutyl étain (DBT) et théoriquement ceci s'étend aux RTV en 2015.

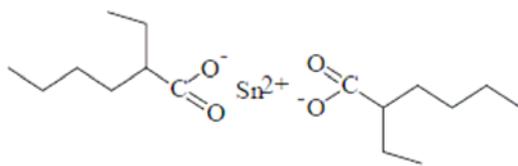
Catalyseurs aminés

Ils sont principalement à base d'amine tertiaire et jouent un rôle primordial dans le démarrage, le durcissement, la vitesse d'expansion. Ils influencent la poussée des mousses, et bloquent parfois trop vite la matière en expansion (empêchent la fluidité du mouvement).

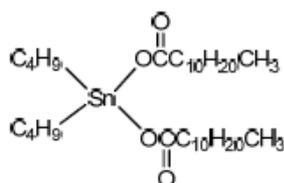
Ils sont caractérisés chimiquement par leur pourcentage d'azote (% N₂). La plus connue est la triéthylènediamine ou TEDA (Dabco étant une des dénominations commerciales). C'est un catalyseur moyen de réaction de l'isocyanate sur l'eau et les polyols. Pour la mousse souple, l'amine la plus utilisée est le bis-2-diméthylaminoéthyléther (A1), et pour la mousse rigide la diméthycyclohexylamine (DMCHA).

Catalyseurs métalliques

Dans le cas d'utilisation de polyols à faible teneur en OH primaires, et pour assurer la **réticulation**, il est nécessaire d'activer la réaction uréthane par l'utilisation de sels métalliques. Les sels les plus courants sont l'octoate stanneux (plus précisément l'étain (II) 2-éthylhexoate : $\text{Sn}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$) :



et le dibutyldilaurate d'étain (DBTDL) :



Ils sont utilisés à faible dose, car très actifs lors de la réaction, et risquent d'être hydrolysés lors du vieillissement du polyol. Ils sont en cours de substitution par d'autres formules proches. D'autres sels métalliques peuvent être utilisés (acétate de potassium, sels de calcium, sels de fer,...). Par le passé les sels de plomb, mercure, et de cadmium ont été utilisés mais les deux premiers sont maintenant interdits et le dernier en cours d'interdiction.

La part mondiale d'étain métal dans les produits chimiques est de l'ordre de 55 000 tonnes, la catalyse PU est estimée PU autour 10 000 tonnes, le PU représente au niveau mondial de l'ordre de 20 millions de tonnes. Cela ferait une teneur globale de 500 ppm ou 0,05%. En Europe, pour 3 millions de tonnes de mousses cela fait 1500 t d'étain⁹¹.

Sur 3,3 Mt de déchet plastiques il y aurait d'après nos estimations 0,162 Mt de PU. On distingue trois cas de figures :

- Les TPU (Thermoplastiques Poly Uréthane), qui n'utilisent pas de catalyseurs métalliques, comme leur nom l'indique, sont des polymères thermoplastiques dits structuraux. Ils sont à la fois élastiques, flexibles et résistants à l'abrasion. Ils ont des propriétés élastomériques réglables (sans réticulation) que l'on trouve dans le gainage des câbles et des connecteurs (flexibles, étanches et résistants à la déchirure) et les fibres « élastane ».

- Les mousses flexibles et rigides. Une association de catalyseurs métalliques et de catalyseurs aminés permet d'obtenir une synergie où l'effet du couple est supérieur à la somme des effets de chaque catalyseur. La teneur en catalyseur métallique dans les mousses varie de 0,15% à 0,2%⁹². Sur la base d'un octoate cela fait 0,0375 à 0,05% de métal (25% de métal dans les nouveaux octoates) cela représente 70% du volume des PU.

- Les C.A.S.E (Coating, Adhesives, Sealants & Elastomers) utilisent des composés organométalliques, dont le DBTL était le principal, lui aussi en cours de modifications pour tenir compte des réglementations. Ces catalyseurs sont très actifs et les teneurs sont de l'ordre de 30 ppm comptés en métal.

L'utilisation du polyuréthane dans ces applications offre un spectre large et croissant d'applications (Annexe 13).

5.4. Le recyclage du PU

Si on reprend les trois cas de figures exposés dans le paragraphe précédent :

1 Les TPU comme leur nom l'indique sont des polymères thermoplastiques qui sont des polymères dits structuraux qui ont des propriétés élastomériques réglables (sans réticulation) que l'on trouve dans le gainage des câbles et des connecteurs (flexibles, étanches et résistants à la déchirure) et les fibres "Elastane⁹³".

Les TPU sont assez stables thermiquement. Sous azote ils ne se décomposent qu'à partir de 280-300°C. A l'air, ils se décomposent à partir de 180°C. Les TPU ont un point de fusion autour de 135°C. Elle peut être aussi basse que 120°C⁹⁴.

Tableau 26 : Températures caractéristiques des TPU

	Tp de fusion (°C)	Densité (g/cm ³)	Tg (°C)	Tp limite d'utilisation (°C)
TPU	120-135	1,10-1,18	-31 à -43	180

Par définition, ils sont potentiellement recyclables mécaniquement.

2 Les polymères réticulés (CASES), à l'instar des silicones RTV ne sont pas thermoplastiques et donc non recyclables mécaniquement.

3 Les mousses sont toutes réticulées donc non recyclables mécaniquement.

Un rapport a été établi par ISOPA⁹⁵ en 2004. La seule méthode qui se développe est la ré-agglomération (Rebond) de PU broyé avec des liants. Ceci s'applique particulièrement bien aux mousses flexibles^{96 97 98}.

Recyclage PU France

Une étude très complète a été faite par l'Ademe en 2003⁹⁹ et une autre récemment en 2013¹⁰⁰. Ce dernier rapport fait un bilan plus que mitigé des différentes solutions possibles. Bien qu'il existe des technologies capables de recycler le polyuréthane, les débouchés actuels ne permettent pas d'écouler le gisement annuel. L'absence de débouchés évidents (même produit, même qualité) freine le développement du recyclage du polyuréthane. L'une des causes redondantes est celle de la petite taille du gisement (notre estimation à 162000 tonnes et celle de l'ADEME 210 000 tonnes).

La glycolyse est la technologie de recyclage chimique présentant le meilleur potentiel mais plusieurs freins limitent son utilisation à l'échelle industrielle. L'hydrolyse est encore immature. La gazéification est la technologie la plus avancée des procédés thermo-chimiques. L'agglomération est un procédé technologiquement mature. En effet, cette technique est actuellement en cours de développement à l'échelle industrielle en France¹⁰¹. La technologie de l'agglomération est mature économiquement et technologiquement. Théoriquement applicable à toutes les mousses, la technologie de broyage et pulvérisation n'est pas encore assez développée pour permettre le recyclage des mousses en fin de vie. Le moulage par compression est mature technologiquement.

La pression adhésive est une technologie mature. A ce jour, en France, aucune filière de recyclage ne s'articule autour de ces méthodes pourtant matures.

Il n'y a pas de procédé de recyclage mécanique proprement dit de PU en France, le taux est très faible avec 3000 tonnes pour un gisement potentiel de 210 000 tonnes.

5.5. L'incinération

5.5.1. Données de base

Les octoates

Étain (II) 2-éthylhexoate : $\text{Sn}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$ ¹⁰².

En présence d'air, la décomposition totale a lieu à 400°C.

Les polyuréthanes

La décomposition thermique des mousses de polyuréthane en présence d'air n'est pas très différente de celle observée en atmosphère inerte. Entre 200 et 300°C, il y a départ d'un produit riche en Azote qui se décompose à plus haute température (500°C à l'air et 800°C en atmosphère inerte) pour donner des composés contenant de l'azote de bas poids moléculaires, notamment de l'acide cyanhydrique, de l'acétonitrile, de l'acrylonitrile et du benzonitrile. L'intermédiaire riche en azote est probablement identique aux fumées jaunes observées en atmosphère inerte.

Le principal produit azoté résultant de la décomposition de cet intermédiaire est l'HCN dont le rendement augmente entre 500 et 700°C. A 1000°C, 35 à 40% de l'azote est émis sous forme d'HCN^{103 104 105}.

5.5.2. UIDND

Dans les mâchefers

Théoriquement on doit retrouver dans les mâchefers de l'oxyde d'étain SnO_2 .

Effluents gazeux

L'oxyde d'étain est un oxyde réfractaire et ne se sublime qu'à très haute température (1800-1900°C). En ce qui concerne les halogénures d'étain, les chlorures stanneux sont à l'état gazeux à 623°C, et les chlorures stanniques dès 113°C. Les bromures stanneux sont à l'état gazeux à 639°C et les bromures stanniques sont totalement gazeux à 200°C.

En tout état de cause, ils devraient se trouver dans les effluents gazeux sous une forme ou l'autre. Il faudrait connaître les ΔG° de formation de ces composés pour aller plus loin dans nos conclusions.

Par contre le PU est riche en composés cyanés et il se forme de l'HCN dans les fumées si la pression partielle d'oxygène n'est pas suffisante.

L'équilibre HCN/NO est réglé par le rapport combustible/oxygène Φ , comme le montre la Figure 14¹⁰⁶. Si ce rapport est élevé ou le mélange est pauvre en oxygène, on va former du HCN.

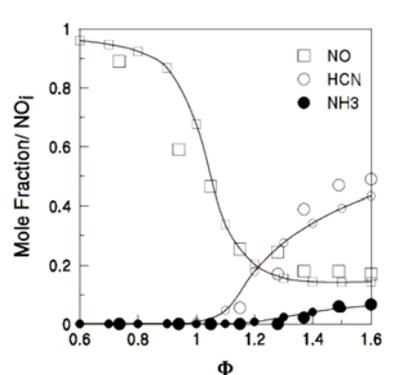


Figure 14 : Fraction molaire HCN et NO en fonction de la stœchiométrie

5.6. Mise en centre de stockage

La formation d'espèces gazeuses dans le biogaz

Dans la thèse de Pauline Pinel Raffaitin¹⁰⁷, sont donnés de nombreux éléments sur la spéciation et la teneur des espèces gazeuses **dans les biogaz**, que l'on peut résumer dans le Tableau 27¹⁰⁸ :

Tableau 27 : Espèces gazeuses d'étain dans les biogaz

Espèces	concentration ($\mu\text{g Sn}/\text{m}^3$)
$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$	0,312-1050
$(\text{C}_4\text{H}_9)\text{SnH}_3$	nd-0,06
$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	0,9-55
$i\text{-(C}_3\text{H}_7)\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	0,06-0,5
$n\text{-(C}_3\text{H}_7)\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	0,2-120
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$	0,2-13
$(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	0,06-0,3
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}(\text{CH}_3)$	0,08-20

Dans les lixiviats

La destruction des PU va libérer des produits minéraux dans le lixiviat. Le diagramme de Pourbaix montre qu'en dehors du milieu acide, il y a une prédominance de l'étain (IV).

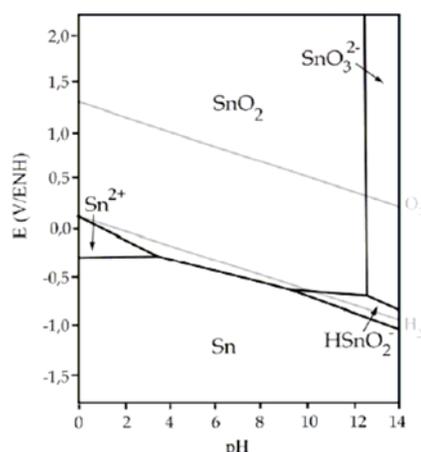


Figure 15 : Diagramme potentiel/pH de Pourbaix

Par ailleurs, comme expliqué dans la thèse de Pauline Pinel Raffaitin, **il existe, dans les milieux aqueux, de nombreux composés organiques pour la plupart toxiques**, et de ce fait, ce sujet a été très étudié.

Tableau 28 : Composés organo-métalliques en solution aqueuse

Espèce	Nature chimique	Notation	DL50 (rats) en mg (Sn) Kg ⁻¹	
	(X=OH, Cl, etc.)			
Etain inorganique	SnX ₄	ISn		
Monométhylétain	Sn(CH ₃)X ₃	MMT	1370	X=Cl
Diméthylétain	Sn(CH ₃) ₂ X ₂	DMT	74	X=Cl
Triméthylétain	Sn(CH ₃) ₃ X	TMT	13	X=Cl
Monoéthylétain	Sn(C ₂ H ₅)X ₃	MET	Pas de données	
Diéthylétain	Sn(C ₂ H ₅) ₂ X ₂	DET	Pas de données	
Triéthylétain	Sn(C ₂ H ₅) ₃ X	TET	4	X=OAc
Monobutylétain	Sn(C ₄ H ₉)X ₃	MBT	2140	X=Cl
Dibutylétain	Sn(C ₄ H ₉) ₂ X ₂	DBT	100	X=Cl
Tributylétain	Sn(C ₄ H ₉) ₃ X	TBT	380	X=OAc

La plupart des travaux sur l'analyse de spéciation des organoétains traite des butylétains.

Si l'étain existe dans les milieux aquatiques essentiellement sous forme inorganique. Dans certains milieux, des composés méthylés peuvent être produits à partir d'étain minéral par méthylation biotique ou abiotique. Dans les eaux usées, l'occurrence des espèces butylées ainsi que celle des espèces méthylées est avérée. A ce jour, la seule étude sur les **lixiviats** a révélé la présence de composés **méthylés, butylés et octylés**.

5.7. Approche quantitative des filières de traitement

D'après nos estimations (§1.2.3), le PU entrant dans la filière déchets représente 162 000t par an. (210 000 tonnes/an selon l'ADEME). Ils se répartissent entre le BTP, l'automobile, les déchets électroniques et les autres, comme les appareils ménagers, l'ameublement, le sport, la santé et la sécurité¹⁰⁹.

Tableau 29 : Répartition des déchets PU par marché (en Mt)

BTP	0,019
auto	0,033
EEE	0,024
autres	0,086
Total	0.162

5.7.1. Recyclage

Comme nous l'avons évoqué au paragraphe 5.4 de ce rapport, le TPU thermoplastique, dont une des références est l'Elastollan® de BASF, peut être théoriquement recyclé. Mais sous réserve de le récupérer, on ne peut mettre que 30% de granulés dans la matière d'origine. Il n'y a pas une filière de recyclage mécanique bien établie.

Il en est de même des PUR qui ne sont pas thermoplastiques. De nombreuses études se sont développées sur ce sujet, comme nous l'avons signalé plus haut, mais sans succès à ce jour.

Le gisement de 0,162 Mt dans les déchets va aller soit en UIDND soit en ISDND.

5.7.2. UIDND et ISDND

Comme indiqué précédemment, on considère que les déchets de plastiques vont par moitié en UIDND et en ISDND, et que les flux de déchets entrant dans les UIDND et les ISDND sont respectivement de 13 Mt et 21 Mt.

Il faut considérer

- Les TPU qui n'utilisent pas de catalyseurs métalliques. On estime qu'ils représentent 15% en volume des PU.
- Les C.A.S.E: Ils seront réticulés avec des composés organométalliques, stricto sensu, avec des teneurs très faibles en étain, de l'ordre de 30 ppm.
- Les mousses flexibles ou rigides. Dans le contexte actuel d'interdiction des butyl étain, il est difficile d'avoir une estimation exacte mais on peut faire l'hypothèse, la plus sévère en matière de déchets, que la totalité des mousses est traitée par des sels organiques d'étain.

Il faut compter 0,0375 à 0,05% d'étain dans les mousses.

Il y a, à peu près, la moitié des mousses qui sont flexibles et l'autre moitié qui sont rigides. Il est raisonnable de prendre 0,0375% d'étain pour les premières et 0,05% pour les secondes (qui doivent être plus réticulées).

Cela fait trois catégories :

-CASE : Ce sont des produits réticulés. Ils représentent 15% du PU, soit 0,024 Mt. Dans le cas des UIDND pour un gisement de 0,012 Mt cela donne un % de PU dans les déchets de 0,09. Ces PU comprennent 30 ppm d'étain. D'où une teneur en étain dans les déchets de 0,03 g/t ou 0,03 ppm.

-Mousses flexibles : Elles représentent 35% des PU soit 0,057Mt ce qui donne par filière 0,028 Mt. En UIDND le % de PU dans les déchets de 0,22. Ces PU comprennent 375 ppm d'étain. D'où une teneur en étain dans les déchets de 0,82 g/t ou 0,82 ppm.

-Mousse rigides : Elles représentent 35% des PU soit 0,057Mt ce qui donne par filière 0,028 Mt. En UIDND le % de PU dans les déchets de 0,22. Ces PU comprennent 500 ppm d'étain. D'où une teneur en étain dans les déchets de 1,09 g par tonne ou 1,09 ppm.

Ces trois catégories qui représentent 85% des PU sont reprises dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Teneurs estimées dans les déchets en PU et en Sn

	%	Mt	Mt	% PU dans les déchets	g de Sn /tonne de déchet	% PU dans les déchets	g de Sn /tonne de déchet
		Gisement total	Gisement par filière	UIDND		ISDND	
CASE	15	0,024	0,01215	0,0935	0,03	0,0579	0,02
flexible	35	0,057	0,02835	0,2181	0,82	0,135	0,51
rigide	35	0,057	0,02835	0,2181	1,09	0,135	0,68
Total	85	0,138	0,069	0,530	1,94	0,328	1,20

Au total on a un gisement de 0,138 Mt à partager entre les deux filières.

En UIDND

Si le gisement a la composition moyenne indiquée, le PU compte au total pour 0,69 Mt sur 13 Mt donc pour 0,53% de PU dans les déchets mis en incinération.

La teneur en Sn du déchet est de 1,94 ppm (soit 0,016 mole de Sn/tonne de déchet). Si la totalité de l'étain se retrouve dans les MISND (mâchefer), en comptant 200 ou 250 kg de mâchefer par tonne de déchet, **le mâchefer pourrait, selon ces hypothèses, avoir une teneur en Sn (comptée en métal) de 7,5 ou 9 mg par kg (soit 7,5 ou 9 ppm).**

Si l'on appliquait le test de lixiviation recommandé on devrait tout solubiliser et retrouver cette valeur. A notre connaissance, il n'y a pas de normes étain pour la valorisation en technique routière suivant le récent décret.

Si la teneur en chlore ou brome est élevée, on retrouvera tout ou partie de l'étain dans les effluents gazeux et donc dans les REFIOM.

Bien sûr, cela est dans l'hypothèse où le gisement de PU est représentatif de la moyenne des catégories considérées. **S'il n'y avait que des mousses rigides on aurait une teneur en Sn de 3 g/t**, a contrario, s'il n'y avait que des **CASE**, on aurait une teneur en étain de **0,18 g/t**.

En ISDND

Si le gisement a la composition moyenne indiquée, le PU compte au total pour 0,069 Mt sur 21 Mt donc pour 0,328% de PU dans les déchets mis en incinération. Dans 1 tonne de déchet PU, il y aura 1,20g de Sn ou 1,2 ppm, soit 0,01 mole de Sn. Cette quantité d'étain conduira à des sels solubles et/ou à des produits gazeux. Une bonne synthèse des phases solubles et gazeuses a été faite dans la thèse de Pauline Pinel Raffaitin.

-La formation d'espèces gazeuses dans le biogaz

Dans la thèse de Pauline Pinel Raffaitin, sont donnés de nombreux éléments sur la spéciation et la teneur des espèces gazeuses que l'on a résumés dans le Tableau 27.

-Dans les lixiviats

La destruction des PU va libérer des produits minéraux dans le lixiviat.

L'étain existe dans les milieux aquatiques essentiellement sous forme inorganique. Le diagramme de Pourbaix (Fig.15) montre qu'en dehors du milieu acide, il y a une prédominance de l'étain (IV).

Par ailleurs, comme expliqué dans la thèse de Pauline Pinel Raffaitin, il existe, dans les milieux aqueux, de nombreux composés organiques pour la plupart toxiques (Tableau 28).

La plupart des travaux sur l'analyse de spéciation des organoétains traite des butylétains. Dans les eaux usées, l'occurrence des espèces butylées ainsi que celle des espèces méthylées est avérée. A ce jour, la seule étude sur les lixiviats a révélé la présence de composés méthylés, butylés et octylés. Dans certains milieux, des composés méthylés peuvent être produits à partir d'étain minéral par méthylation biotique ou abiotique.

6. Synthèse des flux

6.1. Le recyclage mécanique

Si on se réfère aux éléments supra (paragrapes 1.2.3. et 1.3., au Tab. 7 du paragraphe 2.1.7. ainsi qu'à l'Annexe 2 sur le Recyclage), sur 3,3 Mt de déchets post consommation, les 5 polymères utilisant des catalyseurs organo-métalliques (PEbdL, PEhd, PP, PET et PUR) représentent 1,871 Mt.

Sur 0,630 Mt de déchets recyclés, les emballages représenteraient 0,480 Mt avec 0,240 Mt de ménagers, 0,240 Mt d'industriels et commerciaux.

Dans ces déchets recyclés, le PET représente 0,155 Mt et les PO : trois polymères (PEbdL (0,11 Mt), PEhd (0,12 Mt), PP (0,1 Mt), totalisent 0,330 Mt et constituent une forte part des plastiques recyclés mécaniquement.

Le PUR, malgré de nombreuses études, n'est pas recyclé.

Tableau 31 : Quantités recyclées par polymère (en Mt)

	déchets	recyclés	ménagers	industriels
TOTAL	3,3	0,630		
Total emballage	2	0,480	0,240	0,240
PEbdL	0,250	0,110		0,110
PEhd	0,563	0,120	0,050	0,070
PP	0,586	0,100	0,040	0,060
Ss total PO	1,399	0,330		
PET	0,310	0,155	0,155	0
PUR	0,162	0		
total polymères de l'étude	1,871	0,485	0,240	0,240

Sur les 0,630 Mt données comme recyclées, tous polymères confondus, mais on recense **0,485 Mt sur ces 5 polymères.**

6.2. UIDND et ISDND

Par différence entre ce qui est recyclé et ce qui ne l'est pas, on connaît les gisements des polymères de l'étude qui entreront dans les filières incinération et stockage. Au total ces gisements représentent 1,386 Mt.

Tableau 32 : Gisements de polymères pour les filières UIDND et ISDND

	déchets	recyclé	non recyclé
TOTAL	3,3	0,630	2,67
Total emballage	2	0,490	1,510
PEbdL	0,250	0,110	0,150
PEhd	0,563	0,120	0,443
PP	0,586	0,100	0,486
Ss total PO	1,399	0,330	1,079
PET	0,310	0,155	0,155
PUR	0,162	0	0,162
total polymères de l'étude	1,871	0,485	1,386

Pour mémoire le PEbd non linéaire :

PEbd	0,366	0,015	0,351
------	-------	-------	-------

Globalement, sur les 34 Mt de déchets, ces 1,386 Mt de polymères représentent 4%, à comparer avec les 9,5% que représentent les 3,3 Mt de déchets. Si on admet que les polymères se répartissent par moitié entre les UIDND et les ISDND, sur les 13 Mt traités en UIDND cela fait 5% et sur les 21 Mt mis en centre de stockage cela fait 3%.

-Le PET relève uniquement de la catalyse antimoine au niveau de 220 ppm de Sb métal.

-Les PO relèvent pour

- 70% de la catalyse ZN,
- 15% de la catalyse Phillips et
- 15% de la catalyse métallocène.

-Les PU :

- les TPU, pour une part de l'ordre de 15%, il n'y a pas de catalyseurs.
- Les mousses qui représentent 70% utilisent principalement des sels organiques métalliques. **La teneur en catalyseur métallique dans les mousses varie de 0,0375% d'étain pour les mousses flexibles à 0,05% pour les mousses rigides.**
- Les C.A.S.E. utilisent des composés organométalliques dont le DBTL était le principal (lui aussi en cours de modification pour tenir compte des réglementations). Ces catalyseurs sont très actifs et les teneurs sont de l'ordre de 30 ppm comptés en métal (ou 159 ppm comptés en DBTL).

6.2.1. UIDND

Au total, en moyenne on aurait :

Tableau 33 : Récapitulatif des teneurs estimées en métaux dans les déchets

		Teneurs en éléments dans les déchets (ppm)							
polymère	% polymère	Sb	Zr	Ti	Al	Cr	Mg	SiO ₂	Sn
PET	0,6	1,32							
PO	4,156		0,0016	0,058	0,645	0,016	0,291	1,394	
PU	0,53								1,94
total	5,29*	1,32	0,0016	0,058	0,645	0,016	0,291	1,394	1,94

*Le TPU n'a pas de catalyseur

a) PET

Le gisement disponible est de 0,078 Mt (0,155/2) d'où on peut calculer le % de polymère dans les déchets et la teneur en Sb dans les déchets.

Tableau 34 : Teneurs estimées des déchets en PET et Sb dans les UIDND

gisement disponible (Mt)	% de polymère dans les déchets	teneur en Sb (g/t)
	UIDND	
0,078	0,60	1,32

Une partie faible (<10%) peut se trouver en phase vapeur sous forme Sb₄O₆ (peu probable) qui va se réduire en Sb₂O₃ ou de chlorure ou de bromure qui vont se retrouver dans les cendres volantes ou dans les REFIOM. La majorité pourrait se retrouver dans les **mâchefer avec des teneurs de l'ordre de 5 à 7ppm** donc bien **au-delà de la norme pour un mâchefer valorisable** en technique routière qui est de 0,6 mg/kg de mâchefer^{110, 111}.

b) **PO**

Le gisement disponible est de 0,54 Mt (1,079/2). Si on tient compte de la proportion des différents types de catalyse on obtient le Tableau de synthèse (Tab.35).

Tableau 35 : Teneurs estimées des déchets en PO et en éléments catalytiques en UIDND

Type de catalyse	polymères	% de polymères dans les déchets UIDND	Teneurs en éléments dans les déchets (ppm)					
			Zr	Ti	Al	Cr	Mg	SiO ₂
Ziegler Natta	tous	2,92		0,058	0,581		0,291	
Phillips	PE/PP	0,63				0,016		1,072
Metallocène	PE/PP	0,63	0,0016		0,064			0,322
TOUT		4,17	0,0016	0,058	0,645	0,016	0,291	1,394

Tous ces produits vont se retrouvés dans les mâchefers. Le Zr, le Ti et le Cr restent à des niveaux très bas, le niveau de Mg est moyen. Les majeurs sont, l'aluminium et la silice. Cette dernière relève des catalyses minoritaires, l'aluminium relève essentiellement de la catalyse majoritaire (ZN). Le catalyseur peut contenir du chlore à travers TiCl₄ et MgCl₂. Selon la plupart des fabricants, en fin de réaction, il y a addition de vapeur d'eau qui élimine le chlore sous forme d'HCl et de ce fait, il n'y a pratiquement plus de chlore. **La teneur limite en chrome pour la valorisation des mâchefers est de 2mg/kg. Même avec 100%, de PO avec des catalyseurs Phillips, cette valeur ne serait pas dépassée.**

c) **PU**

Tableau 36 : Teneurs estimées des déchets en PU et Sn dans les UIDND

Type de catalyseur	%	Mt	Mt	% PU dans les déchets	Sn g/tonne de déchet
		Gisement total	Gisement Par filière	UIDND	
CASE	15	0,024	0,01215	0,0935	0,03
flexible	35	0,057	0,02835	0,2181	0,82
rigide	35	0,057	0,02835	0,2181	1,09
Total	85	0,138	0,069	0,53	1,94

Si le gisement a la composition moyenne indiquée, 85% du PU, contenant des catalyseurs, compte au total pour 0,069 Mt sur 13 Mt donc pour 0,53% de PU dans les déchets mis en incinération. La teneur en Sn du déchet est de 1,94 ppm (soit 0,016 mole de Sn/tonne de déchet) Si la totalité de l'étain se retrouve dans les MISND (mâchefers), en comptant 200 ou 250 kg de mâchefer par tonne de déchet, Le mâchefer pourrait avoir une teneur en Sn (comptée en métal) de 7,5 ou 9 mg par kg (soit 7,5 ou 9 ppm).

Au test de lixiviation on devrait tout solubiliser et retrouver cette valeur. A notre connaissance, il n'y a pas de normes étain pour la valorisation en technique routière suivant le récent décret.

Si on avait 100% de mousses rigides, on monterait à 3g de Sn par tonne de déchet.

A contrario si on avait que des produits de la gamme C.A.S.E., on aurait 0,2g/t.

Si la teneur en chlore ou brome est élevée, on retrouvera tout ou partie de l'étain dans les effluents gazeux et donc dans les REFIOM.

6.2.2. ISDND

Au total en moyenne on aurait :

Tableau 37 : Teneurs estimées en métal dans les déchets ISDND

polymère	% polymère dans les déchets	Teneurs en éléments dans les déchets (ppm)							
		Sb	Zr	Ti	Al	Cr	Mg	SiO2	Sn
PET	0,37	0,81							
PO	2,51		0,001	0,035	0,387	0,01	0,175	0,836	
PU	0,328*								1,20
total	3,27*	0,81	0,001	0,035	0,387	0,010	0,175	0,836	1,20

*on ne prend pas en compte le TPU

On trouve dans tous les cas des résultats inférieurs de l'ordre de 60% de ceux obtenus en UIDND car la quantité de déchets qui va en ISDND est plus forte.

a) PET

Tableau 38 : Teneurs estimées des déchets en polymères et Sb en ISDND

gisement disponible (Mt)	% de polymère dans les déchets	teneur en Sb (g/t)
	ISDND	
0,078	0,37	0,81

Tant que le PET garde son intégrité, il y a aura très peu d'antimoine en solution. Sinon, une partie va se retrouvée dans le lixiviat où il sera peu soluble excepté en milieu basique (pH>10), acide (pH<2) ou sulfuré¹¹². Par contre l'antimoine forme facilement des espèces organiques gazeuses et qui se retrouveraient alors dans les biogaz (notamment du $Sb(CH_3)_2$ et du SbH_3).

b) PO

En décharge, si les polymères se dégradent, le magnésium et l'aluminium seront hydrolysés. L'aluminium est soluble en milieu acide et basique, le magnésium est soluble pour un pH<10.

L'aluminium et le magnésium forment des sels organiques. Nous n'avons pas investigué leur caractère gazeux.

Tableau 39 : Teneurs estimées des déchets en PO et en éléments catalytiques en ISDND

type de catalyse	polymère	% de polymère dans déchets	Teneur des éléments dans les déchets en g/t					
			Zr	Ti	Mg	Al	Cr	SiO2
ZN	tous	1,752		0,035	0,1746	0,3486		
Philipps	PEhd/PP	0,378					0,0096	0,6432
Metallocène	PEhd/PP	0,378	0,0010			0,0384		0,1932
total		2,508	0,0010	0,035	0,1746	0,387	0,0096	0,8364

c) **PU**

Tableau 40 : Teneurs estimées des déchets en PU et Sn en ISDND

type	%	Mt	Mt	% PU dans les déchets	Sn g/tonne de déchet
	gisement	Gisement total	Gisement par filière	ISDND	
C.A.S.E.	15	0,024	0,01215	0,0579	0,02
flexible	35	0,057	0,02835	0,135	0,51
rigide	35	0,057	0,02835	0,135	0,68
Total	85	0,138	0,06885	0,328	1,20

La destruction des PU va libérer des produits minéraux dans le lixiviat. Le diagramme de Pourbaix montre qu'en dehors du milieu acide, il y a une prédominance de l'étain (IV).

Par ailleurs, il existe, dans les milieux aqueux, de nombreux composés organiques pour la plupart toxiques que l'on pourrait retrouver dans les lixiviats.

De nombreuses espèces gazeuses d'étain ont été mises en évidence. Sous réserve qu'elles se forment dans les conditions de traitement du lixiviat (ce qui est fort probable et avéré), le biogaz devrait être riche en composés d'étain¹¹³.

7. Les évolutions

Concernant les trois types de polymères étudiés, quelles sont les évolutions à prévoir pour les systèmes catalytiques.

7.1. PET

Malgré les nombreuses tentatives pour démontrer que l'antimoine diffuse dans l'eau contenue dans les bouteilles PET, il reste acquis que ce n'est pas le cas.

L'antimoine a encore de longs jours comme catalyseur du PET.

7.2. Polyoléfines

7.2.1. Contexte

Entrée en vigueur depuis le 14 janvier 2011, la réglementation¹¹⁴ concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires, concerne surtout les phtalates utilisés comme plastifiant notamment dans le PVC. Mais par effet ricochet elle impacte les producteurs de PO et notamment de PP. D'abord, il y a un effet de précaution de la part des plasturgistes faisant des matériaux à base de PO compliqué d'un effet de mode et de positionnement concurrentiel.

Ceux qui à qualité égale produisent des polymères sans phtalates ont un possible avantage sur ceux qui ne peuvent pas le faire. Nous avons interrogé deux fabricants de PO. Leurs clients PP-principalement - veulent un polymère garanti sans phtalates. Pire, ils ne souhaitent pas entrer dans le débat de phtalates de plus forte masse molaire.

7.2.2. Problème posé

Ceci a interpellé la communauté des producteurs de PP. En effet, dans la catalyse Ziegler-Natta le catalyseur comprend une base de Lewis interne donneuse d'électrons dont le but est de contrôler l'orientation des monomères quand ils s'attachent à la chaîne polymérique c'est-à-dire l'iso-tacticité (les groupes méthyle sont tous du même côté de la chaîne) et la distribution de masses moléculaires. Dans la quatrième génération de ZN a été introduit le diéthyl phtalate (DEP), ce qui a conduit à une meilleure maîtrise des procédés et des

produits. Cette technologie est encore très généralement employée. Une cinquième génération a introduit (2003) d'autres bases de Lewis permettant d'obtenir de meilleurs produits. Le diéther permet d'obtenir du PP avec une distribution étroite de masses moléculaires et le succinate du PP avec une distribution large de masses moléculaires.

Néanmoins les catalyseurs contenant des phtalates sont considérés comme une technologie "multi purpose" avec laquelle il est possible de couvrir un large éventail de propriétés et d'applications. Tandis que les catalyseurs à base de diéther et de succinate étaient plutôt considérés comme des produits pour faire des spécialités.

7.2.3. Réaction des producteurs de catalyseurs

Le lancement en 2011 d'un catalyseur sans phtalate et à large spectre par Lyondell Basell^{115 116} AVANT® puis Grace¹¹⁷ CONSISTA® 601 a ouvert la voie à des catalyseurs sans phtalates.

Toho Titanium¹¹⁸, INEOS¹¹⁹ ont suivi.

Aujourd'hui les catalyseurs non phtalate restent minoritaires^{120 121}. Borealis vient (mars 2014) de faire une déclaration solennelle attestant que les PP contenant des phtalates, vu leur faible concentration, ne sont pas touchés par le bannissement¹²².

Les catalyseurs phtalates vont-ils perdurer ou ceci va-t-il conduire à une remise en cause de la formulation actuelle des catalyseurs organométalliques ?

7.3. Catalyseurs à base d'étain

7.3.1. Contexte réglementaire

Les composés organostanniques tri-substitués étaient précédemment utilisés à large échelle dans les peintures anti-salissures sur les bateaux et peuvent également agir comme biocides dans les articles, alors que les composés organostanniques di-substitués, en particulier le dibutyltin (DBT) et le dioctyltin (DOT), sont utilisés comme stabilisateurs ou catalyseurs dans les produits de consommation.

Le 28 mai 2009, la Commission Européenne a adopté une décision (2009/425/CE) qui modifie la Directive 76/769/CEE relative à la mise sur le marché et à l'utilisation des composés organostanniques^{123 124 125}.

Les dates d'exécution varient en fonction du composé.

Composé	Composés organostanniques tri-substitués, ex. le Tributyltin (TBT) et les composés Triphenyltin (TPT)	Composés Dibutyltin (DBT)	Composés Dioctyltin (DOT)
Domaine d'application	Articles ou parties d'articles	<ul style="list-style-type: none"> • Articles, préparations ou parties pour diffusion à la grande consommation • Ne doit pas être en contact avec la nourriture ou articles réglementés par le Règlement CE No 1935/2004 	<ul style="list-style-type: none"> • Textile en contact avec la peau • Gants • Chaussants ou parties en contact avec la peau • Couvrants muraux ou sol <ul style="list-style-type: none"> • Articles pour enfants • Produits d'hygiène féminine <ul style="list-style-type: none"> • Couches • kits de moulage RTV-2
Limite	<ul style="list-style-type: none"> • Ne doit pas excéder 0,1% en poids d'étain, dans l'article ou partie de l'article 	Ne doit pas excéder 0,1% en poids d'étain dans la préparation ou dans l'article, ou partie	Ne doit pas excéder 0,1% en poids d'étain, dans l'article, ou partie de l'article

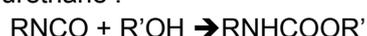
Composé	Composés organostanniques tri-substitués, ex. le Tributyltin (TBT) et les composés Triphenyltin (TPT)	Composés Dibutyltin (DBT)	Composés Dioctyltin (DOT)
Date d'entrée en vigueur	1er juillet 2010	1er janvier 2012 1er janvier 2015 pour certains articles et préparations comme : -mastics (RTV-1 et RTV-2) et adhésifs de vulcanisation à température ambiante mono- et bicomposants, – peintures et revêtements contenant des composés du DBT en tant que catalyseurs en cas d'application sur les articles, – profilés en chlorure de polyvinyle souple (PVC), seuls ou coextrudés avec du PVC dur, – tissus revêtus de PVC contenant des composés du DBT en tant que stabilisants en cas d'utilisation à l'extérieur.	1er janvier 2012

7.3.2. Usage des catalyseurs à base d'étain

Les catalyseurs à base d'étain, et notamment les organo-étains, sont utilisés dans les applications où l'un des réactifs contient des groupes OH, comme un alcool ou un silanol¹²⁶.

Produits d'estérification et trans estérification catalysés par des catalyseurs organo-étain		
Substances indiquées dans le Risk Assessment Report (RAR)	Substances indiquées par les fournisseurs de catalyseurs	
	Composés cibles	Catalyseurs Organo-étain
Polyesters résines alkyde esters d'acides gras Esters de Trans estérification	• Trioctyltrimellitate; • polyester saturés et insaturés	Butyltin chloride dihydroxide (CAS No 13355-96-9)
	• Trans estérification pour les esters méthacrylates utilisés dans le traitement des eaux.	
	• Trans estérification pour les résines de revêtement	Dibutyltin oxide (CAS No 818-08-6)
	• résines polyester saturées pour les poudres de revêtement et isolation des câbles	
	• les résines polyester insaturées pour le gel coat	
	• le moulage ou l'extrusion en film	Monobutyltin oxide (CAS No 2273-43-0)
	• plastifiants polymériques	

-La principale application concerne la réaction d'un isocyanate avec l'hydrogène actif d'un alcool pour former un polyuréthane :



-La seconde est l'application dans la formation des esters ou polyesters



Par rapport aux acides forts, ils améliorent la sélectivité et donc la pureté des produits obtenus. C'est le cas du méthyl méthacrylate, du polycaprolactone.

-La troisième est celle de la réticulation des silicones obtenues par condensation entre un PDMS ou poly (diméthysilane) et un monomère trivalent Cl-Si -(Cl)₃ avec formation d'eau.

7.3.3. Contrainte de la directive en matière de catalyseur

Il n'y a pour l'instant pas de contrainte sur les sels organiques d'étain à partir desquels sont fabriquées les mousses de polyuréthane. Les teneurs en étain sont comme nous l'avons vu de l'ordre de 0,0375 à 0,05%.

La contrainte sur le DBT et DOT de 0,1% ne touche pas, a priori, l'utilisation des polyuréthanes dans Les applications C.A.S.E. où les concentrations d'étain peuvent être aussi faibles que 30 ppm ! (Annexe 15).

Par contre on est proche des quantités utilisées en RTV.

Donc a priori cette réglementation

- ne touche pas les mousses de polyuréthane préparées avec des octoates d'étain.
- elle peut impacter les réticulations, notamment des élastomères silicone.

7.3.4. La réaction des fabricants de catalyseurs métalliques

En ce qui concerne les sels d'étain, ils conservent leur gamme existante à une exception près.

En effet, il existe une préoccupation en ce qui concerne l'acide 2-éthylhexanoïque. L'acide et maintenant le sel d'étain correspondant sont classés CMR 2. Par ailleurs, en présence d'humidité, il se dégrade en oxyde d'étain et en acide libre, qui peut créer une émanation dans la mousse. Ceci fait l'objet de discussion. D'une manière générale, ils ont cessé la vente des sels contenant cet acide, et développé des sels avec d'autres acides organiques.

Evonik a développé un catalyseur sans étain, Dynasylan® Silfin 201 et Silfin 202, pour la **réticulation des polyéthylènes** selon le procédé Monosil®.^{127 128}. Il s'agit d'un procédé propriétaire pour obtenir des câbles de haute performance.

-Pour les catalyseurs à base d'étain^{129 130}, il conserve sa gamme de sels organiques.

-Le sel stanneux de l'acide 2-éthylhexanoïque (KOSMOS 29) a été remplacé par le KOSMOS 27, un sel de **l'acide isononanoïque**. Cet acide n'est pas CMR et son sel stanneux est stable.

-le "Dibutyltin dilaurate" DBTDL (KOSMOS® 19) peut contenir des traces de "tri-n-butyltin". Compte tenu de l'impact bio accumulatif sur l'organisme, ces produits sont sujets à de fortes restrictions sur le marché des mousses en Europe et aux US.

→ Pour la plupart des applications mousse, le DBTDL a été remplacé par les octoates stanneux avec des ajustements de formulation.

Momentive a une gamme impressionnante de catalyseurs à base d'étain¹³¹. Il vient de lancer le NIAX® Catalyst D-25, ne contenant pas de 2-EHA (2-éthyle hexanoïque)¹³².

Air Products lance le Dabco® T900 ne contenant pas non plus de 2-éthyle hexanoïque¹³³.

TIB KAT (ex Goldschmidt)

Nous n'avons pas trouvé de changements.

King industries inc. On a retrouvé deux brevets sur les catalyseurs de PU sans étain. Un premier revendiquant des complexes de Zr et Hf, avec une priorité en 1997 et les publications afférentes. Un second revendiquant des nouveaux complexes de Zn avec une priorité en 2005.

7.3.5. Les fabricants de silicone

Cette industrie qui fabrique de nombreux produits d'usage redoute toute prise en défaut (comme le cas des prothèses mammaires). Ils ont très sérieusement pris en main les contraintes portant sur les catalyseurs à base d'étain et se sont protégés à travers toute une série de brevets. Nous avons suivi particulièrement Dow Chemicals et BLUESTAR SILICONE (ex Rhodia) dans la mesure où le premier est le leader mondial et le second est le porteur de la technologie vers la Chine !

BLUESTAR SILICONE. Ils ont démarré dès 2007 par deux dépôts, l'un revendiquant une série de sels et leurs ligands (FR 2 925 516) et le suivant revendiquant de nouveaux composés non métalliques à base de guanidine (WO 2009/118307 A2). Ensuite ont suivi un brevet spécifique Zn (WO 2009/106718 A1) et un brevet spécifique Fe (FR 2 946 981), puis un brevet carbène (WO 2013/004925 A3).

Dow Corning a pris la mesure de ces brevets BLUESTAR lors de leur publication et a pris fin 2011 une série de brevets sur le Fe (W02013/052588 A1), le Mo (W02013/043766 A1), l'Hf (WO2013/036550 A1), le Zn (WO2013/012977A1) et le Ti (US2014/0182483 A1).

Selon nous, cela ressemble plus à une bataille de brevets qu'à des innovations technologiques réelles, mais cela démontre que les acteurs prennent au sérieux cette situation !

Partie II : Les retardateurs de flamme bromés et les stabilisants thermiques à base d'étain

Introduction

Dans le monde entier, l'utilisation de certains retardateurs de flamme bromés (RFB) est interdite ou limitée, mais de nombreux autres dérivés bromés continuent à être utilisés pour diverses applications. Des produits traités aux RFB classiques, qu'ils soient en cours d'utilisation ou qu'il s'agisse de déchets, relâchent des RFB dans l'environnement et contaminent l'air, le sol et l'eau. Ces contaminants peuvent ensuite se répandre dans les milieux naturels, entrer dans la chaîne alimentaire, où ils sont présents principalement dans les aliments d'origine animale, tel que le poisson, la viande, le lait et les produits dérivés.

Pour répondre à la pression environnementale, on assiste à une tendance à réduire, voire éliminer ces retardateurs bromés. D'un autre côté, il doit être tenu compte, pour des questions de sécurité évidente, du fait que de nombreux équipements électriques et électroniques ne peuvent être fabriqués avec des polymères dépourvus de retardateurs de flammes.

Avec le durcissement des réglementations anti-feu, on attend un développement continu de la demande de retardateurs de flamme avec une croissance moyenne qui devrait se stabiliser à environ 4% par an.

On trouve des RFB dans de nombreuses applications allant des équipements électriques et électroniques, à la construction en passant par les transports et les textiles et l'ameublement. Et la présence de RFB est davantage liée à l'application pour laquelle le plastique a été développé qu'à la nature du polymère composant le plastique. Il n'existe pas de retardateurs de flamme spécifique pour un polymère donné, mais des retardateurs de flamme développés pour un polymère et pour une application donnée. Dit autrement le terme retardateur de flamme décrit une fonction et non une classe chimique.

Il est donc apparu opportun de connaître le devenir de ces RFB dans les filières de gestion des déchets, ainsi que celui des substituants en cours de développement. Comme les plastiques de l'électronique contiennent de grandes quantités de retardateurs de flamme, nous avons limité notre étude aux seuls déchets plastiques de l'électronique (DEEE). Le domaine d'étude est l'ensemble des matières plastiques EEE, dans les trois filières principales, le recyclage, l'incinération et le stockage.

Comme l'oxyde d'antimoine, Sb_2O_3 , est un synergiste des retardateurs de flamme bromés, l'étude s'est étendue à ce composé dont l'importance est loin d'être négligeable. Une évaluation des quantités d'antimoine, dans les filières de traitement de déchets a aussi été faite.

Des questions similaires sur les additifs à base d'étain servant de stabilisants thermiques du PVC ont été abordées. Compte-tenu du rôle important du PVC dans le bâtiment, il est apparu opportun d'évaluer les quantités d'étain métallique que l'on pourrait retrouver dans les différentes filières de déchets PVC.

8. Inventaires qualitatifs, quantitatifs et toxicologiques des retardateurs de flamme bromés

Environ 350 substances différentes sont utilisées comme retardateurs de flamme et sont répertoriées dans la littérature, comme par exemple dans *The index of Flame Retardants*¹³⁴ qui bien qu'ancien fournit une liste de pas moins de 200 retardateurs de flammes.

Le terme retardateur de flamme décrit une fonction et non une classe liée à un groupement fonctionnel chimique. Autrement dit, les retardateurs de flamme peuvent posséder différents groupes fonctionnels chimiques. Leurs interactions avec le feu sont, elles, dépendantes de leur composition chimique. C'est la raison pour laquelle les retardateurs de flamme sont souvent répertoriés par famille chimique, alors que les ignifugeants commerciaux contiennent des mélanges pour profiter de la synergie entre les classes. Il existe aussi quelques retardateurs de flamme plus difficiles à répertorier et qui sont représentés dans le schéma de la Fig. 16. Les retardateurs de flamme sont parfois classés selon leurs modes d'action qui seront brièvement rappelés ici mais et on trouvera un aperçu dans l'annexe 18.

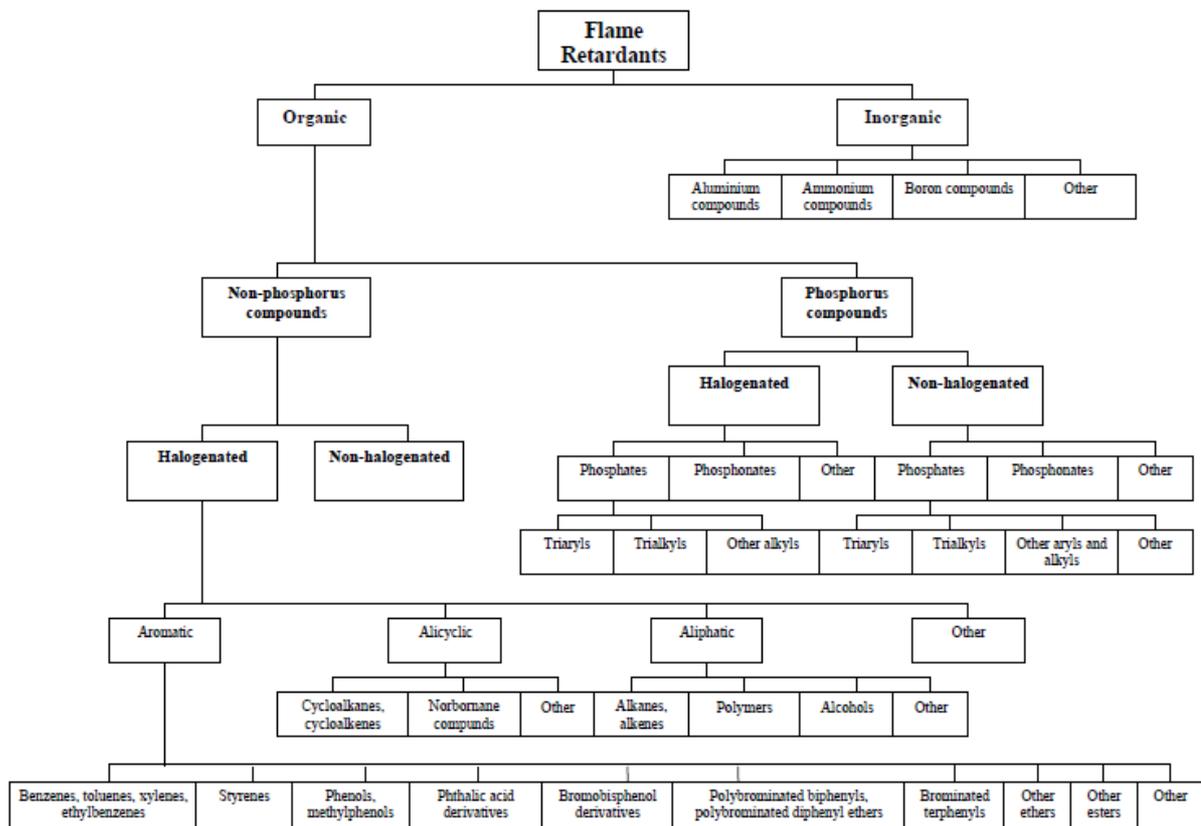


Figure 16 : Vue d'ensemble des différentes familles chimiques de retardateurs de flamme¹³⁵

Les retardateurs de flamme agissent sur un feu selon une des voies décrites dans l'annexe 18 ; ils doivent empêcher ou même supprimer le processus de combustion par action physique ou chimique dans la phase solide, liquide ou gazeuse. Ils gênent une étape particulière de la combustion, par exemple pendant la diffusion de la chaleur, la décomposition, l'ignition ou la flamme.

Il existe plusieurs voies de retardement de la combustion par action physique :

- Par refroidissement. Les processus endothermiques déclenchés par des additifs refroidissent le substrat à une température en dessous de ce qui est nécessaire pour entretenir la combustion.
- Par formation d'une couche protectrice (bouclier ou *char* en anglais). La couche combustible condensée peut être protégée de la phase gazeuse par une couche protectrice solide ou gazeuse. La phase condensée est ainsi refroidie, de plus les petites quantités de gaz de pyrolyse sont évacuées, l'oxygène est exclu et le transfert thermique est empêché.
- Par dilution. L'incorporation de substances inertes (par exemple des charges) et des additifs qui émettent des gaz inertes pendant la décomposition et diluent le combustible dans les phases solides et gazeuses de sorte que la limite inférieure d'inflammabilité du mélange de gaz ne soit pas dépassée.

Les phénomènes chimiques les plus significatifs gênant le processus de combustion ont lieu en phase solide ou en phase gaz. Le mécanisme principal d'une combustion de matières plastiques conduit à la formation de radicaux libres qui se multiplient au cours de réactions en chaîne. L'action des ignifugeants est de gêner la propagation des réactions radicalaires.

- Réaction dans la phase gazeuse. Le mécanisme radicalaire qui a lieu dans la phase gazeuse est interrompu par l'ignifugeant. Les processus exothermiques sont ainsi arrêtés, le système refroidit et l'approvisionnement en gaz inflammables est réduit puis progressivement supprimé.
- Réactions dans la phase solide. Elles sont de deux types. Dans le premier cas, la dégradation du polymère peut être accélérée par l'ignifugeant, entraînant une fluidité prononcée du polymère qui disparaît de la zone d'action de la flamme qui s'éteint. Dans d'autres cas, l'ignifugeant peut former une couche de carbone en surface du polymère. Ceci se produit par exemple si l'ignifugeant exerce une action de déshydratation, produisant des doubles liaisons dans le polymère. Ceux-ci forment une couche carbonée par cyclisation et réticulation.

Les hydrocarbures halogénés composant les retardateurs de flamme bromés agissent par inhibition chimique. Les radicaux libres de ces hydrocarbures halogénés (créés lors de la combustion) sont inactifs pour entretenir la combustion mais actifs pour piéger les autres radicaux libres en se transformant en éléments stables afin qu'ils ne puissent plus interagir chimiquement.

8.1. Les inventaires qualitatifs et quantitatifs des retardateurs de flamme

Le marché mondial des retardateurs de flamme en 2008 a dépassé 1,8 millions de tonnes¹³⁶, dans ce marché les retardateurs de flamme bromés représentent 22,6% (en volume) de la consommation mondiale (Fig.17), soit un total de 410 000 tonnes. Dans la Fig. 18, la consommation de retardateurs de flamme est estimée à 465 000 tonnes en 2008 pour l'Europe des 25¹³⁷ et elle est considérée comme devant augmenter de 6,1% par an jusqu'en 2014¹³⁸.

De ces chiffres, on pourrait déduire que la consommation européenne de RFB se situe à hauteur de 22,6% du marché européen des retardateurs de flamme (450 000 t) ce qui conduirait à une évaluation du marché européen des RFB à 105 000 t.

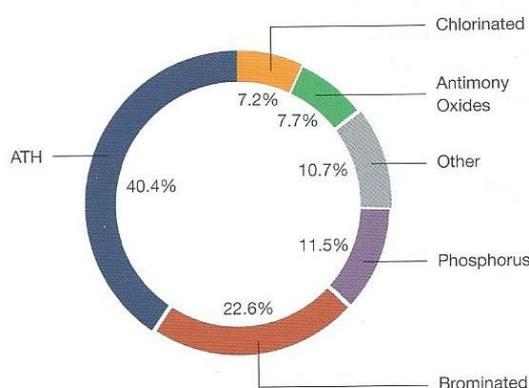


Figure 17 : Répartition des consommations mondiales de retardateurs de flamme (2008)

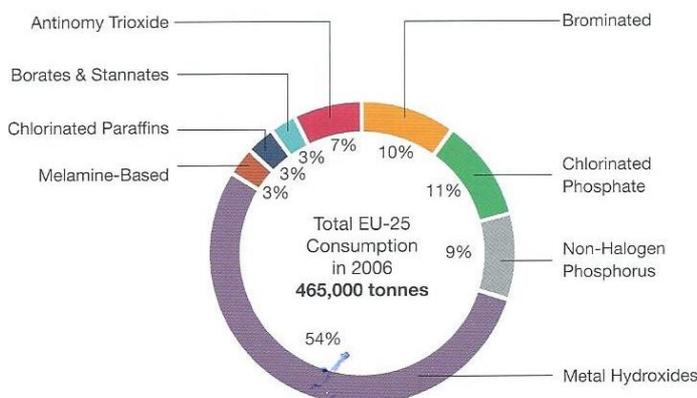


Figure 18 : Type et proportions de retardateurs de flamme dans l'Europe des 25 en 2006

Ce calcul donne une vision distordue de la situation. La répartition par continent des retardateurs de flamme (Fig.19)¹³⁹ indique qu'en Europe la proportion de dérivés bromés utilisés n'est que de 10% (Fig.19)⁴.

Comme les équipements électroniques ou les textiles d'ameublement sont largement importés d'Asie, on peut s'attendre à trouver une plus grande proportion de retardateurs de flamme bromés dans les produits de consommation courante que les chiffres moyens ne le laissent penser.

Ces mêmes dérivés bromés se retrouvant ultérieurement dans les déchets européens, il n'est pas possible d'évaluer par ce moyen les quantités de RFB entrant dans les filières de déchets.

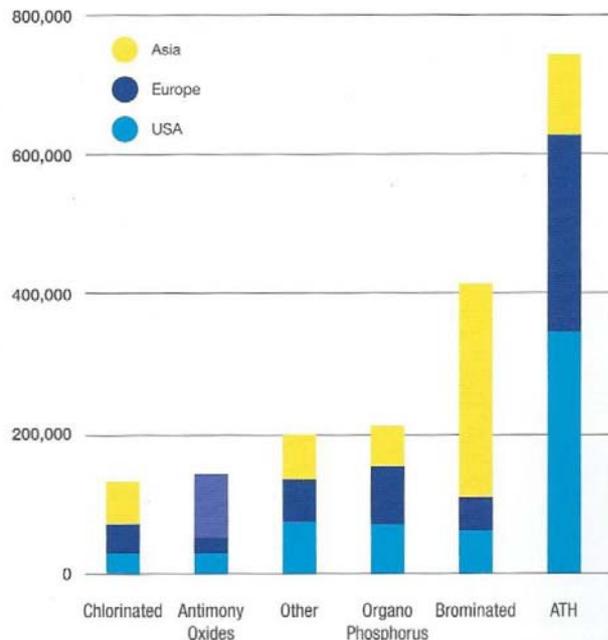


Figure 19 : Consommation (2007) de retardateurs de flamme sur les différents continents

Les retardateurs de flamme se retrouvent dans les matières plastiques à des taux variables selon les applications. Les différents biens de consommation contenant des RFB se répartissent en quatre domaines bien délimités :

- les **équipements électriques et électroniques (E&E)**. Cette dénomination recouvre tout type d'équipement, tels que l'électroménager, les machines électriques, les matériels informatiques, etc. et toutes sortes de câbles.
- le **transport**. Tous les types de transports sont concernés : les véhicules terrestres (particuliers, bus ou camions), les bateaux ainsi que les avions.
- les **textiles et l'ameublement**, comprend outre les tissus, les tapis, rideaux, matelas, canapés, etc.
- la **construction**. Dans cette catégorie, on trouve aussi bien des panneaux d'isolation, que des huisseries, des écrans plastiques,

Il existe quelques autres applications de niche, telles que les géotextiles, films agricoles, etc.

Dans les équipements EE, on trouve de nombreux plastiques mélangés. Selon une étude de 2007, réalisée en Suisse¹⁴⁰, la répartition des plastiques trouvés dans les DEEE se répartit, par ordre décroissant, de la façon suivante :

- électronique de consommation courante, y compris les écrans de télévision : HIPS et ABS;
- matériel pour les technologies de l'information : ABS, HIPS, ABS/PC et PPO/PS;
- gros équipements électriques : PP, PUR, ABS, PS et HIPS;
- petits équipements électriques : PP, HIPS et ABS;
- appareils de production de froid : ABS and HIPS, PUR, PP and PVC.

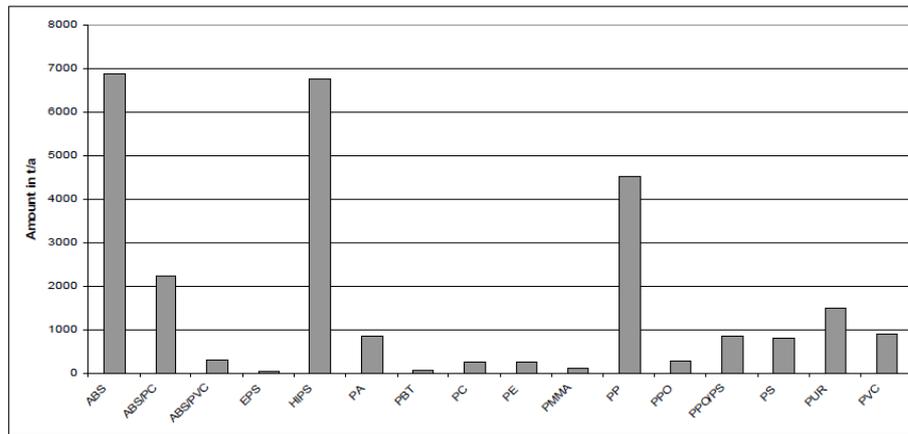


Figure 20 : Flux annuels de plastiques dans les DEEE en Suisse (2007)

Ainsi en Suisse, en 2007, les plastiques les plus importants dans les DEEE sont l'ABS, le HIPS (6 870 t et 6 570 t, respectivement), suivis par le PP (4 530 t), le mélange ABS/PC (2 240 t) et le PUR (1 500 t) (Fig.20).

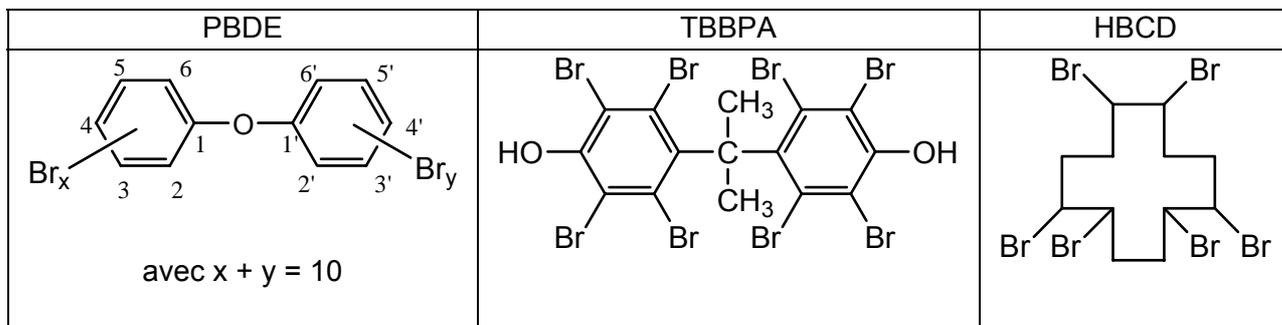
8.2. Les retardateurs de flamme de l'étude

Les retardateurs de flamme bromés sont souvent définis comme étant des composés organiques non-phosphorés dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par des atomes de brome. Le bromure d'ammonium, utilisés comme retardateur de flamme dans les textiles, et les organophosphates bromés ne sont pas compris dans cette définition.

Tableau 41 : Retardateurs de flamme bromés de l'étude

Name specific compound	IUPAC-no. ^a	Abbreviation	Abbreviation groupname	Groupname	
				Tribromanisol	
4,4'-DiBB	15	DiBB	PBB	Polybrominated Biphenyls	
2,2',4,5'-TetBB	49	TetBB			
2,2',5,5'-TetBB	52				
2,2',4,4',5,5'-HexBB	153	HexaBB			
2,4,4'-TriBDE	28	TriBDE	PBDE	Polybrominated diphenyl ethers	
2,2',4,4'-TetBDE	47	TetBDE			
2,3',4',6'-TetBDE	71				
3,3',4,4'-TetBDE	77				
2,2',4,4',5-PenBDE	99	PeBDE			
2,2',4,4',6-PenBDE	100				
2,3',4,4',6-PenBDE	119	HexBDE			
2,2',3,4,4',5'-HexBDE	138				
2,2',4,4',5,5'-HexBDE	153				
2,2',4,4',5,6'-HexBDE	154				
2,2',3,4,4',5',6'-HepBDE	183	HepBDE			
DecaBDE	209	DecaBDE			
TBBPA		TBBPA			TBBPA
alpha-HBCD		HBCD	HBCD	Hexabrom-cyklohexane	
beta-HBCD					
gamma-HBCD					

^a Indexes according to International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).



Les retardateurs de flamme bromés peuvent être répartis en trois catégories :

- les aromatiques, tels que le tétrabromobisphénol A (TBBPA), les diphenyl éthers polybromés (PBDE) et les biphenyls polybromés (PBB)
- les aliphatiques, qui sont généralement utilisés en faibles quantités
- les cycloaliphatiques, tel que l'hexabromocyclododécane (HBCD).

Les retardateurs de flamme bromés composent un groupe d'environ 75 composés, différents par leur structure, leurs caractéristiques physico-chimiques, leur toxicité et leur devenir dans l'environnement. Une liste de quelques RFB est donnée dans l'annexe 19, avec un aperçu de quelques-unes de leurs propriétés physico-chimiques ainsi que des applications.

Ils sont fréquemment utilisés dans les plastiques foncés tels que les postes de télévision, les coques d'ordinateur, les moniteurs, etc. Comme les RFB aromatiques sont les plus stables thermiquement, ce sont les plus utilisés.

Les RFB posant problème et soumis à législation dans le Monde entier sont les PBB, les PBDE (Penta-BDE, Octa-BDE, et Deca-BDE), le TBBPA et les HBCD. Ils sont regroupés dans le Tableau 41. Pour plus de détails voir annexe 20.

8.3. Inventaires qualitatifs et quantitatifs des RFB

Un inventaire précis en brome atomique des matériaux est assez difficile à réaliser. En effet, il existe une grande variabilité du taux de brome dans les molécules de retardateurs de flamme et une grande variabilité du taux de RFB incorporé dans un plastique donné.

Les RFB contiennent habituellement entre 50 et 85% de brome (en poids), soit une moyenne de 67,5%. Il est difficile de connaître avec précision le taux de brome compris dans un RFB utilisé commercialement. Toutefois, ce **taux d'environ 2/3 de la masse de RFB attribué au seul brome** est fréquemment utilisé. C'est celui retenu dans ce rapport.

Les teneurs en RFB des plastiques sont très variables. Le Tableau 42 en donne un aperçu.

Tableau 42 : Contenu moyen de divers polymères en RFB (2000)¹⁴¹

Polymère	Composition (%)	substance
Mousse polystyrène	0,8–4	HBCD
polystyrène choc	11–15	DecaBDE, polystyrène bromé
Résine époxy	19-33	TBBPA
Polyamides	13–16	DecaBDE, polystyrène bromé
Polyoléfines	5–8	DecaBDE, propylène dibromo styrène
Polyuréthanes	10-18	PentaBDE, polyols bromés
Polytéréphtalates	8–11	Polystyrène bromé
Polyesters insaturés	13–28	TBBPA
Polcarbonates	4–6	Polystyrène bromé
Copolymères de styrène	12–15	Polystyrène bromé, octaBDE

Pour estimer le taux de brome dans les plastiques, il faut se référer à des chiffres moyens utilisés dans diverses publications, dont l'objectif n'est pas toujours la détermination des taux de brome.

Une étude de TNS SOFRES reprise par l'EFRA a publié les quantités de plastiques utilisés dans les produits électriques ou électroniques en Europe en 2004. En 2004, ces plastiques représentaient 1,45 Mt et 30,4% étaient considérés comme utilisant des retardateurs de flamme, soit donc environ 450 000 tonnes. Et il était indiqué qu'environ 41% de ces plastiques contenaient des retardateurs bromés, soit donc 184 000 tonnes (Fig.21).

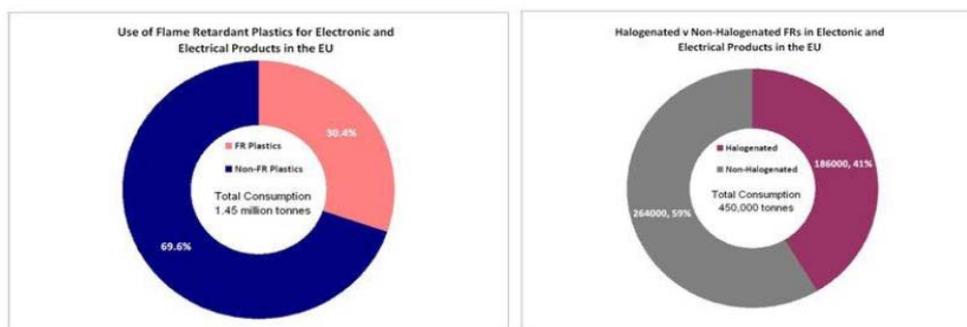


Figure 21 : Utilisation des RFB pour les applications EEE¹⁴²

La demande de **plastiques pour les matériels électriques et électroniques en Europe** de l'ouest a régulièrement augmenté depuis 2004. En 2007¹⁴³, elle était de 2,1 millions de tonnes et s'est répartie selon les données regroupées dans la Fig.21. En 2008, elle a été de **2,9 millions de tonnes¹⁴⁴** et il est prévu une augmentation de l'ordre de 5 à 8% par an. Les plastiques pour les matériels électriques et électroniques représentent environ 6% du marché de plastiques.

Le taux de retardateurs de flamme a augmenté davantage car les normes de résistance au feu sont devenues plus contraignantes. De plus, les retardateurs de flamme bromés étant les retardateurs les plus efficaces, on les retrouve majoritairement dans les plastiques de l'électronique.

C'est ainsi que pour étudier l'occurrence et le devenir des retardateurs de flamme dans les plastiques, on peut se focaliser sur les **matières plastiques des matériels électriques et électroniques**.

Si on utilise les données du schéma de la Fig. 19, dans lequel il est indiqué que l'Europe consomme 10% des 465 000 tonnes produites en 2008, pour ignifuger 2,9 millions de tonnes de plastiques, on peut estimer **le taux de RFB dans les plastiques à 1,6% dans les plastiques des EE**. Si on considère qu'un retardateur de flamme est composé à 67,5% de brome, un équipement électronique devrait contenir 1,1% de brome (compté en atome de Br).

Une autre façon d'évaluer le taux de brome présent dans un équipement électronique, est de se référer aux chiffres fournis par l'EFRA¹⁴⁵ qui indiquent qu'un téléviseur LCD contient en moyenne 8,4 kg de plastiques et qu'en brûlant il peut y avoir émission de HBr à hauteur de 0,08 kg. Cela signifie qu'il y a environ 0,95% de brome (atomique) dans un LCD soit 9,5 g de brome par kg de plastiques.

En fait, comme toutes les données utilisées étaient des valeurs par excès, on trouve souvent des valeurs légèrement inférieures. **On estime à 0,6% la quantité de brome atomique dans les plastiques EE.**

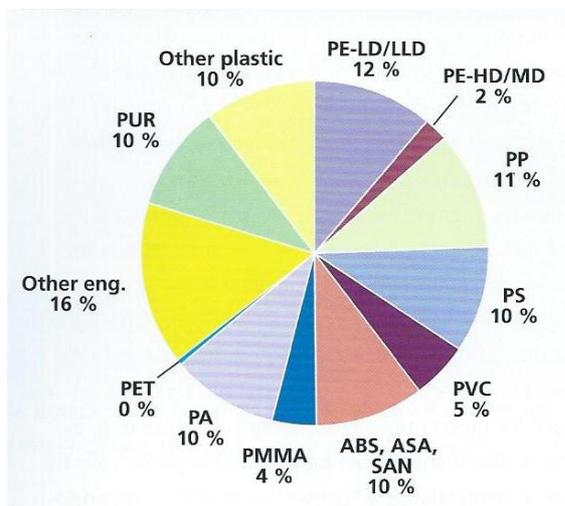


Figure 22 : Demande de plastiques (%) en Europe de l'ouest pour les applications électriques et électroniques (2007)

Ce qui donne en masse les valeurs du Tableau 43.

Tableau 43 : Demande de plastiques (en masse) en Europe de l'ouest pour les applications EE (2007)

Polymère	Demande (milliers de tonnes)
PE-LD/LLD	252
PE-HD/MD	42
PP	231
PS	210
PVC	105
ABS,ASA,SAN	210
PMMA	84
PA	210
PET	0
Other eng.	336
PU	210
Other plastics	210
TOTAL	2100

La composition moyenne d'un équipement électrique ou électronique¹⁴⁶ est reportée dans la Fig. 23.

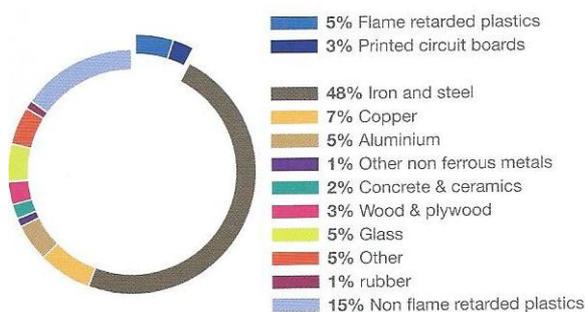
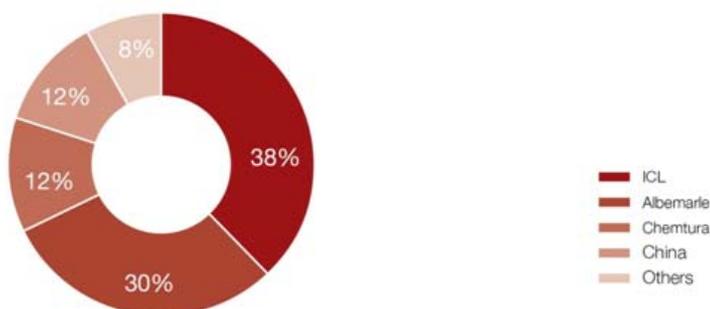


Figure 23 : Composition moyenne d'un équipement électrique ou électronique

Notons, qu'il est difficile d'inventorier la quantité globale de retardateurs de flamme bromés utilisés en France, et cette difficulté est assez générale sur le marché européen. On trouve des indications sur les compositions de déchets, dans un rapport de la Commission Européenne¹⁴⁷, qui indique pour la Suède en 1987¹⁴⁸ des rapports de concentrations brome/chlore de moins de 3,5% et pour l'Allemagne en 1996¹⁴⁹, un taux moyen du chlore dans les déchets municipaux de 0,9% et celui du brome de 0,09%. En fait les compositions de déchets sont variables au niveau européen pour les différents pays, mais dans sa thèse de l'Université de Umeå¹⁵⁰, Evalena Wikström considère comme une valeur moyenne européenne un rapport de 0,75% entre la quantité (atomique) de brome et la quantité de chlore. Ces valeurs doivent cependant être prises avec précautions, puisqu'il s'agit de données relativement anciennes.

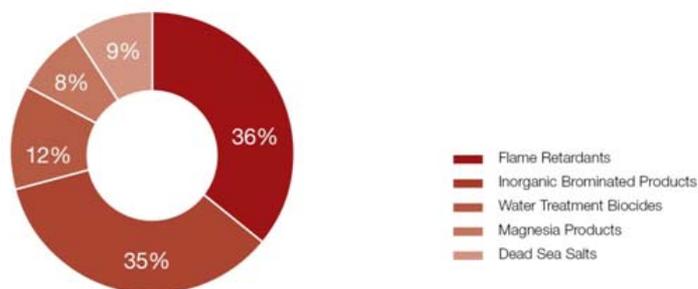
8.4. Les fabricants de retardateurs de flamme bromés

Trois fabricants (ICL, Albermarle et Chemtura) se partagent le marché des RFB.



151

ICL Industrial Products est le plus grand producteur mondial de brome. Il produit plus du tiers du brome mondial et a une capacité de production de 280 000 tonnes, grâce à son implantation sur le Mer Morte (ICL a absorbé Dead Sea Bromine). Son chiffre d'affaires est de 1, 3 milliards US\$. Ses productions principales sont résumées dans le schéma ci-dessous :



Albermarle Corporation a acheté la branche brome de Dow Chemicals et se situe donc comme un leader mondial pour les retardateurs de flamme assurant la sécurité des bâtiments, des équipements électroniques, des voitures et de la câblerie électrique.

Chemtura (Great Lakes Solutions). Great Lakes Solutions regroupe les activités de Chemtura dans le domaine des retardateurs de flamme, produits bromés haute performance, avec une gamme de matériaux et de services destinés aux secteurs de l'électronique, de l'électricité, du bâtiment, de la chimie fine, de l'agriculture, de la production d'énergie, du transport, du traitement de l'eau, du raffinage des huiles,

8.5. Les inventaires toxicologiques

Les inventaires toxicologiques sur les retardateurs de flamme sont peu nombreux et les données dispersées. Bien que l'on sache par exemple que le HBCD se concentre le long des chaînes alimentaires, les impacts toxicologiques des autres retardateurs de flamme bromés sont peu connus.

Il ressort cependant que les retardateurs de flamme ont peu d'incidence environnementale (sous forme de molécule), mais qu'il existe de zones de concentration à surveiller^{152, 153}.

Une étude française menée par l'ANSES n'apporte pas de conclusions tranchées sur la présence de retardateurs de flamme dans les atmosphères de bureau¹⁵⁴.

Une revue¹⁵⁵ sur le métabolisme des retardateurs de flamme souligne le manque de données permettant de tirer des conclusions quantitatives. Il en est de même dans une étude de l'INSERM¹⁵⁶.

Les recherches réalisées au sujet de l'écotoxicité de l'HBCDD donnent des valeurs de la concentration moyenne dans 50% des algues entre 9,3 µg/L et 0,37 mg/L, ce qui indique une toxicité potentiellement élevée. Cependant ces valeurs sont supérieures à la valeur de solubilité dans l'eau de l'HBCDD, les épisodes d'intoxication chez les organismes aquatiques sont rares. Des études sur la truite arc-en-ciel conduisent à une LC₅₀ de 2,5 µg/L, des recherches chez *Daphnia* ont révélé une concentration sans effet nocif (NOEC) de 3,1 µg/L pendant une durée de cycle de vie.

Des études au sujet des apports alimentaires montrent des résultats contradictoires selon les sources.

Des études chez la levure et *Salmonella* ont montré l'absence d'effets mutagènes. Cependant, des recherches sur des souris néo-natales ont révélé des changements de comportement spontanés, ainsi que des effets sur l'apprentissage et la mémoire. La capacité de l'HBCDD de produire des altérations neurocomportementales a été confirmée par des études *in vitro*. Peu de recherches chez l'Homme sont cependant disponibles, et certains rapports présentent des données contradictoires concernant les effets de sensibilisation dermique après une exposition à des tissus traités avec ce composé¹⁵⁷.

Certaines études montrent que l'HBCDD a tendance à être bioaccumulé, ce qui est confirmé par son facteur de bioconcentration qui est approximativement de 18000 chez les animaux aquatiques. L'HBCDD est aussi persistant, son temps de demi-vie étant de trois jours dans l'air et de 2 à 25 jours dans l'eau.

Les PBDE, considérés comme stables, subissent cependant dans des solvants organiques et en présence de radiations UV un processus de débromation. Le déca-BDE subit un processus de débromation qui donne naissance à des congénères moins bromés (nona- à hexa-BDE) caractérisés par des temps de demi-vies inférieurs à 15 minutes. Les temps de demi-vie dans le sable, les sédiments et dans le sol sont respectivement de 15, 100 et 200 heures. Le taux de débromation dépend de la teneur en brome, étant ainsi inférieur dans les congénères davantage bromés¹⁵⁸.

Les études toxicologiques sont limitées mais elles révèlent qu'en général les mélanges moins bromés sont davantage toxiques que les congénères à forte teneur en brome. C'est ainsi que le déca-BDE apparaît essentiellement non toxique pour les invertébrés. Malgré la forte toxicité pour les prédateurs et les organismes vivants dans l'eau de surface, ce sont actuellement les eaux usées, les sédiments et les organismes vivant dans le sol qui font l'objet de préoccupations. Chez les vertébrés, des études sur les rongeurs ont montré que seules des doses très élevées d'absorption journalière provoquent des lésions hépatiques chez les rats. Tous les PBDE affectent la fonction endocrine à des degrés différents et interrompent l'équilibre des hormones thyroïdiennes, même si la puissance du déca-BDE est considérablement plus faible que celle du reste des congénères^{159, 160}.

Les principales sources d'exposition au déca-BDE sont les installations de production, les sites de production des polymères ainsi que leur utilisation et leur élimination, les processus de fabrication, de nettoyage et élimination des textiles. En ce qui concerne les quantités, les sites d'enfouissement constituent les principales sources d'exposition, suivies par les zones industrielles et les sols, les eaux de surface, les eaux usées et les poussières ou vapeurs. En conclusion, selon l'Evaluation des Risques réalisée par l'UE, le risque d'exposition par l'eau de surface est faible, tandis que l'exposition des organismes vivants à travers les sédiments est beaucoup plus importante. Aucun risque n'est identifié dans les processus de traitement d'eaux usées ni dans le compartiment terrestre, et aucun effet indésirable dérivé de la production et de l'usage du déca-BDE n'est prévu dans l'atmosphère.

La toxicité de l'octa-BDE semble se manifester par des augmentations de la glande thyroïdienne et de celle du foie, ainsi qu'une décroissance des niveaux de l'hormone thyroïdienne après une exposition orale ou par inhalation du composé¹⁶¹. Ce sont les ouvriers qui sont les plus exposés à l'octa-BDE, par inhalation de poussières (approximativement 5 mg d'octa-BDE/m³) et par contact dermique (estimé à 0,54 mg d'octa-BDE/kg/jour). Les niveaux les plus élevés se produisent pendant les processus de fabrication et de mélange. Une évaluation des risques pour les consommateurs n'a pas encore été élaborée, mais les données disponibles signalent que le risque est probablement négligeable¹⁶².

Le facteur de bioconcentration de l'octa-BDE dans l'eau a été étudié chez les carpes avec des valeurs inférieures à 9,5¹⁶³. On a aussi rapporté des valeurs du facteur de bioconcentration dérivé de l'exposition orale des poissons d'eau douce comprises entre 1 et 3 pour l'hexa- et l'hepta-BDE (deux parmi les substances

incluses dans le mélange commercial). La bioamplification dans le réseau trophique n'a pas été observée pour l'octa-BDE, mais a été prouvée pour l'hexa- et l'hepta-BDE. Des études portant sur son absorption par voie orale ou par inhalation montrent une accumulation dans le foie, dans les tissus adipeux et dans les poumons. Une absorption dermique de 4,5% a été estimée chez les animaux, mais on ne dispose pas de données pour l'Homme. Même si aucun renseignement n'est disponible sur les taux d'élimination et de bioaccumulation chez l'Homme, du fait de ses propriétés lipophiles il est probable que l'octa-BDE soit accumulé dans les tissus adipeux¹⁶⁴. En définitive, la présence d'octa-BDE chez les organismes vivants a été documentée, mais sa probabilité de bioaccumulation est moindre que celle attendue en comparaison de son coefficient de partage octanol-eau. Ce fait pourrait être expliqué par une faible disponibilité ou un faible taux de métabolisme¹⁶⁵.

Les données disponibles au sujet de l'absorption du penta-BDE par les voies orale, pulmonaire et dermique sont peu nombreuses. Par analogie avec d'autres polluants organiques persistants, il est probable que son absorption relative décroisse avec les hautes concentrations de substance. Par ailleurs, étant donné que le niveau d'absorption dépend également du degré de bromation du composé, le penta-BDE s'est révélé plus susceptible d'être absorbé que ses homologues à plus haut degré de bromation. Chez l'Homme, ce sont les ouvriers qui sont les plus exposés au penta-BDE, lors de la fabrication des mousses de polyuréthane, étant donné l'usage considérable des retardateurs de flamme dans les mousses de polyuréthane. En revanche, l'exposition des consommateurs est considérée comme négligeable, car il n'existe pas de contact direct avec les mousses de polyuréthane. L'exposition des consommateurs se fait par des voies naturelles, telles que l'alimentation (poisson principalement), l'eau et l'air.

Le temps de demi-vie du penta-BDE, uniquement relevé pour le tissu adipeux péri-natal des rats, s'étend de 25 à 47 jours en fonction de facteurs tels que le sexe de l'animal et le type d'isomère considéré.

Le manque de données concernant le penta-BDE a été constaté par la Commission Européenne¹⁶⁶ dès 2001.

Les travaux actuels¹⁶⁷ de l'EFSA sur les retardateurs de flamme bromés (RFB) réalisés par le groupe scientifique de l'EFSA sur les contaminants de la chaîne alimentaire (groupe scientifique CONTAM) ont conduit à publier des conseils concernant la surveillance des RFB dans l'alimentation humaine et animale et à évaluer les risques possibles pour la santé humaine associés à la présence de RFB dans les denrées alimentaires. Les principales conclusions des avis scientifiques du groupe CONTAM peuvent se résumer comme suit :

Diphényle polybromé (DPB ou PBB) – le risque pour la population européenne associé à l'exposition à des DPB via les denrées alimentaires ne doit pas susciter de préoccupation. Les DPB ne sont plus produits ni utilisés en Europe et leurs concentrations dans l'environnement sont basses et en déclin ; les PBB constituent par conséquent une faible priorité en ce qui concerne la poursuite des recherches ou des efforts de surveillance.

Éther de diphényle polybromé (EDPB) – huit EDPB ont été considérés d'intérêt majeur et des données de toxicité pertinentes étaient disponibles pour quatre d'entre eux (BDE-47, -99, -153 et -209). Les évaluations des risques se sont limitées à ces quatre substances, pour lesquelles l'approche dite des marges d'exposition (MoE) a été adoptée. Pour BDE-99, la MoE indique un problème potentiel pour la santé, eu égard à l'exposition alimentaire actuelle. Cela vaut en particulier pour les jeunes enfants (âgés de 1 à 3 ans), bien que la présence d'un échantillon d'aliments de la catégorie «Aliments pour nourrissons et enfants en bas âge» avec une concentration élevée en BDE-99 ait pu conduire à une surestimation de l'exposition pour ce groupe d'âge particulier. Pour les BDE-47, -153 et -209, il est peu probable que l'exposition alimentaire actuelle pose un problème pour la santé. De nombreux produits contenant des PBDE étant toujours utilisés, la surveillance des PBDE doit être poursuivie.

Hexabromocyclododécane (HBCD) – l'exposition alimentaire actuelle aux HBCD dans l'UE ne suscite pas d'inquiétude. En outre, il est peu probable qu'une exposition supplémentaire, en particulier des jeunes enfants, aux HBCD via les poussières domestiques pose un problème pour la santé.

Tétrabromobisphénol A (TBBPA) – l'exposition alimentaire actuelle au TBBPA dans l'UE ne suscite pas de préoccupations pour la santé. Aucune donnée relative à la présence de dérivés de TBBPA n'a été transmise à

l'EFSA et aucune information sur leur toxicité n'a été relevée. Il n'a donc pas été possible, pour CONTAM, de procéder à une évaluation des risques sur les dérivés de TBBPA.

Bromophénols et leurs dérivés (autres que le TBBPA ou ses dérivés) – compte tenu du manque de données sur la présence de ces substances, et de l'absence d'études de toxicité, l'évaluation des risques a porté uniquement sur le 2,4,6-tribromophénol (2,4,6-TBP). Il est peu probable que l'exposition alimentaire actuelle au 2,4,6-TBP dans l'UE pose un problème pour la santé. Il est également peu probable que l'exposition des nourrissons au 2,4,6-TBP via le lait maternel pose un problème pour la santé. En raison du manque de données, le groupe CONTAM n'a pas pu procéder à une évaluation des risques sur les autres bromophénols ou leurs dérivés.

Dans une recommandation très récente du 3 mars 2014¹⁶⁸, la Commission européenne préconise une surveillance accrue de la présence de retardateurs de flamme bromés dans les denrées alimentaires. Les hexabromocyclododécane (HBCD), les polybromodiphényléthers (PBDE) et les tétrabromobisphénol A sont notamment concernés. La Commission observe en effet qu'un "*grand nombre des retardateurs de flamme bromés sont persistants, bioaccumulables et toxiques pour l'homme comme pour l'environnement. Ils sont suspectés de produire des effets neurocomportementaux et d'entraîner une perturbation endocrinienne, et ont été décelés dans le biote*". Ces retardateurs de flammes se retrouvent in fine dans les denrées alimentaires, et en particulier dans les graisses animales.

Des travaux commencent à se développer pour combler les manques de données. Par exemple, une thèse de 2012¹⁶⁹ s'est intéressée aux métabolites des retardateurs de flamme bromés. Les données restent cependant à compléter.

9. Inventaires qualitatifs, quantitatifs des retardateurs de flamme bromés dans les filières de gestion de déchets

Le mode d'action ainsi que la physico-chimie des retardateurs de flamme bromés sont présentés respectivement dans les annexes 18 et 21. Il ressort de ces données que les RFB sont des composés stables au-dessous de leur température d'action et que par contre ils se décomposent à une température correspondant à la température de combustion du polymère, qui est de l'ordre de quelques centaines de degrés et en toute généralité inférieure à 600°C pour les polymères courants (Annexe 18).

Sur la base de ces propriétés physico-chimiques, on peut anticiper quelques conclusions générales, qui seront ensuite confrontées aux observations de terrain :

1) dans tous les traitements de déchets plastiques à basse température (sans dégradation de la matrice polymère) les molécules de RFB seront majoritairement stables. En revanche, dans les procédés où la température excède la température de combustion des matières plastiques, les molécules de RFB seront décomposées. La question est de savoir sous quelle forme chimique se trouve le brome dans les filières de traitement de déchets, à savoir les biogaz, les lixiviats et les déchets solides (mâchefers ou cendres volantes).

2) quel que soit le devenir des molécules de RFB dans les différents domaines de température, le problème qui se pose est celui de la répartition de l'élément brome entre les différents compartiments. En effet, le brome étant un élément chimique, il y a conservation de la quantité totale au cours des transformations : quel que soit le traitement des déchets considérés, il y aura autant de brome entrant que de brome sortant.

Tableau 44 : Estimation des filières déchets des matières plastiques (1997)170

Group (group no.) ¹⁾	Subgroup	Process/waste category	Fraction % of group ²⁾	Incineration% of fraction	Landfilling% of fraction
Lighting (1)		Bulk waste	100	47	53
Small domestic appliances (2 + 4)		Domestic waste	50	90	10
		Bulk waste	50	47	53
Large domestic appliances (3)		Shredding	100	0	100
Toys and musical instruments (5)		Bulk waste	100	47	53
Electric tools (6)		Bulk waste	100	47	53
Consumer electronics (7)	TV sets ³⁾	Bulk waste, selected 1)	75	20	80
		Selective processing	25	90	10
	Other consumer electronics	Bulk waste	90	47	53
		Selective processing	10	90	10
Office electronics (8)	Computers, calculators and printers	Bulk waste	50	47	53
		Selective processing	50	90	10
	Photocopying machines	Selective processing	90	90	10
		Office waste	10	74	26
Radio- and telecommunication (9)		Selective processing	50	90	10
		Domestic waste	50	90	10
Medical and laboratory equipment (11)		Selective processing	20	90	10
		Bulk waste	80	47	53
Control and process equipment (10) and other equipment (12), wiring		Selective processing	40	90	10
		Bulk waste	40	47	53
		Combustible building waste	20	90	10
	Wires	Combustible building waste	100	90	10
Vehicles		Shredding	100	0	100
Building materials		Combustible building waste	100	90	10
Textiles		Domestic waste	100	90	10
Furniture		Combustible waste	80	90	10
Production of printed wiring boards		Office waste	20	74	26
		Combustible industrial waste	100	90	10
Production of plastic parts		Combustible industrial waste	100	90	10
Production of electronic end-products		Combustible industrial waste	100	90	10

Ce domaine est en perpétuel changement. Le Tableau 44 donne un aperçu de la situation en 1997 selon une étude de l'agence danoise pour l'environnement et le Tableau 45 fournit un aperçu actuel des diverses filières de gestion de déchets : le recyclage, l'incinération et le stockage. En 2012, Plastics Europe considérait que 20% de déchets de post-consommation de matières plastiques entraient dans les filières de recyclage (Fig.24).

Tableau 45 : Les différentes filières de traitement des déchets de matières plastiques¹⁷¹.

	Recyclage mécanique	Recyclage chimique		Valorisation énergétique	
	Conservation du polymère	Retour au monomère	Transformation en mélange d'hydrocarbures liquides	Transformation en combustible solide de récupération (CSR)	Incinération en UIOM, avec production de vapeur et d'électricité
Matériaux concernés	PET, PE, PP, PS, PVC	PS PET	« Plastic to Fuel » Tous plastiques (après préparation) hors PVC	Tous plastiques (après préparation) hors PVC	Tous plastiques, sans préparation
Procédés	Lavage, broyage, extrusion, post condensation	Dépolymérisation thermique (PS), solvolysé (PET)	Pyrolyse, distillation éventuelle	Broyage et préparation pour cimenteries, aciéries, fours à chaux,...	Combustion en excès d'air

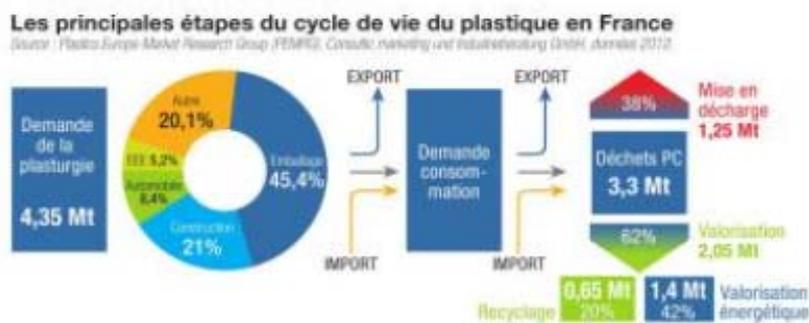


Figure 24 : Devenir des matières plastiques (2012)¹⁷²

Ce qui se traduit par une augmentation rapide des volumes de DEEE (Fig.25)¹⁷³.

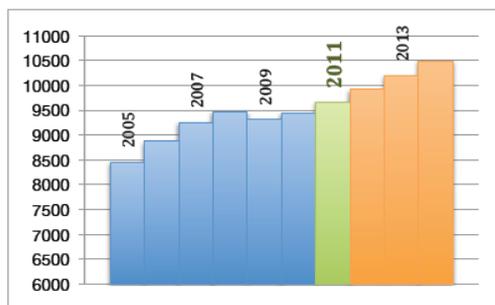


Figure 25 : Total de DEEE en kilotonnes dans l'Europe des 27+2¹⁷⁴

Dans l'Europe des 27 + 2 en 2012, le volume de DEEE produit s'élevait à 10 millions de tonnes/an, et environ 60 à 70% de ces DEEE étaient exportés hors d'Europe¹⁷⁵.

L'objectif européen¹⁷⁶ pour les DEEE est un recyclage/valorisation à 80% en 2015 (Fig. 26).

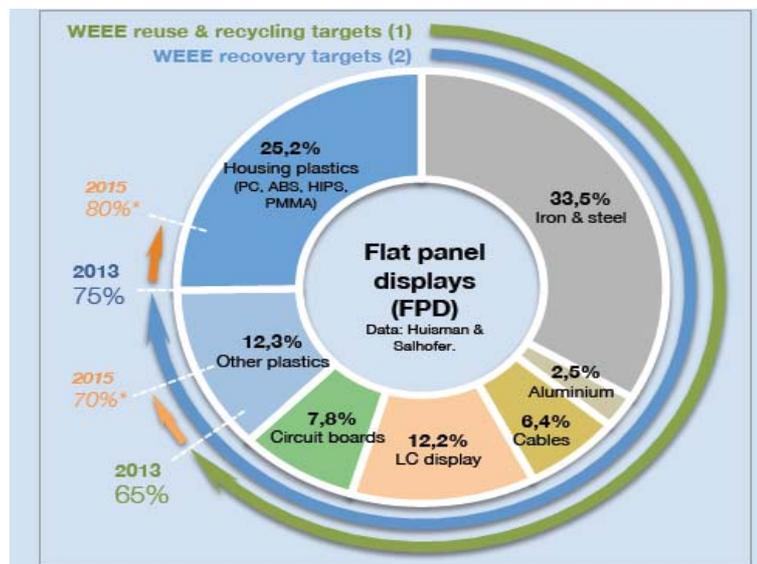


Figure 26 : Comparaison de la situation et des objectifs de recyclage des matières plastiques foncées de la circulaire européenne 2011/177 dans le cas des écrans plats (1) comprend le réemploi, le recyclage et la valorisation énergétique, (2) comprend le réemploi de certaines parties et le recyclage des matériaux

Notons que malgré ces données, tout inventaire d'entrée en filière déchet s'avère très difficilement réalisable, puisqu'aussi bien les types de résines que les types de RFB sont inconnus pour les matériels électroniques. Ceci est encore compliqué par le fait qu'il est difficile de tenir compte des durées de vie en conditions d'usage (Annexe 22).

Inventaire du brome

En France, en UIDND, il y a 0,075 Mt de DEEE sur 13 Mt de déchets, les DEEE représentent 0,57% des déchets. Déchets qui contiennent 1,6% de RFB ou 0,6% de Br donc 6 kg de Br atomique par tonne.

→ Cela fait une teneur en Br dans les déchets UIDND de 342g/t.

En reprenant les quantités de matières plastiques ainsi que leur taux de présence dans les déchets, on peut résumer les quantités de brome et d'antimoine par le Tableau suivant :

	(1) masse de Br	(2) masse de polymères	(3) % Br dans polymères	(4) gisement polymère dans les déchets (Mt)	(5) totalité des déchets (Mt)	(6) % de polymère dans les déchets	(7) teneur en Br dans les polymères (g/t)	(8) teneur en Br dans les déchets (g/t)	(9) Totalité Br
RFB	452 000	28	1,614	0,075	13	0,577	16 143	93	6 985
Br	169 500	28	0,605	0,075	13	0,577	6 054	35	2 619

9.1. Le recyclage mécanique des plastiques contenant des RFB

Que ce soit pour la fabrication ou le recyclage des polymères, l'extrusion est un procédé couramment utilisé et qui, par des tensions mécaniques importantes, engendre un échauffement de la matière plastique à des températures pouvant être supérieures à 250°C. C'est cet échauffement, qui favorise la formation et l'émission de dioxines bromées. Les mécanismes de formation des dioxines seront développés dans le paragraphe 9.2.3.

Les dioxines/furannes bromés, PBDD/F, sont des sous-produits de la fabrication et du recyclage de plastiques contenant des RFB, et peuvent être présents sous forme de traces dans les plastiques. Ces sources ne sont pas précisément quantifiées et restent très faibles^{178, 179}.

Concernant le recyclage, une étude réalisée par Imai et al.¹⁸⁰ a montré l'influence du type de retardateur de flammes bromé sur la formation des PBDD/F. Selon cette étude, le taux des PBDD/F de plastiques, additivés de TBBP-A et recyclés 4 fois par extrusion, ne dépasserait pas le 1 µg/kg. En revanche les PBDE seraient, d'après Weber et al.¹⁸¹, des précurseurs potentiels de la formation des PBDD/F lors de l'extrusion, rendant difficile le recyclage des plastiques additivés de PBDE. Ceci s'explique par le fait que la structure moléculaire des PBDE est très proche de celle des PBDD/F, ce qui n'est pas le cas du TBBP-A. Ceci explique le fait que les PBDE ont été de plus en plus remplacés par le TBBP-A¹⁸². D'autant plus qu'il a été montré que la présence d'additifs type Sb₂O₃ pouvait augmenter la formation des dioxines bromées de 16% lors de la fabrication des plastiques. Or l'utilisation du PBDE nécessite l'ajout d'un tel additif¹⁸³.

Le recyclage mécanique, doit être réalisé de sorte que le plastique garde les propriétés physiques du matériau neuf (couleur, taux de retardateurs de flammes) tout en évitant la formation de PBDD/F. Le marché des plastiques recyclés est limité par la faisabilité technique et par des raisons économiques. De petites impuretés de différents plastiques ou d'autres matériaux peuvent facilement arriver pendant le recyclage et faire chuter fortement les performances électriques et mécaniques ou la sûreté des plastiques recyclés.

En raison de l'interdiction du pentaBDE et de l'octaBDE (en août 2004) et des PBB depuis 2006, BSEF (Bromine Science and Environmental Forum) ne promeut pas le recyclage mécanique des plastiques historiques contenant des RFB, dans un système ouvert de collecte de déchets. Par contre, un système fermé dans lequel les fabricants recyclent leurs propres plastiques est une option viable. C'est ainsi que, dans le cadre d'un système de recyclage fermé, Ricoh¹⁸⁴ a pu présenter le Tableau 46 lors d'un séminaire BSEF à Tokyo le 6 novembre 1998.

Tableau 46 : Principales caractéristiques de polymères lors d'un recyclage en circuit fermé

	ABS + Halogenated FR	PC/ABS + Non-halogenated FR	Modified PPE + Non-halogenated FR	ABS + Non-halogenated FR
Blue Angel	After 2002 Not compatible	OK	OK	OK
Recyclability	Very Good	(Not tested)	Good	?
Chemical resistance	Good	Poor	Good	Good
Ease of moulding	Very Good	Good	Good	?
Property	Good	Good	Good	?
Change colour	Good	Good	Poor	?
Supply stability	Very Good	Fair	Good	?
Availability of information / Level of industry cooperation	Very Good	Fair	Good	?
International level of recycling system	need study	Potential	?	?
Remarks	Fairly good recyclability	Anxiety for chemical resistance	Fairly big colour change	(5VB) not available Ricoh need 5VB for UL94 Fire safety

9.2. L'incinération des déchets plastiques contenant des RFB

Les fumées sortant des fours d'incinérateur sont composées de nombreux produits de décomposition thermique tels que CO, NOx, des acides halogénés, des composés organiques chlorés (et bromés), etc. Dans la suite seuls les composés bromés seront étudiés, cela comprendra les molécules de RFB, les produits de décomposition HBr et Br₂, ainsi que les dioxines et furannes mixtes (chlorés/bromés). Dans le cas particulier où la charge entrant dans l'incinérateur contient des matières plastiques avec RFB, on observe une volatilisation des métaux. Ce point sera aussi développé.

Une étude analogue sera menée sur les mâchefers pour en étudier la composition.

Comme il a été indiqué précédemment, il existe assez peu de chiffres donnant la quantité de brome entrant dans les filières de déchets traités par incinération. Pour évaluer ce qui se passe dans la réalité industrielle, des études sur l'influence de la composition de la charge ont été réalisées dans certaines installations pilote. Ainsi dans le projet pilote Tamara¹⁸⁵, incinérateur installé à Karlsruhe (D), le combustible standard est un mélange composé pour 70% de déchets organiques/verts et pour 30% de refus de toutes sortes. Cette charge représente environ de 9-10MJ/kg, ce qui est équivalent à une charge d'UIDND standard en Europe de l'Ouest. Différents déchets de matières plastiques ont ainsi été testés en 2000.

-MIX1 et MIX2 sont des mélanges de déchets plastiques provenant de déchets électriques et électroniques (DEEE) typiques de l'année 2000.

-TV1 et TV2 sont des déchets de boîtiers de téléviseurs de deux sources différentes.

-PWR sont des déchets plastiques de circuits intégrés.

Les caractéristiques de ces différents combustibles (70-30) sont reproduites dans le Tableau 47, où la composition atomique des combustibles est donnée et dans le Tableau 48, où la composition massique est donnée sous forme de la masse d'un élément donné pour un kilogramme de la seule fraction de DEEE.

Tableau 47 : Composition atomique de différents combustibles

	MIX 1	MIX 2	TV 1	TV 2	PWB
Lower Heat Value (MJ/kg)	31	25.4	38	35.7	16
Ash (%)	10.6	18.9	1.22	1.19	48
C (%)	67.4	56.6	82.2	81.5	53.7
H (%)	6.84	5.97	7.21	7.09	5.59
N (%)	2.94	2.81	0.99	0.66	1.90
S (%)	0.11	0.1	0.03	0.02	0.19
O (%)	8.2	8.24	1.07	3.24	8.44

Tableau 48 : Analyses des fractions de DEEE (en mg/kg)

	MIX 1	MIX 2	TV 1	TV 2 1/2	TV 2 3/4	TV 2 5/6	PWB
Cl	31350	56400	19040	6850	1520	3540	23000
K	810	70	<20	540	570	750	720
Ca	9980	1260	<10	500	900	1000	17620
Cr	70	6	<1	<16	27	22	220
Mn	60	4	<1	7	<20	<12	230
Fe	1570	80	<2	145	640	225	3095
Ni	110	8	<1	16	30	35	470
Cu	2720	80	<1	20	60	140	66200
Zn	850	40	<1	210	305	220	1310
As	18	15	55	30	25	20	40
Br	13100	17400	34900	26600	26000	25000	18540
Rb	<10	.	<1	<20	50	<15	<20
Sr	70	4	<1	<7	<15	<10	160
Mo	6	95	6	5	5	5	3
Cd	70	110	70	20	22	13	40
Sb	6950	7190	23980	14540	13000	10900	5730
Sn	580	935	170	70	80	310	5550
Ba	390	<25	<20	120	290	135	770
Pb	3500	1010	220	145	170	220	4960

Ainsi donc, à l'exception des deux MIX, le taux de brome se situe à environ 3% en masse dans le combustible à 70% d'organique et 30% de DEEE. Ceci représente presque 100 fois plus que la moyenne européenne des combustibles des UIDND.

9.2.1. Les retardateurs de flamme

Dans une étude à échelle réelle menée en 2005 par le Ministère norvégien de l'Environnement¹⁸⁶ sur trois incinérateurs d'ordures ménagères (Frevar, Klemetsrud et Energos), des expériences de co-incinération d'OM et de déchets bromés ont été réalisées. Par exemple, dans un test sur l'incinérateur de Klemetsrud (Oslo), pour une charge expérimentale de déchets contenant environ 30 kg/h de RFB (ce qui représentait un ajout de 10% en poids de déchets bromés aux OM), en sortie d'incinérateur, il a été trouvé (Fig.27) entre 73 et 239 mg/h de RFB émis, dont 6 mg/h sont piégés dans le filtre et la tour de lavage laisse passer de 0,04 à 0,07 mg/h. Finalement 0,9 à 1,4 mg/h de RFB se retrouvent dans les émissions gazeuses, ce qui représente 14-22 ng/Nm³, ou encore 0,01 kg/an (en supposant 8000 heures de fonctionnement annuels dans les mêmes conditions).

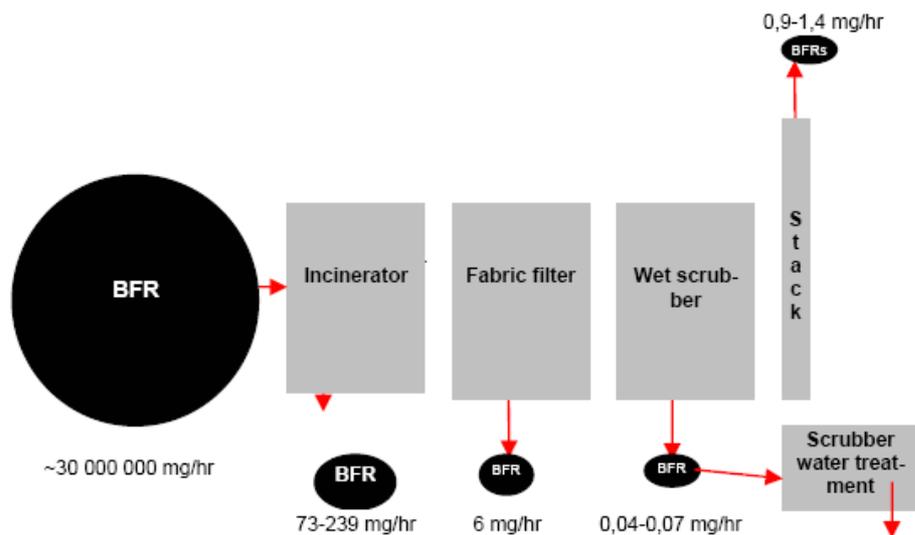


Figure 27 : Flux entrants et sortants de RFB dans l'incinérateur de Klemetsrud (2005)

Une autre partie de l'étude a porté que l'incinérateur d'Energos à Ranheim (NO), il est rapporté une concentration de RFB dans les émissions gazeuses de moins de 5 ng/Nm^3 .

Un rapport de la Norwegian National State Pollution Control Authority (SFT), a estimé le total des émissions des incinérateurs en Norvège à moins de 0,01 tonnes par an, soit moins de 10 kg/an pour 1998.

Une étude danoise similaire sur l'incinérateur de Miljøstyrelsen a estimé le total des émissions des incinérateurs danois à moins de 0,04 tonnes, en 1999.

Ainsi donc, les quantités de RFB dans les flux sortants ont été mesurées et se sont révélées être inférieures à 0,001% en poids de la quantité entrante (à Klemetsrud 0,01 kg/an sortants pour 8000 fois 30 kg).

Les RFB peuvent aussi se retrouver dans les mâchefers. Les concentrations mesurées dans les tests sur l'incinérateur de Klemetsrud à Oslo donnent des valeurs bien inférieures aux normes de la Directive des Déchets Dangereux.

Notons qu'aussi bien dans les émissions gazeuses que dans les mâchefers, les valeurs qui ont été données concernent des valeurs sommées sur tous les RFB. Les différentes espèces présentes ont été dosées séparément. A Klemetsrud, le decaBDE et le TBBPA sont les composés dominants dans les mâchefers alors que dans les émissions gazeuses, le decaBDE est le RFB prépondérant.

Plus récemment, l'ADEME¹⁸⁷ a fait réaliser par deux laboratoires, sur trois usines d'incinération, des mesures de divers RFB (essentiellement les PBE, les PBB, le TBBPA et le HBCD). La conclusion de l'étude est similaire : la majorité des substances n'a pas été détectée et pour celles qui l'ont été, les facteurs d'émission sont très faibles, proches des limites de détection. Le rapport ADEME mentionne que : *dans la très grande majorité des cas, les teneurs en PBDE ou en PBB sont inférieures aux limites de quantification analytique ou très proches des valeurs de blancs de sites*. De plus ces résultats, mentionne l'ADEME, sont en cohérence avec les résultats de l'analyse bibliographique faite par l'ADEME.

Nous n'avons pas trouvé de références postérieures à 2008 qui pourraient laisser penser qu'il en soit autrement. Comme de plus ces résultats sont en conformité avec les prédictions physico-chimiques, il y a tout lieu de considérer ces conclusions comme définitives.

Ainsi donc, une estimation pessimiste de la situation est qu'au pire 1% (quantité de l'élément brome) des RFB passent la chambre de combustion et qu'encore seulement 1% passe l'épuration des gaz et est émis dans l'atmosphère.

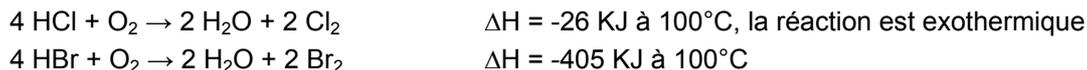
En conclusion, s'il y a si peu de données sur les RFB dans les résidus d'UIDND c'est parce que l'incinération détruit les RFB. On retrouve des **taux de RFB dans les fumées inférieurs à 0,01% et ils sont non**

déTECTABLES dans les mâchefers. Le brome se retrouve dans des produits de transformation : HBr et Br₂.

Notons toutefois que la présence de RFB dans un incinérateur a tendance à diminuer la température des zones les plus froides¹⁸⁸.

9.2.2. Les produits de transformation HBr et Br₂

Au cours des tests aussi bien sur installations pilote que dans des incinérateurs réels, lorsque des composés chlorés sont présents, on trouve en sortie du chlorure d'hydrogène (HCl) et assez peu de dichlore ou chlore gazeux (Cl₂), alors que si des composés bromés ont été incinérés, on trouve à la fois du bromure d'hydrogène (HBr) et dibrome (Br₂). Cette différence de comportement entre les deux halogènes provient de la différence d'énergie de la réaction de Deacon :



Ces réactions sont des équilibres chimiques, dont les réactions sont catalysées par de nombreux métaux. Le pourcentage relatif de HBr et Br₂ dépend donc de la quantité de métaux catalyseurs, et aussi de la température, de la pression de vapeur d'eau et bien sûr du type et de la quantité d'halogènes. On ne peut donc prévoir a priori les proportions relatives de HBr et de Br₂ qui seront présentes.

Dans l'installation de Tamara, les quantités de brome ont été mesurées à la fois dans les mâchefers, dans les cendres volantes et dans les émissions gazeuses. On obtient ainsi le taux de brome dans ces différents compartiments, exprimé en mg de brome élément par kilogramme de combustible sec (Fig.28a) et en pourcentages relatifs dans les différents compartiments (mâchefers, cendres et gaz (Fig.28b).

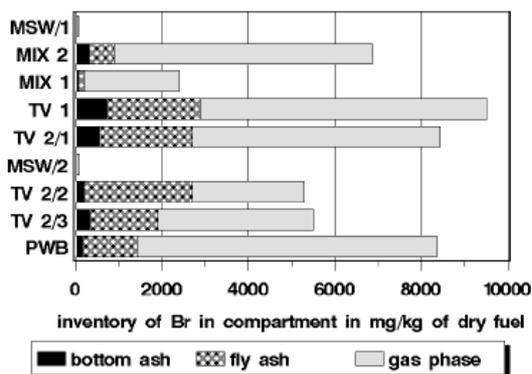


Figure 28a : Inventaire du brome en mg/kg de combustible sec

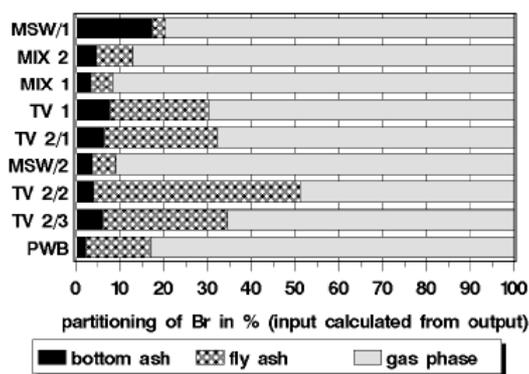


Figure 28b : Répartition en % du brome dans les divers compartiments

Ainsi donc **le brome est peu présent dans les mâchefers** mais il est susceptible de s'adsorber sur les cendres volantes. Il est par contre retrouvé essentiellement **dans les émissions gazeuses à plus de 75% en moyenne**.

Une analyse des émissions gazeuses a ensuite été réalisée pour savoir si le brome précédemment observé (et exprimé en quantité de brome élément) était sous forme HBr ou Br₂. Il a ainsi été trouvé que pour les hautes températures (températures compatibles avec le fonctionnement normal d'une UIDND), il se forme des quantités équivalentes de HBr et de Br₂ (Fig.29).

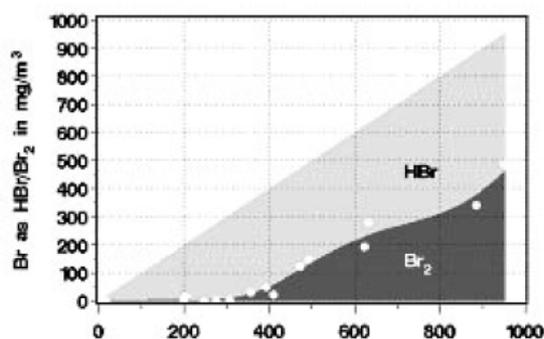


Figure 29 : Répartition du brome sous forme HBr ou Br₂ en fonction de la pression partielle de Br dans les émissions gazeuses avant abattage (en mg/m³)

Ces données sont des données avant lavage des fumées. Dans l'installation pilote de Tamara, des lavages des émissions ont été réalisés, l'un avec une solution à pH inférieur ou égal à 1 pour éliminer HCl, HBr et HF, l'autre avec une solution de pH proche de 7, chargée d'absorber principalement SO₂.

Dans le premier lavage, une concentration en brome de 10 g/l, qui a même pu atteindre un maximum de 18 g/l avec un système à double flux, a été observée. Lors du second lavage, des concentrations en brome de 20 g/l ont été obtenues. Cependant, dans ces effluents le brome est sous forme de bromure et est accompagné de fortes concentrations de sulfates, résultant de la réduction de Br₂ par SO₂. Des données plus détaillées sont fournies dans le Tableau 49.

Tableau 49 : Concentrations en Cl et Br après abattages

	Scrubber 1 (g/l)		Scrubber 2 (g/l)		Overall abatement efficiency (%)	
	Cl	Br	Cl	Br	Cl	Br
MIX 2	42.1	3.7	2.4	7.7	99.98	68.78
MIX 1	30.0	2.5	1.5	3.2	99.97	99.18
TV 1	30.6	6.4	1.4	14.3	99.96	93.18
TV 2.1	26.4	7.3	8.6	11.3	99.90	95.77
TV 2.2	29.7	4.5	1.2	4.2	99.88	99.33
TV 2.3	29.6	7.6	1.2	8.7	99.87	99.22
PWB	43.9	9.6	1.7	20.4	99.94	96.79

Il est difficile d'extrapoler ces données à des émissions pour les UIDND. Il est rapporté¹⁸⁹ les quantités de brome élément (donc HBr et Br₂ confondus) dans les sorties des cheminées d'UIDND comme étant comprises entre 22 et 25 mg/Nm³ et des quantités de chlore élément (uniquement sous forme HCl) de 660 à 730 mg/Nm³. Pour les raisons évoquées précédemment, il n'existe pas de valeurs sur la répartition entre HBr et Br₂ dans les émissions d'incinérateurs d'ordures ménagères.

En revanche, une publication¹⁹⁰ mentionne que, dans les effluents, le chlore est plutôt retrouvé dans les phases gazeuses alors que le brome se retrouve aussi adsorbé sur les particules de cendres volantes, ce qui est en accord avec les résultats de la Figure 28b.

9.2.3. Les dioxines

La formation de composés aromatiques chlorés a depuis longtemps été mise en évidence dans les fumées des incinérateurs pour différentes gammes de température¹⁹¹ (Annexe 23). Plus récemment, une étude de l'APME (Association of Plastics Manufacturers in Europe) (date non précisée mais postérieure à 2001) mentionne deux points importants :

-outre l'émission de brome se faisant très majoritairement sous forme d'acide bromhydrique ou de dibrome Br₂ (gazeux), qui peuvent facilement être capturés et retraités,

-l'émission de dioxines ou de furannes chlorés et/ou bromés, respectivement polychlorodibenzo-*p*-dioxines (ou PCDD) ou polychlorodibenzofurannes (ou PCDF), dans les émissions d'incinérateurs sans que la présence de brome ne change les taux de formation observés en l'absence de brome.

On désigne les dioxines/furannes bromés par PBDD/F, par opposition aux dioxines/furannes chlorées (PCDD/F) et l'ensemble des congénères mixtes par PBCIDD/F, ou PXDDF. Les PXDD/F et PBDD/F seront nommés dioxines bromées de manière générale.

Les dioxines bromées ont une structure similaire à celle des dioxines chlorées. Les polybromodibenzo-*p*-dioxines (PBDD) et les polybromodibenzofurannes (PBDF) sont des composés aromatiques de structure quasiment plane. Il peut y avoir théoriquement 75 PBDD et 135 PBDF. Ils sont obtenus par substitution d'un ou plusieurs atomes de brome (Br_x, x variant de 1 à 8). La distinction entre les PBDD et les PBDF tient au nombre d'atomes d'oxygène qu'ils présentent : un pour les furannes et deux pour les dioxines. En outre, un grand nombre de dérivés halogénés mixtes : 1550 bromo/chloro dibenzo-*p*-dioxines (PXDD) et 3050 bromo/chloro dibenzofurannes (PXDF) sont également envisageables sur le plan théorique.

Les PBDD et les PBDF ont une masse moléculaire plus élevée que celle de leurs homologues chlorés. Leur point de fusion est élevé et leur tension de vapeur est faible, tout comme leur solubilité dans l'eau. Ils sont généralement solubles dans les graisses, les huiles et les solvants organiques.

Les congénères les plus toxiques sont ceux substitués en positions 2, 3, 7, et 8. Il y a au total 17 dioxines et furannes bromés en positions 2,3,7,8 (sept 2,3,7,8- PBDD et dix 2,3,7,8-PBDF), avec le même nombre d'analogues chlorés en positions 2,3,7,8. Il y a par contre beaucoup plus de dioxines et de furannes mixtes substitués sur ces mêmes positions : 337 dioxines substituées en 2,3,7,8 et 647 furannes substitués en positions 2,3,7,8 sont possibles, faisant un total de 984 congénères.

Il y a donc en tout 5020 dioxines et furannes contenant du chlore, du brome ou les deux à la fois, dont les formules génériques sont regroupées ci-après.

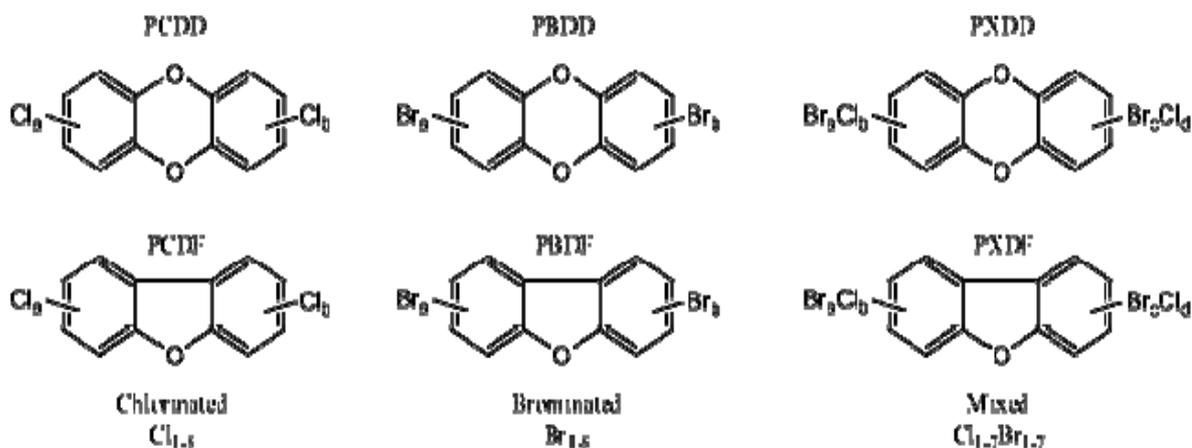


Figure 30 : Structures des trois sous-groupes de dioxines et furannes : les chlorés (PCDD/F), les bromés (PBDD/F) et les mixtes (PXDD/F)

L'ensemble des composés cités ci-dessus ont un taux de dégradation biologique et chimique très faible, ce qui en fait des composés très stables et persistants dans l'environnement.

Les PBDD et les PBDF sont photolysés plus rapidement que les PCDD et les PCDF. La première étape de leur dégradation est une réaction photochimique de débromation, modifiant le profil des congénères. Ils présentent une bonne stabilité à la chaleur.

TOXICITE DES DIOXINES BROMEES

La toxicité d'un mélange de dioxines est exprimée à l'aide d'un indice international de toxicité, l'I-TEQ (International – Toxic Equivalent Quantity) ou équivalent toxique, qui résume en une seule valeur la contamination du milieu par un mélange des 17 molécules considérées comme les plus toxiques pour l'homme (pour chacune desquelles est appliqué un coefficient correspondant à leur toxicité appelé TEF (Toxic Equivalent Factor)).

Mais, comme indiqué précédemment, il existe plus de 5000 dioxines et furannes halogénés et le TEF de chaque molécule n'est pas toujours connu. Les congénères connus pour être très toxiques ont été évalués et certaines valeurs de TEF sont collectées dans le Tableau 50¹⁹², en utilisant deux méthodes différentes.

Tableau 50 : Degré de toxicité de 8 dioxines et furannes bromés toxiques¹⁹³

	I-TEF des PCDD/F analogues	TEF ₁ des PBDD/F	TEF ₂ des PBDD/F
2,3,7,8-TBDF	0,1	0,609	0,063
2,3,7,8-TBDD	1	0,467	0,640
1,2,3,7,8-PBDF	0,05	0,078	0,030
2,3,4,7,8-PBDF	0,5	0,072	0,300
1,2,3,7,8-PBDD	0,5	0,159	0,306
1,2,3,6,7,8-HBDD	0,1	0,004	0,059
1,2,3,4,7,8-HBDD	0,1	0,004	0,059
1,2,3,7,8,9-HBDD	0,1	0,024	0,059

EXPERIENCES EN INSTALLATIONS PILOTE

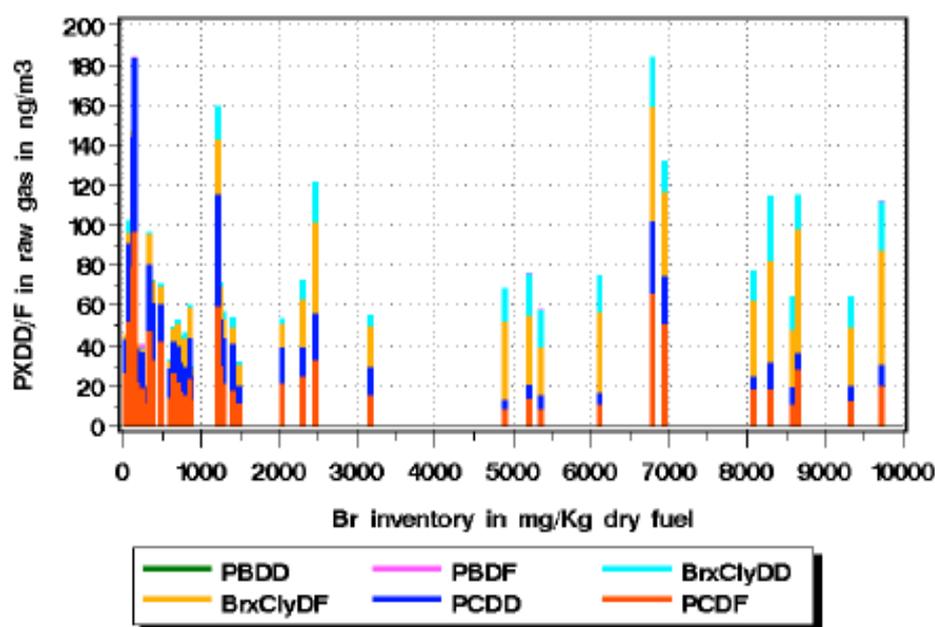


Figure 31 : Somme des PXDD/F (en ng/m³ dans les émissions avant abattage) en fonction de l'inventaire en brome du flux entrant (en mg/kg de combustible sec)

Les tests réalisés sur installations pilote, comme Tamara¹⁹⁴, ont montré que la présence de brome dans le flux de déchets ne changeait pas significativement le taux global de dioxines /furannes des émissions gazeuses, elle modifie uniquement la nature des dioxines/furannes formés, comme l'indique la Figure 31 dans laquelle la somme des PXDD/F est portée en fonction de l'inventaire en brome du flux entrant.

Une étude de l'OCDE¹⁹⁵ conclut de même que **la quantité totale de dioxines/furannes ne dépend pas de la quantité de RFB introduite dans le combustible incinéré**. Un rapport de la Commission européenne¹⁴⁸ conclut de même.

TESTS REALISES DANS DES INCINERATEURS D'ORDURES MENAGERES

Aucune méthode n'a été développée pour mesurer les dioxines bromées par rapport aux dioxines chlorées. Seules quelques données existent pour des incinérateurs d'OM en fonctionnement réel. Ces données sont des mesures sur les fumées dans lesquelles les composés organiques bromés ont été déterminés dans les cendres volantes¹⁹⁶. Différents travaux conduisent à des résultats un peu dispersés.

Un ensemble de dioxines et de furannes monobromo-polychlorés a été détecté en faibles concentrations de l'ordre de quelques ppb (soit des ng/g) en 1988 par Sovocool, Mitchum et al. Aucune dioxine et aucun furanne polybromés n'ont été détectés. Par contre, un ensemble de dioxines mono, di et tri bromo polychlorés dans des cendres volantes a pu être mis en évidence en 1989 par Hosseinpour, Schwind & Thoma¹⁹⁷ à hauteur du ppt (soit du pg/g). Des dibenzo-furannes tétrabromés ont été détectés à des concentrations de l'ordre de 16 ppt. Ces résultats assez anciens présentent l'inconvénient d'être limités en fiabilité du fait des méthodes analytiques qui étaient encore en développement (voir paragraphe 9.4. pour les méthodes de dosage actuelles).

On peut cependant conclure, sur base de ces quelques résultats que, dans les UIDND, **de petites quantités de dioxines et de furannes mixtes chlorés/bromés se forment et sont présentes principalement dans les cendres volantes et dans des proportions moindres dans les émissions gazeuses.** Il a été estimé par le Prof. H.P. Hagenmaier de l'Université de Tubingen que ces composés représentaient jusqu'à 10% de l'ensemble des PCDD et des PCDF formés durant l'incinération.

Des données sur des incinérateurs d'ordures ménagères aux Pays-Bas n'ont pas davantage fourni de résultats quant au lien entre les dioxines formées et le contenu en brome des déchets, pour des rapports brome/chlore variant de 0,1 à 0,9%¹⁹⁸. Les analyses étant compliquées par le fait que les dioxines/furannes bromés ou mixtes sont en bien plus faible quantité que les chlorés¹⁹⁹.

Il existe quelques rapports sur les conséquences de l'augmentation des quantités de brome entrantes en incinérateurs d'ordures ménagères. Par exemple, à Bielefeld-Herford en Allemagne, des plastiques contenant 4,8% de PeBDE ont été ajoutés au combustible habituel, les cendres volantes des filtres électrostatiques ont été analysées pour rechercher les PCDD/PCDF, PXDD/PXDF ainsi que le brome sous forme inorganique. Dans les congénères mixtes PXDD/PXDF, seuls les congénères monobromés et polychlorés ont été détectés, leur concentration varie de 1,5 à 10,2 g/kg. Par contre, il a été observé que la concentration de composés purement chlorés augmente significativement après l'ajout de PeBDE. Ceci semble indiquer que les composés chlorés peuvent se former à partir de précurseurs bromés.

Wanke *et al.* (1996) ont étudié l'influence d'un ajout, à des ordures ménagères, de polystyrène extrudé, de mousse de polystyrène et de mousses rigides de polystyrène contenant tous des RFB. Aucune augmentation de PCDD/PCDF n'a été détectée par rapport à une charge d'OM normale, dans les émissions gazeuses. En revanche, pour les deux mousses, des taux élevés de composés mixtes PXDD/PXDF ont été trouvés, et les concentrations de composés totalement bromés PBDD/PBDF ont toujours été très basses.

En conclusion, la formation de dioxines et de furannes dépend de la composition chimique du RFB, mais il n'y a aucune relation évidente entre un retardateur de flamme donné et la structure des dioxines formées. La quantité totale de dioxines/furannes est indépendante de la présence de RFB entrant.

Depuis quelques années de nombreuses recherches ont été menées et les mécanismes de formation des dioxines sont mieux appréhendés et les méthodes d'abattage sont plus efficaces. Ainsi par exemple, dans les travaux menés par le Ministère norvégien de l'environnement, il a été montré que l'ajout de matières plastiques (à hauteur de 5 ou 20% en masse de matériau) peut être accompagné d'une réduction significative (jusqu'à 60%) des émissions de dioxines et de furannes en optimisant les conditions d'incinération²⁰⁰ et tel que rapporté dans le schéma ci-dessous.

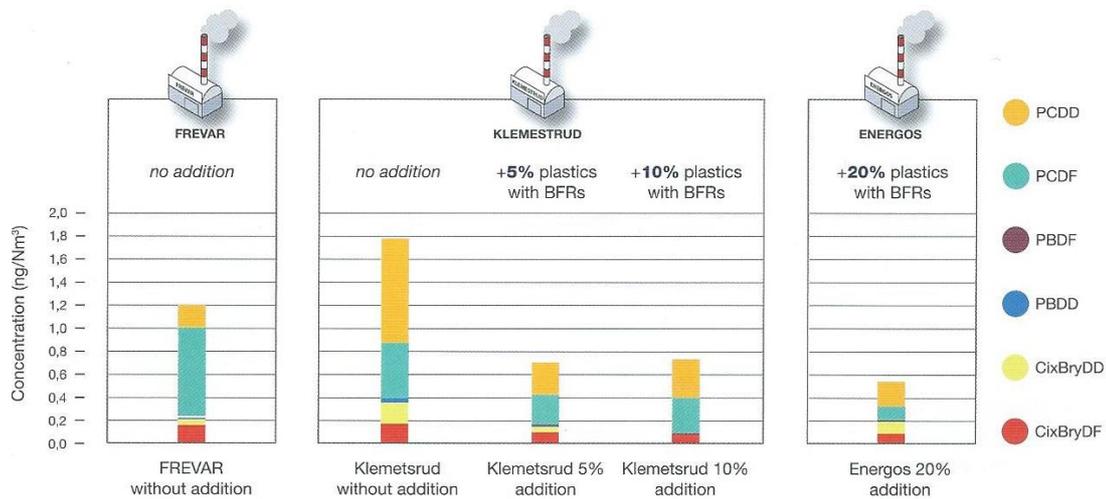


Figure 32 : Emissions de dioxines et de furannes chlorés, bromés et mixtes

En conclusion, les études en incinérateurs réels, ont confirmé la possibilité de former des dioxines/furannes mixtes pour de nombreux RFB, y compris pour des non-aromatiques (et même pour des RFB "émergents" comme le bis(2,4,6 tribromophenoxyethane) ou BTBPE -voir paragraphe 9.2) et leurs caractéristiques ne sont pas liées à la nature du RFB présent.

INCINERATION DES DECHETS DANGEREUX

De façon similaire à ce qui a été fait pour les incinérateurs d'ordures ménagères, les relations entre les conditions de fonctionnement des incinérateurs de déchets dangereux et les émissions atmosphériques ont été étudiées.

De forts taux de formation de Br₂ sont observés dans les gaz et le problème qui se pose est celui de la solubilité de Br₂ bien moindre que celle de HBr et a fortiori celle de HCl. Les températures de fonctionnement plus hautes que celles des incinérateurs d'OM (plus de 1000°C contre 850°C) sont favorables à la destruction des dioxines/furannes. De sorte que la limite de 0,1 ng/Nm³ en sortie de cheminée est maintenant atteignable en évitant les températures de reformation des dioxines (250 à 400°C) en assurant un temps de résidence à haute température suffisant et en introduisant des filtres à charbon actif. Des travaux ont aussi permis d'améliorer la désorption des dioxines sur les cendres volantes^{201, 202} y compris en ce qui concerne les dioxines mixtes chlorées/bromées.

9.2.4. Les composés croisés brome/métal dans les émissions

Dans les années récentes, le contenu en métaux lourds des déchets est devenu une préoccupation importante²⁰³. Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser. Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn) et le zinc (Zn).

Pendant la combustion, le chlore contenu dans les déchets réagit avec les métaux lourds pour former des chlorures qui sont plus volatils que les oxydes (Tab.51²⁰⁴). Ainsi les métaux toxiques peuvent se retrouver en grandes quantités dans les émissions gazeuses et les cendres volantes²⁰⁵. La majorité des composés métalliques sont volatilisés à haute température et se recondensent sur les particules, préférentiellement sur celles de faible diamètre. Ces particules fines échappent plus facilement aux différents systèmes de dépoussiérage, et sont transportées loin des sources émettrices et pénètrent profondément le système respiratoire (alvéoles pulmonaires).

Le contrôle des émissions de métaux lourds est une préoccupation majeure dans le domaine de la protection de l'environnement. Il est dû à la grande diversité et à l'étendue des combinaisons chimiques

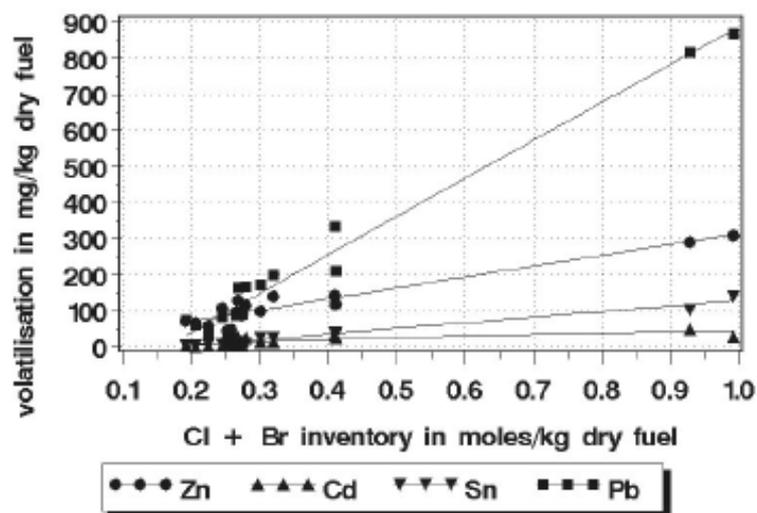


Figure 33 : Volatilisation de Zn, Cd, Sn et Pb (en mg/kg de MS) en fonction de l'inventaire de chlore et de brome (exprimé en moles /kg de MS)²⁰⁶

Tableau 51 : Températures de volatilisation de quelques métaux et de leurs composés (à l'état standard à 1 atm et en °C)^{207, 208}

Element	Métal	Oxydes	Chlorures	Bromures
As	614	As ₂ O ₃ 460 As ₂ O ₅ fond et se décompose à 315	AsCl ₃ 130 AsCl ₅ fond et se décompose à -50	AsBr ₃ 221
Cd	767	CdO 1559 CdO ₂ fond et se décompose à 200	CdCl ₂ 970	Aucun connu
Cr	2671	CrO ₂ ? CrO ₃ 250 Cr ₂ O ₃ 3000 Cr ₃ O ₄ ?	CrCl ₂ 1120 CrCl ₃ 1300 CrCl ₄ >600	CrBr ₂ ? CrBr ₃ ? CrBr ₄ ?
Cu	2562	CuO ? Cu ₂ O 1800	CuCl 1490 CuCl ₂ se décompose au-dessus de 300 en CuCl	CuBr ₂ 900
Hg	357	HgO se décompose à 300 Hg ₂ O se décompose à 100	HgCl ₂ 303 Hg ₂ Cl ₂ 383	Hg ₂ Br ₂ 345
Ni	2913	NiO ? Ni ₂ O se décompose à 600	NiCl ₂ 993	Aucun connu
Pb	1749	PbO ? PbO ₂ se décompose en Pb ₃ O ₄ à 290 Pb ₂ O ₃ se décompose en Pb ₃ O ₄ ?	PbCl ₂ 953 PbCl ₄ 50	PbBr ₄ ?
Sb	1587	Sb ₂ O ₃ 1425 Sb ₂ O ₄ ? Sb ₂ O ₅ se décompose à 380	SbCl ₃ 223 SbCl ₅ 140	Aucun connu
Sn	2602	SnO se décompose à 1080 SnO ₂ 1900	SnCl ₂ 623 SnCl ₄ 113	SnBr ₂ 639 SnBr ₄ 200
Zn	907	ZnO se sublime à 1800 ZnO ₂ se décompose à 150	ZnCl ₂ 756, 732	ZnBr ₂ 702°C; 697°C; 650°C

auxquels les métaux peuvent participer et à leur quasi omniprésence dans les déchets solides associés à la production industrielle. Il est rendu difficile par la diversité des sources de rejets, leur importance quantitative et la toxicité des métaux²⁰⁹.

La présence de brome a un effet amplificateur sur la volatilisation des métaux. En effet les métaux se volatilisent principalement sous forme de petites molécules soit minérales soit organométalliques ; en particulier les chlorures métalliques sont très volatils, les bromures le sont aussi parfois plus, parfois moins. La présence de brome favorise donc la vaporisation des métaux sous forme de bromures, comme l'indiquent les exemples du Tableau 51²¹⁰.

9.2.5. Les composés d'antimoine

L'addition de composés métalliques, tels que le zinc ou des oxydes d'antimoine améliore nettement l'efficacité des RFB grâce à la formation d'espèces intermédiaires appelées des oxyhalogénures. Par exemple le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3 souvent abrégé en ATO de Antimony Tri Oxide) n'a pas de propriétés ignifugeantes par lui-même, c'est seulement un agent synergisant utilisé en combinaison avec des retardateurs de flamme halogénés. Il agit comme catalyseur, en favorisant la rupture des liaisons de la molécule de retardateur. Son rôle ne se justifie qu'en présence de brome ou de chlore.

L'action de Sb_2O_3 n'est pas très bien connue (Annexe 24), mais l'effet synergiste fait que l'ATO accompagne toujours les RFB. Bien entendu cet antimoine se retrouvera dans les déchets de matières plastiques.

La consommation mondiale d'antimoine, en 2011, s'élevait à 220 000 tonnes²¹¹ dont environ 52% servent comme synergiste de retardateurs de flamme, soit 114 400 tonnes (comptées en antimoine atomique) ou 137 800 tonnes de Sb_2O_3 ^{212 213} (Fig.34). Cette même référence indique que Sb_2O_3 représente 8% du marché global des retardateurs de flamme soit 144 000 tonnes. On peut donc considérer que la consommation mondiale de Sb_2O_3 comme synergiste est de 140 000 tonnes compté en Sb_2O_3 ou encore 116 200 tonnes compté en Sb (2011). Comme le marché mondial (2008) des retardateurs de flamme bromés s'élevait à 22,6% de 1,8 million de tonnes représentant la consommation mondiale de retardateurs de flamme, soit 410 000 tonnes. Il apparaît que 140 000 tonnes d'ATO ont servi de synergiste à 410 000 tonnes de RFB. Ainsi donc en moyenne le rapport en masse RFB/ATO est d'environ 2,9. Valeur que l'on peut aussi exprimer en rapport des masses de brome et d'antimoine, sachant qu'un RFB contient environ 70% de brome, on obtient une rapport quantité de brome sur quantité d'antimoine égal à environ 3.

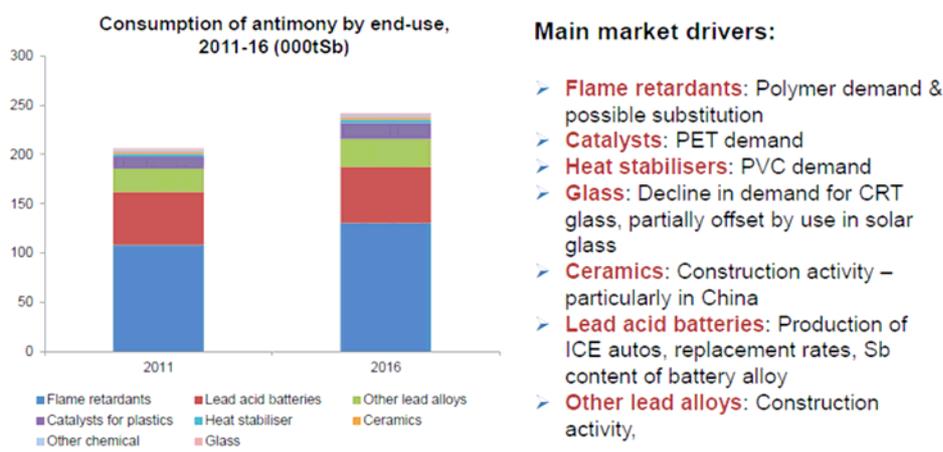


Figure 34 : Consommation d'antimoine par secteur d'activité (2011)²¹⁴

En reprenant les valeurs du Tableau 49, on trouve une moyenne pour le rapport en masse de Br/Sb de 3. Il y a donc cohérence entre les deux résultats et on peut considérer que **la quantité de Sb_2O_3 représente environ 30% de la quantité de RFB.**

Comme il a été indiqué précédemment, le taux de RFB dans les plastiques pour l'électronique (tous plastiques confondus) en masse dans le Monde est de 1,6% de RFB, comme il y a trois fois moins de Sb_2O_3 , on trouve 0,48% en masse de Sb_2O_3 . Ainsi si on incinère **une tonne de déchets plastiques pour l'électronique** (tous plastiques confondus) il y a 4,8 kg en masse de composés d'antimoine (principalement sous forme de Sb_2O_3).

Comme la masse molaire de Sb_2O_3 est de 292 on obtient **4kg d'antimoine (comptabilisé comme élément Sb) par tonne de plastiques pour l'électronique.**

Si on regroupe les chiffres précédemment donnés :

- le marché mondial de l'antimoine est de 220 000 t (compté en Sb)
- le marché des retardateurs de flamme est de 110 000t compté en (Sb)
- au niveau mondial, pour un marché de retardateurs de flamme (FRF) estimé à 1,8 Mt on compte 22,6% de RFB et 8% de Sb_2O_3 , ce qui fait 0,410 Mt et 0,140 Mt de Sb_2O_3 comptés en Sb (correspondant au rapport Sb/RFB de 0,3).

	rapport Sb/RFB	% de composé dans le marché des RF	gisement Mt
FRF			1,80
RFB		22,6	0,410
Sb_2O_3	0,354	8	0,140
Sb	0,289	6,64	0,116

Les calculs ci-dessus sont toutefois entachés des approximations suivantes :

- tous les plastiques ont été considérés comme contenant des retardateurs de flamme,
- le taux de retardateur de flamme est considéré le même pour tous les plastiques et pour toutes les applications,
- l'ATO introduit reste sous forme Sb_2O_3 ; ce qui ne se produit pas puisqu'en présence de RFB, Sb_2O_3 réagit. La spéciation en phase solide ou liquide²¹⁵ à haute température sort de cadre de la présente. Le résultat obtenu est donc un minorant des valeurs qui peuvent être obtenues dans le cas de DEEE, puisque les plastiques utilisés dans les applications électroniques sont ceux qui utilisent le plus de RFB.

En reprenant les quantités de matières plastiques ainsi que leur taux de présence dans les déchets, on peut résumer les quantités de brome et d'antimoine par le Tableau suivant :

Tableau 52 : Résumé des teneurs d'antimoine dans les déchets

	(1) masse de l'élément	(2) masse de polymère (Mt)	(3) % élément dans polymère	(4) gisement du polymère dans les déchets (Mt)	(5) totalité des déchets (Mt)	(6) % de polymère dans les déchets	(7) teneur en élément dans le polymère (g/t)	(8) teneur en élément dans les déchets (g/t)	(9) totalité éléments (kg)
Sb (synergie)	116 200	28	0,415	0,075	13	0,577	4150	23, 94	1796
RFB	452 000	28	1,614	0,075	13	0,577	16 143	93	6 985
Br	169 500	28	0,605	0,075	13	0,577	6 054	35	2 619
Cl/PVC	2272000	40	56,8	0,1315	13	1,012	568000	5746	755538

Il convient de remarquer que le PVC contient beaucoup plus de chlore que de brome. En cas de non recyclage du PVC, la problématique du traitement du chlore devient donc cruciale.

9.2.6. Le cas particulier du PVC

Le PVC est un matériau intrinsèquement ignifuge. Sa dégradation se caractérise par une phase préliminaire de déshydrochloration qui libère de l'acide chlorhydrique et oriente la dégradation vers la formation de

polycondensats. Le PVC rigide est un des rares thermoplastiques qui ne coule pas en cas d'incendie. Selon les applications, le PVC contient ou non des retardateurs de flamme²¹⁶.

Pour les applications rigides, le PVC est « auto-retardé » par la présence du chlore de sa propre formule. Il contient alors un peu de Sb_2O_3 jouant le rôle de synergiste.

Pour les applications des PVC souples, on incorpore dans la résine des plastifiants qui sont la plupart du temps inflammables. Ces PVC doivent être additivés de retardateurs de flamme avec lesquels on ajoute du Sb_2O_3 comme synergiste. La quantité de Sb_2O_3 varie de 1 à 10% (en masse) selon les applications.

La répartition de l'usage du Sb_2O_3 dans les PVC est fournie à la Fig.35²¹⁷ pour l'Europe. Nous ne retiendrons de cette répartition que les valeurs proches de Sb_2O_3 synergiste du PVC et des plastiques non PVC, c'est-à-dire le fait que le Sb_2O_3 utilisé comme synergiste sert pour moitié dans le PVC et pour moitié dans les autres plastiques. Nous n'utilisons pas les pourcentages totaux de synergistes de retardateurs de flamme, à savoir 80% (36 + 37 + 7) qui sont des pourcentages européens que l'on ne peut extrapoler au Monde entier puisque la production de retardateur de flamme bromés est très inégalement répartie selon les continents (paragraphe 8.1).

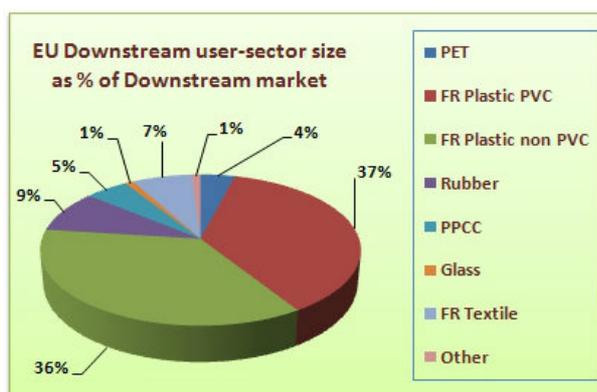


Figure 35 : Secteurs de marché en Europe

Notons pour ajouter en marge du sujet de ce rapport qu'il y a aussi 4000 tonnes d'antimoine utilisé comme stabilisant thermique du PVC. Le marché annuel du PVC est de 40 millions de tonnes²¹⁸, le PVC contient en moyenne 0,01% de Sb (compté en atome). Comme le PVC en France compte pour 263 000 t sur 34 Mt de déchets, le PVC représente 0,77% des déchets. Donc pour 1 tonne de déchets plastiques, il y aura 770 mg d'antimoine atomique provenant du PVC.

Nous résumons ces valeurs dans le Tableau en reprenant la même présentation que dans le paragraphe précédent.

	(1) masse de l'élément	(2) masse de polymère	(3) % élément dans polymère	(4) gisement du polymère dans les déchets	(5) totalité des déchets	(6) % de polymère dans les déchets	(7) teneur en élément dans le polymère	(8) teneur en élément dans les déchets	(9) totalité éléments
Sb stabilisateur de chaleur du PVC	4 000	40	0,01	0,1315	13	1,0115	100	1,012	133,02

9.3. L'entreposage des déchets plastiques contenant des RFB

La mobilité des RFB dépend étroitement de ses propriétés physico-chimiques et de leur mode d'incorporation u polymère (Annexe 21). De façon globale, en raison de leur taille, les RFB sont relativement peu mobiles.

9.3.1. Les retardateurs de flamme dans l'environnement

On retrouve les retardateurs de flamme dans l'environnement, mais on estime que les usines qui les fabriquent ainsi que **les industries qui les utilisent sont les principales sources de rejets.**

On distingue différents catégories de RFB, selon leurs propriétés physico-chimiques. Selon l'affinité du RFB pour l'eau ou pour l'éthanol, respectivement mesurée par les constantes de partition K_{AW} et K_{OA} , on classe les RFB en volatils (fliers), les solubles (swimmers) et ceux qui ont des comportements intermédiaires (Fig.36).

Une fois dans l'air et dans l'eau, les retardateurs de flamme bromés peuvent être ingérés par différents organismes (poissons et mammifères marins). Les retardateurs de flamme peuvent ainsi être ingérés par l'alimentation.

Ils sont aussi susceptibles d'être ingérés par inhalation.

Une fois dans l'organisme humain, les retardateurs de flamme s'accumulent surtout dans le foie et dans les reins. A partir d'une certaine concentration, ils peuvent avoir des conséquences sur les taux de cholestérol, le développement du fœtus, la thyroïde. Actuellement, peu de cas sont avérés.

Current state of knowledge and monitoring requirements - Emerging "new" brominated flame retardants in flame retarded products and the environment (TA-2462/2008)

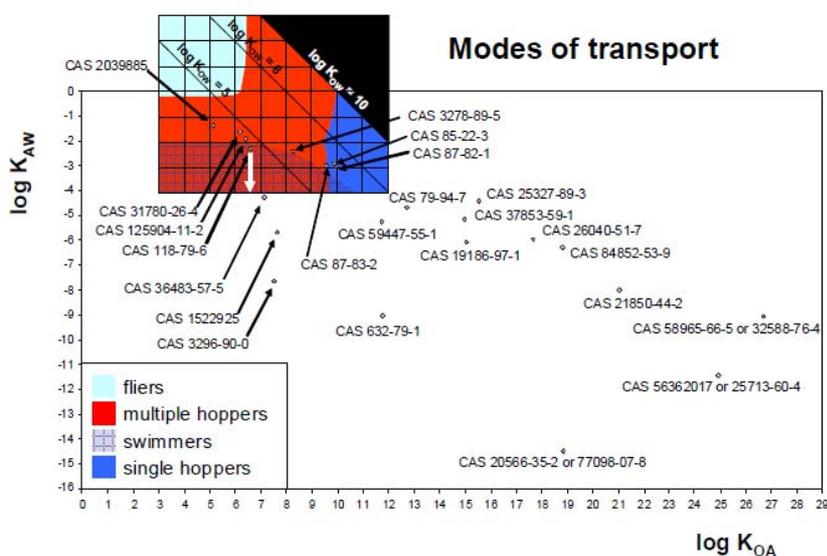


Figure 2. Estimated partitioning properties K_{AW} and K_{OA} of "new" BFR substances relative to the ranges of partitioning properties delineating the four major modes of global transport as established by Wania (2003, 2006). The modes of transport are not indicated for large parts of the chemical space, because no global transport simulations were conducted for substances with $\log K_{AW} < -4$ and $\log K_{OA} > 12$. Substances with $\log K_{OA} > 12$ are likely to be "single hoppers", whereas those with a $\log K_{AW} < -4$ are "swimmers".

Figure 36 : Modes de transport des RFB dans l'environnement

En se focalisant sur les retardateurs de flamme les plus courants, on trouve diverses données éparées sur leur présence et leur comportement dans l'environnement.

La présence de *penta-BDE* a été constatée dans des organismes, des sédiments et des boues de station d'épuration dans plusieurs régions du Monde, avec des valeurs allant de 28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de poids sec, dans des estuaires et des fleuves au Japon à 1200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dans certains sédiments de fleuves suédois.

Les données relatives à la persistance de l'*octa-BDE* sont peu nombreuses ; elles ont toutefois mis en évidence que, sous certaines conditions, ce composé subit un processus de dégradation et donne comme sous-produits des congénères moins bromés²¹⁹. On n'a pas observé de biodégradation aérobie, mais des études indiquent une possible dégradation de l'*octa-BDE* en conditions anaérobies dans des boues d'épuration. Les prédictions du temps de demi-vie dans l'atmosphère varient de 30 à 160 jours. Cependant, l'*octa-BDE* dans l'atmosphère est fortement adsorbé sur des particules en suspension et abandonne rapidement le compartiment atmosphérique via les dépôts secs et humides.

Les sources d'exposition sont variées : on trouve de l'*octa-BDE* dans l'air de tous les continents allant de 0,2 à 8,3 pg/m^3 . Même si aucune donnée n'est disponible pour l'*octa-BDE* dans l'eau, la comparaison avec des congénères moins bromés laisse penser qu'il doit être présent dans l'eau. Des concentrations variant de 0,44

à 3030 µg/kg dans les sédiments ont été identifiées au Royaume Uni en 1999, d'autres recherches dans divers pays montrent des résultats similaires. L'octa-BDE est aussi présent dans le sol, les eaux usées et les biosolides²²⁰.

Il est établi de façon générale, que le comportement des retardateurs de flamme bromés dans l'environnement dépend du type de molécule de RFB²²¹. Les plus lourds ont tendance à être décomposés pour donner des RFB plus légers. Ainsi la répartition des RFB dans l'environnement peut être résumée par le schéma donné Fig.37.

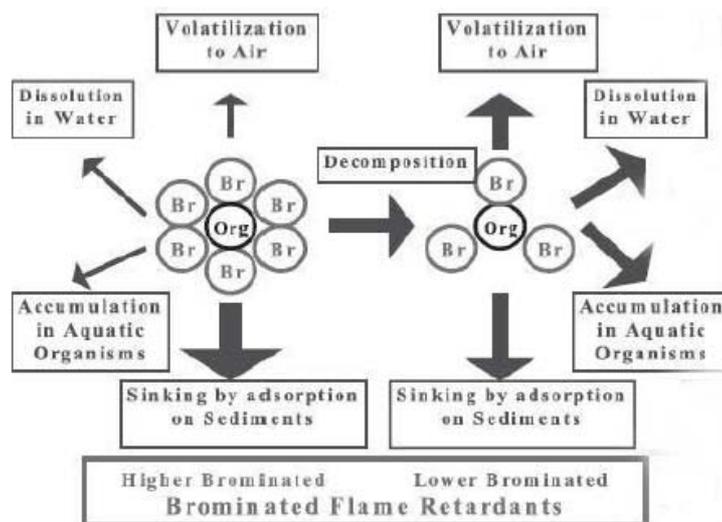


Figure 37 : Evolution des RFB dans l'environnement

C'est ainsi que la présence des RFB dans l'environnement est difficile à évaluer. Il en va de même pour la toxicité (paragraphe 8.5).

9.3.2. Les RFB dans les lixiviats

Il est vraisemblable que les lixiviats comprendront un taux décelable de RFB compte tenu du résultat de certaines études indiquant la présence de RFB dans l'environnement aussi bien dans les eaux naturelles que dans les sédiments²²². Certains des RFB étant des POP il n'est pas surprenant de les retrouver dans les circuits d'eaux usées, donc dans les STEP (aussi bien dans les eaux que dans les boues).

Notons qu'en raison de la grande stabilité thermique des RFB jusqu'à leur température de décomposition de plusieurs centaines de degrés, il ne faut pas s'attendre à trouver des produits de décomposition dans les lixiviats.

9.3.3. Les RFB dans les biogaz

Dans les biogaz de valorisation organique, nous n'avons pas trouvé de références bibliographiques pour pouvoir fournir une estimation fiable. Il ne semble pas qu'il y ait présence de RFB dans les biogaz.

De même que pour les lixiviats, il est peu probable de trouver des dérivés bromés de décomposition.

9.4. Les méthodes d'analyse

Les méthodes de dosage des retardateurs de flamme bromés ont fait l'objet de diverses études, qui ne seront pas reproduites ici. On les trouvera décrites par exemple dans une publication²²³. De plus, il existe une revue bibliographique sur le dosage des dioxines bromées, faite par l'ADEME²²⁴.

10. Evolutions en cours ou à venir pour les retardateurs de flamme bromés

10.1. Les aspects législatifs

Au cours des dernières décennies, la consommation de retardateurs de flamme bromés a globalement beaucoup augmenté du fait de la croissance de l'utilisation des polymères synthétiques et de l'introduction de normes de sécurité plus contraignantes. Du fait de leur stabilité, les retardateurs de flamme ont tendance à s'accumuler et à se répandre dans l'environnement. Cette accumulation, ajoutée à des effets négatifs, a placé les RFB au centre de préoccupations environnementales au niveau international.

1) REACH²²⁵ est le règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques. Il est entré en vigueur le 1er juin 2007. REACH rationalise et améliore l'ancien cadre réglementaire de l'Union européenne (UE) sur les produits chimiques.

2) RoHS : RoHS²²⁶, qui signifie "Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment", est une directive qui bannit la mise sur le marché EU de nouveaux matériels électriques ou électroniques contenant plus de certains niveaux de concentration pour certains produits. Parmi ceux-ci, se trouvent deux familles de RFB : les biphényles polybromés (PBB) et les diphényl éthers polybromés (PBDE). La directive RoHS est entrée en vigueur le 1^{er} juillet 2006 (2002/95/EC).

3) La directive sur les équipements électriques et électroniques (DEEE) ou en anglais Directive on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)²²⁷ a pour but d'augmenter le recyclage et la récupération des DEEE par recyclage mécanique, recyclage des matières premières ou la récupération de l'énergie. La Directive demande de séparer la plupart des équipements électriques et électroniques du reste des déchets non triés, en Europe. La responsabilité financière de la collecte, du recyclage et du réemploi de déchets E&E doit être prise en charge par les producteurs.

Les matériels électriques et électroniques concernés portent le logo ci-contre, appelé WEE Symbol



Depuis le 31 décembre 2006, la Directive impose de séparer au moins 4 kg de déchets d'équipements E&E par habitant et par an, des flux de déchets normaux. Ayant séparé ces déchets, les fabricants de matériels électroniques (ordinateurs, fax, téléphones, photocopieurs, imprimantes, etc.) et les fabricants de biens d'équipement (TV, radios) doivent :

- Récupérer (c'est-à-dire recycler et récupérer l'énergie) d'au moins 75% (en poids) en moyenne
- Réutiliser et recycler au moins 65% (en poids) des composants, des matériaux et de toutes substances en moyenne.
- Ces seuils sont modifiables au cours de révisions ultérieures.

La directive DEEE Directive et les retardateurs de flamme bromés.

Les retardateurs de flamme bromés ont une grande stabilité pendant les processus de recyclage, ce qui aide au recyclage mécanique. En effet dans l'Annexe II de la directive DEEE requiert un "traitement sélectif des plastiques contenant des RFB. Cette requête a été examinée par le Bromine Science and Environmental Forum (BSEF)²²⁸, qui considère que les consignes de la directive sont observées lorsque les déchets plastiques contenant des RFB sont traités avec d'autres plastiques.

4) La directive sur l'eau Water Framework Directive (WFD)²²⁹, qui est entrée en vigueur en décembre 2000, établit un cadre de travail pour la protection de l'eau et un système de management pour prévenir et réduire la pollution, promouvoir une utilisation durable, protéger l'environnement aquatique, améliorer les écosystèmes aquatiques et minimiser les effets des crues. Son action principale est d'établir une stratégie pour maîtriser la pollution chimique de l'eau.

La Directive a identifié une liste de 33 substances prioritaires pour une gestion de l'eau. Des standards de qualité des eaux ont été définis (EQS).

La décision n°2455/2001/EC du Parlement européen et du conseil de l'Europe du 20 novembre 2001 a établi la liste de substances pour la gestion de l'eau et a amendé la Directive 2000/60/EC (Journal officiel de la Communauté européenne du 15.12.2001).

5) OSPAR²³⁰ convention pour la protection de l'Atlantique du nord-est et de ses ressources. OSPAR est le mécanisme par lequel quinze gouvernements des côtes et îles occidentales l'Europe, avec la Communauté européenne, coopèrent pour protéger l'environnement marin de l'Atlantique du Nord-Est.

6) La Convention de Stockholm²³¹ sur les polluants organiques persistants (POP) est un accord international de l'ONU placée sous l'égide du PNUE (Programme des Nations Unies pour l'Environnement) visant à interdire certains produits polluants. La convention a été signée le 22 mai 2001. Elle est entrée en vigueur le 17 mai 2004. Elle compte 124 membres et 151 pays ont signé. La convention interdit un certain nombre de substances chimiques très polluantes telles que les polychloro-biphényles (PCB).

Les Polluants Organiques Persistants (POP) sont des substances persistantes (aux dégradations biotiques et abiotiques), fortement liposolubles (et donc fortement bioaccumulables), et volatiles (qui peuvent donc être transportées sur de longues distances et être retrouvées de façon ubiquitaire dans l'environnement). Les critères utilisés pour la classification POP sont ceux fixés par l'Annexe 5 de la Convention.

7) EPA²³² : Agence de protection de l'environnement des USA

Tableau 53 : Résumé des législations à travers le monde

Zone	Pays	Règlement	RFB bannis complètement	RFB cas particuliers
Europe		amendment to the marketing and use Directive 76/769/EEC	Penta-BDE (2004) Octa-BDE (2004)	PBB dans les applications textiles (1984) N'est plus produit depuis 2000
		amendment n° 850/2004 to the Directive 79/117 issu de la convention de Stockholm	Concerne tous les POP	
		REACH	TBBPA (2010) HBCD (2010) Deca-BDE (2010)	
		RoHS	Penta-BDE (2006) Octa-BDE (2006) Deca-BDE (2008) PBB (2006)	
		WEEE	Tous les BFR	
		Water Framework Directive	Penta-BDE (2000)	Octa-BDE et Deca-BDE (surveillance)
		EU Directive Cessation of emissions in the Environment	Penta-DE (2020) HBCD (2033)	
Asie-Pacifique	Japon	Japanese Chemical Substances Control Law	HBCD	
		Law Concerning Reporting, etc. of Releases to the Environment of Specific Chemical Substances and Promoting Improvements in Their Management (≈Stockholm)	Deca-BDE	
	Chine	Administrative Measure on the Control of Pollution Caused by Electronic Information Products (≈RoHS)	PBB PBDEs	
	Inde	e-waste Management and Handling Rules	PBB (2012) PBDE (2012)	
	Australie	Australian Ministry of Health and Ageing	HBCD (2005) TBBPA (2005) Deca-BDE (2005)	
Amérique du nord	USA	EPA	Penta-BDE (2004) Octa-BDE (2004) Deca-BDE (2012)	TBBPA pas restreint HBCCD interdit dans les textiles pas dans ameublement
International	UNEP Stockholm Convention		Penta-BDE (2009) Octa-BDE (2009) HBCD (2010)	Deca-BDE (2013)
	OSPAR convention			

La mise en application de la Convention OSPAR et de ses stratégies se fait par l'adoption de décisions, qui ont force de loi sur les Parties contractantes, de recommandations et d'autres accords.

10.2. Les substituants

Du fait du bannissement de certains retardateurs de flamme bromés, des remplaçants leurs sont recherchés. Compte tenu du fait qu'il n'existe pas de retardateurs de flamme spécifiques pour un polymère donné, et que les retardateurs de flamme sont développés pour un polymère et pour une application donnée, il n'y a pas de remplaçants des retardateurs de flamme molécule pour molécule. Autrement dit, pour chaque application de nouveaux retardateurs de flamme (ou de nouvelles combinaisons de RF) doivent être recherchés. La question à se poser est quel système ignifugeant sera la plus adapté au produit à ignifuger et à son utilisation.

Les enjeux actuels sont importants car le durcissement des réglementations génère un développement continu de la demande de retardateurs de flamme avec une croissance moyenne qui devrait se stabiliser à environ 4% par an. Il doit être tenu compte du fait que de nombreux produits électriques et électroniques ne peuvent être fabriqués avec des polymères dépourvus de retardateurs de flammes. Ces derniers sont, notamment, indispensables dans les applications électriques et électroniques pour protéger le consommateur contre le courant électrique (électrochoc) et le danger d'incendie. Dans le cadre d'autres applications, les substances qui pourraient être interdites par la directive RoHS sont requises pour "réaliser des économies d'énergie" et "réduire les émissions de dioxyde de carbone", parce qu'elles permettent de diminuer le poids et la consommation de carburant ou parce qu'elles possèdent des propriétés d'isolation thermique, etc. Cette croissance va accompagner le développement des plastiques classés au feu dans de nouvelles applications. Ceci ne pourra se faire qu'avec des additifs respectueux de l'environnement et observant la réglementation REACH tout en étant économiquement acceptables par la filière. Les recherches s'orientent vers des matériaux qui sont non fumigènes et dont les produits de dégradation sont peu toxiques en cas d'incendie²³³.

Les recherches s'appliquent :

- au développement de matériaux qui suivent et anticipent l'évolution des réglementations tout en intégrant la fin de vie du produit.
- au développement de systèmes intumescents qui représentent une nouvelle solution par rapport aux dérivés halogénés utilisés à taux de charge faible et aux solutions chargées d'hydroxydes métalliques utilisées à taux de charge élevé.
- à l'ignifugation de pièces qui présentent des épaisseurs de plus en plus fines (0,4 mm) tout en conservant des propriétés mécaniques. Dans ce cadre, l'ignifugation des films qui doivent rester souples et transparents en dehors des solutions traditionnelles halogénées reste un défi important.
- à la maîtrise/diminution des caractéristiques fumigènes de certaines résines afin de sécuriser leur positionnement industriel.

Agent retardateur de flamme - Mode d'action

Un ignifugeant doit empêcher ou même supprimer le processus de combustion. Selon sa nature, le retardateur de flamme peut agir chimiquement et/ou physiquement dans la phase solide, liquide ou gazeuse. Il gêne la combustion pendant une étape particulière de ce processus, par exemple pendant la diffusion de la chaleur, la décomposition, l'ignition ou la flamme. Les diverses façons d'agir physiquement ou chimiquement d'un ignifugeant sont décrites ci-dessous. Elles ne se produisent pas séparément, mais devraient être considérées en tant que processus complexes dans lesquels beaucoup de différentes étapes agissent simultanément avec un facteur dominant (par exemple en plus d'une réaction endothermique, la dilution du mélange inflammable de gaz, dû à la formation de gaz inertes, peut également se produire).

Les dispositifs de domination peuvent changer et il est donc difficile de faire des rapports définitifs sur le mode d'action d'un ignifugeant. L'interprétation est également rendue difficile par la dépendance du retard de flamme à l'égard de la structure chimique du plastique impliqué. Les modes d'action des retardateurs de flamme décrits ci-dessous se réfèrent principalement aux phases gazeuses et solides.

Il est universellement accepté que les retardateurs de flamme qui empêchent le processus de combustion par action chimique sont plus efficaces que ceux qui agissent par des moyens physiques. Dans beaucoup de cas, cependant, la borne entre les effets chimiques et physiques est si indistincte qu'il est difficile d'évaluer leurs contributions respectives.

Action physique

Il existe plusieurs voies de retardement du processus de combustion par action physique:

Par le refroidissement. Les processus endothermiques déclenchés par des additifs refroidissent le substrat à une température en dessous de ce qui est nécessaire pour maintenir le processus de combustion.

Par formation d'une couche protectrice (Bouclier). La couche combustible condensée peut être protégée de la phase gazeuse avec une couche protectrice solide ou gazeuse. La phase condensée est ainsi refroidie, de plus les petites quantités de gaz de pyrolyse sont évacuées, l'oxygène nécessaire pour le processus de combustion est exclu et le transfert thermique est empêché.

Par dilution. L'incorporation de substances inertes (par exemple, charges) et des additifs qui émettent des gaz inertes pendant la décomposition diluent le combustible dans les phases solides et gazeuses de sorte que la limite inférieure d'inflammabilité du mélange de gaz ne soit pas dépassée.

Action chimique

Les réactions chimiques les plus significatives gênant le processus de combustion ont lieu durant les phases solides et gazeuses :

Réaction dans la phase gazeuse. Le mécanisme radicalaire du processus de combustion qui a lieu dans la phase gazeuse est interrompu par l'ignifugeant. Les processus exothermiques sont ainsi arrêtés, le système refroidit et l'approvisionnement en gaz inflammables est réduit et complètement par la suite supprimé.

Réaction dans la phase solide. Ici deux types de réaction peuvent avoir lieu. Premièrement, la dégradation du polymère peut être accélérée par l'ignifugeant entraînant une fluidité prononcée du polymère et, par conséquent, son retrait de la sphère d'influence de la flamme qui s'éteint. Deuxièmement, l'ignifugeant peut former une couche de carbone sur la surface de polymère. Ceci peut se produire, par exemple, par l'action de déshydratation de l'ignifugeant produisant des doubles liaisons dans le polymère. Ceux-ci forment la couche carbonée par cycle et réticulation.

Les retardateurs de flamme les plus importants

Une distinction est faite entre les retardateurs de flamme réactifs et additifs. Les combinaisons d'agents peuvent produire un effet synergique de grande importance pour l'usage pratique.

Les retardateurs réactifs servant de composant réactif sont intégrés chimiquement dans la molécule de polymère, ainsi que les autres composants de base. Ceci les empêche de migrer hors du polymère et de se volatiliser et leur action est ainsi maintenue. En outre, ils n'ont aucun effet de plastification et n'affectent pas la stabilité thermique du polymère. Ils sont utilisés principalement dans les thermosets (particulièrement polyester, résine époxy et polyuréthane) dans lesquels ils peuvent être facilement incorporés. Ils sont, cependant, normalement plus chers que les retardateurs additifs puisque leur fabrication implique un matériel plus conséquent.

Des retardateurs additifs sont incorporés avant, pendant, ou, plus fréquemment, après polymérisation. Ils sont utilisés particulièrement en thermoplastique. S'ils sont compatibles avec le plastique, ils agissent en tant que plastifiants, autrement ils sont considérés comme charges. Ils sont parfois volatils ou tendent à migrer et leur action peut être donc graduellement détruite. Le développement des produits de haut poids moléculaire (retardateur oligomère et polymère) permet aux plastiques d'être rendus de manière permanente ignifuges par la méthode additive.

Les combinaisons des retardements additifs ou réactifs avec d'autres composés peuvent produire un effet additif, synergique ou antagonique. Tandis que l'effet additif est la somme des différentes actions, les effets du synergisme et de l'antagonisme sont additionnés ou soustraits, respectivement, de cette somme. Une fois seul utilisés, les additifs agissants en tant que synergistes montrent seulement une efficacité négligeable. L'effet synergique se produit quand ils sont utilisés avec un ignifugeant spécifique.

Les synergistes ont pris une grande importance dans l'utilisation actuelle parce qu'ils sont moins chers que les retardateurs de flamme et les ajouts de ces derniers peuvent être considérablement réduits en présence du synergiste, sans réduction de l'effet d'ignifugation.

Non seulement ces activités requièrent un temps considérable (entre le développement d'une nouvelle substance et la commercialisation d'un nouveau produit électrique ou électronique, il peut s'écouler plusieurs années) mais, de plus, elles sont très coûteuses en termes de R&D et d'investissement pour les entreprises productrices de RF, pour les formulateurs et les utilisateurs.

10.2.1. Les techniques de remplacement

Pour réunir toutes les propriétés attendues, les nouveaux retardateurs de flamme doivent agir sur un feu selon une des voies décrites dans l'annexe 18 "Développement au feu" et ne pas contenir d'atomes potentiellement toxiques ; ils doivent empêcher ou même supprimer le processus de combustion. Ils agissent soit physiquement soit chimiquement dans la phase solide, liquide ou gazeuse. Ils gênent une étape particulière de la combustion, par exemple pendant la diffusion de la chaleur, la décomposition, l'ignition ou la flamme.

C'est ainsi que se sont développés des retardateurs de flamme "sans halogènes" dont on trouve un aperçu sur la Figure 38. Ce sont des retardateurs de flamme phosphorés, azotés ou bien à base de composés métalliques, mais on trouve aussi des bromés ou chlorés ayant de nouvelles structures moléculaires.

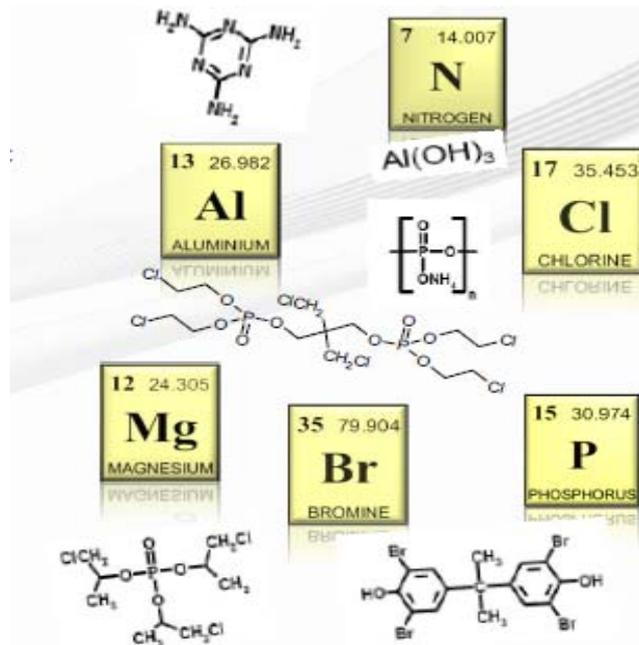


Figure 38 : Aperçu des différentes familles de substituant²³⁴

En fait, certains de ces substituants sont déjà utilisés même si les RFB restent dominants, comme indiqué au paragraphe 8.1 dans la Figure reproduite ci-après.

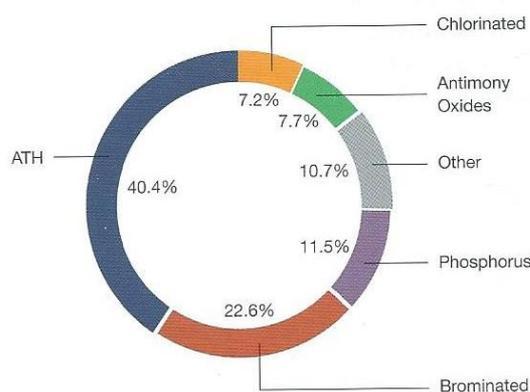


Figure 39 : Répartition des consommations mondiales de retardateurs de flamme (2008)²³⁵

10.2.2. Les familles de remplaçants

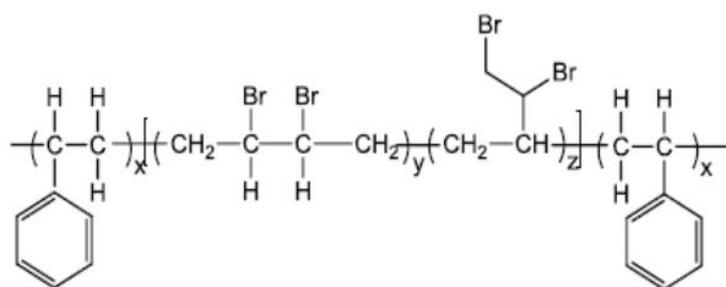
Quand on parle de remplacer des RFB, on parle des RFB indiqués dans le paragraphe 8.2. Ainsi il arrive que de nouveaux retardateurs de flamme bromés soient créés en vue de remplacer certains bannis.

Les retardateurs de flamme halogénés

Essentiellement à base de brome ou de chlore, ils sont utilisés depuis des décennies et faciles à associer aux matrices thermoplastiques et thermodurcissables. S'ils sont toujours utilisés c'est en raison de leurs propriétés exceptionnelles qui pour certaines applications n'ont pas trouvé de remplaçants non bromés et ils agissent même en faibles quantités. Ce sont de puissants retardateurs de flamme. Ces substances affichent un bon équilibre entre l'effet retardateur de flamme et le maintien des propriétés. Ils présentent aussi un très bon rapport coût/efficacité.

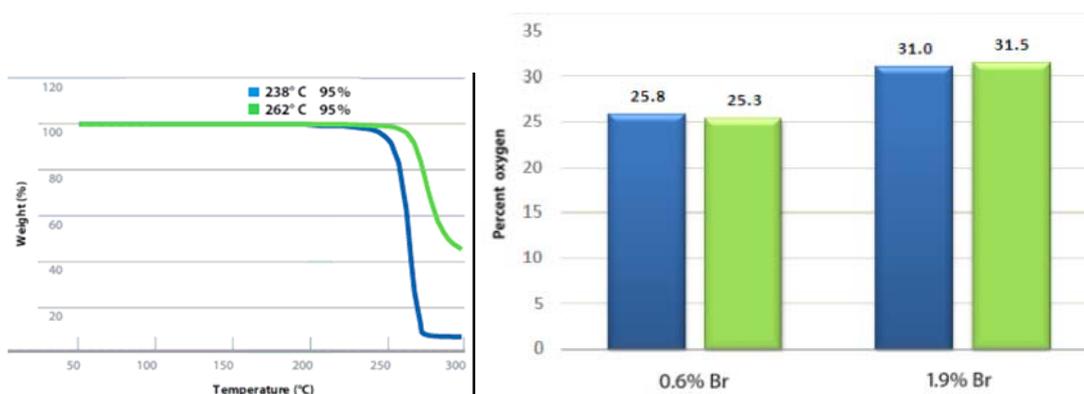
Les derniers développements mettent en avant des alternatives aux solutions traditionnelles (produits réactifs durant la polymérisation, additifs polymériques) et des grades de produits très facilement recyclables via les opérations unitaires de la plasturgie. Les fabricants proposent actuellement des grades d'une grande pureté, ce qui améliore la stabilité thermique des matériaux lors de la mise en œuvre.

Un exemple typique est celui fourni par un remplaçant de l'hexabromocyclododécane (HBCD) commercialisé par Great Lakes Solutions²³⁶, il s'agit de Emerald Innovation™ 3000, qui est un copolymère bloc de styrène et de butadiène bromé de structure :



Brominated Styrene-Butadiene Block Copolymer
CAS No. 1195978-93-8

et dont il est dit dans la brochure commerciale de Great Lakes qu'il est efficace et durable, agissant même pour le polystyrène expansé ou extrudé. Sa dégradation thermique (Fig.40 gauche) et son Index Oxygène Limite ou LOI²³⁷ (Fig.40 droite) sont très proches de ceux de l'HBCD ainsi que donné dans la documentation technique²³⁸.



**Figure 40 : Gauche : analyses thermogravimétriques comparées
Droite : LOI de mousses XPS pour deux taux de brome (0,6 et 1,9%)
pour l'HBCD (bleu) et l'Emerald innovation™ 3000 (vert)**

L'Emerald Innovation™ 3000 présente donc des propriétés comparables à celles de l'HBCD. En particulier il passe sur des installations pilote les tests d'inflammabilité EN ISO 11925-2 et DIN 4102 B2 (Fig.41).

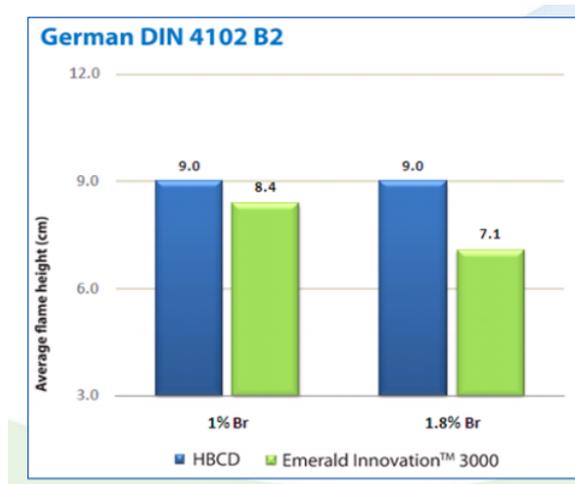


Figure 41 : Comparaison de la hauteur de flamme (cm) du HBCD et de Emerald Innovation™ 3000 pour deux taux de brome (1% et 1,8%)

Sa structure nécessite peu de reformulation par rapport à HBCD et il est possible d'utiliser les actuelles lignes de production. Il accepte les mêmes synergistes que l'HBCD. De plus en raison de sa structure polymérique, il n'est pas biodispersable. Tout comme l'HBCD, Emerald innovation™ 3000 nécessite d'être stabilisé pour les usages hautes températures que l'on peut rencontrer dans les applications des mousses d'XPS.

On trouve ainsi de nombreux développements de nouveaux dérivés bromés, l'Emerald innovation™ 3000 n'étant qu'un exemple. Dans la Figure 42 est reproduite une page de la brochure des produits commercialisés par Great Lakes Solutions, où l'on voit clairement que certaines anciennes molécules de RFB sont toujours commercialisées et que d'autres "proprietary" sont en cours de développement.

De même on trouve dans la brochure d'ICL (Fig.43), que ICL-IP produit différentes lignes de produits bromés de nature polymérique pour de nombreuses applications.

Les :

- FR-1025 sont des polyacrylates bromés
- la ligne F-2000 est composée de polymères époxy bromés ayant une gamme de masses molaires très étendue
- la ligne F-3000 est composée de polymères époxy bromés bifonctionnels ayant une gamme de masses molaires très étendue
- FR-803P est un polystyrène bromé
- FR-122P est butadiène bromé dans un polymère styrénique bloc.

Une page de la brochure d'ICL-IP est reproduite dans la Figure 42.

Ainsi donc, les RFB dont l'utilisation est interdite ou limitée peuvent être remplacés par des composés bromés de plus haut poids moléculaire, ce sont souvent des polymères. On utilise ici le fait que des composés de plus grande masse moléculaire sont moins susceptibles de migrer dans la matière plastique et d'exsuder dans l'environnement. Dans certains cas aussi on remplace des RFB passifs par des RFB actifs, faisant partie intégrante de la structure du polymère ils ne peuvent exsuder de la matière plastique.

Bromine-Based Flame Retardants

CORRECTION - CAS NUMBER

Emerald Innovation™ 3000:

1195978-93-8

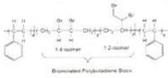
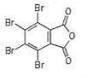
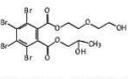
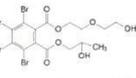
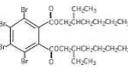
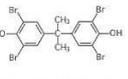
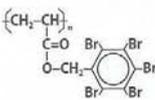
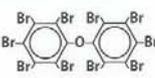
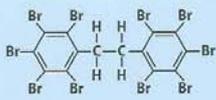
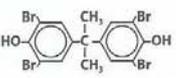
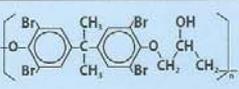
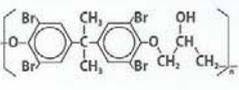
		Viscosity/ Melting Range °C	Volatility TGA, Wt. Loss @ Temp	Typical Specific Gravity	Bulk Density g/ml
Emerald Innovation™ 1000 Brominated proprietary polymeric Bromine Content: 78%	Proprietary	TG: 157	5% @ 410°C 10% @ 421°C 50% @ 446°C	2.9	0.67 (L) 1.03 (P)
Emerald Innovation™ 3000 Brominated Polymeric Bromine Content: 64%	 CAS No. 88497-56-7	Softening 120	5% @ 262°C 10% @ 266°C 50% @ 286°C	1.9	0.5 (L) 0.7 (P)
PDBS-80™ Poly (dibromostyrene) Formula Weight: ~60,000 Bromine Content: 59.0%	 CAS No. 88497-56-7	Tg: 144	5% @ 368°C 10% @ 378°C 50% @ 404°C 95% @ 544°C	1.9	1.11 (P)
Firemaster® CP44-HF Copolymer of Dibromostyrene Formula Weight: ~16,000 Bromine Content: 64-65%	Proprietary CAS No. 88497-56-7	Tg: 147	1% @ 316°C 5% @ 347°C	2.0	
Firemaster® PBS-64HW Poly (dibromostyrene) Formula Weight: ~60,000 Bromine Content: 64.0%	 CAS No. 88497-56-7	Tg: 156	5% @ 356°C 10% @ 371°C 50% @ 401°C	2.0	1.25 (P)
PHT4™ Tetrabromophthalic anhydride Formula Weight: 463.7 Bromine Content: 68.2%	 CAS No. 632-79-1	274 – 277	5% @ 229°C 10% @ 242°C 50% @ 277°C	2.9	1.37 (L) 2.09 (P)
PHT4-Diol™ Tetrabromophthalate diol Formula Weight: 627.9 Bromine Content: 46.0%	 US CAS No. 77098-07-8 EU CAS No. 20566-35-2	90,000 cps @ 25°C	5% @ 128°C 10% @ 166°C 50% @ 319°C 95% @ 380°C	1.9	
PHT4-Diol™ LV Tetrabromophthalate diol Formula Weight: 627.9 Bromine Content: 43%	 CAS No. 77098-07-8 EU CAS No. 20566-35-2	22,500 cps @ 25°C	5% @ 127°C 10% @ 151°C 50% @ 325°C 95% @ 382°C	1.7	
DP-45™ Tetrabromophthalate ester Formula Weight: 706.1 Bromine Content: 45%	 CAS No. 26040-51-7	1800 cps @ 25°C	5% @ 211°C 10% @ 226°C 50% @ 268°C 95% @ 291°C	1.6	
BA-59P™ Tetrabromobisphenol A Formula Weight: 543.7 Bromine Content: 59%	 CAS No. 79-94-7	179-182	5% @ 244°C 10% @ 261°C 50% @ 301°C	2.2	0.96 (L) 1.36 (P)
Firemaster® BZ-54 Tetrabromophthalic anhydride derivative Bromine Content: 54% (This product is not registered for sale in Europe)	Proprietary	800 cps @ 25°C	5% @ 211°C 10% @ 226°C 50% @ 268°C 95% @ 291°C	1.7	
Firemaster® BZ-54HP Tetrabromophthalic anhydride derivative Bromine Content: 43% (This product is not registered for sale in Europe)	Proprietary	240 cps @ 25°C	5% @ 211°C 10% @ 226°C 50% @ 268°C 95% @ 291°C	1.5	

Figure 42 : Extrait de la brochure commerciale de Great Lakes Solutions

BROMINATED AND BROMINATED EPOXY FLAME RETARDANTS						
	M.W.	SPECIFIC GRAVITY	BROMINE CONTENT	MELTING RANGE/POINT-SOFTENING RANGE	TGA %WT. LOSS @ TEMP.	
FR-803P (polymer) Brominated polystyrene APPLICATIONS: Nylon, PBT, PET ADVANTAGES: good CTI, thermal stability, non-blooming  CAS No. 88497-56-7	600000	2.1	66% min.	S.R. 265-324°C	2% @ 340°C 5% @ 358°C 10% @ 374°C	
FR-1025 (polymer) Brominated polyacrylate APPLICATIONS: PBT, Nylon, Alloys ADVANTAGES: excellent thermal aging, CTI, good impact, compatibility with fiber reinforcement and recycling  CAS No. 59447-57-3	600000	2.50	71%	M.R. 190-220°C	2% @ 320°C 5% @ 330°C 10% @ 335°C	
FR-1206 Hexabromocyclododecane APPLICATIONS: EPS, XPS ADVANTAGES: high purity, low loading and good FR efficiency  CAS No. 3194-55-6	641.7	2.18	73%	M.R. 175-185°C	2% @ 243°C 5% @ 247°C 10% @ 249°C	
FR-1210* Decabromodiphenyl oxide APPLICATIONS: HIPS, PE, PP, ABS, PBT, UPE, Epoxy, Nylon 6, Textiles ADVANTAGES: FR efficiency, exceptional thermal stability and multi-purpose.  CAS No. 1163-19-5	959.2	3.45	83%	M.P. 305°C	1% @ 322°C 5% @ 362°C 10% @ 385°C	
FR-1410 Decabromodiphenyl ethane APPLICATIONS: HIPS, PE, PP, PBT, nylon, UPE, Epoxy ADVANTAGES: FR efficiency, exceptional thermal stability and multi-purpose  CAS No 84852-53-9	971.2	3.25	82%	M.P. >350	2% @ 322°C 5% @ 345°C 10% @ 360°C	
FR-1524 Tetrabromobisphenol-A APPLICATIONS: Epoxy, Polycarbonate Resins, ABS ADVANTAGES: high reactivity, low color, high clarity, good FR efficiency good solubility  CAS No. 79-94-7	543.7	2.17	58.5%	M.P. 181°C	2% @ 262°C 5% @ 284°C 10% @ 301°C	
* Not sold in the US for most applications and in Europe if RoHS compliance is needed						
F-2000 SERIES - Brominated Epoxy - Low molecular weight						
F-2001 APPLICATIONS: Unsaturated polyester and vinyl ester resins ADVANTAGES: High UV stability, solubility in styrene  CAS No. 68928-70-1	1000	1.80	49-51%	M.R. 60-70°C	1% @ 280°C 5% @ 320°C 10% @ 340°C	
F-2200 HM (Proprietary) APPLICATIONS: XPS, HIPS, Polyolefins ADVANTAGES: Thermal stabilizer, corrosion resistant, processing aid  CAS No. 3072-84-2	700	1.80	48%	M.R. 108-118°C	1% @ 289°C 5% @ 326°C 10% @ 343°C	

FOR MORE INFORMATION VISIT OUR WEBSITE: WWW.ICLFR.COM

Figure 43 : Extrait de la brochure commerciale de ICL-IP²³⁹

Les retardateurs minéraux (ou inorganiques)

Une large gamme de produits minéraux, tels que l'ATH (Aluminium TriHydroxide), l'AOH (Aluminium Oxide Hydroxide) ou le MDH (Magnesium DiHydroxide), sont utilisés comme retardateurs de flamme seuls ou en association avec des retardateurs bromés, à base de phosphore ou d'azote. Leur mode d'action se situe à trois niveaux :

- ils absorbent de l'énergie en se décomposant endothermiquement, contribuant ainsi à réduire le processus de pyrolyse,
- ils relâchent un gaz inerte (l'eau) qui refroidit la surface et dilue le mélange combustible/oxygène, empêchant ainsi, la réaction exothermique de production de radicaux dans la zone de combustion,
- ils produisent une couche ininflammable et résistante à la surface du matériau, réduisant la production des gaz inflammables par le polymère et réduisant les transferts thermiques vers le polymère qui entretiennent la pyrolyse. Finalement, la surface de l'hydroxyde de métal a une surface fuligineuse car recouverte d'hydrocarbures polycycliques.

Les hydroxydes de métaux agissent par des procédés physiques et chimiques que l'on peut traduire en équations :



L'ATH est utilisé pour des températures allant jusqu'à 210°C, alors que le MDH convient jusque vers 320°C et le AOH jusqu'à 340°C, comme indiqué dans la Fig.44.

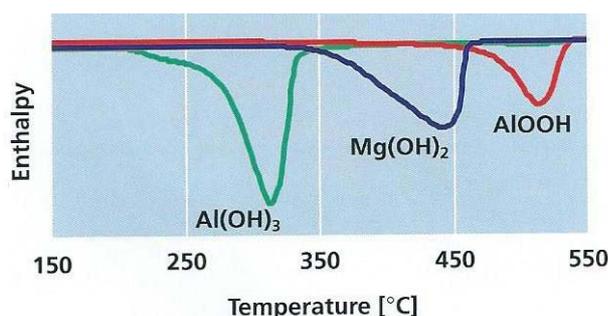


Figure 44 : Décomposition des hydroxydes de métal en fonction de la température²⁴⁰

Les principaux marchés sont ceux de la câblerie et des équipements intérieurs pour les transports de masse – train, etc. - à base de résine thermodurcissable – polyester insaturé - .

Un des tests principaux utilisés pour les câbles, pour répondre à la norme ISO 4589, est la détermination de l'Indice Oxygène Limite (LOI). La Fig. 45 montre les variations de LOI pour une matière plastique en EVA, pour des concentrations (en poids) croissantes des hydroxydes métalliques.

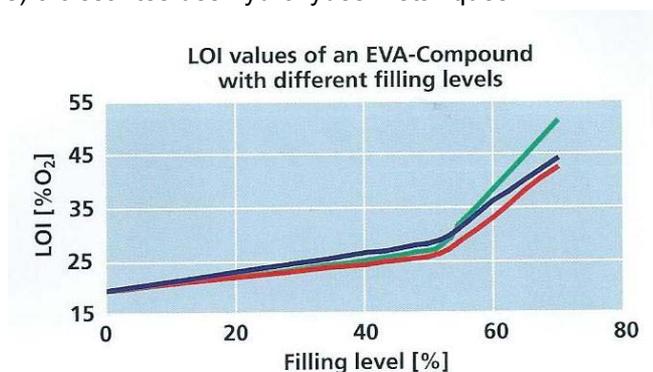


Figure 45 : Valeurs de LOI pour un plastique à base d'EVA avec différents taux de charge en ATH (vert), MDH (bleu) et AOH (rouge)

Les hydroxydes métalliques ne sont efficaces que pour des taux de charges relativement élevés de l'ordre de 40 à 50 % avec des effets de seuil, ceci est une conséquence du faible rendement des mécanismes d'ignifugation. Ces additifs peuvent être associés à des sels – borates de zinc principalement - qui améliorent la cohésion du résidu d'alumine durant et après l'inflammation.

Ce n'est cependant pas suffisant et les développements actuels cherchent à augmenter l'efficacité et la processabilité des composés en ajustant les propriétés de l'hydroxyde, telles que la distribution de taille des particules, la densité ou le traitement de surface des particules de RF. Tous les RF minéraux sont solides à température ambiante. Insérés dans la matrice polymère sous forme de particules, ils jouent le rôle de charge. Historiquement, il est connu que l'état de surface des charges a un rôle important pour leur incorporation dans les plastiques : la viscosité du mélange et ensuite les propriétés mécaniques peuvent largement être améliorées si on optimise les interactions entre les charges et le polymère. Ceci améliore aussi la formulation et l'extrusion. Le traitement des surfaces d'hydroxyde de magnésium est indispensable alors que dans le cas des composés d'aluminium il est moins important. Les traitements de surface peuvent être améliorés par des vinyl silanes ou des amino silanes. Par exemple, dans la Fig.46 on voit le rôle du couplage aminosilane pour un EVA formulé avec divers taux d'ATH, sur la vitesse de fusion d'un volume donné (MVI pour Melt Volume Index).

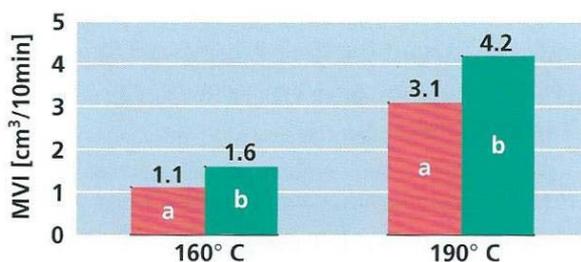
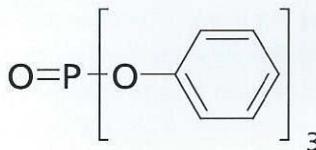


Figure 46²⁴¹ : Melt Volume Index de l'EVA (19% de VA) chargé avec 60% d'ATH, surface avec de l'aminosilane, pour deux types d'ATH. a) standard et b) amélioré (Nabaltec)

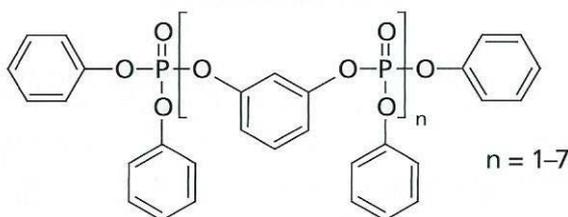
Les dérivés organiques du phosphore

Dans le cas des composants électroniques, outre le test au feu dit UL94²⁴², les plastiques doivent être stables thermiquement et mécaniquement, ils doivent être stables en présence d'eau, recyclables, observer les directives RoHs et WEEE et bien sûr être facilement préparés. Quatre composés phosphorés présentent des propriétés intéressantes, qui sont rappelées dans la Fig. 47. Ce sont tous des esters phosphorés, parfois regroupés sous le sigle PEFR (Phosphate Ester Flame Retardants) :

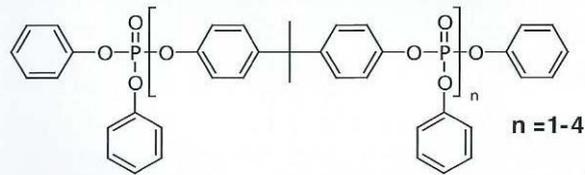
Tri-phenyl phosphate (TPP)



Resorcinol bis (diphenyl phosphate) (RDP)



Bis-phenol A bis (diphenyl phosphate) (BDP)



Resorcinol bis (2,6-dixylynyl phosphate) (RDX)

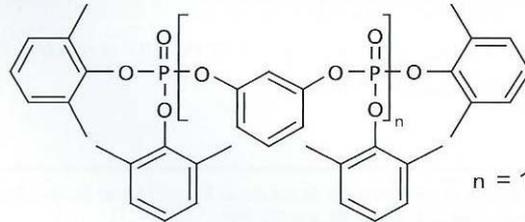


Figure 47 : Retardateurs de flamme phosphorés pour l'électronique²⁴³

Leurs propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le Tableau 54.

Tableau 54 : Propriétés physico-chimiques de quatre esters de phosphate

Propriétés	TPP	RDP	BDP	RDX
Chemical name	Triphenyl Phosphate	Resorcinol Bis-(Diphenyl Phosphate)	Bisphenol A Bis-(Diphenyl Phosphate)	Resorcinol bis(2,6-dixylynyl phosphate)
CAS number	115-86-6	57583-54-7	5945-33-5	139189-30-3
Appearance	Solid	Liquid	Liquid	Solid
Phosphorus content [%]	9.5	10.8	8.9	9.0
Density at 25 °C [g/cm³]	–	1.31	1.26	–
Viscosity at 25 °C [mPa.s]	Melting point 49 °C	600	13000	Melting point 92 °C

Ils présentent de bonnes tenues au feu, comme l'indiquent les valeurs d'analyse thermogravimétrique (Tab.55).

Tableau 55 : Analyse thermogravimétrique (TGA) de quelques PEFR. Les valeurs indiquées correspondent aux températures auxquelles un certain taux de perte est observé

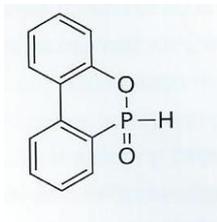
Wt. Loss	2 %	5 %	10 %
TPP	202	220	235
RDP	288	325	360
BDP	273	327	393
RDX	295	340	395

*10 °C/minute ramp rate in Nitrogen

Les phosphates organiques sont utilisés dans les mousses polyuréthanes – ils peuvent notamment contenir du chlore, et appartiennent alors également à la famille des halogénés. Ils présentent un intérêt particulier pour les plastiques transparents : PVC transparent et dans les polymères techniques PC/ABS. La difficulté que pose la formulation d'ABS anti feu relance depuis quelques années l'intérêt pour ces produits qui sont pour l'instant la seule alternative aux solutions halogénées traditionnelles pour les plastiques transparents.

Au rang des RF réactifs se trouve le DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide), un phosphinate commercialisé par divers fabricants :

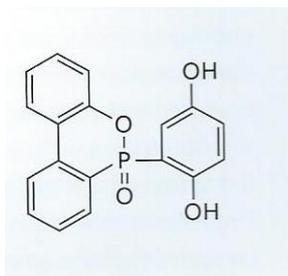
DOPO



C'est un hydrogénophos; le DOPO-HQ) permettent

une liaison P-H. Il est monofonctionnel mais divers dérivés (par exemple rec des liaisons C=C ou avec des groupes époxy.

DOPO-HQ

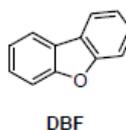
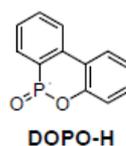
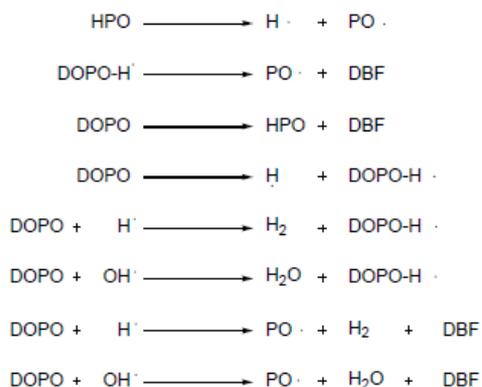


Le DOPO n'est cepen affecte leurs propriété température augmente

n retardateur de flamme pour les polyamides et les polyesters car il en cassant les liaisons amide et esters par acidification dès que la

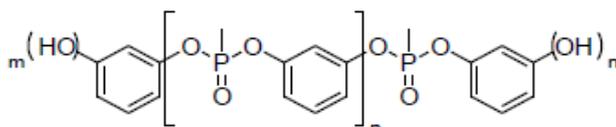
Le DOPO agit par un espèces actives, selon

la phase gazeuse et ce sont les espèces PO et HPO qui sont les ¹⁴ :



Le DOPO est recommandé en association avec de l'ATH ou du AOH.

Le poly(1,3-phénylène méthylphosphonate).

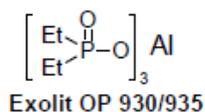


avec n et m = 0,1

En raison de son groupement hydroxyl terminal il peut réagir pour former un polymère et agit comme un agent ignifugeant pour les résines époxy. Il est actuellement commercialisé par ICL-IP sous le nom de Fyrol PMP

pour les applications E&E. Pour une résine époxy novolac avec 20% en poids de Fyrol PMP et 35% en poids d'ATH on peut obtenir une résine classée UL94-V0.

On trouve aussi, chez Clariant, un phosphinate d'aluminium, commercialisé sous le nom d'Exolit PO 930/935



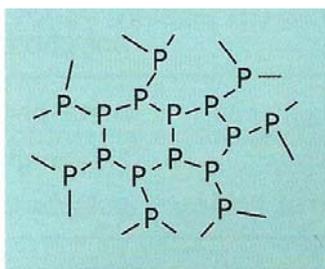
Les dérivés minéraux du phosphore

Les phosphates minéraux connaissent un essor lié au développement des systèmes intumescents, système complexe qui met en jeu une réaction entre un donneur de carbone, un agent gonflant et un générateur d'acide. L'ensemble forme un bouclier charbonné protecteur qui limite le transfert thermique et la dégradation de l'âme du matériau. A noter que ces systèmes existent depuis de nombreuses années. Ils ont d'abord été mis en œuvre dans des peintures. En effet, les phosphates sont polaires et difficiles à comptabiliser dans l'état avec les polymères, ce qui explique que les premières applications se soient déployées via des phases aqueuses ou solvantées des peintures.

Cette chimie développe, durant la réaction, de nombreux intermédiaires qui peuvent être stabilisés par des agents de synergie pour de très faibles taux de charges - de l'ordre du pourcent. Citons par exemple les oxydes métalliques – oxyde de bore, de zinc -, les alumino silicates – zéolites et argiles ("nano clay") – qui stabilisent les intermédiaires de réaction et conduisent à une meilleure cohésion du bouclier charbonné. A noter que les argiles renforcent la cohésion du char mais limitent l'expansion, ce qui explique pourquoi ces associations sont utilisées actuellement surtout pour des applications de résistance au feu dans la câblerie, qui privilégie plus la cohésion du "char" que le gonflement du bouclier.

Le polyphosphate d'ammonium (APP) s'utilise principalement comme source d'acide dans les systèmes intumescents. Cet additif est hygroscopique c'est-à-dire qu'il fixe l'eau de manière réversible. Utilisé seul en tant que retardateur de flamme, il s'est avéré efficace dans les polyamides et polymères similaires, il est aussi fréquemment utilisé dans les peintures intumescentes.

Le phosphore rouge, en tant qu'ignifugeant fait preuve de la plus grande efficacité, dans les polymères contenant de l'oxygène, tels que le polycarbonate, le polyéthylène téréphtalate, les polyamides et les résines phénoliques^{245, 246}.

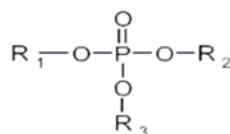


Structure du phosphore rouge

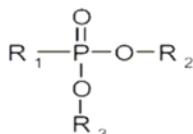
Le phosphore rouge est non toxique, il est stable thermiquement jusqu'à 450°C. Contrairement au phosphore blanc il n'est pas spontanément inflammable. Comme sa structure est celle d'un polymère, lors d'une combustion il se transforme en molécules P2 qui sont des espèces actives en phase gazeuse. Il agit en formant des liaisons phosphore-oxygène qui entraînent un clivage des esters à des températures plus basses. Cela donne des composés aromatiques moins volatils qui réticulent ensuite. De plus, il forme à la surface du polymère un bouclier thermique qui inhibe la combustion.

Son utilisation présente quelques inconvénients dus à sa couleur rouge qui peut dénaturer celle des polymères et au fait qu'il produit du gaz de phosphine toxique en brûlant. De plus, le phosphore rouge réagit avec l'humidité et forme de la phosphine gazeuse toxique. Son emploi nécessite donc une stabilisation et une encapsulation.

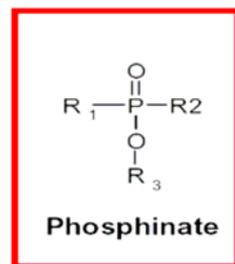
Les évolutions actuelles mettent en avant d'autres degrés d'oxydation du phosphore, tels que les phosphinates d'aluminium. Cette molécule est plus stable thermiquement que ses homologues "phosphatés", et est plus réactive ce qui permet d'avoir des effets intéressants sur les PA, ABS époxy à des taux de charge qui restent compatibles avec les procédés de mise en œuvre.



Phosphate



Phosphonate

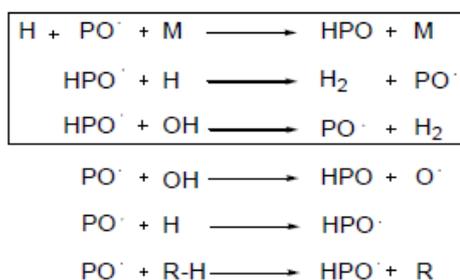


Phosphinate

Ces composés sont transformés à température plus élevée en acides phosphoriques qui, en réaction avec le matériau de base, forment une couche de mousse, isolant la chaleur et l'oxygène. Les liaisons phosphorées constituent la base essentielle des retardateurs de flammes 'intumescents'.

L'avenir se dessine autour de ces différents degrés d'oxydation du phosphore, substitués ou non par des groupements azotés afin de décliner des principes actifs dont la réactivité permet d'élargir le panel des résines traitées.

Les composés du phosphore, lors d'une combustion, permettent la recombinaison des radicaux H et le piégeage des radicaux OH, par le phosphore moléculaire selon le schéma :



où M est un élément extérieur à la réaction, tel que les parois de l'enceinte. Les radicaux PO et les dérivés PO₂ sont rapidement oxydés en P₂O₅. Au total, sous stress thermique, la plus grande partie du phosphore est oxydée en pentoxyde de phosphore (P₂O₅) qui est ensuite hydrolysé en acide polyphosphorique (H_xPyO_z). Les acides polyphosphoriques jouent un grand rôle dans la formation du carbonisat. La formation de phosphore volatil, qui contribue à l'extinction des feux, décroît avec le degré d'oxydation du phosphore dans la molécule de RF.

Un autre mode d'action des composés phosphorés serait de produire, en phase gaz, des gaz inertes (de l'eau par exemple) qui dilueraient les gaz inflammables. Le plus probable est que les deux mécanismes se produisent.

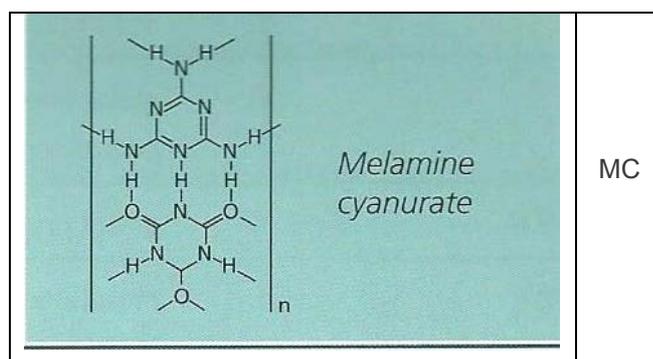
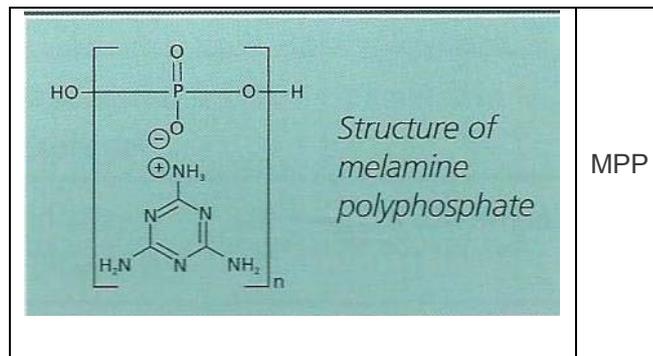
Les retardateurs de flamme phosphorés (organiques ou inorganiques) sont en général sans danger et ne forment que très peu de gaz toxiques car les composés phosphorés sont bloqués dans le carbonisat²⁴⁷.

Les retardateurs de flamme sont considérés comme peu nuisibles à l'environnement²⁴⁸. Le cas particulier du DOPO est regardé par de nombreux auteurs^{249, 250}.

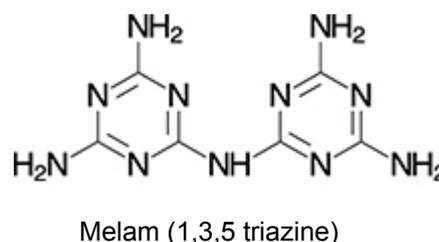
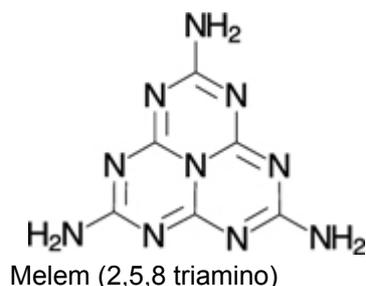
Les retardateurs de flamme phosphorés, malgré de bonnes propriétés physico-chimiques, des taux de charge plus faibles que ceux des charges classiques (e.g., ATH) ne sont employés que très progressivement car ils restent plus chers que les RF classiques.

Les dérivés de l'azote

Les retardateurs de flamme azotés sont typiquement des dérivés de la mélamine, tels que le polyphosphate de mélamine (MPP), le cyanurate de mélamine (MC),



ou le melem, le melam,



Par exemple, Delacal™ NFR HP est un retardateur de flamme composé d'un mélange des deux Melem et Melam.

Le polyphosphate de mélamine (MPP) est utilisé principalement en combinaison avec d'autres RF, tels que les phosphinates métalliques, les hydroxydes métalliques et les phosphates²⁵¹. Il est caractérisé par une bonne stabilité thermique, il a peu d'incidence sur les propriétés du polymère. Sous contrainte thermique, le MPP se décompose endothermiquement et relâche des gaz azotés inertes (e.g., ammoniac) qui diluent l'oxygène et les gaz inflammables dans la flamme. Dans le même temps, de l'acide phosphorique est souvent formé, ce qui favorise la formation du carbonisat²⁵².

Les dérivés azotés et phosphorés

Les dérivés azotés et phosphorés sont souvent utilisés en synergie. On trouve les acides minéraux azotés inorganiques du genre mélanges de polyphosphate d'ammonium. Le polyphosphate d'ammonium se transforme à une température élevée en azote et phosphore. L'azote diminue la concentration d'oxygène contre la surface tandis que le phosphore assure une carbonisation rapide de la surface, qui fond dès lors moins facilement. Pour obtenir avec les retardateurs de flamme non halogénés le même effet que celui assuré par les halogènes, il faut généralement appliquer une combinaison de différents types. Par ailleurs, il faut généralement aussi des concentrations plus élevées pour obtenir l'effet souhaité, ce qui implique la recherche appliquée de nouvelles formulations de fibres, de nouveaux revêtements ou additifs, intégrant les composants retardateurs de flammes.

On trouve ainsi par exemple la commercialisation de la ligne Safire chez Floridienne Chimie²⁵³ (Fig.48) où des phosphates minéraux sont associés à divers oxydes métalliques.

Les phosphates minéraux – pyrophosphates, polyphosphates d'ammonium ou de mélamine - sont disponibles sous forme de charges pour différentes applications dans les peintures, plastiques et sont les plus utilisés car ils présentent une température de dégradation qui est compatible avec la mise en œuvre et avec la température de dégradation de la matrice à protéger.

L'essor de ces matériaux dans les plastiques est lié au développement de grades "coatés" – époxy, cyanurate de mélamine - qui a facilité la diffusion dans les polymères thermoplastiques et thermodurcissables.

On regroupe parfois ces remplaçants des retardateurs de flamme halogénés sous la nomenclature PIN (P pour phosphore, I pour inorganiques et N pour azote) ou bien encore HFFR pour Halogen Free Flame Retardants.

Il existe d'autres RF à base de bore par exemple dont on ne parlera pas car ils sont peu utilisés dans les applications E&E.

Safire® 200 – Melamine Poly (Aluminium Phosphate)

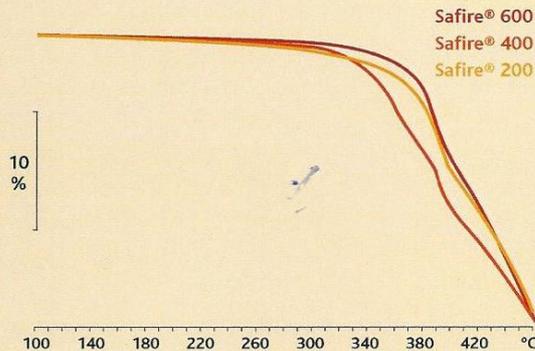
- **Appearance:** white powder
- **D90 (µm)*:** <30
- **pH value (10% suspension in water):** 5.0
- **Onset (°C):** 365
- **P (%):** 17.4 ± 1.0 / **N (%):** 30.3 ± 2.0 / **Al (%):** 5.0 ± 0.5
- **Recommendations:** for polymers with moderate processing temperatures (<250°C)
- **Advantages:** synergistic with phosphinates, aluminium hydroxyde

Safire® 400 – Melamine Poly (Zinc Phosphate)

- **Appearance:** white powder
- **D90 (µm)*:** <30
- **pH value (10% suspension in water):** 6.3
- **Onset (°C):** 335
- **P (%):** 14.0 ± 1.0 / **N (%):** 32.5 ± 2.0 / **Zn (%):** 14.0 ± 1.4
- **Recommendations:** PA66
- **Advantages:** synergistic with phosphinates and nitrogen based FRs, highly effective in PA66, provides better arc-tracking resistance (CTI) than conventional flame retardants, reduces significantly smoke opacity/toxicity, provides highest ranking to reinforced PA66 towards the European standard EN 45545-2 / R22

Safire® 600 – Melamine Poly (Magnesium Phosphate)

- **Appearance:** white powder
- **D90 (µm)*:** <30
- **pH value (10% suspension in water):** 6.7
- **Onset (°C):** 368
- **P (%):** 17.6 ± 1.0 / **N (%):** 30.2 ± 2.0 / **Mg (%):** 5.8 ± 0.6
- **Recommendations:** PBT, high temperature PA
- **Advantages:** synergistic with phosphinates, highly effective in PBT, provides better arc-tracking resistance (CTI) and UL94 properties than conventional flame retardants



(*) : Finer grade available for cable applications

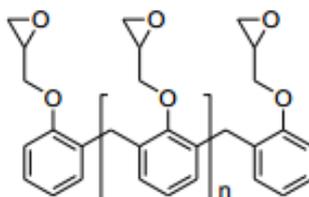
Figure 48 : Produits Safire®

Enfin on trouve de l'hydroxystannate ($ZnSn(OH)_6$ ou ZHS) et du stannate de zinc ($ZnSnO_3$ ou ZS). Ils s'utilisent essentiellement comme agents synergiques non toxiques de remplacement du trioxyde d'antimoine dans le PVC et d'autres systèmes polymériques halogénés. Toutefois, ils trouvent depuis peu un emploi croissant dans des préparations dépourvues d'halogènes et sont particulièrement efficaces en remplacement partiel de matériaux de charge tels que l'ATH et l'hydroxyde de magnésium, sous forme de mélanges en poudre ou de particules enrobées²⁵⁴. ZHS a tendance à augmenter la LOI et à réduire la quantité de fumées, alors que Sb_2O_3 tout en augmentant le LOI a tendance à augmenter les fumées.

10.2.3. Quelques formulations de remplacement

L'innovation combinatoire

Dans le Tab.56 sont reportées des données caractéristiques d'une résine époxy de Dow Chemicals, la Dow DEN 438, une résine époxy Novolac²⁵⁵



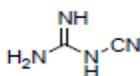
Phenol Novolac Epoxy

ignifugée à l'aide de différents retardateurs au phosphore.

Tableau 56 : Quantités de RF phosphorés nécessaires pour classer UL94-V0 une résine époxy (DOW DEN 439 durcie au DICY/Fenuron² –sans renforts de fibres de verre-)

Resin hardened with DICY / Fenuron				
Flame Retardant	Phosphorus-content [%]	FR-content [%]	UL 94 (4 mm)	Tg (DSC) [°C]
Metal phosphinate	2.0	10.0	V0	169
MPP + Metal phosphinate	1.6	8.0	V0	179
Poly(1,3-phenylene Methylphosphonate)	3.2	23.5	V0	165
DOPO-HQ	1.4	17.0	V0	161
DOPO	1.6	11.2	V0	155
DOPO + 30 % Boehmite	0.4	2.9	V0	168

² DICY est le dicyandiamide de structure



, il sert de durcisseur

Tableau 57 : Quantités de RF phosphorés nécessaires pour classer UL94-V0 une résine époxy (DOW DEN 439 durcie au phénol novolac/NMI –sans renforts de fibres de verre-)

Resin hardened with phenol novolak / NMI				
Flame Retardant	Phosphorus-content [%]	FR-content [%]	UL 94 (4 mm)	Tg (DSC) [°C]
Metal phosphinate	0.6	3.0	V0	172
Poly(1,3-phenylene Methyl-phosphonate)	0.7	4.9	V0	174
DOPO-HQ	0.7	7.4	V0	169
DOPO	0.8	5.6	V0	164

On pourra trouver une analyse complète des études de remplacement des retardateurs de flamme bromés pour les résines époxy dans les applications E&E dans la Ref.²⁵⁶.

Les nanomatériaux

Dans certaines publications académiques, il est fait allusion à l'emploi de nanoparticules (nanotubes de carbone, nanoclays). Ces études n'ont pas, à l'heure actuelle, de débouchés connus et ne semblent pas être commercialisés.

L'intumescence

Presque tous les systèmes intumescent contiennent les trois éléments suivants :

- Un agent déshydratant, tel que l'APP.
- Un composé riche en carbone, tel que le pentaérythritol (PER)



- Une source de gaz généralement constituée d'un composé azoté tel que la mélamine.

La principale fonction de l'APP est de catalyser la déshydratation des autres éléments constitutifs du système. Il est cependant utilisé à des concentrations assez élevées, en partie parce qu'il contribue à la formation d'une structure carbonneuse. Dans les polyoléfines, il s'est avéré synergique avec la mélamine et le PER.

D'autres systèmes intumescent faisant appel, entre autres, au graphite expansible ou à des composés siliceux ou contenant des hydroxydes métalliques, parfois incorporés sous forme de nanocomposites, existent pour les polymères. D'après de récents travaux de recherche, les nanoparticules d'argile seraient des matériaux prometteurs comme charge formant des résidus carbonneux offrant une bonne protection contre le feu. Il s'agit toutefois d'applications qui sont encore au stade expérimental²⁵⁷.

Dans le PVC, on se sert de complexes métalliques, tels que les composés zinc-molybdène, associés à des esters de phosphate et à l'ATH pour augmenter efficacement la production de carbonisat.

Quel que soit leur mode de fonctionnement, le fait qu'ils induisent la formation d'une épaisse couche carbonneuse, une forte concentration de carbone, une viscosité élevée du matériau fondu et une faible capacité de pénétration et de propagation de la chaleur permet aux systèmes intumescent de réduire efficacement l'inflammabilité et les émanations^{258, 259}.

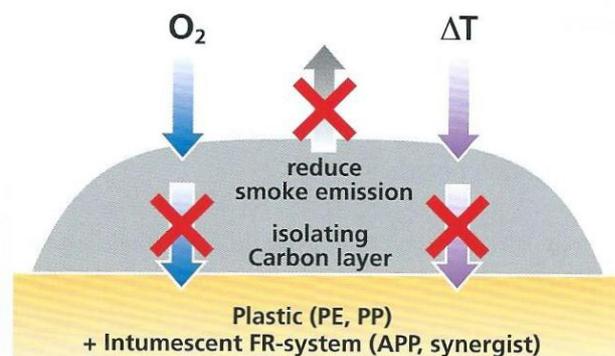


Figure 49 : Mécanisme de l'intumescence

Notons que l'intumescence est utilisée dans de nombreux domaines. Par exemple, pour des architectures métalliques. A partir de 180°C, la peinture intumescente par des transformations physico-chimiques forme une sorte de « meringue » thermiquement isolante qui ralentit l'échauffement de l'acier et retarde ainsi le moment où l'acier atteint sa température de ruine généralement comprise entre 470°C pour les poteaux et 550°C pour les poutres.

10.2.4. Les conséquences sur les matières plastiques

Les polymères ainsi additivés en plus d'être conformes aux normes de feu des secteurs industriels d'application, doivent conserver des propriétés de transparence, de couleur, mécaniques, de densité et de résistance à la rayure.

Le Tab.57 donne un aperçu des polymères dans lesquels on peut incorporer des RF pour des applications HHR de câbles.

Tableau 58 : Aperçu des retardateurs de flamme utilisés dans des câbles HFFR

Flame retardant	Polymers	Applications and effectiveness
Aluminium-tri-hydroxide (ATH) Magnesium-dihydroxide (MDH) Boehmite (AOH) (aluminium-oxide-hydroxide)	Low density polyethylene Ethyl vinyl acetate Polyolefins	In fire, these mineral FRs decompose, absorbing energy, releasing water (reducing fire intensity and diluting fire gases), and causing charring (fire barrier)
Phosphorus flame retardants	Used in fire resistant coatings for cables	The coatings form a charred foam layer on the cables
Zinc borate	Synergist with ATH	
Phosphate esters (e. g. Tricresyl Phosphate TCP)	Rubber	Flame inhibition and charring fire resistance properties of phosphorus
Melamine cyanurate, melamine phosphate,	Polyamides Polypropylene	A low dosing between 7–15 % results in polymer decomposing (PA) without flaming
Red phosphorus	Polyolefins	
Intumescent products based on Ammonium polyphosphate (APP), Aluminium phosphinates, Aryl phosphates	Polyolefins, Thermoplastic Elastomers	With loadings of 15–30 % newly developed products can achieve highest fire safety standards (UL 94 V0) by formation of an insulating fire barrier

Le Tab.59 présente un résumé des propriétés techniques typiques qui peuvent être obtenues avec des retardateurs non halogénés pour différents polymères et avec différents renforts de fibres de verre. Ces valeurs ne sont que des moyennes car les propriétés réelles dépendent de nombreux autres paramètres dont

la nature précise du polymère, des additifs et des procédés. Ce tableau donne cependant une idée des avancées des développements.

Tableau 59 : Polymères utilisés dans les composants électroniques et retardateurs de flamme associés³

	glass fiber [%]	halogen-free FR	tensile strength [N/mm ²]	notched impact [kJ/m ²]	GWIT [°C]	UL 94
Polyamide 6	0	melamine cyanurate	~ 75	~ 4	> 775	V0
	30	metal phosphinate + N-synergist	~ 160	~ 15	775	V0
Polyamide 6,6	30	metal phosphinate + N-synergist	~ 150	~ 14	775	V0
	30	red phosphorus	~ 160	~ 18	775	V0
	30	melamine polyphosphate	~ 140	~ 12	675	V0
HTN	30	metal phosphinate	~ 140	~ 8	775	V0
PBT	0	metal phosphinate + N-synergist e. g. melamine polyphosphate	~ 45	~ 3	775	V0
	30	metal phosphinate + N-synergist e. g. melamine polyphosphate	~ 110	~ 7	800	V0
PET	0	metal phosphinate + N-synergist e. g. melamine polyphosphate	–	~ 2	800	V0
	30	metal phosphinate + N-synergist e. g. melamine polyphosphate	–	~ 8	800	V0
Polyolefines	0	intumescent system	10–30	~ 3	800	V0
Polyolefines	20	intumescent system	70	~ 6	825	V0

10.2.5. Les taux de remplacement

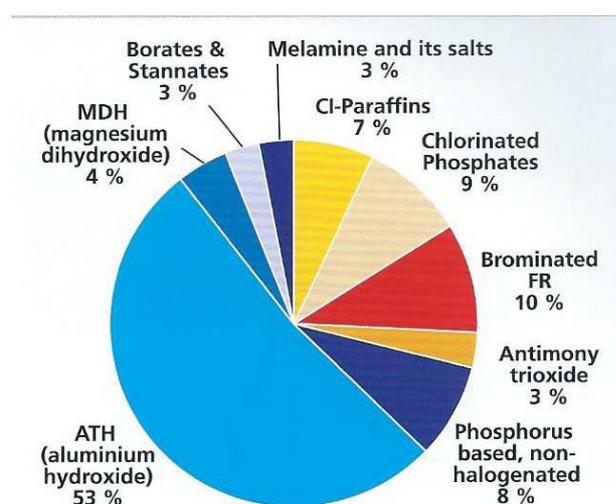
Dans le Tab.60 sont regroupés les différents retardateurs de flamme non-halogénés, présentés précédemment, avec leur gamme de température et le taux d'incorporation nécessaire (calculé en quantité atomique).

³ Notched impact : essai de flexion par choc sur éprouvettes entaillés Charpy (= essai de Charpy)
GWIT : Glow Wire Ignition Temperature

Tableau 60 : Retardateurs de flamme non-halogénés, présentés précédemment, avec leur gamme de température et le taux d'incorporation nécessaire

RF non-halogéné	Taux de phosphore	Stabilité thermique (°C)	Rqs
Phosphinates métalliques	> 23%	320	Souvent combiné à des synergistes azotés
Phosphinates inorganiques	20 à 40%		
MPP	≈ 25%	300	Souvent utilisé comme synergiste avec des RF phosphorés
MC	Jusqu'à 20%		Souvent utilisé comme synergiste avec des RF phosphorés
P rouge	5 à 8%	450	
Aryl phosphates et phosphonates (e.g. BDP)	10 à 20%		Souvent utilisés en co-formulation
MDH	40 à 50%	320	
Phosphate d'ammonium	20 à 30%		Utilisé avec des synergistes azotés

Ceci conduit à une consommation européenne en retardateurs de flamme donnée Fig.50 pour l'année 2007.



**Figure 50 : Consommation de RF en Europe (2007)²⁶⁰
(total 498 000 tonnes)**

ou bien, plus précisément pour les applications électroniques (Fig.51) en 2007²⁶¹

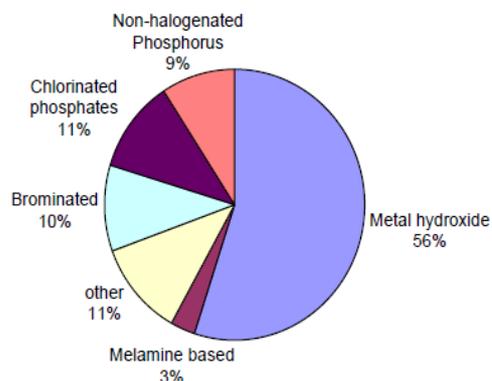


Figure 51 : Marché des RF pour les applications électroniques

que l'on doit comparer à la demande de plastiques pour l'électronique (Fig.52) en Europe en 2007.

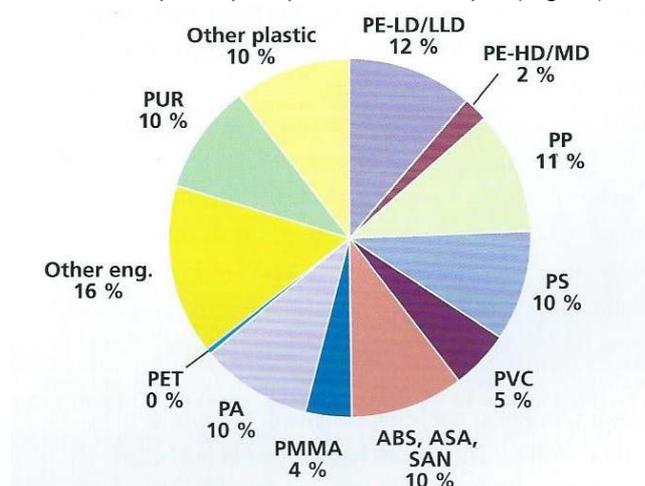


Figure 52 : Demande de matières plastiques pour les applications E&E en Europe (2007)²⁶² (total 2,1 millions de tonnes)

Les Figures 50 et 51 montrent que la proportion de RF non-halogénés est déjà grande, même si les chiffres ci-dessus sont difficiles à interpréter puisque de nombreux composés agissent en synergie. Si l'on ajoute à cela la Fig 52 donnant la répartition des types de polymères utilisés dans les applications électroniques, on comprend pourquoi il existe tant de RF différents pour pouvoir donner à un polymère les propriétés utiles à diverses applications.

Un rapport d'étonnement a été rédigé en 2013²⁶³, il passe en revue tous les fabricants et les laboratoires de recherche intervenant dans le domaine.

10.2.6. Les conséquences sur les filières de traitement de déchets

Si on regroupe toutes les données fournies précédemment, il apparaît :

- Pour les eaux usées, on s'attend à une très faible présence des remplaçants de RFB dans les eaux usées, car les nouveaux RF (y compris les bromés) ont des masses molaires qui empêchent l'exsudation en conditions d'usage.
- Pour le stockage de surface. La même remarque s'applique. Il y aura moins de lixiviation.
- Pour l'incinération, la situation est variable. Les températures de fonctionnement des nouveaux RF étant toutes inférieures à 450°C, lorsqu'un plastique contenant des RF va être incinéré, la situation va être celle déjà exposée, à savoir la partie organique de la molécule va être détruite. Il ne faut donc plus s'occuper que des éléments (Br, Sb, Mg, Al, Zn, Sn et P) et de leurs composés à l'état gazeux ou solide.
 - o Le brome et l'antimoine ont déjà été traités dans les chapitres précédents sur les RFB
 - o Le magnésium et l'aluminium pour lesquels une connaissance existe déjà
 - o L'azote conduira à des composés oxygénés pour lesquels une connaissance existe déjà

- Le phosphore donnera essentiellement des composés gazeux (oxydes principalement) qui sont facilement hydrolysés et forment des acides phosphoriques facilement abatables.
- En cas de fabrication de phosphine, il convient d'en analyser plus à fond la stabilité thermique.

Par contre, on peut anticiper des problèmes si des agents de surface pour les charges introduisent des composés difficilement séparables. En cas d'incorporation de nanomatériaux, une problématique nanoparticules peut apparaître.

Dans le cas de nouveaux retardateurs non bromés, il n'y aura évidemment plus de brome (sous forme Br₂ ou HBr) il n'y aura plus non plus de dioxines mixtes chlorées/bromées.

10.3. Les gains environnementaux

En l'absence de données sur leurs effets sanitaires et écologiques, il n'est pas toujours possible d'effectuer une comparaison complète entre tous les systèmes ignifugeants connus ou en cours de développement. Toutefois, il est possible d'utiliser le système de classement présenté dans le Tableau 61 pour évaluer la toxicité et l'écotoxicité d'un produit qu'on envisage d'utiliser comme remplaçants. Le but du tableau est de donner un aperçu global des caractéristiques de danger, présentées de façon aussi comparable que possible. Ce système a été utilisé par certains organismes américains dans des études récentes sur les solutions de remplacement possibles pour des BDE^{264, 265}.

Tableau 61 : Effets de certains produits ignifugeants de remplacement du pentaBDE sur la santé et l'environnement²⁶⁶

Substance	Toxicité	Ecotoxicité	Observations
Retardateurs de flamme inorganiques et synergistes			
Hydroxyde d'aluminium (ATH)	Peu préoccupante à préoccupante	Peu préoccupante à préoccupante pour certaines espèces	Ecotoxicité : Peu de données disponibles
Hydroxyde de magnésium	Peu préoccupante	Peu préoccupante	Toxicité et écotoxicité : Peu de données disponibles
Phosphore rouge	Nulle pour la substance pure Peu préoccupante	Hautement inflammable et très toxique pour les organismes aquatiques	Susceptible de conduire à la formation de gaz de phosphine toxique durant la combustion en présence d'humidité
Polyphosphate d'ammonium	Données insuffisantes pour une évaluation	Données insuffisantes pour une évaluation	Susceptible d'être légèrement irritant pour la peau
Borate de zinc	Très préoccupante en ce qui concerne le zinc	Forte toxicité aiguë en milieu aquatique	Informations limitées en ce qui concerne la toxicité et l'écotoxicité
Composés du bore autres que le borate de zinc (<i>borax et tétraborate de disodium</i>)	Moyennement préoccupante du fait des effets sur la reproduction et le développement constatés sur deux générations	Données limitées	Informations limitées en ce qui concerne la toxicité et l'écotoxicité
Trioxyde d'antimoine	Classé comme potentiellement cancérigène par le CIRC ²⁶⁷ et l'Union européenne	Peu préoccupante	Susceptible de produire des vapeurs toxiques ou irritantes durant la combustion
Hydroxystannate et stannate de zinc (ZHS et ZS)	Peu préoccupante	Peu préoccupante	Très faible toxicité aiguë Très faible solubilité dans l'eau Mais informations limitées

Retardateurs de flamme organophosphorés			
Phosphate de triéthyle	Aucune information disponible	Aucune information disponible	
Phosphates d'aryle	Peu préoccupante	Quelques composés présentent une forte toxicité aiguë en milieu aquatique	
Composés phosphorés contenant des halogènes	Quelques composés sont moyennement reprotoxiques	Quelques composés présentent des valeurs de persistance et de toxicité aiguë en milieu aquatique moyennes ou élevées	Les problèmes sont liés au brome
Phosphate de tris(2-chloro-1-propyle) (TCPP ou TMCP)	Préoccupante	Peu préoccupante	Fait l'objet d'une évaluation des risques dans l'Union européenne en tant que substance de la 4 ^e liste prioritaire. Sera transféré au programme REACH
Phosphore réactif	Aucune information disponible	Aucune information disponible	
DOPO	Peu préoccupant	Peu préoccupant	Informations limitées
BDP	Très préoccupant	Très préoccupant	
RDP	Très préoccupant	Très préoccupant	
Retardateurs de flamme organiques azotés			
Mélamine	Peu préoccupante	Peu préoccupante persistance	Dermatites allergiques signalées chez des travailleurs

Toutefois, une étude sur l'évaluation des risques dans l'environnement des retardateurs de flamme, tout en soulignant le manque de données, indique que l'isodécyl diphényl phosphate (retardateur de flamme non bromé) peut poser problème pour la santé humaine et l'environnement²⁶⁸.

Mg(OH)₂, ZHS et ZS ne montrent pas de bioaccumulation ou de toxicité particulières, on peut penser que ce seront de bons remplaçants.

Les données toxicologiques et écotoxicologiques sur les solutions de remplacement potentielles présentent des lacunes mais les informations disponibles montrent qu'il existe dans le commerce des ignifugeants moins dangereux qui peuvent remplacer certains RFB bannis. Toutefois, il manque des études précises et exhaustives pour pouvoir conclure définitivement. En particulier, la présence d'étain n'a pas été évaluée.

10.4. Les gains pour la recyclabilité

Les taux de recyclabilité sont souvent de 20%. Des études ont été menées pour voir si ces taux permettent d'obtenir des matières plastiques satisfaisantes pour l'industrie. Différents tests sont réalisés et quelques exemples sont reportés dans les Tableaux 62 à 64.

Tableau 62 : Tests de flammabilité d'un PC/ABS avec deux RF, pour le test UL 94 (flamme de 1,6mm)

Additive(s)	RDP	BDP
Recycle 1	V0	V0
Avg. flame time	1.0	1.1
Recycle 5	V0	V0
Avg. flame time	0.9	1.1

Tableau 63 : Impact Izod (3,2 mm) pour un PC/ABS recyclé jusqu'à 5 fois

Izod [kJ/m²]	Recycle 1	Recycle 2	Recycle 3	Recycle 4	Recycle 5
BDP	491	491	512	512	532
RDP	619	534	619	534	577

Tableau 64 : Evolution de la vitesse de fusion au cours de cycles pour un PC/ABS

ASTM-1238, 260 °C/2 kg.	BDP
	g/10 minutes
Initial BDP	19.0
Recycle 1	20.5
Recycle 3	22.1
Recycle 5	20.9
	RDP
Initial RDP	14.5
Recycle 1	16.3
Recycle 3	17.2
Recycle 5	16.8

10.5. Les gains économiques

Sous la pression de diverses directives, les fabricants de matériel électronique se sont fixés des objectifs datés, pour la suppression des composés halogénés. Ces objectifs sont résumés dans le Tableau 65.

Tableau 65 : Echancier de suppression des halogènes dans les appareils électroniques de différentes marques²⁶⁹

halogen specification	PVC		Br, Cl and their compounds	
	specification	timeline	specification	timeline
Nokia	not intentionally added		Br < 900 ppm, Cl < 900 ppm	all products by 2008
Sony-Ericsson	banned	exclusion by end of 2006	Br < 900 ppm, Cl < 900 ppm, Br+Cl < 1500 ppm	all new products by end of 2006
Lenovo	banned (> 25 g part)	new product from 2009		all products from 2009
Dell	not intentionally added (> 25g part)		Br < 900 ppm, Cl < 900 ppm	all products from 2009
LG	< 100 ppm	begin phase out in 2008; exclusion from all products 2010	Br < 900 ppm, total halogen < 1500 ppm	all products from 2010
Sony	banned (FFC and package)			
Samsung	banned (package)			all mobile phone products from 2010
Toshiba	not intentionally added	begin phase out 2009		begin 2009
Wistron			Br < 900 ppm, Cl < 900 ppm, Br+Cl < 1500 ppm	begin 2008 3Q
Apple	not intentionally added (> 25 g part)		Br < 900 ppm, Cl < 900 ppm, Br+Cl < 1500 ppm	all products by the end of 2008
HP	Cl < 900 ppm	all new computing products from 2009	Br < 900 ppm	all new computing products from 2009
Intel	1000 ppm (reporting threshold only)		not intentionally added	

Ces objectifs généraux souffrent cependant d'exceptions, le PVC reste le polymère de choix pour la câblerie, quant aux circuits imprimés soumis à de fréquents chocs électriques ils sont toujours ignifugés par des retardateurs bromés.

Notons aussi que, si l'utilisation de retardateurs minéraux (à base de magnésium ou d'aluminium) s'étend, le traitement des déchets sera fortement impacté. Avec des retardateurs bromés, il faut gérer HBr et Br₂, alors qu'avec les composés minéraux on retrouvera le magnésium et l'aluminium en quantité dans les mâchefers.

Conclusion

Un produit qui accède au marché est un produit pour lequel une combinaison adéquate a été choisie entre la matrice polymère, le système retardateur de flamme et les agents de synergie. Trois grandes familles de retardateurs de flamme se partagent le marché : les produits halogénés (composés bromés ou chlorés), les produits phosphorés (organophosphorés, phosphates minéraux) et les hydroxydes métalliques (ATH, MgOH, ...). Les agents de synergie, quant à eux, comprennent les dérivés de silsesquioxane, les nanotubes de carbone, l'oxyde d'antimoine, les stannates ou les borates de zinc, ... Une ignifugation réussie passe d'abord par la compréhension de la réglementation européenne et nationale, par la compréhension des normes liées au produit et par la compréhension des essais normalisés.

Ces étapes sont déjà bien avancées aussi bien dans le monde académique que dans la sphère industrielle.

Cependant, si on effectue une comparaison²⁷⁰ à masse équivalente d'un RF halogéné et d'un RF non-halogéné, le coût est environ de 1 pour 2 en faveur du composé halogéné.

Si on regarde à la fois le coût et la performance, les composés bromés sont les composés de choix.

10.6. Le tri

Pour respecter les objectifs de recyclage, tels qu'indiqués Fig.26, le problème qui se pose, dans le cas des DEEE est illustré dans le Tab.66 où l'on voit que différents polymères ou co-polymères sont mélangés et contiennent des taux de brome variables selon les plastiques.

Tableau 66 : Répartition (possible) de polymères et de retardateurs de flamme dans un téléviseur²⁷¹

Type of plastic	HIPS	ABS	HIPS / PPO	HIPS / PPO	PC/ABS	PC/ABS
Type of flame retardant	DecaBDE Antimony	TBBPA + other BFR	RDP	BDP	RDP	BDP
Proportion of polymer	80-84%	80-84%	10-60% HIPS 30-70% PPO	10-60% HIPS 30-70% PPO	20-25% ABS 60-70% PC 0.3-0.5% PTFE	20-25% ABS 60-70% PC 0.3-0.5% PTFE
Proportion of FR& synergist (if used)	12-15% 4-5%	12-15% 4-5%	12-15%	10-14%	8.5-9.5%	~ 12.5%

Flame retardants are contained within the polymer matrix of the back casing of TV

Une approche consiste donc à séparer les matières plastiques par type de matière plastique puis à trier celles qui contiennent du brome. C'est ainsi que sont développées des méthodes de séparation de plastique et des méthodes de détermination de la quantité de brome présent.

L'ADEME²⁷² a réalisé en 2012 un état de l'art des technologies de tri et de contrôle de la qualité pour des déchets comportant un ou plusieurs matériaux (de tous types), en vue d'un recyclage, mais le cas échéant pour d'autres formes de valorisation. Ce rapport recense treize technologies dont les degrés de maturité sont variables. Le périmètre de l'étude est constitué de l'Europe, des Etats-Unis, du Canada et du Japon.

Les technologies opérationnelles, en milieu industriel et utilisables en continu sont collectées dans le Tableau 67.

Tableau 67 : Technologies de tri opérationnelles en continu

		Sigle
1	Rayons X par transmission	XRT
2	Rayons X par fluorescence	XRF
3	Induction « pilotée »	IND
3 bis	Induction magnétique tomographie planaire	PMIT
4	Spectrométrie d'émission optique	SEO
5	Spectrométrie proche infrarouge	NIR
6	Thermographie infrarouge moyen	MIR
7	Analyse de la couleur (caméra ou spectrocolorimètre)	VIS
8	Reconnaissance de forme	FOR

Les technologies moins matures sont regroupées dans le Tableau 68. Il est noté dans l'étude de l'ADEME (2012) que la LIBS existe déjà à l'état d'installation pilote alors que les autres technologies, au stade de développement de la R&D, ont un potentiel à moyen/long terme.

Tableau 68 : Technologies en développement

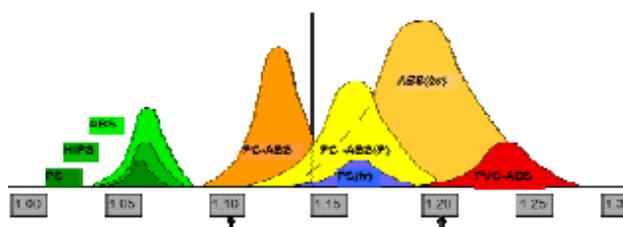
	Sigle
Spectroscopie de plasma induit par laser	LIBS
Incorporation de traceurs dans les polymères	MAR
Spectroscopie Terahertz	TER
Ultrasons	ULTRA
Spectroscopie Raman	RAM

10.6.1. Méthodes de tri des plastiques

Ce paragraphe ne sera pas développé, car hors du thème du présent rapport, mais seulement quelques grandes lignes seront rappelées pour positionner les méthodes de tri des plastiques présents dans les DEEE en particulier.

Le tri des plastiques par flottation différentielle

Tableau 69 : Distribution de densité des plastiques les plus courants



La flottation permet de séparer des fractions dont la densité ne diffère que de $0,002 \text{ g/cm}^3$. Il est ainsi possible de séparer industriellement le PP, le PP chargé de talc, le PS, le PE et l'ABS, avec des produits à 97% de pureté. La société Galloo Plastics a breveté un procédé permettant de séparer les polymères contenant des retardateurs de flamme bromés, en effectuant la séparation en aval de la flottation.

D'autres industriels effectuent une séparation moins poussée. Certains obtiennent plusieurs fractions plastiques de densités homogènes, chacune contenant un mélange de polymères, en vue d'un recyclage mécanique. D'autres récupèrent une seule phase plastique mélangée.

On peut atteindre un rendement de 90 à 95%. Le débit moyen d'une installation est de 1 tonne/heure, pour le tri de lots broyés de granulométrie moyenne 25 mm, plastiques noirs exclus.

La méthode par flottation initiée en premier n'est pas la méthode de choix car il y a de nombreuses zones de recouvrement de densités pour plusieurs plastiques. Elle présente de plus l'inconvénient de ne pas être adaptée à un procédé en continu.

Le tri des plastiques par méthodes spectroscopiques

Les méthodes spectroscopiques adaptées au tri des plastiques sont des spectroscopies allant de l'infrarouge au visible.

La spectroscopie proche infra rouge (NIR pour Near Infra-Red) est capable de trier les matériaux polymériques (sur base de leur différence d'absorption du rayonnement IR) :

- Les polymères entre eux et les fibreux (papier, coton, textiles) entre eux
- Les polymères, les fibreux et les inertes dans un flux mélangé.

Cette spectroscopie présente le grand avantage de trier le PVC et les autres polymères chlorés.

L'inconvénient du NIR est qu'il n'est pas en mesure de trier les plastiques noirs (ceux contenant du noir de carbone).

La *thermographie infrarouge moyen (MIR)* analyse la différence de température avant et après éclairage par une source MIR. Un capteur analyse la dispersion de chaleur. Cette méthode plus récente cherche à trier les plastiques et caoutchouc noirs, les plastiques contenant des RFB.

La *spectroscopie visible* analyse les couleurs. Elle permet de séparer les plastiques de couleurs différentes, en particulier pour le PET.

Toutes les méthodes spectroscopiques fonctionnent en continu, au niveau industriel.

10.6.2. Méthodes de détection du brome

Les méthodes de spectrométrie X

La *spectroscopie de rayons X en transmission (XRT)* permet de détecter la composition atomique des matériaux. Elle permet un tri optimal des métaux ou de tout atome lourd spécifique (tel que le brome). Spécifique des atomes, la méthode ne permet pas d'identifier les molécules. Cette méthode est spécifique des atomes et n'est pas en mesure de déterminer la nature moléculaire des polymères ou des RFB.

La spectroscopie de rayons X par fluorescence (XRF) consiste à envoyer une source de rayons X sur un échantillon et à recueillir le rayonnement émis en retour par l'échantillon. Cette spectroscopie est spécifique des métaux et des atomes lourds (par exemple, le brome). Comme dans le cas précédent, cette méthode est spécifique des atomes et n'est pas en mesure de déterminer la nature moléculaire des polymères ou des RFB.

Ces deux spectroscopies peuvent fonctionner en continu.

Des exemples de mise en place sur des chaînes de tri de plastiques contenant des taux variables de RFB sont rapportés dans la littérature. Tris effectués selon les plastiques ou selon le taux de brome.

Pour les plastiques contenant plus de 1% de brome, 83% des plastiques sont identifiés, 5% des plastiques bromés sont classés de façon erronée, le reste n'est pas trié. Ce qui représente une incertitude de 17%.

On peut considérer qu'en dessous de 1% (ce qui est le cas des RFB dans les plastiques), le tri fonctionne correctement (Tab.70).

Tableau 70 : Efficacité du tri par spectrométrie X

Separation Plastic + Br	Accept	Reject
Fraction	[wt%]	[wt%]
Plastic with Br <500 ppm	82	14
Plastic with Br 500ppm-1%	12	4
Plastic with Br >1%	5	83
Not determined	1	0
Total	100	100

Au total, la méthode est un moyen efficace de tri des plastiques bromés et non bromés (Tab.71), le taux de tri est de 83%.

Tableau 71: Taux d'efficacité d'un tri (% en poids)

XRF Sensor	Accept	Reject
Brominated	2.2	86.7
Non - Br	97.8	13.3
Recovery Br	11.0	89.0
Rec Non - Br	97.3	2.7
Balance	83.0	17.0

C'est ainsi qu'il est possible de séparer divers plastiques selon une présentation du Dr. Maurer en 2013²⁷³.

Photocopier Toners (HIPS with BFRs)
HIPS with BFRs by Total
HIPS with DecaBDE (tested by GFA-EFRA)
HIPS with EBP and EBTBP (tested by Albemarle)
PC/ABS containing PFRs (BPADP is tested by Albemarle)
ABS with BEOs (tested by Technopolymer Japan)
Etc...

La technologie LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy).

La spectroscopie de plasma induit par laser, LIBS est une technique d'analyse chimique rapide, portable applicable à l'industrie pour analyser les constituants des matériaux et mesure la concentration de certains composants.

Cette technique utilise un laser que l'on focalise sur l'échantillon à analyser. On génère ainsi un plasma dont l'émission de lumière est analysée au moyen d'un spectromètre. Le spectre de raies observé est représentatif de la composition atomique surfacique de l'échantillon analysé. La technique permet donc sans contact de fournir très rapidement une analyse qualitative de la composition chimique de l'échantillon ou produit analysé. Après calibration de l'appareil, des analyses quantitatives peuvent également être réalisées.

Les avantages de la technologie LIBS sont de pouvoir :

- Identifier, contrôler matériaux (analyse atomique du matériau)
- Trier des matériaux en ligne pour le recyclage de produits (polymères, réfractaires, verre, métaux, aluminium,...)
- Mesurer à distance
- Mesurer rapidement (mesures de 20Hz à 1kHz suivant modèle)
- Mesurer des pièces dans des environnements sévères (sur ligne production, haute température, dans des enceintes sécurisées)

Cette méthode classée dans le rapport de l'ADEME comme une méthode maîtrisable au niveau industriel à court terme est d'ores et déjà proposée par certains fabricants, tel que Quante²⁷⁴.

Pour les plastiques, la LIBS combine les avantages de la spectroscopie étincelle et de la fluorescence X. Elle permet :

- Analyse des polymères noirs
- Identification des grandes Familles (PE/ PEHD ; PP ; PA ; PC/ABS-PC; ABS/HIPS...)
- Détection de retardateurs de flamme et charges minérales
- Détection de chlore et brome
- Analyse à distance
- Intégration sur ligne de production (capteur rapide).

10.7. Méthodes de recyclage du brome

Il existe des initiatives pour trouver des méthodes de recyclage du brome des retardateurs de flamme, il s'agit du brome élément et non des molécules de retardateurs de flamme. Ainsi (Fig.53) la plupart des industriels

producteurs ou utilisateurs de retardateurs de flamme bromés se sont regroupés dans une initiative REWARD autour de l'EFRA.



Figure 53 : Membres participants au projet REWARD/EFRA²⁷⁵

De la R&D y est développée, pour obtenir des procédés de récupération du brome des matières plastiques. La Fig.54 donne un aperçu des méthodes envisagées.

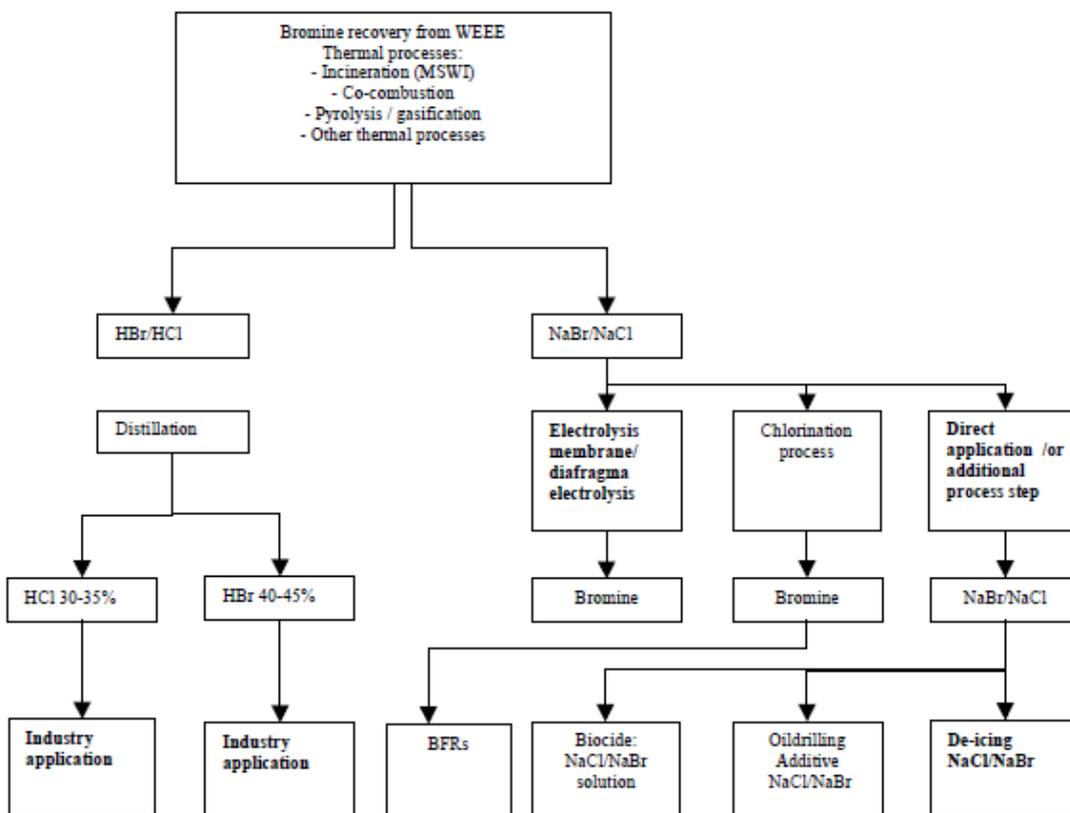


Figure 54 : Schéma regroupant toutes les possibilités de récupération du brome

On pourra trouver des détails sur les méthodes dans diverses références²⁷⁶.

Conclusion. Il existe une intense activité autour du recyclage des matières plastiques contenant des retardateurs de flamme. On peut anticiper, qu'avec l'arrivée de RFB de remplacement contenant toujours du

brome, les techniques de tri et de séparation vont continuer à se développer. Notons toutefois, que ces activités de R&D sont menées autour d'équipes d'ICL, le plus gros producteur de brome.

Conclusion

Les retardateurs de flamme bromés ont une incidence relativement limitée sur les filières de déchets. Dans les filières « basse température », leur structure moléculaire n'est que peu affectée et ils n'ont pas tendance à lixivier. Dans les filières « haute température », c'est-à-dire pour des températures supérieures à leur température de fonctionnement, la molécule se détruit complètement et la présence de brome se ramène à l'émission de HBr et Br₂ (pour 75%) que l'on retrouve essentiellement dans les émissions gazeuses. Le reste du brome se trouve sous forme de bromures métalliques, soit dans les mâchefers, soit dans les cendres volantes, les rapports de distribution dépendant de la nature du métal. Une volatilisation accrue de certains métaux sous forme de bromures est une conséquence directe de la présence de brome dans les déchets.

Lié à la présence de retardateurs de flamme bromés, on trouve de l'oxyde d'antimoine Sb₂O₃, qui agit comme synergiste. En concentration atomique, il y a en moyenne moitié moins de Sb que de Br, ce qui est toutefois à étudier plus en détail car pouvant poser problème pour la valorisation du mâchefer.

Le remplacement des retardateurs de flamme par des substituants dont la toxicité serait moindre n'est pas encore très développé et fait l'objet de nombreux débats parmi les fabricants. Pour les filières de traitement de déchets, on peut se demander si les remplaçants ne poseront pas d'autres problèmes liés en particulier à la présence de nombreux éléments métalliques.

11. Inventaires qualitatifs et quantitatifs des stabilisants thermiques à base d'étain du PVC

Les stabilisants thermiques sont ajoutés aux produits PVC afin d'améliorer leur résistance thermique. Ils augmentent également la plasticité, la rigidité et la transparence des produits PVC finis et les prémunissent contre la décoloration.

Diverses considérations théoriques (énergies de liaison entre atomes et mécanisme cinétique de la polymérisation du monomère correspondant), montrent que le PVC ne devrait manifester une dégradation thermique sensible qu'à des températures élevées, de l'ordre de 250 °C. Or, dès 60 °C, le PVC « vierge », exempt de tout additif, est déjà le siège d'un phénomène typique de dégradation : il prend rapidement une coloration rose, nettement visible à l'œil. Il y a dégradation du squelette du polymère avec formation de doubles liaisons et dégagement de chlorure d'hydrogène. Un stabilisant thermique du PVC réagit avec HCl. L'action est nécessairement limitée dans le temps : dès que la possibilité de capter HCl formé est épuisée, l'auto catalyse redémarre. En pratique, la formulation des prémix est conçue de telle sorte que la matière mise en œuvre à chaud contienne un excès de stabilisant thermique destiné à couvrir les fluctuations normalement attendues des conditions de travail.

En plus des stabilisants primaires remplissant cette fonction, on utilise des stabilisants secondaires qui ont pour but de compléter l'action du stabilisant principal en s'additionnant aux atomes de carbone afin d'éviter les doubles liaisons et donc l'apparition de la coloration du PVC. La stabilité est obtenue par un ensemble de stabilisants aux propriétés complémentaires agissant en synergie. Cet ensemble de stabilisants permet d'éviter la décomposition induite par la chaleur au cours de la transformation du PVC en produits finis.

Les stabilisants primaires les plus efficaces pour capter le chlorure d'hydrogène sont des composés métalliques. Les métaux principaux présents dans les stabilisants sont le plomb (Pb), le baryum (Ba), le calcium (Ca), et l'étain (Sn). Les stabilisants sont classés en stabilisants à base de Pb, les stabilisants Ba-Zn, les stabilisants Ca-Zn, et les stabilisants à base d'étain. Les stabilisants Ba-Zn et Ca-Zn sont utilisés sous forme de savons métalliques (par exemple des stéarates) alors que les stabilisants à base d'étain sont sous forme de composés organométalliques (par exemple les composés dialkyl). Les stabilisants à base de plomb sont, quant à eux, utilisés sous forme de sulfate, carbonate ou phosphate.

De nombreux composés organiques sont utilisés pour augmenter l'efficacité des stabilisants primaires, pour conserver une bonne coloration lors de la transformation. On trouve souvent l'huile de soja époxydée (ESBO pour *Epoxidized SoyBean Oil*) ou des esters.

Tableau 72 : Applications des stabilisants du PVC dans le marché européen

Application	Stabiliser Type						
	Pb	Pb/Ba/Cd	Ba/Cd	Ca/Zn	Ba/Zn	Sn	K/Zn (2)
Unplasticised PVC							
Pipes	++			++(1)			
Fittings	++					+(1)	
Profiles	++	++		+			
Foil						++	
Bottles				++		++	
Sheet	+			(+)		++	
Application	Pb	Pb/Ba/Cd	Ba/Cd	Ca/Zn	Ba/Zn	Sn	K/Zn (2)
Plasticised PVC							
Cable Covering	+			++			
Foil and Sheet	+			+	++		
Flooring					++	+	++
Wall Covering				(+)	++	+	++
Medical Use				++			
Tubes and Footwear				+	++		
Food Packaging Film				++			
Fabric Coating				+	++		+

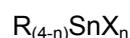
++ utilisation majeure + utilisation secondaire (+) utilisation occasionnelle

(1) usage pour les tuyaux d'eau potable (2) usage comme stabilisants pour les couches de mousse de ces produits.

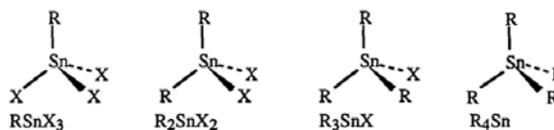
Les stabilisants thermiques sont utilisés aussi bien pour le PVC rigide que plastifié. L'ESBO/les esters sont utilisés comme plastifiants et stabilisants thermiques pour les produits PVC plastifiés. Les marchés cumulés des stabilisants étain et de l'ESBO/des esters dans l'EEE représentaient une valeur de 120 millions € en 2009. Ces stabilisants thermiques trouvent des applications dans l'emballage, l'emballage des denrées alimentaires, les cartes de crédit, les bouteilles, les revêtements, les revêtements de sol, le cuir artificiel, les papiers peints plastifiés et d'autres produits de tous les jours en plastique. Le Tableau 72 résume les applications pour lesquelles différents stabilisants sont utilisés dans le marché européen²⁷⁷.

11.1. Les composés de l'étude

Les organoétains (ou organostanniques ou OTC pour OrganoTin Compounds) sont des composés organiques contenant au moins une liaison entre un carbone et l'étain, Sn-C. L'étain, au degré d'oxydation IV, est le plus souvent tétraédrique. La formule générale de ces composés est :



avec n=0, 1, 2,3 ou 4 et où R est la partie organique composée d'un groupement alkyle ou aryle et X est un anion (-OH, -SH, -OSnR₃, -OR',...). Les organoétains sont donc mono-, di-, tri- ou tétrasubstitués par des groupements d'origine organique.



Composé mono, di, tri et tétra substitué de l'étain

Les mono-, di- et tri-substitués principaux sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Monosubstitués	Disubstitués	Trisubstitués
MBT = monobutylétain	DBT = dibutylétain	TBT = tributylétain
MPT ou MphT = monophénylétain	DPT ou DPhT = diphénylétain	TPT ou TPhT = triphénylétain
MOT = monoocetylétain	DOT = dioctylétain	TOT = trioctylétain

Lorsque l'on parle de composés organostanniques, on considère en moyenne que la part en masse de l'étain représente 1/6 de la masse du composé. Ce facteur est en particulier vrai pour les différents octoates. Ce facteur sera retenu dans la suite.

11.2. Le marché des organostanniques

La **production mondiale annuelle totale d'étain est de 360 000 tonnes**. Les composés chimiques représentent environ 55 500 tonnes d'étain en 2011 (Annexe 17). Les **composés organostanniques représentent environ 15% du marché des stabilisants thermiques du PVC** (en volume)²⁷⁸, ce qui correspond à environ 75 600 tonnes de composés organostanniques soit encore⁴ environ 12 600 tonnes d'étain métallique.

Comme la consommation annuelle de PVC en 2009 était de 40 millions de tonnes²⁷⁹, qui sont stabilisées par 12600 tonnes d'étain annuelles ceci **signifie qu'en moyenne le PVC stabilisé à l'étain contient 0,32% en masse d'étain**. Donc dans **1 tonne de PVC stabilisé à l'étain il y a 3,2 kg d'étain**. En fait si on regarde plus en détails, on trouve des contenus en métal pour le PVC variables selon les applications (Tab. 71).

Table 71 : Contenu en divers métaux du PVC²⁸⁰

Stabiliser Type	Principal Metal	Metal Content (%)	
		Packaging	In PVC Formulation
Lead compounds	Lead	Not Used	Other
Organotins	Tin	0.1-0.2	0.3-1.0
Barium/zinc compounds (only for plasticised applications)	Barium Zinc	Not used	~0.1 <0.2
Calcium/zinc compounds	Calcium Zinc	0.1 <0.2	<0.5

Les composés organostanniques qui ne sont pas utilisés comme stabilisants thermiques du PVC ont des applications très variées²⁸¹ : dans les peintures navales antifouling (anti-salissures), comme catalyseur pour la fabrication des caoutchoucs silicones vulcanisant à la température ordinaire (RTV) ou la fabrication du PU (Voir Partie I, paragraphe 5) ou comme fongicide utilisé pour la préservation du bois.

Certaines substances mono- et diorganostanniques sont aussi utilisées dans l'application de revêtements d'oxyde d'étain transparents et durables sur des bouteilles de verre réutilisables. À l'échelle mondiale, les diorganostanniques servent de stabilisants pour des huiles lubrifiantes, le peroxyde d'hydrogène et les polyoléfines.

11.3. Les propriétés physico-chimiques et la toxicité des organostanniques

11.3.1. Les propriétés physico-chimiques et présence dans l'environnement

Du fait de la présence des substituants hydrocarbonés, les organoétains sont hydrophobes. Leur solubilité dans l'eau est donc faible. Elle dépend du pH, de la salinité (force ionique) et de la température du milieu²⁸².

⁴ La masse molaire d'un composé organostannique correspond à celle de l'octoate d'étain. Ainsi pour passer d'une masse exprimée en masse de composé organostannique à une masse exprimée en masse d'étain, il suffit de diviser par 6.

La solubilité des organoétains dépend du nombre et de la longueur de la chaîne alkylée ainsi que de la composition du milieu dans lequel se trouve le composé^{283, 284}. Ainsi la solubilité de l'oxyde de tributylétain est de 5 à 10 mg.L⁻¹ et celle du fluorure de tributylétain est de 0,15 mg.L⁻¹. La solubilité de DBT-Cl₂ est de 92 mg.L⁻¹. L'acétate de tricyclohexylétain a, quant à lui, une solubilité de 3.3 mg.L⁻¹ dans l'eau. Ils sont davantage solubles dans les solvants organiques, tels que l'acétone, le méthanol, l'hexane ou l'isooctane.

Dans l'environnement, la faible solubilité des organoétains favorise leur adsorption sur les particules solides présentes dans les eaux (de rivière ou usées) ou les sols. De leur solubilité dépend donc leur mobilité, voire leur biodisponibilité. Selon les conditions environnementales, les organoétains peuvent exister en solution en tant que paires d'ions neutres, ions libres ou complexés.

Généralement, plus la chaîne alkyle est longue, plus le composé est hydrophobe, donc lipophile. Le coefficient de répartition octanol / eau, noté K_{ow}, permet d'évaluer la lipophilie au travers du degré d'affinité des organoétains pour l'octanol, solvant organique apolaire. Quelques valeurs de log(K_{ow}) sont représentées dans le Tableau 73²⁸⁵.

Tableau 73 : Valeurs du log(K_{ow}) pour quelques triorganoétains

	TBTOH	TPhTOH	TBTCI		TPhTCI	
Log K _{ow}	4.1	3.5	pH < 7.4	3.6	pH < 6	2.9
			pH > 7.4	4.4	pH > 6	3.6

Les valeurs de K_{ow} peuvent également être dépendantes des valeurs de pH du milieu dans lequel se trouve l'espèce étudiée (les K_{ow} étant plus grands pour des pH plus basiques car les organoétains se retrouvent alors sous forme neutre). Compte tenu de la composition et des propriétés de la matière organique et des boues d'épuration, leur apport dans les sols pourrait donc potentiellement modifier le transfert des organoétains en favorisant des phénomènes tels que la sorption liée au caractère hydrophobe. Par exemple, la persistance du TBT est très élevée dans les sédiments ; les demi-vies étant estimées entre quelques années et quelques dizaines d'années. De plus, le phénomène d'adsorption étant réversible, les sédiments, vus dans un premier temps comme puits de TBT peuvent devenir source de TBT. En effet, selon les conditions du milieu, un relargage de TBT est possible.

11.3.2. Les propriétés toxicologiques

Bien que certains stabilisants (en particulier les méthylétains et les octylétains) aient généralement une faible toxicité et soient très répandus y compris pour les applications alimentaires, les stabilisants à base de butylétain sont placés en catégorie 2 dans la classification CMR (Carcinogenic, Mutagenic or toxic to Reproduction).

Le tributylétain (TBT, (n-C₄H₉)₃Sn-H) est le plus connu des biocides. Du fait de son usage répandu dans les peintures navales antifouling (anti-salissures), il a provoqué des changements massifs du développement sexuel des mollusques marins et est interdit en France depuis 1982.

L'oxyde de tributylétain (TBTO, (n-C₄H₉)₃Sn)₂O) est un fongicide utilisé pour la préservation du bois.

On trouve résumées dans le Tableau 74, les classifications des composés d'étain²⁸⁶.

Tableau 74 : Classification CMR des organostanniques

Tin stabilisers: CMR classifications 

Stabiliser	CMR classifications (CLP) *	Remark
Methyltins, mono	Reprotoxic cat. 2	
Methyltins, di	Reprotoxic cat. 2	
Butyltins, mono	None	
Butyltins, di	Reprotoxic cat. 1b	Restrictions in REACH Annex XVII for dibutyl tins
Octyltins, mono	None	
Octyltins, di	DOT (EHTG)2: Reprotoxic cat. 1b proposed by ECHA**	Restrictions in REACH Annex XVII for dioctyl tins

* Cat. 1b (CLP) corresponds to cat. 2 under the previous classification under Directive 67/548 EEC (Dangerous Substances Directive, DSD)

**Note that (re)classification of a substance (hazard-based aspect) does not change its toxicological profile (DNELs) nor its Risk Characterisation Ratio used to establish the Exposure Scenario (risk-based aspect)



www.stabilisers.eu

15

Selon le réseau environnement et santé²⁸⁷, l'exposition de la population générale aux dérivés organiques de l'étain est très faible. Pour la population générale, les principaux apports d'étain sont alimentaires. L'origine de l'apport alimentaire en OTC est à la fois directe et indirecte : par les aliments, du fait des fertilisants, et par contact avec des emballages. Pour l'étain inorganique, ce sont les conserves qui fournissent la majeure partie (la plupart des récipients sont aujourd'hui protégés de l'étain par un vernis). Les ustensiles de cuisine peuvent également être une source notable. Au niveau de l'alimentation, l'origine est principalement due aux résidus dans les végétaux comestibles traités et surtout, à la contamination des produits de la mer. Les OTC sont retrouvés dans de nombreux aliments : haricots, légumes, fruits, œufs, lait, viande, vins, eau, pâtisseries et surtout poissons et produits de la mer.

Au Japon, des OTC ont été trouvés dans 50 % des produits en PVC, dans des couvertures, dans des couches-culottes de supermarché, des gants de polyuréthane, des films de cellophane, des éponges de vaisselle, des papiers de cuisson, des jouets d'enfants, des tapis. Certains toners contiennent des niveaux significatifs d'OTC.

L'exposition aux OTC peut également survenir par absorption cutanée ou par inhalation, mais surtout en milieu professionnel. La poussière à l'intérieur des maisons contient des OTC et les enfants, en particulier, peuvent ainsi être exposés.

C'est ainsi que dans les documents de l'Agence de l'Eau Seine Normandie²⁸⁸, il n'est pas fait état de pollution dans les eaux autres que les eaux naturelles (essentiellement marines).

11.3.3. La dégradation des organostanniques

La liaison carbone - étain est une liaison relativement faible facilitant les désalkylations. Toutefois, la désalkylation des tributylétains est plus rapide que celle des dérivés disubstitués. Cependant, les mécanismes réactionnels décrivant les différents phénomènes sont mal connus. La dégradation des composés organostanniques dans l'environnement peut être définie comme une perte des groupements organiques liés à l'atome d'étain :



L'élimination des groupements organiques est causée par différents processus : par photolyse (irradiation par rayons UV), par biodégradation ou par dégradation chimique.

Les formes inorganiques de l'étain ne sont pas considérées comme toxiques car elles sont peu solubles dans l'eau et insolubles dans les solvants organiques. Par contre, les composés organiques peuvent être extrêmement toxiques. En effet, l'ajout de groupements organiques à l'atome d'étain ($R_{(4-n)}SnX_n$) accroît considérablement son impact sur les organismes vivants du fait de l'augmentation de la liposolubilité²⁸⁹. Les effets biologiques des organoétains dépendent également de la nature et du nombre des groupements R qui sont greffés à l'étain²⁹⁰. Le contre ion n'a qu'une faible influence sur la toxicité de la molécule sauf s'il est lui-même très toxique²⁹¹. L'échelle de toxicité généralement admise est la suivante²⁹² :



Ainsi, les triorganoétains sont les composés les plus toxiques. Il existe cependant, en fonction de la nature du groupement carboné, des niveaux de toxicité différents. De plus, la vulnérabilité d'une espèce biologique dépend non seulement des propriétés intrinsèques du produit chimique mais également de l'importance, de la durée, de la fréquence, de la voie d'exposition à ce produit et de sa biodisponibilité²⁹³. En général, les organoétains agissent par fixation sur la membrane cellulaire des liposomes en formant un complexe avec les groupements phosphates des phospholipides²⁹⁴. Ils sont alors disponibles pour l'organisme cible et deviennent toxiques.

12. Inventaires qualitatifs et quantitatifs des composés d'étain dans les filières de traitement de déchets

12.1. Les biogaz

La plupart des OTC sont d'origine anthropique, sauf les méthylétains qui peuvent être produits par biométhylation²⁹⁵. Pour plus de détails, on se référera au paragraphe 5.6 de la présente étude.

12.2. L'incinération

Les composés organostanniques sont généralement peu volatils. Leur stabilité thermique est faible. En incinération, ils sont dégradés et l'étain se retrouve sous forme d'oxyde d'étain ou pourra être volatilisé sous forme de chlorure ou de bromure. Pour plus de détails, on se référera aux paragraphes 9.2.4. et 5.6 de la présente étude.

12.3. Les filières spécifiques pour le PVC

Dans le cas du recyclage matière du PVC, il existe deux filières : l'une mécanique l'autre chimique. On trouvera des détails sur ces filières en Annexe 25.

Dans la filière mécanique, les composés d'étain essentiellement fixés dans la structure du polymère resteront dans le plastique. Il n'a pas été possible de trouver des données sur ce point, mais il n'est nullement fait mention de risque d'exposition professionnelle à l'étain des travailleurs en plasturgie ou du recyclage du PVC.

Dans la filière chimique, les composés stanniques seront extraits par les solvants et partent en cycle de recyclage des solvants.

En reprenant les quantités de matières plastiques ainsi que leur taux de présence dans les déchets, on peut résumer les quantités de brome et d'antimoine par le Tableau 75.

Tableau 75 : Résumé des données sur l'étain

	(1) quantité d'étain (tonnes)	(2) masse de PVC (tonnes)	(3) % Sn dans PVC	(4) gisement du PVC dans les déchets	(5) totalité des déchets	(6) % de PVC dans les déchets	(7) teneur en Sn dans PVC (g/t)	(8) teneur en Sn dans les déchets	(9) gisement Sn dans les déchets (g/t)
Sn stabilisant du PVC	12600	40 x 10 ⁶	0,032	0,1315	13	1,0115	315	3,186	419,00

13. Evolutions en cours ou à venir pour les stabilisants thermiques à base d'étain

13.1. La réglementation

Au début des années 1980, après l'utilisation massive d'organoétains, et notamment du TBT, comme agent biocide sur les coques de bateaux, on a découvert que l'usage des peintures antisalissures causait d'importants dommages à l'ostréiculture. La France a été le premier pays à réglementer l'utilisation des peintures antisalissures contenant du TBT. Ainsi, le 19 janvier 1982, le ministère de l'environnement a interdit temporairement pour 2 ans l'utilisation des peintures à base de TBT pour la protection des coques de bateaux de moins de 25 mètres. L'arrêté du 16 septembre 1982 (transformé en décret en 1985, modifié en 1987 et 1992) étend cette interdiction à toutes les régions côtières et à toute peinture à base d'organoétains quels qu'ils soient. D'autres pays ont suivi l'exemple de la France, comme le Royaume Uni, la Suisse ou l'Allemagne. Au niveau européen, la directive 1999/51/CE suivie de la directive 2002/62/CE (Journal Officiel des Communautés Européennes) prévoit la révision des dispositions relatives aux composés organostanniques et notamment au TBT. Suite à la décision de l'Organisation Maritime Internationale (OMI), la mise sur le marché et l'emploi de composés de l'étain sont totalement interdits dans les peintures antisalissures pour bateaux depuis le 1er janvier 2003.

Toujours au niveau européen²⁹⁶, d'autres restrictions sont envisagées compte tenu d'une relation possible entre exposition au TBT et perturbation endocrinienne. La commission au conseil et au parlement européen a édité une communication sur la mise en œuvre d'une stratégie communautaire concernant les perturbateurs endocriniens (COM (1999) 706 final). L'établissement d'une liste des substances devant prioritairement faire l'objet d'une évaluation approfondie afin de déterminer leur rôle dans la perturbation endocrinienne est l'une des principales actions à court terme préconisées par la stratégie communautaire. Au cours de l'année 2000, une liste comportant 553 substances artificielles (dont les composés du TBT et du TPhT) a été dressée et une liste des actions à mettre en œuvre prioritairement pour évaluer plus précisément le rôle de ces substances dans la perturbation endocrinienne a été établie (COM (2001) 262 final). Suite à l'établissement d'une liste de 33 substances prioritaires dangereuses dans le domaine de l'eau, une norme internationale existe pour le dosage des organoétains butylés, phénylés, tricyclohexylés et octylés dans les eaux, dans une gamme de concentration de 10 à 1000 ng.L⁻¹ et dans les sédiments. L'analyse des OTC dans la matrice eau est décrite par la norme NF EN ISO 17353 et dans les sédiments par la norme NF T90-250.

La Directive Cadre Eau donne les valeurs :

Liste des substances prioritaires	NQE (Circulaire DCE 2007/23 du 07/05/2007)	NQE /3
Tributylétain cation	0,2 ng/L	0,06 ng/L cation
Dichlorure de Dibutylétain	170 ng/L cation	57 ng/L cation
Chlorure de Triphénylétain	10 ng/L cation	3,3 ng/L cation

En France, l'utilisation alimentaire des composés organostanniques a été réglementée. L'arrêté du 25 novembre 1992, concernant l'utilisation des emballages stabilisés par des organoétains, déclare qu'on ne peut retrouver plus de 0,1 mg d'organoétains par kilogramme de denrées, produits ou boissons alimentaires (Journal Officiel de la République Française, 1992). Il n'existe cependant pas de norme relative à la qualité propre de ces produits ou boissons (conditions de production).

De même, il existe actuellement une norme concernant les composés organostanniques dans les boues ou les sols (qualité des sols norme NF ISO 23161). On trouvera dans une documentation de l'INERIS²⁹⁷ les méthodes de dosage des composés organostanniques accompagnées des précautions opératoires.

13.2. Les substances chimiques de remplacement des stabilisants du PVC

Dans un premier temps il a été suggéré que les systèmes à base de butylétain devaient être remplacés par des systèmes plus sûrs, à base de méthylétain ou d'octylétain. Ceci permettait de conserver les propriétés attractives des organoétains, à savoir une bonne compatibilité et dispersion dans le polymère, une facilité de contrôle de la transparence et de la couleur, tout en préservant une bonne résistance aux UV.

Plus récemment, il a été envisagé de changer de composés et les substituts de stabilisants du PVC à base d'étain comprennent le plomb ou des métaux mélangés, comme le calcium et le zinc. Les stabilisants au plomb se caractérisent par leur faible coût et les problèmes environnementaux bien documentés qui y sont associés. Les stabilisants au plomb sont éliminés progressivement en Europe. Les stabilisants à métaux mélangés sont plus coûteux que les stabilisants à base d'étain et sont moins efficaces pour la stabilisation. Mais on trouve déjà commercialisés des métaux mélangés.

Ainsi par exemple, Floridienne Chimie développe trois solutions de stabilisants pour PVC :

- Des stabilisants écologiques basés sur une technologie calcium-zinc (EuroStab)
- Une nouvelle génération sans métaux lourds et facilement dispersable (GreenStab)
- Une production intégrée de stabilisants à base de plomb (FlorStab).

De même on trouve chez Betaquimica (Fig.55) :



Figure 55 : Extrait du catalogue Betaquimica

ou bien encore chez Baerlocher²⁹⁸.

Le marché des stabilisants à base de Ca en Europe de l'Ouest et en Turquie, est passé de 18 kt en 2000 à 80 kt en 2011. Une augmentation est encore attendue en raison du remplacement des composés à base d'étain. C'est ainsi que le marché en 2012 est décrit par la Figure 56 et les perspectives du marché en 2016, sont données dans la Figure 57²⁹⁹.

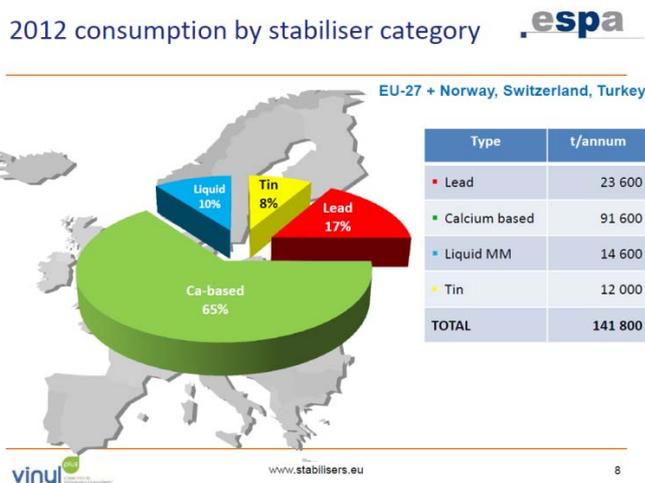


Figure 56 : Marché des métaux des stabilisants thermiques du PVC en 2012

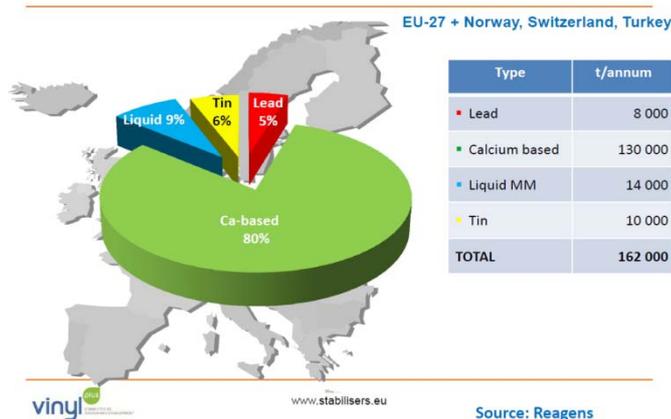


Figure 57 : Marché des métaux des stabilisants thermiques du PVC prévisions pour 2016

14. Inventaires globaux de l'antimoine et de l'étain

Comme il a été exposé dans les chapitres précédents, l'antimoine et l'étain dans les plastiques proviennent de diverses sources. L'antimoine provient à la fois de certains catalyseurs et de synergistes de retardateurs de flamme, et l'étain peut à la fois provenir de catalyseurs et de stabilisants thermiques.

Le présent chapitre collecte les deux types de données. Toutefois, ces données ne prétendent pas être un inventaire complet de l'antimoine et de l'étain présents dans les déchets de matières plastiques. Il existe d'autres sources potentielles qui ne sont pas abordées ici.

En utilisant toutes les données du texte, on peut résumer :

- La production de plastiques est de 45,9 Mt en Europe et de 4,9 Mt en France (§1.2.1.)
- Le marché mondial du PVC est de l'ordre de 40 Mt
- Le PVC représente 10% du marché européen soit 4,6 Mt et en France 263000 tonnes
- Les plastiques pour les équipements électriques et électroniques représentent 5,5% du marché européen des plastiques, soit 2,9 Mt (§8.3) et 0,237 milliers de tonnes au niveau français (§1.2.1)
- Les déchets en France représentent 13 Mt
- Les déchets plastiques en France représentent 3,3 Mt (§1.2.2.)
- En France, les DEEE sont traités pour moitié en UIDND, ce qui représente 0,075 Mt sur les 13 Mt de déchets incinérés, soit 0,57% des déchets.
- Le PVC représente 0,01% des déchets DEEE soit 15 500 tonnes (§1.2.3.)
- Le marché mondial de l'antimoine est de 200 000t (compté en Sb)
- Le marché des retardateurs de flamme est de 110 000t compté en (Sb)
- Tous plastiques confondus pour l'électronique, il y a en moyenne 1,6% de RFB (ou 0,6% de Br) (§8.3.) et 0,4% de Sb (§9.2.5.)
- Le total catalyse plastique et stabilisateur de chaleur est de 12 000 t (compté en Sb). L'utilisation de l'antimoine comme catalyseur du PET est environ de 8000t (compté en Sb) le marché mondial du PET est de l'ordre de 8Mt.
- L'utilisation comme stabilisateur de chaleur PVC est environ de 4000t (compté en Sb)
- Tout type de PVC confondus, on a 0,2% de Sb.

Inventaire de l'antimoine

En regroupant la totalité des informations fournies dans ce rapport, on obtient le Tableau 76.

Tableau 76 : Résumé des teneurs en antimoine dans les déchets

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
	masse élément	masse polymère	% élément dans polymère	gisement du polymère dans les déchets	totalité des déchets	% polymère par rapport aux déchets	teneur en élément dans le polymère	teneur en élément dans les déchets	totalité élément
	(t)	(Mt)		(Mt)	(Mt)	%	g/t	(g/t)	(kg)
Sb catalyseur PET	8 000	48	0,017	0,078	13	0,6	166,67	1,00	78,00
Sb stabilisateu r de chaleur du PVC	4 000	40	0,01	0,1315	13	1,0115	100	1,012	133,02
Sb FRF	110 000	20	0,550	0,075	13	0,577	5500	31,731	2379,81
Sb Synergist	132 800	28	0,474	0,075	13	0,577	4743	27,363	2052,20

Inventaire de l'étain

Comme le PVC en France compte pour 263 000 t sur 34 Mt de déchets, le PVC représente 0,77% des déchets. Donc pour 1 tonne de déchets plastiques, il y aura 1,54 g d'étain atomique provenant du PVC.

Tableau 77 : Résumé des teneurs en étain dans les déchets

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
	masse élément	masse polymère	% élément dans polymère	gisement du polymère dans les déchets	totalité des déchets	% polymère dans les déchets	teneur en éléments dans le polymère	teneur en éléments dans les déchets	totalité éléments
	(t)	(Mt)		(Mt)	(Mt)	%	g/t	(g/t)	(kg)
Sn									
Sn stabilisateu r de chaleur	12 600	40	0,032	0,1315	13	1,0115	315	3,186	419,00
Sn PU	5 490	15	0,037	0,069	13	0,53	366	1,940	133,85

En regroupant la totalité des informations fournies dans ce rapport, on obtient :

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
	masse élément	masse polymère	% élément dans polymère	gisement du polymère dans les déchets	totalité des déchets	% polymère/ déchet	teneur en éléments dans le polymère	teneur en éléments dans les déchets	totalité éléments
	(t)	(Mt)		(Mt)	(Mt)	%	g/t	(g/t)	(kg)
Sn									
Sn stabilisateur de chaleur	12 600	40	0,032	0,1315	13	1,0115	315	3,186	419,00
Sn PU	5 490	15	0,037	0,069	13	0,53	366	1,940	133,85
Sb									
PET Sb CATA	8 000	48	0,017	0,078	13	0,6	166,67	1,00	78,00
PET Sb CATA	10 560	48	0,022	0,078	13	0,6	220	1,32	102,96
Sb stabilisateur de chaleur du PVC	4 000	40	0,01	0,1315	13	1,0115	100	1,012	133,02
Sb FRF	110 000	20 ?	0,550	0,075	13	0,577	5500	31,731	2379,81
Sb Synergist	132 800	28	0,474	0,075	13	0,577	4743	27,363	2052,20
Br									
RFB	452 000	28	1,614	0,075	13	0,577	16 143	93	6 985
Br	169 500	28	0,605	0,075	13	0,577	6 054	35	2 619

15. Conclusion

L'univers des polymères en général et celui de l'étude en particulier est complexe du fait de la diversité des caractéristiques recherchées (densité, propriétés mécaniques, ...), compliquant les formulations. A la multiplicité des types de catalyse et de catalyseurs pour une même famille de polymère, s'ajoutent de nombreux additifs tels que les stabilisants thermiques ou les retardateurs de flamme pour ne citer que les composés pris en compte dans l'étude.

Les polymères de l'étude utilisant des catalyseurs organométalliques représentent environ 60 à 65% du volume de polymères utilisés, dont 10 à 15% sont des polymères thermodurcissables ou élastomères, le reste est constitué de polymères thermoplastiques. Cette distinction est importante dans la mesure où seuls les seconds sont recyclables et où les premiers utilisent des catalyseurs de réticulation qui sont mis en question pour des raisons éco-toxicologiques.

En ce qui concerne le recyclage, il reste à un niveau très bas. Pourtant, a priori, les polymères thermoplastiques sont tous recyclables. La difficulté relève de causes structurelles : les polymères sont au niveau moléculaire des objets trop gros pour être mélangés entre eux. Sauf à définir des additifs adéquats, on est limité à de faibles fractions d'un polymère dans un autre. De plus, les polymères, selon les nuances ont des températures d'utilisation différentes. Comme lorsqu'ils sont confrontés à des températures supérieures à ces dernières, ils dépolymérisent, la qualité du tri est essentielle et incontournable.

En ce qui concerne les filières UIDND et ISDND, le gisement des polymères de l'étude à traiter représente un peu moins de la moitié des déchets post consommation et est de l'ordre de 5% des déchets en UIDND et 3% en ISDND. Globalement, sur les 34 Mt de déchets, 1,386 Mt de polymères représentent 4% (à comparer avec les 9,5% que représentent les 3,3 Mt de déchets). Si on admet que les polymères se répartissent par moitié entre les UIDND et les ISDND, sur les 13 Mt traités en UIDND cela fait 5% et sur les 21 Mt mis en centre de stockage cela fait 3%.

Les polymères thermoplastiques sont théoriquement tous recyclables et les catalyseurs étant étroitement liés aux polymères, il n'y a pas de perte de catalyseur au cours du recyclage. La teneur des polyoléfinés en éléments métalliques est faible. Les majeurs sont l'alumine et la silice et le taux de chrome est très bas et très en dessous des limites pour la valorisation des mâchefers.

En ce qui concerne les deux autres familles, à savoir le PET et les polyuréthanes, on a des niveaux de concentration dans les polymères du même ordre (0,220 et 0,370 ppm). Les niveaux de concentration en polymère dans les déchets sont de même ordre (0,3-0,5%) ainsi que les niveaux d'éléments dans les déchets (1-2g/t)⁵.

Lors de l'incinération du PET, les chlorures et bromures d'antimoine étant gazeux au-delà de 400°C, une partie va se retrouver dans les REFIO et les cendres volantes, mais la majeure partie va aller dans les mâchefers, leur conférant un niveau d'antimoine pouvant compromettre la valorisation des mâchefers. Il existe de nombreux composés organométalliques dont certains sont gazeux. En milieu aqueux, composés inorganiques peuvent être métabolisés par des levures. De toute évidence lors de la méthanisation dans les lixiviats, il y aura formation de composés organiques volatils. On trouve aujourd'hui dans les biogaz des teneurs en antimoine au-delà de 24µg/m³.

Dans le cas du polyuréthane, l'étain est en assez forte concentration dans les mousses, les chlorures et bromures d'étain étant gazeux au-delà de 400°C, une partie va se retrouver dans les REFIO et les cendres volantes, mais la majeure partie va aller dans les mâchefers, leur conférant un niveau d'étain élevé. Mais à ce jour, il n'y a pas de seuil en étain pour la valorisation des mâchefers. Comme pour l'antimoine, il y a formation de nombreux composés organiques dont certains sont volatils et on mesure dans les biogaz les mêmes teneurs que pour l'antimoine. Élément supplémentaire, certains composés organiques sont solubles dans l'eau et sont très toxiques ce qui amène des contraintes sur le traitement des effluents de lixiviats.

Pour ce qui est des retardateurs de flamme, à peu près tous les types de plastiques peuvent être concernés (thermoplastiques et thermodurcissables), ils contiennent (ou non) des proportions plus ou moins grandes de retardateurs de flamme, et les bromés représentent 23%. Dans le cas des retardateurs bromés, le taux de

⁵ Les chiffres en USDND sont 60% de ceux des UIOM

brome représente environ 6% de la masse de polymère. Toutefois la présence du brome n'est pas un réel problème dans le cas des procédés de traitement de déchets. Les retardateurs de flamme en raison de leur grande masse moléculaire ont assez peu tendance à lixivier hors des matières plastiques, ils sont peu volatils. En incinération, ils sont détruits et le brome se retrouve dans les émissions gazeuses soit sous forme HBr soit sous forme Br₂ qui peuvent être captés. La difficulté vient de ce que le brome augmente la volatilisation des métaux les plus volatils sous forme de bromures métalliques. La formation de dioxines bromées lors de l'incinération n'aggrave pas le problème de l'élimination des dioxines.

La présence de retardateurs de flamme bromés conduit à une complication supplémentaire du fait de la présence de synergiste principalement de Sb₂O₃. Dans les plastiques à retardateurs de flamme bromés, la quantité d'antimoine représente environ 1/3 de la quantité de brome.

Dans le cas des stabilisants thermiques de plastiques et du PVC principalement, qu'ils soient à base d'antimoine ou d'étain, on observe les mêmes phénomènes que ce qui a été indiqué précédemment. Lors de la méthanisation dans les lixiviats, il aura formation de composés organiques volatils. Pour les incinérations, les chlorures et bromures d'étain étant gazeux au-delà de 400°C, une partie va se retrouver dans les REFIOM et les cendres volantes, mais la majeure partie va aller dans les mâchefers, leur conférant un niveau d'étain potentiellement élevé.

Annexe 1 : Données sur le marché européen des polymères³⁰⁰

En 2012, La production des plastiques est de 288 Mt au niveau mondial. Au niveau européen la production est 57 Mt et la consommation de 45,9 Mt.

1. Répartition globale de la demande des plastiques par marchés

On distingue généralement 5 marchés principaux : l'emballage, le BTP, l'automobile, l'électronique et l'électrique, l'agriculture.

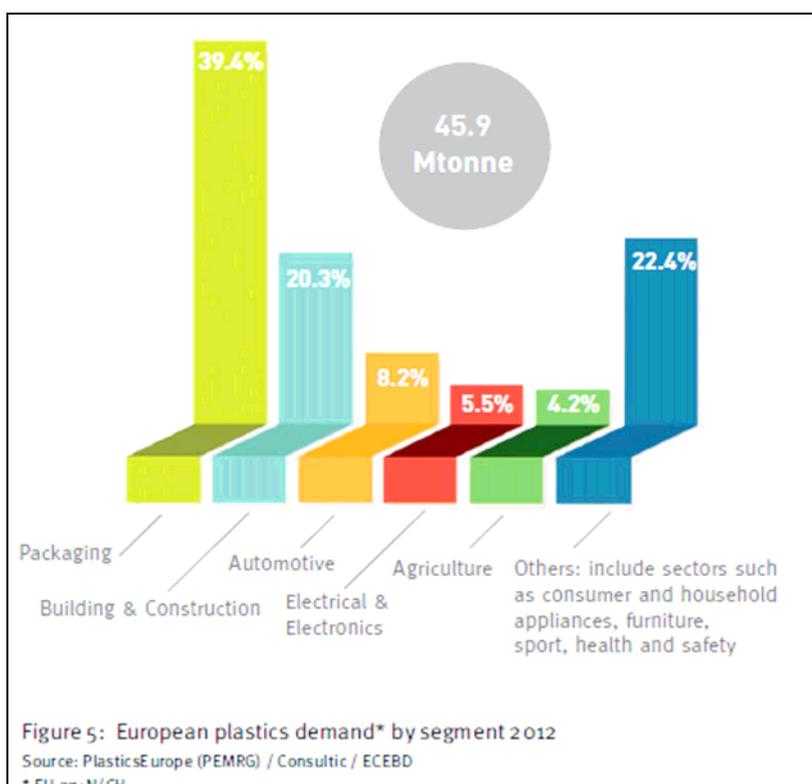


Figure A1-1 : La demande en plastiques (2012) par activités dans l'Europe des 27+N+CH

Ils constituent 78% des applications. Les 22% correspondants aux autres marchés concernent des secteurs comme les appareils ménagers, l'ameublement, le sport, la santé et la sécurité.

2. Quels plastiques, dans quelle proportion ?

Les six types de plastiques les plus couramment utilisés (« big six ») en terme de part de marché sont : Le polyéthylène, dont :

- le polyéthylène à basse densité (PEbd), (10%)
- le polyéthylène à basse densité linéaire (PEbdl) (5%)
- le polyéthylène à haute densité (PEhd) (12%)

Le polypropylène (PP) (18,8%)

Le polychlorure de vinyle (PVC) (10,7%)

Le polystyrène (PS solide et PSE expansé) (7,4%)

Le polyéthylène téréphthalate (PET) (6,5%)

Le PUR (7,3%)

Autres (19,8%).

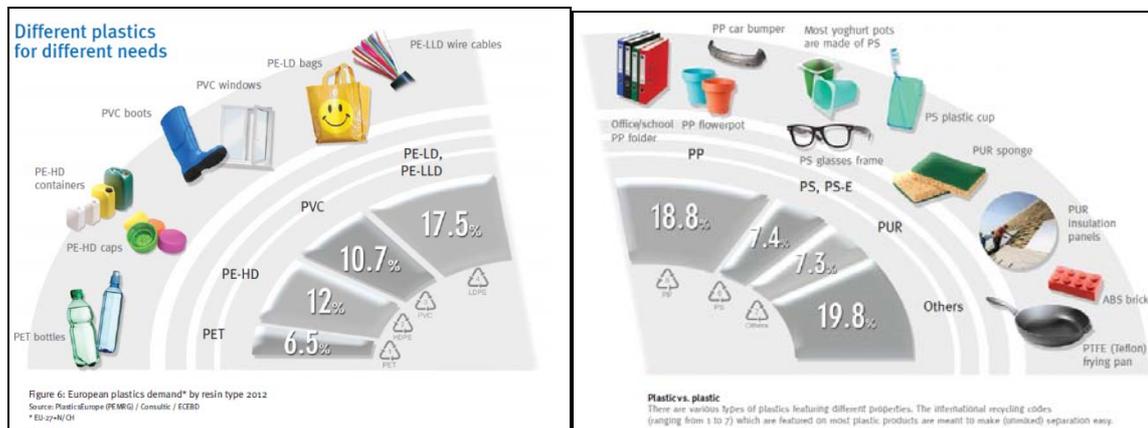


Figure A1-2 : Répartition de la demande de plastiques en Europe

À eux six, ils représentent près de 80 % de la demande totale de plastiques en Europe. Les 3 types de résines les plus utilisées par part de marché sont : le polyéthylène (29 %), le polypropylène (19 %) et le polychlorure de vinyle (10,7 %). La progression de la demande pour les différents types de plastiques a varié en 2012. Les plastiques techniques ont enregistré le taux de croissance le plus élevé. Ainsi, l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) a progressé de 13 % et le polyamide de 20 %, tandis que la demande pour les « big six » s'est développée entre 1,4 % et 8 %. Cette progression des plastiques techniques est le résultat de l'action conjointe d'une croissance générique et de la sortie de la crise économique qui a eu bien plus de répercussions sur les plastiques techniques que sur les « big six ». Le graphique suivant donne une vue plus élargie de la demande des plastiques par type de résine.

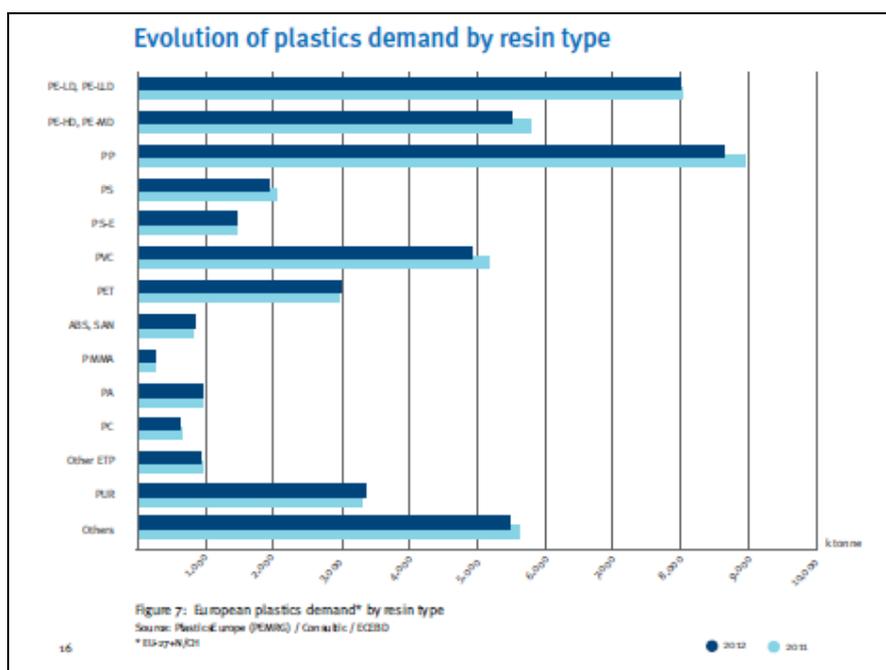


Figure A1-3 : Demande en plastique par type de résine

On note la demande de plastique concernant quatre polymères importants qui comptent globalement pour 2,7 Mt : ABS 0,8 ; PMMA 0,3 ; PA 0,9 ; PC 0,7. Les autres polymères, dont les silicones, comptent encore pour 5,5 Mt.

3. La demande détaillée des plastiques par marché

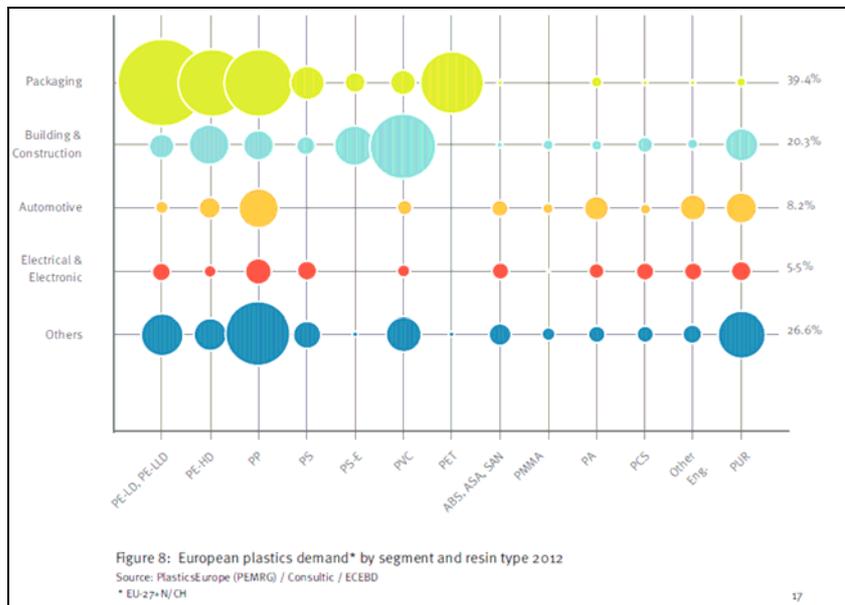


Figure A1-4 : Demande détaillée des plastiques par marché

4. La production, la demande, les déchets post consommation

En 2012, on produit 57 millions de tonnes, la demande est de l'ordre de 46 millions de tonnes et le niveau de déchet de 25 millions de tonnes. On a le résumé suivant sur la chaîne de valeur.

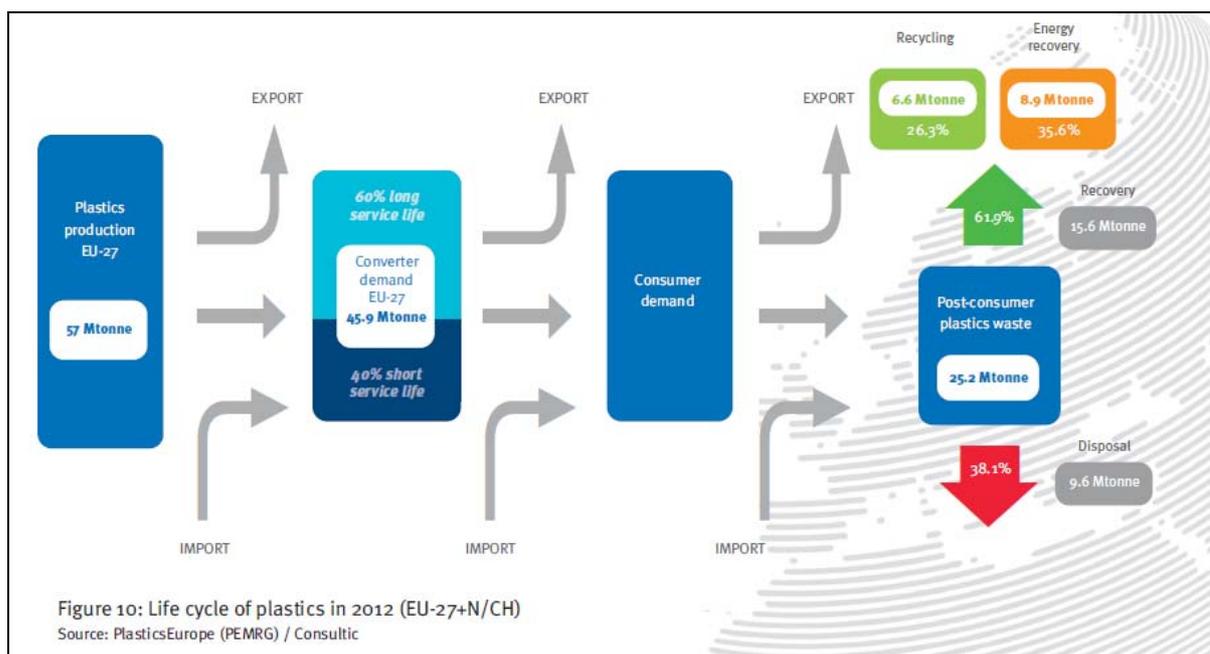


Figure A1-5 : Le cycle de vie des plastiques en 2012

Annexe 2 : Filière recyclage

1. Quels polymères sont recyclables^{301 302} ?

1.1. Le recyclage s'applique aux polymères thermoplastiques

Ils ont la propriété de pouvoir être refondus sans dépolymériser comme :

PET : bouteilles de boisson gazeuse, d'huiles de cuisine, fils textiles,

PEhd : bouteilles, bidons (huiles de moteur), caisses, casiers,

PVC : barquettes, boîte alimentaire, film alimentaire, tuyaux de canalisations, gaines électriques,

PEbd : sacs et emballages plastiques, palettes, films étirables, bouteilles (ex : shampoing),

PP : sachets et films transparents (ex emballages biscuits), automobiles (pare-chocs...),

PS : pots de yaourts, gobelets, emballages,

PC : casque, CD/DVD, prothèse,

PMMA (poly-méthacrylate de méthyle) : plexiglas,

PTFE (poly-tétra-fluoro-éthylène) : téflon.

PA (polyamide) : nylon

1.2. Les thermodurcissables

A l'inverse, initialement liquides dans des conditions normales, les thermodurcissables conduisent à des élastomères ou des produits rigides par réticulation en présence d'un catalyseur. En raison du caractère irréversible de leur transformation, leur recyclage est proscrit. Leur valorisation se limite à l'incinération avec valorisation énergétique, et, de façon très ponctuelle, à une utilisation comme charges dans les résines vierges.

→ Par exemple, le TPU qui est thermoplastique est potentiellement recyclable tandis que le PUR plastiques thermodurcissables ne le sera pas.

→ La nécessité, la plupart du temps, d'avoir un durcissement rapide nécessite l'utilisation de catalyseurs puissants qui sont pour certains en phase de révision du fait de leur toxicité.

2. Chaque polymère thermoplastique est assorti de températures importantes

T_g : **température de transition vitreuse**. En deçà de cette température les chaînes polymériques présentent une faible mobilité relative. La température de transition vitreuse correspond donc à un changement des propriétés mécaniques du matériau. Lorsqu'elle est franchie, le matériau acquiert une plus grande capacité de déformation, il devient plastique et peut être mis en forme à l'état liquide visqueux.

T_C : **Température de cristallisation**. Pour certains polymères qui cristallisent lentement (comme le PET) ils peuvent être maintenus à l'état amorphe par trempe et vont cristalliser à plus autre température

T_F : **température de fusion**. Il s'agit d'une transition thermodynamique du 1^{er} ordre endothermique qui correspond au passage des zones cristallines d'un polymère semi cristallin à l'état liquide visqueux

T_u : **température d'utilisation**, celle en deçà de laquelle, il n'y a pas de dépolymérisation.

Par exemple^{303 304} :

Tableau A2-1 : Températures critiques de quelques polymères

Type	Sigles	TG	T de cristallisation	Point de fusion	Température d'utilisation
Acrylonitrile butadiène styrène	ABS			130 °C	60 °C / -35 °C
Polyamide 6,6	PA 6-6			255 °C	120 °C / -30 °C
Polyamide 6	PA 6			220 °C	100 °C / -40 °C
Polycarbonate	PC			230 °C	135 °C / -60 °C
Polyéthylène téréphtalate	PET	75-100	145	255 °C	100 °C / -20 °C

Polyester thermoplastique transparent	PETG			255 °C	150 °C / -20 °C
Polyéthylène basse densité	Pebd			~ 100 °C	70 °C / ?
Polyéthylène haute densité 300	Pehd 300			130 °C	80 °C / -100 °C
Polyéthylène très haute densité 500	Pehd 500			135 °C	80 °C / -100 °C
Polyéthylène très haute densité 1000	Pehd 1000			138 °C	80 °C / -260 °C
Polypropylène	PP			163 °C	100 °C / -10 °C
Polyméthacrylate de méthyle extrudé				168 °C	70 °C / -40 °C
Polypropylène					
Polystyrène	PS			160 °C	60 °C / -10 °C
Polystyrène expansé				?	80 °C / ?
Polychlorure de vinyle	PVC C			190 °C	100 °C / -10 °C
Polychlorure de vinyle	PVC C			125 °C	60 °C / -10 °C

En dehors de cela, les produits ne sont pas forcément miscibles.

Dans le cas du PP et PEhd, leur séparation est difficile vu leurs propriétés chimiques et de densités proches.

Ces deux polymères n'étant pas miscibles, leur mise en œuvre en mélange donne lieu à un matériau hétérogène (au-delà d'une certaine fraction de PP) présentant des propriétés mécaniques réduites par rapport au PEHD seul.

Actuellement, comme la part de PP est encore relativement faible, sa présence à raison de quelques % ne pose pas de problème technique. Il y a suffisamment d'applications peu exigeantes en termes de contenu en PP.

3. Le recyclage aujourd'hui

Le plastique n'est pas un matériau unique. Les formules chimiques qui peuvent composer un produit sont extrêmement variées et rendent compliqué la récupération, le tri et le recyclage de ces déchets. Comme il a été dit au paragraphe 1, les plastiques recyclables sont le PP, PS, PVC, PEHD et le PEBD ainsi que les plastiques dits techniques (ABS, PC, POM...)

3.1. Organisation du processus de recyclage

7 plastiques sont réputés recyclables et sont assortis d'un pictogramme

3.1.1. Les deux principaux sont le PET et le PEHD

Le PET



Le PET : Polyéthylène Terephthalate. Souvent utilisé pour les bouteilles de boissons gazeuses, d'huile de cuisine, pour sa transparence, sa résistance aux chocs, son faible poids et son imperméabilité à l'eau, aux gaz et aux arômes. Il est actuellement le plastique le plus recyclable.

Le PEhd: Polyéthylène haute densité, qui représente 50% du marché et se retrouve dans les bouteilles de jus de fruits, de détergents. Il est opaque ou translucide, rigide, résistant aux chocs, étanche, imperméable aux corps gras et barrière aux produits chimiques



Le recyclage du PET et du PEHD : Après le tri effectué par les habitants, les bouteilles sont envoyées dans un centre de tri où elles sont séparées par type de plastique :

- Le PEHD opaque

- Le PET clair
- Le PET foncé

Une fois le tri effectué, ces différents plastiques sont mis en balle et expédiés aux centres de régénération qui se chargent d'assurer un second tri, ainsi qu'un pré-lavage et une séparation des matériaux en fonction de leur densité.

Le plastique est ensuite broyé en « paillettes » qui seront incorporées dans la fabrication de nouveaux produits (bouteilles, emballages plastiques, textiles, mobilier...), broyées et mélangées à la matière plastique vierge, elles deviendront de nouveaux objets.



Figure A2-1 : Procédé recyclage mécanique

3.1.2. Le PP



Le PP: Polypropylène présent essentiellement dans les objets plus durs comme de la vaisselle en plastique, des récipients alimentaires réutilisables, des gourdes, les emballages de margarine...Mais aussi dans des produits plus techniques comme les réservoirs d'essence. De faible densité (environ 0,95), il concilie des propriétés chimiques, thermiques et électriques. Il n'est actuellement pas recyclable en dehors de l'industrie.

3.1.3. Les autres polymères

 4 LDPE	Polyéthylène basse densité
 3 V	PVC
 6 PS	Polystyrène
 7 OTHER	La codification N°7 est utilisée pour des systèmes multicouches (bouteilles de lait en [PEHD + Carbone + PEHD] par exemple). Dans ce cas, il n'y a pas de Bisphénol-A. Certaines carafes d'eau filtrantes sont codifiées en N°7. Il ne s'agit pas de PC mais de "SAN" (Styrène AcryloNitrile), un plastique sans BPA qui rentre dans la classification N°7 (OTHER).

3.2. Les principaux acteurs

Comme on a vu, l'organisation tourne principalement autour des emballages alimentaires. La fédération des entreprises du recyclage, Federec, précise que la France compte 5 usines qui valorisent les 6,6 milliards de bouteilles collectées.

4 acteurs principaux dont 3 plus spécialisés bouteilles.

3.2.1. Plastic recycling^{305 306} :

Filiale commune de Derichebourg et Plastic Omnium spécialisée dans le recyclage des plastiques PE et PP (mais aussi PS et ABS).

Principal site : le Creusot unité de valorisation des plastiques centrée sur le recyclage dans les activités de PO (pare chocs)

Plastic Omnium est composé de 2 divisions : la division PO Automotive, leader mondial dans les pièces de carrosserie (hayons) et de structure (pare choc), les systèmes à carburant et de dépollution (DINOX) et la division PO Environnement, leader mondial dans les équipements (bacs) et services pour la gestion des déchets et l'aménagement urbain.

Deux autres sites de transformation de plastiques à Lyon et Athis Mons avec des lignes de tri et de broyage.

3.2.2. SOREPLA³⁰⁷

Sorepla appartient au groupe américain ENVIPCO.

Granulés et paillettes de PET et PEhd.

Quantité traitée autour de 45 000 t.

1997: Première unité de lavage à chaud. Recyclage de 5 000 tonnes/an de PEhd et de 12 000 tonnes/an de PET.

2002: Deuxième unité de lavage à chaud PET, capacité portée de 12 000 à 55 000 tonnes/an.

2011: Unité de décontamination et de granulation du PET régénéré. Décontamination de 16 000 tonnes/an destinées aux marchés de l'emballage (bouteille et feuille).

3.2.3. APPE³⁰⁸

APPE est la division emballage exclusive de la société barcelonaise LSB, cotée en bourse en Espagne.

Auparavant nommée Artenius PET Packaging Europe, la société adopte la version abrégée en 2010 et devient APPE.

Leader européen en matière d'emballage rigide PET, APPE a la confiance de certaines des plus grandes marques mondiales en ce qui concerne la livraison de leurs produits dans de parfaites conditions. Seul fournisseur de préformes PET à avoir reçu la récompense convoitée de « Fournisseur de l'année » par Coca-Cola Entreprises.

La capacité du site de Beaune est passée fin 2013 de 28 000 tonnes de PET de produits alimentaires (appelé SyperCycle) à 48 000 tonnes, soit une augmentation de 70%. Cela signifie que 390 millions de bouteilles PET de plus seront recyclées tous les ans³⁰⁹.

Le joint-venture entre APPE et CCE s'appuie sur un programme ambitieux de recherche et développement dans les nouvelles technologies de pointe pour le recyclage. Les deux sociétés sont en train d'investir près de 9 millions € dans le projet, qui comporte notamment la mise en place d'une nouvelle tour SSP (Solid State Polycondensation) à Beaune. Cette tour, fournie par Bühler, est dotée des toutes dernières avancées technologiques en matière de recyclage, avec un encombrement bien moindre que l'équipement existant, et elle permettra à APPE et CCE de mettre à l'essai des techniques nouvelles de recyclage.

3.2.4. FRANCE PLASTIQUES RECYCLAGE

France Plastiques Recyclage a été créée en 2007 par Paprec Group et Sita France, pour fabriquer des granulés de PET (Polyéthylène Téréphthalate) issus du recyclage de bouteilles collectées auprès de particuliers pour le compte des collectivités.

L'unité de production de France Plastiques Recyclage, basée à Limay (78), dispose d'une capacité de régénération de 40 000 tonnes de bouteilles et de production de 30 000 tonnes de PET.

En 2011, France Plastiques Recyclage a réalisé un chiffre d'affaires de 28 M€.

3.2.5. SITA Recyclage

À Bayonne (64), SITA exploite l'usine de Régène Atlantique³¹⁰, à la pointe dans la séparation et le traitement des plastiques PET et PEHD.

En 2013, Régène Atlantique a recyclé et valorisé 17 000 tonnes de bouteilles en PET, l'équivalent d'environ 500 millions de bouteilles.

Le 17 juin 2014, SITA a inauguré une nouvelle ligne optique sur le site permettant de mieux trier les plastiques et de les transformer en matières premières recyclées de meilleure qualité, pour favoriser leur réutilisation par les industriels. Les principales filières de valorisation de Régène Atlantique sont aujourd'hui :

La fibre : 43 %

Le «bottle to bottle» : 38 %

La feuille : 19 %

Par ailleurs, SOPAVE pour les plastiques agricoles : Landemont (40 000t t) et SITA RECYCLING POLYMERS PVC : Vernie (18 000 t).

Tableau A2-2 : Bilan des quantités recyclées

sociétés	Capacité Tonnes/an	PET(tonnes/an)	rPET	lieu
SITA/PAPREC/France plastique	40 000	30 000		Limay
SITA/REGENE	17000	17 000		Bayonne
SITA/Vernie	18 000			
ENVIPCO/SOREPLA	55 000	35 000	18 000	88 Neufchateau
APPE (LSB, ARTENIUS)	48 000	48 000	28 000	Beaune
DERICHBOURG	?	?		Fos
DERICHBOURG + Omnium plastic	?	?		Le Creusot
TOTAL	168 000	130 000		

3.2.6. Les chiffres clés du secteur en 2012

- 5,4 bouteilles et flacons plastiques sur 10 triés par les habitants pour le recyclage.
- 235 568 tonnes de bouteilles et flacons plastiques collectés en France par tous les repreneurs.
- 435 000 tonnes de bouteilles et flacons mis sur le marché (source étude PWC-ECO-EMBALLAGES).
- 1 090 000 tonnes d'emballages plastiques mis sur le marché (dont 435 000 tonnes de bouteilles et flacons).

**Evolution des tonnes d'emballages plastiques recyclés
issus du dispositif français de valorisation des emballages ménagers
(tous modes de reprise confondus)**



Figure A2-2 : Evolution des tonnes d'emballages plastiques recyclés³¹¹

4 Le recyclage des déchets plastiques³¹²

La France fait un peu moins bien que la moyenne européenne.

Sur 3,2 millions de tonnes de déchets post consommation, 0,560 million de tonnes, soit 17,6%, a été recyclé et 1,3 million de tonnes, soit 40,2%, a été valorisé énergétiquement avec encore plus de 42% de déchets plastiques mis en centre de stockage.

4.1. Le secteur de l'emballage : des taux de valorisation en constante augmentation

En France, les déchets d'emballages à la durée d'utilisation courte représentaient 2,09 millions de tonnes en 2010, soit 63,3% des déchets produits. On distingue :

- L'emballage rigide,
- Les films.

présents dans les produits de grande consommation (sacs à déchets, fardelage de packs, sacherie, films alimentaires, films pour produits d'hygiène) et dans l'industrie et la distribution (housses thermo rétractables de palettisation, films étirables de palettisation, sacs grande contenance).

Les fabricants travaillent notamment à alléger leurs produits, à intégrer des matières recyclées et des bioplastiques ainsi qu'à développer le recyclage.

→ Globalement la France a recyclé 23,5 % des déchets d'emballage, soit 480 Kt, et valorisé énergétiquement 40,9% (835 Kt) et mis en centre de stockage 42% (840Kt)

4.2. Il existe un potentiel de 600 000 tonnes d'emballage à collecter pour recyclage

En effet pour un gisement de d'emballages plastiques ménagers de 1 000 000 tonnes :

- les bouteilles et les flacons (PET, PEhd et PP) représentent près de 40 % du gisement, mises sur le marché français chaque année 400 000 tonnes,
- les emballages plastiques rigides (34% de l'ensemble) 340 000 tonnes,
- les emballages souples, films et complexes (26% de l'ensemble) 260 000 tonnes.

→ Depuis 1992, la collecte des emballages plastiques ménagers concerne les bouteilles et les flacons (PET, PEHD et PP). Il conviendrait de l'étendre aux deux autres

L'objectif consiste à recycler la plus grande part de ces emballages. En 2010, 26% du PET recyclé a été utilisé dans les bouteilles et 20% dans les barquettes. C'est également vrai dans le secteur des emballages industriels, dans des applications non alimentaires où l'on assiste à une augmentation de l'incorporation de matière recyclée.

4.3. Les emballages industriels et commerciaux

Il est indispensable de noter également les actions très avancées dans le secteur des emballages industriels et commerciaux.

Ce domaine est constitué des films de palettisation, sacherie industrielle, les corps creux rigides dans la chimie, le bâtiment et le secteur agricole et les emballages en PSE dans l'industrie et la distribution.

L'utilisation de matière recyclée dans l'emballage est une réalité qui se développe. C'est le cas dans l'emballage alimentaire en PET, avec une croissance du retour à la bouteille ainsi que dans les barquettes alimentaires.

La valorisation de ces emballages n'est gérée par aucun éco-organisme. ELIPSO et ses partenaires ont mis en place de façon volontaire des structures pour faciliter la collecte et développer la valorisation de ces emballages et films plastiques :

- ECOFUT : pour les bidons – fûts – seaux – containers – big bags
- ECO PSE : pour les caisses – calages en polystyrène expansé
- Réseau de recycleurs de films : pour les films étirables et rétractables – housses...

→ En 2009, 243 000 tonnes d'emballages plastiques industriels et commerciaux ont été recyclées.

4.4. Des pistes d'amélioration pour 2013

-L'extension de la collecte sélective des ménages à l'ensemble des emballages plastiques et non plus aux seuls bouteilles et flacons dont l'expérimentation est prévue pour 2015, et l'harmonisation des consignes de tri sur l'ensemble du territoire sont des pistes qui devraient permettre des améliorations majeures des chiffres de la valorisation énergétique des déchets d'emballages plastiques.

-D'autres pistes doivent être envisagées pour améliorer le recyclage des déchets d'emballages industriels et commerciaux dont le taux de recyclage actuel est plus faible (21,1%) mais qui représente un gisement très important et plus facilement recyclable.

-Par ailleurs, il est crucial que les filières de recyclage des VHU (Véhicules Hors d'Usage) et des DEE (Déchets Electriques et Electroniques) se mettent en place très rapidement pour permettre le recyclage et la valorisation de la part grandissante des plastiques qui les composent.

-Enfin, l'agriculture française³¹³ utilise environ 50 000 tonnes de films plastiques chaque année. Ces films, après utilisation et collecte, représentent environ 70 000 tonnes de déchets, constitués non seulement de plastique mais aussi de terre, d'eau, de déchets organiques,...

Ils sont répartis comme suit :

- 25 000 t de bâche d'ensilage (100 à 200 kg par exploitation par an) et 10 500 t de films d'enrubannage (environ 400 kg pour une structure moyenne) issus des exploitations d'élevages bovins et ovins, lait ou viande.
- 20 000 t de films de paillage très souillés (60% de terre) et 7 500 t de films de forçage moyennement souillés, issus principalement des producteurs de légumes.
- 9 600 tonnes de films de serre usagés concentrés dans les exploitations maraîchères et horticoles.

Le Comité des Plastiques pour l'Agriculture (CPA)³¹⁴ qui réunit les producteurs de matières plastiques et les producteurs de film, a engagé depuis 2009 une action de collecte des films agricoles qui a permis de récupérer en 2009 plus de 15000 tonnes de film qui ont ensuite été recyclés.

On peut rappeler les éléments, fournis dans le Tableau 7 du paragraphe 2.1.7.

Tableau A2-3 : Bilan des quantités recyclées

	Déchets (millions de tonnes)	Recyclés (millions de tonnes)
Total	3,2	0,560
Dont Films agricoles	0,05	0,015
emballages	2,04	0,480
Dont ménagers	1	0,240
Dont industriels	1	0,240

Annexe 3: Les produits, applications et producteurs de PET

1. Les produits et applications

On distingue deux types de produits : les fibres artificielles et les résines pour bouteilles.

1.1. Les fibres textiles artificielles (man made fibres).

Cela couvre :

- la fibre coupée dite "staple fiber" : le textile traditionnel pour tissage ou bonneterie: (type coton ou laine pour les filets de fibres en mélange polyester/coton et polyester/laine)
- le fil continu plat (pour le voilage ou la soierie)
- le fil continu texturé dit "yarn" (pour le 100% polyester).

C'est le gros des applications du PET (dans ce cas il contient inmanquablement du TiO₂ comme mâtifant même dans la qualité brillante (mi mat = 0,4% et brillant = 0,02%).

Mais il existe aussi :

- le fil industriel pour le pneumatique ou la ceinture de sécurité. C'est un PET grand brillant haute viscosité sans TiO₂.
- le nontissé type Bidim pour diverses applications comme le drainage des routes, ou le renfort des terrains. C'est un PET textile mi mat qui est généralement utilisé.
- le film pour emballage. Il se présente souvent sous forme de complexe multicouche avec un tas d'additifs.

1.2. La résine pour bouteille

C'est la deuxième grosse application, elle se caractérise par la présence d'un petit pourcentage (1,5 à 2 % par rapport au PTA⁶) d'acide isophtalique ou de cyclohexane diméthanol comme inhibiteur de cristallisation.

2. Le marché

2.1. Au niveau mondial

La fibre (coupée + continue) pèse près de 36,5 millions de tonnes dans le monde et le PET bottle grade environ 12 millions de tonnes. Les autres applications sont mineures. Au total cela représente plus de 48 millions de tonnes

2.1.1. Bottle grade (ou encore appelé PET)

Au niveau mondial, c'est le plus petit marché.

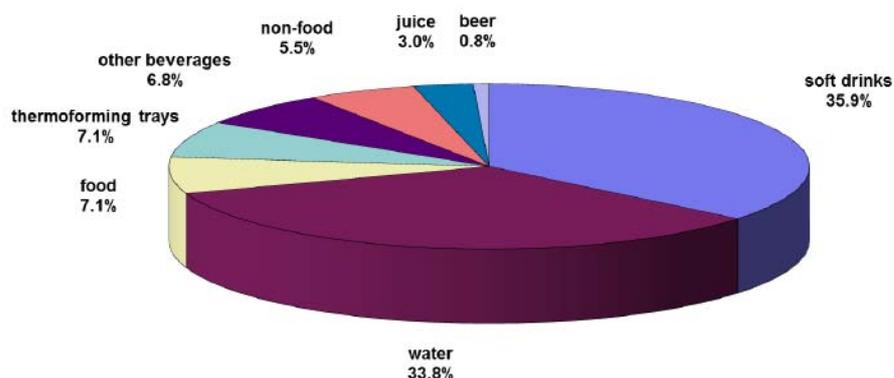


Figure A3-1 : Usages du PET pour l'emballage en 2010, dont le total représente 11,5 millions de tonnes (Source: Pira International)

2.1.2. Fibres artificielles

Au niveau mondial c'est de loin le plus gros marché. La production mondiale de fibres est de 86 Mt : coton, laine (27 Mt), fibres artificielles synthétiques et cellulosique (58,6 Mt).

⁶ Acide téréphtalique purifié

La production mondiale de fibres artificielles synthétiques est de 53,7 Mt (36,7 Mt de yarn (fibres longues) et 18 Mt de staples (fibres coupées)³¹⁵.

Le polyester compte pour 68% soit 36,5 Mt. La chine produit 70% de la production mondiale de fibres soit plus de 20 Mt^{316 317}.

2.2. Au niveau européen

Le PET représente **6,5%** soit 3 Mt de la consommation européenne (46 Mt en 2012)³¹⁸.

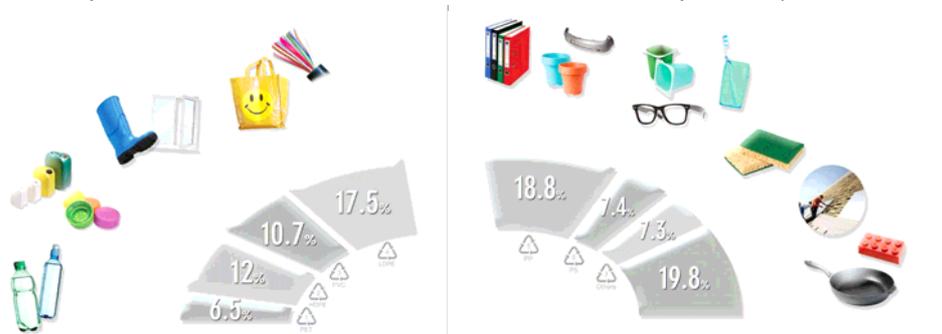


Figure A3-2 : Demande en plastiques dans l'Europe des 27 (+ Norvège et Suisse) par type de résine (2012)³¹⁹

L'Europe consomme plus de PET dans la bouteille que dans le secteur des fibres. On compte 2 millions de tonnes dans les corps creux avec une très forte croissance dans les ex pays de l'Est.

En Europe de l'ouest (hors Turquie et CEE), les fibres artificielles représentent 4,6 Mt dont 1,160 Mt pour les fibres polyester (soit 25%)³²⁰.

2.3. Au niveau français

Le tonnage de PET bouteille est d'environ 310 000 t/an¹⁸. Beaucoup plus que de fibres polyester dont la demande est (si on garde la même proportion qu'en Europe) a priori moins de 77 000 t/an. Voir Annexe 1 pour une présentation des déchets plastiques en France et Annexe 4 pour les statistiques sur le sujet.

3 Les producteurs/La chaîne de valeur

Les producteurs du PET bottle grade sont regroupés sous l'égide de Plastics Europe^{321 322} et de CPME^{323 324}. La chaîne de valeur s'articule sur 3 types de position :

- la fabrication d'intermédiaires de synthèse l'acide téréphtalique purifié (PTA) et le glycol : BP, Lotte Chemicals (150 000 t), CEPESA Chimica et ARTLAND sont les principaux fournisseurs.
- la fabrication de résines : LSB (la Seda de Barcelona), Indorama Venture (1 500 000 t), Neogroup (350 000 t), Selenis, Nova PET, Equipolymer (350 000 t).
- la fabrication de contenants : M&G-groupo Mossi&Ghisolfi (350 000t) fournisseur de PTA et de résine, Plastipack (2,4 milliards de \$) sont les principaux fournisseurs.
- INVISTA intègre toute la chaîne.

Les producteurs du polyester fibres ne vendent pas la résine mais la convertissent en fibres dans des unités intégrées polycondensation/filature/étirage.

Il n'y a pas d'associations des producteurs de résine pour fibres, mais des associations de producteurs de textiles synthétiques qui sont nationales comme le SFTAS (Syndicat Français des Textiles Artificielles et Synthétiques) en France. A l'échelon européen c'est le CIRFS³²⁵.

Annexe 4: Les chiffres du recyclage

Les chiffres clés 2010 au niveau mondial³²⁶ :

- Total des bouteilles en PET en 2010 389 milliards d'unités, se répartissant en :
 - Eau (46%)
 - Soda (27%)
 - Jus (24%)
 - Bières (2%)
- Total des emballages boisson en 2010, 1 349 milliards d'unités, se répartissant en :
 - Bouteilles PET : 31 %
 - Verre : 25 %
 - Métal : 22 %
 - Carton : 12 %
 - Autres plastiques : 6 %

Recyclage PET en Europe

En 2011, 1600 Kt ont été collectées. Ce qui correspond à 50% des bouteilles mises sur le marché³²⁷.

Recyclage PET en France

Les chiffres clés 2010 en France

Bouteilles et flacons en PET

PET bouteilles et flacons collectés : 310 000 tonnes

- Taux de recyclage : 51 %
- Soit une bouteille sur deux est collectée en France.

Les emballages boissons en PET.

En 2010, 38 % des emballages boissons étaient en PET avec la répartition suivante (en UVC) :

- 86 % dans les eaux
- 34 % dans les sodas
- 26 % dans les jus de fruits

Applications du PET recyclé en 2011³²⁸

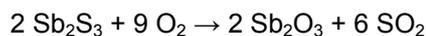
- 26,8 % → Bouteilles (injection – soufflage)
- 0,4 % → Chimique
- 0,3 % → Paniers (injection)
- 19,1 % → Feuilles (extrusion – thermoformage)
- 49,7 % → Fibres (extrusion – filtrage)
- 3,7 % → Cerclage (extrusion)

Annexe 5 : Préparation Sb_2O_3 à partir du minerai

La sublimation est un moyen industriel de purifier l'oxyde d'antimoine (US 2035453 A)^{329 330 331 332}

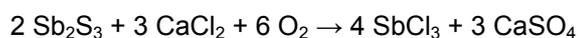
La production globale de trioxyde d'antimoine en 2005 était de 120 000 tonnes (à comparer avec 112 600 tonnes en 2002). La Chine produit la plus large part (47%) suivi par US/Mexique (22%), l'Europe (17%), le Japon (10%) et l'Afrique du Sud (2%), le reste fait (2%)^[333].

Le trioxyde d'antimoine est produit principalement par fusion du minerai de stibnite, qui est oxydé en Sb_2O_3 cru dans des fours opérant à 850-1000°C selon la réaction suivante :



Le Sb_2O_3 cru est purifié par sublimation, ce qui permet de le séparer du trioxyde d'arsenic encore plus volatile, opération qui s'impose compte tenu de la teneur importante en arsenic du minerai.

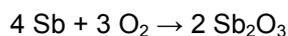
L'oxyde d'antimoine peut aussi être obtenu via le trichlorure qui peut être obtenu à partir de la stibnite selon la réaction :



Après distillation fractionnée pour le séparer du trichlorure d'arsenic, le SbCl_3 peut être hydrolysé en oxyde:



Quoique commercialement insoutenable l'oxyde d'antimoine peut être obtenu par combustion du métal (comme l'oxyde de zinc)



Annexe 6 : Les principaux fabricants de catalyseurs

Leurs sites Web sont :

<http://www.antimony.com/en/members.aspx>

Chemtura, gms-chemie, gold-mann, Korea-Zinc, Nihon-Seiko, penoxgroup, Sica-Chauny (10 000T/an), Yunan-Muli, Hoe Seng Co Pte **(ex Arkema)**

<http://www.chemtura.com/corporatev2/v/index.jsp?vgnextoid=e6d5b38e65f4d210VgnVCM1000000753810aR CRD&vgnextfmt=default>

<http://www.gms-chemie.de/>

<http://www.gold-mann.de/en/chemikalien/cat/catalysis.html>

<http://www.koreazinc.co.kr/english/product/page/antimony.aspx>

<http://www.nihonseiko.co.jp/english/products/index.php>

<http://www.penoxgroup.com/index.php/antimony-trioxide>

<http://www.sica-chauny.com/en/products/oxidation>

http://en.mulisb.com/ProductExhibitlist/&categoryid=18bbaf01-e694-4458-8dc6-5bc6784ea5b4&comp_stats=comp-FrontProductCategory_slideTree-product.html

Annexe 7 : Le marché de l'antimoine

Le marché mondial du trioxyde d'antimoine est dans le monde de 120 000 tonnes et en Europe de 20 000 tonnes. Le gros des applications du Sb_2O_3 est celui des retardateurs de flamme³³⁴.

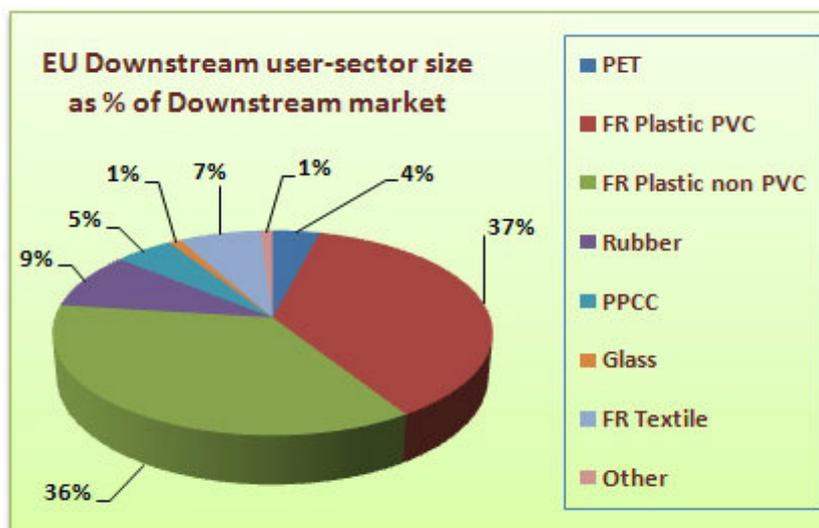


Figure A7-1 : Pourcentage des marchés de l'antimoine

Annexe 8 : Les produits, applications, marchés et producteurs des polyoléfines

Les polyoléfines sont essentiellement le PE³³⁵, le PP, l'EPDM. Globalement, les applications des PE sont les films d'emballage, les pièces moulées par injection, les corps creux, les tuyaux (Fig. A8-1).

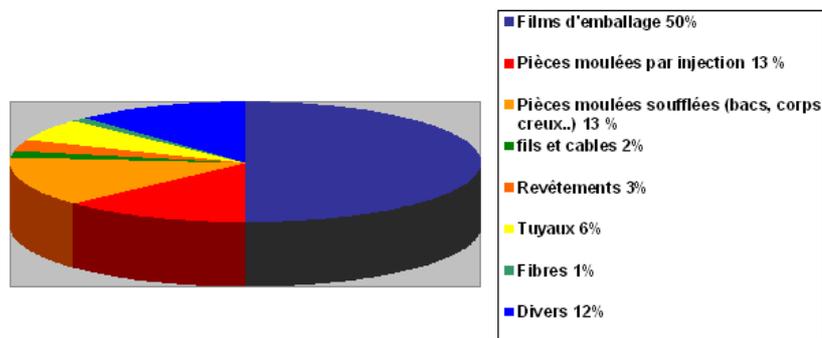


Figure A8-1 : Répartition des utilisations du PE

Le PE se subdivise en trois catégories³³⁶.

- Le PEhd a une plus forte densité et est plus rigide. Il est utilisé principalement comme contenant, matériel ménager et tubes³³⁷.
- Les PEld, souples et donc moins rigides sont utilisés comme films, feuilles pour l'emballage.
- Les LPEld (Linear Low Density Polyethylene) : même type d'applications mais avec une meilleure résistance mécanique^{338 339 340}.

Le PP peut être divisé en trois familles de produits :

- Les homopolymères (HP) présentant un haut niveau de résistance à la rupture,
 - Les "Impact" copolymères (ICP) avec un haut niveau de résistance au choc à basse température utilisés dans l'automobile,
 - Les "random" copolymères utilisés pour leur transparence et leur bas point de fusion.
- D'une manière générale, les PEhd et PP sont dans des applications similaires.

LE MARCHE

En 2012, la production européenne de plastiques est de 57 millions de tonnes (pour une production mondiale de 280 millions de tonnes). La demande en plastiques au niveau européen est de 46 millions de tonnes. Les images suivantes donnent au niveau européen le pourcentage de la demande en plastique par résine au regard de leurs principales applications^{341 342}.

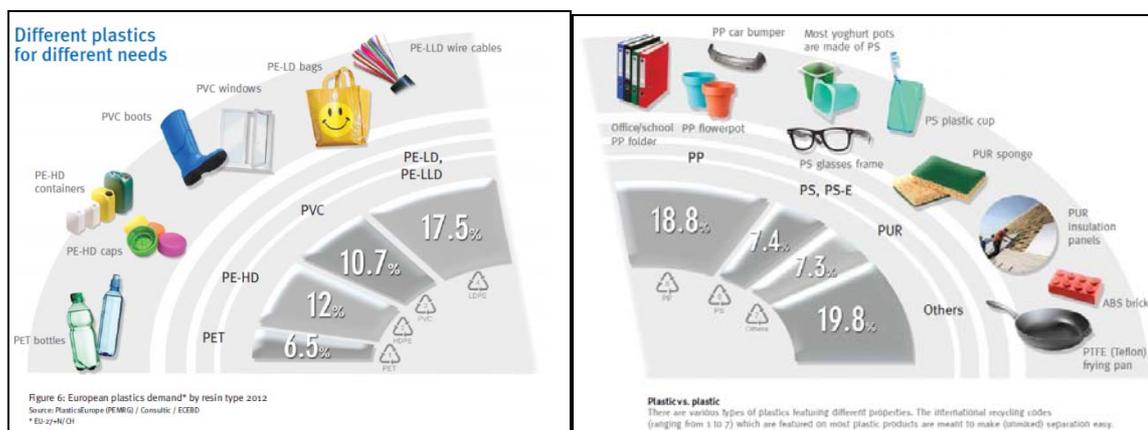


Figure A8-2: Demande en plastiques dans l'Europe des 27 (+ Norvège et Suisse) par type de résine (2012)³⁴³

Le Tableau A8-1 résume les pourcentages et tonnages (Mt) des différentes PO.

Tableau A8-1: Pourcentage et tonnage des PO

Polymère	World 2006	World 2012	% Europe 2012	Europe 2012
Linear PE	33,5	46,5	19,7	9,3
PEhd	22,5	29	12	5,8
LPEld	11	17,5	7,7	3,5
PEld	14,4	22,5	9,8	4,5
PELD total	35,4	40	17,5	8
PE	48	69	29,5	13,8
PP ³⁴⁴	35	42,5	18,8	8,7
PP (HP)		30	13,3	6
PP (ICP)		10	4,75	2,1
PP (RCP)		3	1,4	0,6

LES PRODUCTEURS/CHAINE DE VALEURS

On distingue :

-Les pétrochimistes : producteurs des oléfines

-Les producteurs de polyoléfines : qui sont pour la plupart les mêmes que les précédents, les principaux fournisseurs européens, sont Lyondell Basell, BOREALIS, INEOS, TOTAL, SABIC.

-Les producteurs de catalyseurs : LyondellBasell: (AVANT™) est le leader mondial des producteurs de catalyseurs pour polyoléfines avec en 2006 un chiffre d'affaires de 425 millions d'euros (comprenant les licences de technologie)³⁴⁵. Les sept principaux concurrents sont :

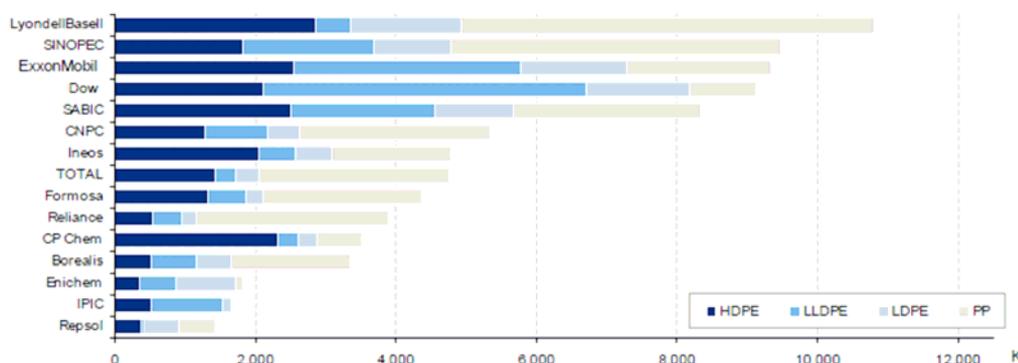
- BASF, (Lynx)
- WR Grace (125 millions Euros) a racheté licence UNIPOL ainsi que les catalyseurs SHAC™ et CONSITA™ de Dow³⁴⁶. A ses propres catalyseurs POLYTRAK®, et HYAMPP™, des catalyseurs à base de chrome (MAGNAPORE®) et des catalyseurs monosites.³⁴⁷
- TOHO^{348 349}
- INEOS (Innovene®)³⁵⁰
- Albemarle (Advantage™)³⁵¹
- PQ corporation (forte position en catalyseur Cr)³⁵²
- Clariant (Sud chemie)³⁵³

(le marché des catalyseurs de polymérisation des polyoléfines est de l'ordre 1000 à 1500 millions d'euros).

Annexe 9 : Fabricants de polyoléfines

Producteurs mondiaux

Largest Polyolefin Producers



Most of these top 10 producers operate one or more of LyondellBasell licensed processes

Capacity Ranking (1)	U.S.	W. Europe
Olefins	#2	#7
PE	#3	#1
PP	#1	#1

Source: CMAI 2010, LyondellBasell
 1. Capacity ranking includes LyondellBasell wholly owned capacity and 100% of JV capacity as of December 31, 2009.

Figure A9-1: Les 10 premiers producteurs mondiaux

Producteurs européens

SABIC

In Europe, SABIC is a major producer of plastics, chemicals and innovative plastics and employs nearly 6,000 people. SABIC's strategic business unit, Innovative Plastics, has its main European office in Bergen Op Zoom (The Netherlands). The main European office for our strategic business units, Polymers and Chemicals, are based in Sittard (The Netherlands). Sales of plastics and chemicals are managed via an extensive network of local sales offices throughout Europe, while main Manufacturing and Research facilities are based at several locations in the Netherlands, Germany, UK, Italy, Austria, Belgium and Spain.

INEOS O&P Europe

It is Europe's third largest producer of polyolefins (polyethylene and polypropylene) with an extensive range of High Density Polyethylene (HDPE), Low Density Polyethylene (LDPE), Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) and Polypropylene products.

Polyethylene

INEOS O&P Europe owns 2 million tons of manufacturing capacity for polyethylene in this region (1 million tons pa of HDPE and 1 million tons pa of LD/LLDPE). Our manufacturing sites are located in Lillo, Belgium; Lavera and Saralbe, France; Cologne, Germany; Grangemouth, UK; Rosignano, Italy and Bamble, Norway.

We produce our range of polyethylene grades in Europe using state of the art technologies and we market them into a diverse range of applications

Polypropylene

We produce INEOS O&P Europe's polypropylene using industry leading PP process and catalyst technology, resulting in an outstanding range of homopolymers, impact copolymers and random copolymers which meet the diverse needs of the industry's European customer base.

INEOS O&P Europe owns 1 million tons of manufacturing capacity in Europe for polypropylene. We operate four production technologies on seven reactors at five different manufacturing sites across Europe; located in Geel and Lillo, Belgium; Grangemouth, UK, and Lavera and Saralbe, France.

Borealis

It is a leading provider of innovative solutions in the fields of polyolefins, base chemicals and fertilizers. Borealis is headquartered in Vienna, Austria, and operates in over 120 countries with around 5,300 employees worldwide, generating EUR 7.5 billion in sales revenue in 2012. The International Petroleum Investment Company (IPIC) of Abu Dhabi owns 64% of the company, the remaining 36% is owned by OMV, the leading energy group in the European growth belt. Borealis provides services and products to customers around the world in collaboration with **Borouge**, a joint venture with the Abu Dhabi National Oil Company (ADNOC). Building on the unique Borstar® and Borlink™ technologies and 50 years of experience in polyolefins, Borealis and Borouge support key industries including infrastructure, automotive and advanced packaging. The Borouge plant expansion in Abu Dhabi will be fully operational by mid-2014 with a total annual capacity of 4.5 million tonnes. After this Borealis and Borouge will have approximately 8 million tonnes of polyolefin capacity.

TOTAL PETROCHEMICALS

La branche Raffinage-Chimie regroupe les activités industrielles de Total dans le raffinage, la pétrochimie et la chimie de spécialités. La pétrochimie englobe la chimie de base et les dérivés polymères.

Les activités de raffinage et de pétrochimie regroupées au sein de la branche Raffinage-Chimie permettent à Total, premier raffineur et deuxième pétrochimiste d'Europe, d'être l'un des dix groupes internationaux intégrés sur l'ensemble de la chaîne pétrolière et gazière.

Total Petrochemicals produit un portefeuille de produits articulés sur trois familles de polymères :

- Polyéthylène: LDPE, EVA, LLDPE, MDPE and HDPE, y compris les polyéthylènes à base de métallocènes.
- Polypropylène: Homopolymères, impact copolymères, copolymères and RTPO, y compris les propylènes à base de métallocènes.
- Polystyrene: HIPS and GPPS.

En 2010, Total Petrochemicals France a réalisé un chiffre d'affaires de 3,58 milliards d'euros

Annexe 10: La consommation mondiale de catalyseurs (2009)

ZN est de l'ordre de 6000 tonnes et la teneur moyenne en catalyseur est de l'ordre de 92 ppm.

Tableau A10-1 : Consommation mondiale de catalyseurs (communication privée)

résine	Masse de résine (Mt)	Masse de catalyseur (Mt)	Prix de ZN €/kg	Valeur de ZN (million €)	ppm
LPEld	11	2000	65	129	182
PEhd	19	1730	102	176	91
PP	35	2270	340	772	65
Total	65	6000	179	1077	92

La consommation totale de catalyseurs au chrome est évaluée à 3000 t pour 3 Mt de PEhd soit une teneur de 1000 ppm (prix du catalyseur 41€/kg).

Pour les métallocènes le tonnage est difficile à estimer. Il reste en dessous de 1000 tonnes (avec un prix en moyenne de 150€/kg).

Annexe 11 : Catalyseurs ZN

Les systèmes Ziegler résultent du mélange dans un solvant inerte (hexane, heptane, toluène, essence, coupe pétrolière Isopar,...) :

- d'un catalyseur : choisi parmi les dérivés de métaux de transition (halogénure, alcoolate par exemple) appartenant aux groupes 4 à 8 de la classification périodique ;
- d'un cocatalyseur : il s'agit d'un hydrure ou d'un dérivé alkylé d'un élément électropositif choisi dans les colonnes 1, 2 ou 13 de la classification périodique.

Aucun de ces deux composés pris isolément n'a une activité catalytique. Le mélange de ces deux composés est appelé système catalytique. Il convient de retenir que le cocatalyseur joue deux rôles essentiels :

- il interagit de façon complexe avec le catalyseur pour donner, à la suite de plusieurs réactions (§ 1.3), une ou plusieurs espèce(s) active(s) responsable(s) de la polymérisation ;
- il sert à protéger les espèces actives en piégeant les impuretés (eau, oxygène, CO₂, mercaptans,...) qui sont présentes notamment dans le monomère et le comonomère et qui se comportent comme de véritables poisons de la polymérisation.

Les métaux de transition les plus couramment utilisés en catalyse Ziegler sont les éléments Ti, Zr, V, Co et Ni. Pour les cocatalyseurs, tous les éléments des groupes 1, 2 ou 13 (sauf le bore) peuvent être utilisés plus ou moins efficacement. Cependant pour des raisons économiques ou de toxicité, seuls les alkylaluminiums (en particulier AlEt₃, AlBu₃) sont employés industriellement.

Le triéthylaluminium est préparé à partir d'un mélange d'éthylène, d'aluminium métallique et d'hydrogène



De même, le triisobutylaluminium est obtenu après réaction entre l'aluminium métallique avec un mélange d'isobutène et d'hydrogène.

Tableau A11-1 : Exemples de systèmes Ziegler

Catalyseur	Cocatalyseur	Monomère	Polyoléfine
TiCl ₄	AlEt ₃	éthylène	polyéthylène
TiCl ₃	AlEt ₂ Cl	propylène	iso-polypropylène
VCl ₄	AlEt ₂ Cl	propylène	syndio-polypropylène
TiCl ₃	GaEt ₃	propylène	iso-polypropylène
TiCl ₃	BeEt ₂	propylène	iso-polypropylène

Les catalyseurs employés industriellement sont généralement bien plus complexes puisqu'ils comportent souvent un support solide sur lequel vient se fixer le catalyseur et/ou cocatalyseur. De plus, des dérivés organiques servent toujours à accroître les performances du catalyseur, en particulier la stéréospécificité. La productivité des systèmes Ziegler est souvent exprimée en grammes de polymère par gramme de catalyseur ou par gramme de solide catalytique.

Les performances des systèmes Ziegler dépendent grandement des conditions opératoires de la préparation du mélange catalytique et de la polymérisation. À cela s'ajoute une très grande sensibilité des systèmes Ziegler aux impuretés contenues dans les monomères et dans les solvants.

Généralement, le catalyseur et le cocatalyseur sont très réactifs au contact de l'air ou de l'eau. Ils doivent donc être manipulés avec d'extrêmes précautions. Les dérivés alkylés de l'aluminium (surtout AlMe₃, AlEt₃, AlEt₂Cl) sont dissous dans des solvants inertes.

Initialement, les améliorations ont porté sur la productivité et la stéréosélectivité, alors qu'aujourd'hui, on cherche de plus en plus à contrôler d'autres caractéristiques du polymère : transparence, morphologie, rhéologie, etc.

Il existe quatre grandes générations de systèmes Ziegler, auxquelles on pourrait ajouter la dernière génération des systèmes monosites dont le développement industriel n'est encore qu'à ses débuts. Industriellement, la quatrième génération de catalyseurs est la plus évoluée puisqu'elle permet de polymériser le propylène avec une très haute productivité (600 000 g PPg/Ti) et une très grande stéréosélectivité (taux iso > 98 %). De plus,

grâce au phénomène dit de **réplication**, la distribution granulométrique des grains de polymère est isomorphe à celle des grains de $MgCl_2$. Il devient alors possible de contrôler la morphologie (forme, taille) des grains de polymère, ce qui permet un meilleur contrôle du procédé et éventuellement de faire l'économie d'une étape de granulation (mais il faut en général granuler pour ajouter des stabilisants, au moins pour le PP).

La cinquième génération comprend les nouvelles catalyses à base de zirconium (métallocènes) ou de nickel dont le développement industriel n'est encore qu'à ses prémices.

La catalyse Ziegler se distingue ainsi des autres catalyses car les systèmes catalytiques doivent intégrer toutes les caractéristiques physico-chimiques du produit final. Le mode de préparation du système a ainsi une très grande influence sur les caractéristiques finales du polymère. De même, le procédé se trouve conditionné par le choix du système catalytique. Ainsi, à partir d'une certaine productivité ($> 100\ 000$ g polymère/g Ti, aujourd'hui on est à $600\ 000$), les résidus laissés par le système catalytique se retrouvent à l'état de traces (Ti < 10 p.p.m, Cl < 100 p.p.m.) dans le polymère, de sorte qu'une étape de lavage, toujours coûteuse, peut être évitée.

Le système catalytique se trouve ainsi au cœur du procédé de polymérisation. Malgré cela, c'est le coût donc le cours des matières premières (monomères) plus que celui du système catalytique qui impose le prix du polymère.

La mise en contact de $TiCl_4$ et de $AlEt_3$ conduit à une série de réactions d'alkylation et de réductions. Le titane passe alors du degré d'oxydation IV aux degrés III, voire II.

Vues les similarités cristallographiques avec le $MgCl_2$, le $TiCl_4$ les supports à base de magnésium [MgO , $Mg(OEt)_2$, $ClMg(OEt)$, $MgCl_2$] se sont rapidement imposés. Les systèmes de quatrième génération sont des systèmes Ziegler déposés sur du chlorure de magnésium qui ont été activés par un broyage prolongé et modifiés par une base de Lewis dite interne (BLi). Le cocatalyseur est lui-même modifié par l'ajout d'une deuxième base de Lewis dite externe (BLe). Sans ces deux additifs, les systèmes de quatrième génération seraient encore très actifs, mais peu stéréospécifiques (taux d'iso 80 %). Les rôles respectifs des deux additifs sont très difficiles à déterminer en raison de la complexité propre à cette chimie. La transformation d'une phase à l'autre est réalisée sous l'effet d'un broyage prolongé ou d'un chauffage. La variété la plus efficace est la forme δ , obtenue après broyage des formes γ ou α . Les particules obtenues après le broyage ont un diamètre de l'ordre de $0,03$ à $0,7\ \mu m$, mais elles ont tendance à se réagglomérer pour donner des grains poreux plus gros (20 à $40\ \mu m$).

Rôle de la BLi

Au cours du broyage, les particules de $MgCl_2$ voient leur taille diminuer (de 60×30 nm à 3×2 nm), surtout en présence de $TiCl_4$. La BLi joue le rôle de colloïde protecteur des cristallites fraîchement formées. Elle active leur formation mais évite aussi leur réagglomération.

Cela permet au support de conserver une surface spécifique élevée (50 à $300\ m^2/g$).

La BLi se fixe plus ou moins fortement sur les sites les plus acides de $MgCl_2$. Le sel de titane déplace ensuite la BLi la moins fortement fixée.

La BLi aurait donc surtout une forte influence dans l'étape de préparation (broyage) du système catalytique.

Exemple : Les BLi sont souvent des esters aromatiques (benzoates, phtalates) tel que le benzoate d'éthyle. Plusieurs méthodes de fixation du sel de titane sur $MgCl_2$ anhydre existent.

Rôle de la BLe

La BLe interagit avec le cocatalyseur et les sites actifs. La BLe forme un complexe Al:BLe avec le cocatalyseur. Ce complexe joue alors plusieurs rôles :

- il désactive sélectivement les sites les moins stéréospécifiques ;
- il transforme des sites atactiques en sites isotactiques ;
- il accroît l'efficacité d'insertion des sites isotactiques ;
- il évite d'avoir un cocatalyseur trop réactif qui déplacerait complètement la BLi de la surface de $MgCl_2$.
- il accroît l'efficacité d'insertion des sites isotactiques ;
- il évite d'avoir un cocatalyseur trop réactif qui déplacerait complètement la BLi de la surface de $MgCl_2$.

Exemple : Les BLe peuvent être des esters aromatiques, des amines encombrées ou des alcoxysilanes :

- benzoate d'éthyle ($PhCOOEt$) ;
- para-anisate d'éthyle ($p-CH_3OC_6H_4COOEt$) ;
- 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine.

Plus récemment, on rencontre des éthers silylés $R_nSi(OR')_{4-n}$ tels que Ph_3SiOMe , $Ph_2Si(OMe)_2$, $PhSi(OMe)_3$, $EtSi(OMe)_3$.

Il existe trois grandes variétés de polyéthylènes actuellement sur le marché :

- le **polyéthylène basse densité** (PEbd) : obtenu par polymérisation radicalaire sous de hautes pressions (1 000 à 3 500 bar) et à haute température (200 à 300 °C). En raison des nombreuses réactions de transfert, les chaînes de polyéthylène sont très ramifiées ;
- le **polyéthylène haute densité** (PEhd) : il est obtenu par catalyse Ziegler ou Phillips. Il possède une structure plus linéaire et plus régulière que le PEbd ;
- le **polyéthylène basse densité linéaire** (PEbdL) : la copolymérisation Ziegler de l'éthylène et d'une autre α -oléfine (1-butène, 1-hexène, 1-octène ou 4-méthyl-1-pentène) permet d'abaisser la densité du polyéthylène. Les propriétés physiques du matériau vont dépendre de la teneur en comonomère et de sa distribution statistique.

Par ailleurs, d'autres variétés de polyéthylènes issues des nouvelles catalyses commencent à apparaître. Citons parmi ceux-ci les produits originaux développés par Dow sous le nom d'Engage® et d'Affinity® (§ 3.1.2.4).

Notons enfin que le styrène, pourtant très réactif vis-à-vis d'amorceurs anioniques ou cationiques, ne polymérise pas facilement avec les systèmes Ziegler usuels.

Tableau A11-2 : Composition type d'un système catalytique ZN conventionnel pouvant être utilisé pour polymériser le propène³⁵⁴

Fonction du composant	Nature du composant	% molaire
Halogénure de métal de transition	$TiCl_4$	1,5
Alkyl aluminium	$AlEt_3$	75
Support	$MgCl_2$	20,5
Base de Lewis interne	Phtalate d'éthyle	1,5
Base de Lewis externe	Phényl triéthoxysilane	1,5

Annexe 12 : Estimation du recyclage des PO

D'après nos estimations les PO (PP et PE) représentent la moitié des déchets plastiques (1,77 Mt sur les 3,3 Mt) et plus de la moitié des déchets d'emballages (1,25 sur 2,09).

Dans le Tableau A12-1 nous avons estimé la quantité (en Mt) de PE et de PP recyclés et rappelé la situation du PET.

Tableau A12-1 : Estimation des quantités recyclées (PEbdL = 42% de PEbd)

	déchets	recyclés	PET		PEbd*		PEbdL*		PEhd		PP		total
			total	recyclé	total	recyclé	total	recyclé	total	recyclé	total	recyclé	
Total	3,3	0.560	0,34	0,155	0,366	0,015	0,25	0,1	0,563	0,12	0,586	0,1	0,49
emballages	2,09	0.480	0,34	0,155		0	0,2	0,1	0,38	0,12	0,38	0,1	0,475
ménager	1	0.240	0,34	0,155				0		0,06		0,05	0,265
industriels	1	0.2						0,1		0,06		0,05	0,21
Films	0,15	0.015				0,015							0,015
TOTAL													
Gisement résiduel				0.155				0.150		0.443		0.486	

Sur 0,560 Mt de déchets recyclés, les emballages représenteraient 0,480 Mt avec 0,240 Mt de ménagers, 0,243 Mt d'industriels et commerciaux et 0,015 Mt de films.

Les trois polymères PEbdL (0,1 Mt), PEHD (0,12 Mt), PP (0,1 Mt) totalisent 0,320 Mt et constituent une forte part des plastiques recyclés mécaniquement.

Annexe 13 : Les produits et applications du PU

On doit distinguer différents principalement deux types de produits³⁵⁵ :

Les polyuréthanes linéaires ou thermoplastiques (TPU) : Ces polymères structuraux sont constitués d'une manière générale de copolymères segmentés (copolymères à bloc multiples et courts) avec alternance de segments rigides qui apportent la cohésion au matériau et des séquences souples qui lui confèrent sa déformabilité.

Les TPU qui correspondent à 28% des volumes des PU présentent donc des propriétés ajustables ce qui explique la variété de leurs applications.

Polyuréthanes thermoplastiques (TPU) (1100 kg/m³)

- ✓ Moulage par injection & extrusion
- ✓ Isolation (électro-ménager, toiture, tuyauterie, emballage construction)

C.A.S.E (Coating, Adhesives, Sealants & Elastomers) (1100 kg/m³)

Élastomères (1100 kg/m³)

- ✓ Chaussures
- ✓ Courroies
- ✓ Fibres textiles (Spandex®)
- ✓ GoreTex®

Les polyuréthanes thermodurcissables (PUR)

Ces polymères réticulés constituent la majeure partie des PU (72%) et correspondent en majorité à des mousses. Selon la valence des précurseurs, celles-ci sont souples ou rigides.

En général, les mousses rigides font appel à des polyols de valence élevée avec des diisocyanates aromatiques ou aliphatiques. La rigidité des mousses est liée à la densité de réticulation. On distingue

Mousses flexibles (44 %) (15 – 60 kg/m³)

- ✓ Matelas
- ✓ Automobile

Mousses rigides et semi-rigides (28 %) (30 – 800 kg/m³)

- ✓ Sièges automobiles
- ✓ Mobilier de bureau
- ✓ Panneaux isolation

LE MARCHE

AU NIVEAU MONDIAL

Sur un marché mondial 2012 de 280 Mt, les polyuréthanes comptent pour 18 Mt.

AU NIVEAU EUROPEEN

En 2012 sur une consommation de polymères 45,9 Mt, le polyuréthane représente 7,3% de la consommation avec 3.36 Mt^{356 357}.

AU NIVEAU FRANÇAIS

Sur une consommation de polymères de 4,7 Mt, on compte 350 000 t.

LA CHAÎNE DE VALEUR

La chaîne de valeur s'articule sur plusieurs types de position :

- Fabricants des produits de départ (polyols et isocyanates)
- Fabricants de catalyseurs
- Fabricants de polyuréthane
- Fabricants d'additifs
- Transformateurs

Les acteurs sont identifiés dans plusieurs sites associatifs^{358 359 360361}

- Fabrication de Polyuréthane (Bayer MaterialScience³⁶², Dow Chemicals³⁶³, BASF³⁶⁴, Huntsman³⁶⁵, Mitsui)

Le leader en Europe est incontestablement Bayer dont la BU polyuréthane représente 50% des ventes de la compagnie qui dégage globalement un chiffre d'affaires de 5,435 milliards d'euros

- Fabrication de Polyols: Invista³⁶⁶, Evonik, Stepan³⁶⁷, Shell, Syntesia³⁶⁸, LyonDellBasel)
- Fabrication de Diisocyanates : BorsodChem³⁶⁹
- Fabrication de catalyseurs
 - Amines :BASF, Tosoh, Huntsman
 - Métalliques: Air Products GmbH³⁷⁰, Shekoy Chemicals³⁷¹, Evonik³⁷², Momentive³⁷³, Dajiangchem.
- Fabrication d'additifs (Arkema, Dupont, Honeywell, Solvay Fluor, Shekoy Chemicals, ICL)
- Agents de gonflage mousse
- Retardateur de flamme.

Annexe 14 : Les procédés de fabrication des mousses de PU

Les réactifs

Les diisocyanates : l'un des réactifs clé pour produire le polyuréthane. Ces composés sont caractérisés par deux groupes fonctionnels isocyanates NCO très réactif avec les alcools. On distingue les diisocyanates symétriques et dissymétriques ainsi que les aromatiques ou aliphatiques. La symétrie des diisocyanates affecte la morphologie des domaines rigides des polyuréthanes qui les contiennent. Les plus utilisés lors de la synthèse de polyuréthanes sont :

Diisocyanates aromatiques : 4,4'-MDI (4,4'-diisocyanate de diphénylméthylène) ; 2,6-TDI (2,6-Diisocyanate de toluène)

Diisocyanates aliphatiques : H-MDI (4,4'-Dicyclohexyldiisocyanate), HDI (Hexaméthylène diisocyanate), IPDI (Isophorone diisocyanate)

Les polyols : l'autre réactif essentiel à la synthèse de polyuréthane. Les polyols sont des composés chimiques possédant au moins deux groupes fonctionnels OH. Les plus utilisés sont surtout les diols (exemple : 1,4-butandiol) et les triols (exemple : glycérol).

En chimie des polymères, on distingue les polyols monomériques et les polyols polymériques. Les premiers sont de petites chaînes à faible masse moléculaire, et servent surtout comme monomères pour synthétiser les seconds. Les polyols polymériques quant à eux sont généralement utilisés pour produire d'autres polymères encore plus longs et techniques. Ils sont amenés à réagir avec des diisocyanates pour la fabrication des polyuréthanes. Pour finir, il existe deux grandes familles de polyols polymériques : les polyesterols et les polyétherols :

Polyétherols : Les plus couramment utilisés sont le polyéthylène glycol (PEG), le polypropylène glycol (PPG), et le polytétraméthylèneglycol (PPMG).

PU élastiques M = 2000-6000 g/mol et PU rigides M= 300-800 g/mol

Polyesterols : PU flexibles M = 1000 à 4000 g/mol et PU rigides M ~1000 g/mol.

	Avantages	Inconvénients
Polyétherols	Résistance à l'hydrolyse Faible viscosité	Sensible à l'oxydation (formation de peroxydes) Faible résistance aux solvants organiques (gonflement)
Polyesterols	Stabilité élevée à l'oxydation Bonnes propriétés mécaniques Résistance élevée au gonflement	Sensible à l'hydrolyse Viscosité élevée

Figure A14-1 : Avantages et inconvénients des PU à base de polyétherols et polyesterols

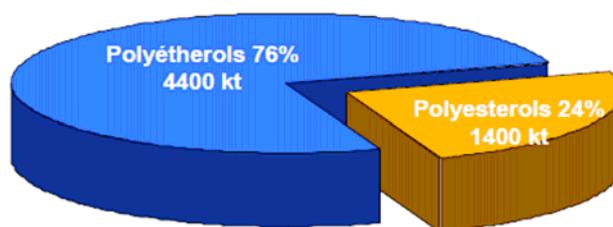


Figure A14-2 : Production globale des polyols (2006)

Au début de la production de mousse de polyuréthane, les matières premières de réaction sont maintenues sous forme de liquides dans de grandes cuves, en acier inoxydable. Ces réservoirs sont équipés d'agitateurs pour maintenir le mélange homogène et à viscosité voulue. Un dispositif de dosage est fixé aux réservoirs de telle sorte que la quantité appropriée de réactif soit pompée. Le rapport de polyol à diisocyanate est typiquement de 1:2. Ce rapport est strictement contrôlé car il donne des polymères ayant des caractéristiques différentes pour une variation minimale de stœchiométrie.

Les réactifs sont passés à travers un échangeur de chaleur où ils sont pompés dans les tuyaux. L'échangeur permet de régler la température au niveau des réactifs. A l'intérieur des tubes, la réaction de polymérisation se produit et le liquide polymérise et se forme en extrémité du tuyau.

La polymérisation

Polymérisation par addition = ensemble des réactions de polymérisation mettant en œuvre des monomères au moins difonctionnels conduisant à des macromolécules, sans dégagement de petites molécules.

Les produits

Mousses flexibles. Les mousses de PU souples sont le plus souvent fabriquées par un procédé continu appelé "Slab-stock". Dans cette procédure, le diisocyanate, le polyol, de l'eau, des catalyseurs et le tensioactif sont mélangés simultanément. Après 1-2 minutes, la mousse atteint sa hauteur maximale.

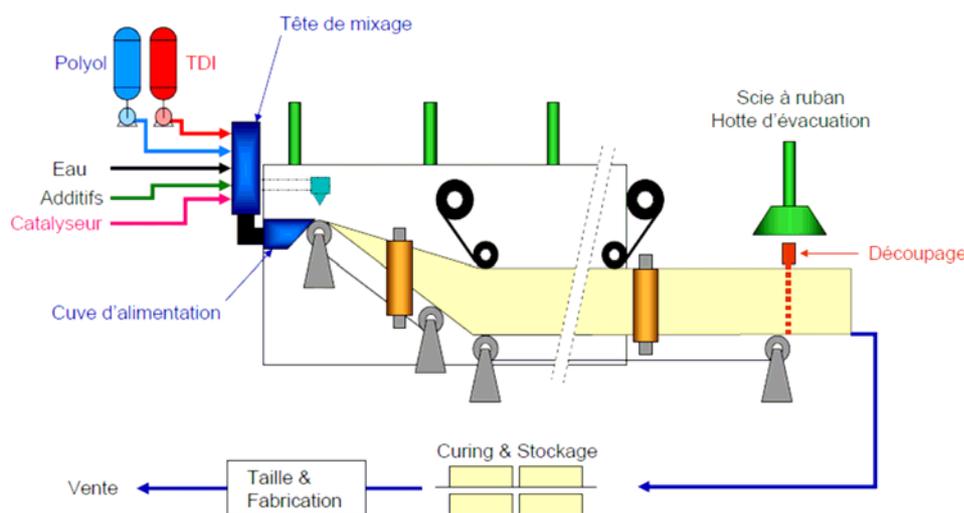


Figure A14-3 : Mousses flexibles, ligne de production Slabstock

Les mousses semi-rigides

Mousses semi-rigides

Mousses flexibles intégrales

Mousses rigides

Laminate "boardstock"

"Pour-in-place"

Application spray

Le procédé de production de mousses rigides PU est similaire à celui utilisé pour les mousses flexibles, à savoir un mélange d'isocyanate / polyol qui réagit simultanément en gonflant suite à la génération de gaz carbonique.

La différence essentielle entre les deux mousses réside dans leur degré de réticulation. Alors que des mousses flexibles sont légèrement réticulées, les mousses rigides sont fortement réticulées. Ce haut degré de réticulation est réalisé en utilisant des polyols avec un poids moléculaire relativement faible.

Annexe 15 : Principaux catalyseurs d'étain

Tableau A15-1 : Principaux catalyseurs

Nom	Nom commercial	Fabricant	Application	Quantité métal/polymère	Sources
Octoate d'étain	KOSMOS® 29	Evonik	Mousse PUR	28-29 % étain/g catalyseur	Evonik PU-additives
	METATIN™ Catalyst S-26	Dow Chemicals			Dow MSDS Product Safety Assessment
Isononanoate d'étain	KOSMOS® 27	Evonik	Mousse PUR	25-27 % étain/g catalyseur	Evonik PU-additives
Dilaurate de dibutylétain DBTL	KOSMOS® 19	Evonik	Mousses PUR		Evonik PU-additives
	METATIN™ Katalysator 712 ES	Dow Chemical			Dow MSDS Product Safety Assessment
	Fomrez Catalyst SUL-4	Momentive	Elastomères Mousses PUR C.A.S.E Silicone	3 x 10-5g Tin/g resin	Momentive Products
Diacétate de dibutylétain	METATIN™ Katalysator 702	Dow Chemical			Dow MSDS Product Safety Assessment
dinéodécanoate de Diméthylétain	Fomrez Catalyst UL-28	Momentive	Elastomeres C.A.S.E Silicone	3 x 10-5g Tin/g resin	Momentive Products
	METATIN Catalyst 802	Dow Chemical			Dow MSDS Product Safety Assessment
dinéodécanoate de diméthylétain	METATIN™ Katalysator 1230 catalys	Dow Chemicals			Dow MSDS Product Safety Assessment
dilaurylmercaptide de diméthylétain	Fomrez Catalyst UL-22	Momentive	Mousses PUR	3 x 10-5g Tin/g resin	Momentive Products
Dilaurylmercaptide de dioctylétain	Fomrez Catalyst UL-32	Momentive	Mousses PUR	3 x 10-5g Tin/g resin	Momentive Products
(Dimethyltin bis(2-ethylhexylthioglycolate))	Fomrez Catalyst UL-54	Momentive		3 x 10-5g Tin/g resin	Momentive Products

Annexe 16 : Formulation d'une mousse

Trois exemples de méthodologie de formulation sont donnés ci-dessous.

A- Formulation standard de mousses flexibles

Polyol flexible (Polyéther/polyester $2 < F_n < 3$, $3000 < MW < 7000$)	100
Catalyseur uréthane	1
Tensio-actif	1
Eau (Agent de gonflement chimique)	3-5
TDI ou Mélange 2,4', 4,4' et MDI Polymère	20-30 / 40-70

B- Formulation standard de mousses rigides

Polyol "rigide" (Polyéther/polyester $3 < F_n < 8$, $200 < MW < 1500$)	100
Catalyseur	1-3
Tensio-actif	1-2
Eau (Agent de gonflement chimique)	1-2
Agent de gonflement physique	0-20
Pentanehydrocarbure partiellement halogéné	
MDI Polymère	100-200

C- Teneur en catalyseurs Zn dans MOUSSE PU : Méthodologie par exemple ³⁷⁴

La composition en mousse PU est généralement exprimée en parts massiques de l'élément polyol. La proportion des autres composants (sauf le diisocyanate qui est sous forme d'indice) est alors indiquée en parts massiques pour 100 parts de polyol (pph)

Formulation typique d'une mousse pour 100 parts massiques en polyol avec visco 25g/L

Polyol (42 radicaux OH)	100 parts massiques
Indice d'isocyanate (TDI)	105°
Eau	3,3 parts massiques
DMAE (catalyseur amine)	0,4 part massique
Huile de silicone	1 part massique
Octoate stanneux (T9)	0,24 part massique
Fréon	11,6 parts massiques

Conversion pour production discontinue

Étape 1 : Quantité isocyanate : Somme de deux quantités (polyol et eau)

Pour le polyol :

nombre de radicaux OH dans 100 parts massique de polyol (exemple = 42)

$42 \times 0,155 = 6,51$ parts de TDI

Pour l'eau :

part massique de l'eau $\times 9,67 = 31,91$ parts de TDI

TOTAL $6,51 + 31,91 = 38,42$ parts de TDI

Étape 2 :

Quantité théorique $100^\circ = 38,42$ parts de TDI mais il faut ajouter 5-20% supérieur en poids.

Quantité réelle d'isocyanate nécessaire 105° : $38,42 \times 1,05 = 40,34$ parts de TDI.

Une fois cette quantité définie 105° il suffit de multiplier par coefficient de proportionnalité. Ci-dessous exemple pour passer de la formulation référence (100pph polyol) à un batch de 40 kg.

Composition de base			Masse (kg)
Polyol (OH 42)	100 parts mass.		40
Isocyanate (105°)	40,34 parts mass.	x 0,4	16,14
Eau	3,3 parts mass.	x 0,4	1,32
DMAE	0,4 parts mass.	x 0,4	0,16
Silicone	1 parts mass.	x 0,4	0,400
Octoate stanneux (T9)	0,24 parts mass.	x 0,4	0,096
F11	6 parts mass.	x 0,4	2,4

→ Ce qui fait 0,16% d'octoate ou 0,04% d'étain métal.

Annexe 17 : Production et consommation d'étain

Production et consommation d'étain en 2011

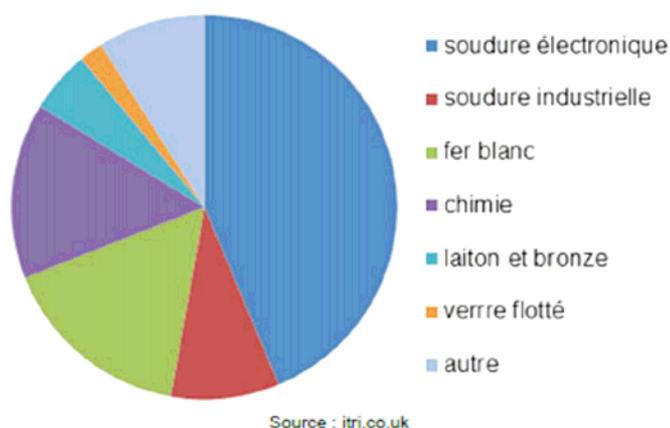


Figure A17-1 : Principales utilisations de l'étain raffiné en 2011

Tableau A17-1 : Utilisations de l'étain raffiné sur la période 2004-2011

(en tonnes)	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011e
soudure	157 300	168 500	197 200	203 400	182 900	173 900	191 300	185 600
fer blanc	60 400	59 600	59 500	58 000	57 100	53 600	58 500	59 400
chimie	49 700	48 700	50 000	52 500	49 600	45 600	53 600	55 500
laiton/bronze	20 200	20 000	21 500	21 100	20 100	18 300	18 900	17 500
verre flotté	6 600	6 800	6 700	7 700	6 500	7 300	7 100	7 200
autre	33 600	32 000	32 900	30 100	34 500	26 500	32 600	34 300
TOTAL	327 800	335 600	367 800	372 800	350 700	325 200	362 000	359 500

Source : itri.co.uk

Annexe 18 : Mode d'action des retardateurs de flamme

Développement d'un feu

Le déclenchement d'un feu nécessite de la chaleur, du combustible et un comburant. La combustion est, en général, une réaction entre l'oxygène et un combustible. Le triangle du feu (Fig.A18- 1) illustre le fait que pour qu'une combustion ait lieu, il faut mettre en présence de l'énergie (chaleur), un comburant (oxygène de l'air) et un combustible. La chaleur provoque la dégradation thermique du combustible en gaz combustibles. Les gaz combustibles réagissent ensuite avec le comburant qui est le plus souvent l'oxygène de l'air. Cette réaction est exothermique. La chaleur dégagée se propage le long des objets et chauffe l'air, le rendant ainsi encore plus réactifs ce qui permet d'enflammer des gaz situés loin de la source de chaleur. L'incendie dégage à son tour de la chaleur, qui poursuit le cycle.

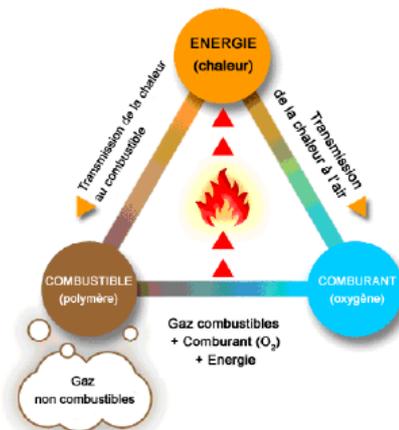


Figure A18-1 : Le triangle du feu

Comme les polymères ont des caractéristiques de décomposition thermique³⁷⁵ assez basses (Tab.A18-1), un feu se propage très facilement.

Tableau A18-1 : Caractéristiques thermiques de certains polymères

Polymères	Masse de monomère de 300 à 500 °C (sous vide) (%)	Quantité volatilisée par minute à 350 °C (%)	Température pour laquelle le polymère perd 50% de sa masse (%)
PMA	0,7	10	328
PMMA	92 à 100	5	283
PS	42	0,24	364
Poly-a-Me S	95 à 100	230	287
PEhd	0,03	0,004	415
PEbd	0,03	0,008	404
PP	0,2	0,069	387
PTFE	97 à 100	0,000002	509

Si, dans un équipement électrique ou électronique, on regarde les caractéristiques thermiques des différents composants exprimées en termes de nombre de litres équivalent essence -en l'absence de tout retardateur de flamme- on comprend tout l'intérêt de l'utilisation de retardateurs de flamme.

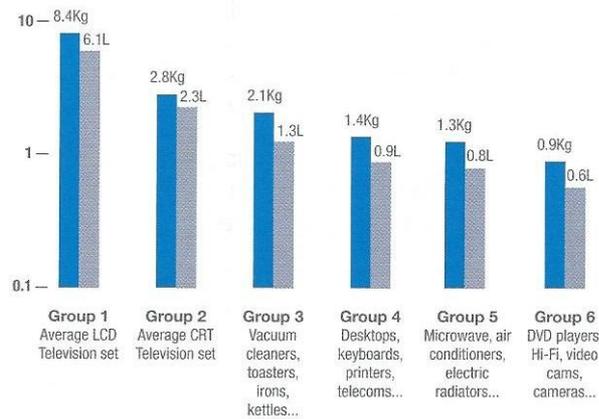
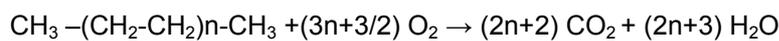


Figure A18-2 : Quantité moyenne de plastiques (kg) et caractéristiques thermiques (nombre de litres équivalents essence) de quelques équipements électriques ou électroniques³⁷⁶

Lorsque la combustion est complète, si le polymère ne contient que du carbone et de l'hydrogène (cas du polyéthylène, du polypropylène, etc.) il se dégage de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone. Au niveau des équations chimiques, si on considère par exemple du polyéthylène $\text{CH}_3-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$:



Dans le cas de polymères contenant des hétéroatomes (N, O, Cl, etc.) la combustion produit des composés légers plus difficiles à détailler.

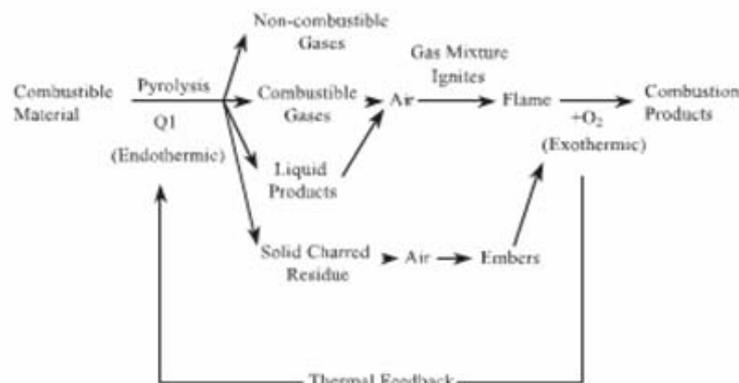


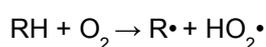
Figure A18-3 : Les quatre étapes d'une combustion (d'après Troitzch, 1990)

Lors d'une combustion, des radicaux³⁷⁷ $\text{H}\cdot$ et $\text{OH}\cdot$ sont formés ils sont très réactifs et sont responsables de la combustion :

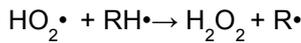
- les radicaux $\text{H}\cdot$ sont à l'origine des réactions de réticulation des radicaux libres dans la flamme ;
- les radicaux $\text{OH}\cdot$ sont à l'origine de l'oxydation du CO en CO_2 , réaction très exothermique responsable d'une grande partie de la chaleur générée dans la flamme ;
- ils sont responsables de la combustion car ils sont à l'origine de réactions en chaîne.

La réaction de combustion se déroule en quatre étapes :

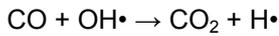
1) La réaction d'initiation de chaîne. Lorsque de l'énergie est apportée à une molécule, il se forme un radical (réaction endothermique) :



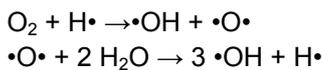
2) La chaîne se propage, les radicaux réagissent avec les molécules de polymères et produisent de nouveaux radicaux :



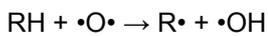
Les réactions de propagation de la combustion et de transfert sur le polymère ou sur l'hydrocarbure en phase gazeuse, ont lieu avec formation de radicaux de haute énergie :



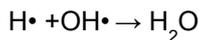
3) Les réactions se multiplient, le nombre de réactions augmente et elles sont exothermiques. Les réactions de propagation de la combustion conduisent à la formation en phase gazeuse de radicaux $\text{H}\cdot$ et $\text{OH}\cdot$:



Ces radicaux entretiennent la combustion :



4) Les réactions de terminaison de chaînes se produisent lorsque des radicaux réagissent entre eux et forment une molécule stable, comme par exemple :



Et ainsi de suite, la combustion produisant de plus en plus de radicaux ne peut s'arrêter, tant qu'il y a du combustible.

Mécanisme d'action des retardateurs de flamme

Les retardateurs de flammes interfèrent avec la combustion, à l'une des quatre étapes de ce processus, c'est-à-dire durant l'échauffement, la décomposition, l'inflammation ou la propagation des flammes. Ils agissent par voie physique et/ou chimique. En fonction de leur famille chimique, les retardateurs de flammes peuvent fonctionner de différentes manières.

a) Voie physique

Une couche isolante peut être formée sur le matériau, ce qui le protège contre la chaleur et empêche l'accès à l'oxygène nécessaire à la combustion. Cette couche isolante peut être un revêtement réfléchissant ou un revêtement non conducteur de la chaleur. Il s'agit du mécanisme d'action des systèmes intumescents. Les retardateurs de flammes phosphorés ont un mécanisme d'action similaire, une réaction conduit à la formation d'agents formant une couche protectrice.

On peut réduire la propagation de la flamme par dilution du gaz combustible et/ou du comburant. Le retardateur de flamme libère des gaz inertes qui diminuent la concentration du gaz combustible et/ou du comburant. Ainsi les gaz combustibles sont amenés au-dessous du seuil de combustion. La température de la flamme est diminuée plus rapidement que la chaleur n'est produite, la flamme s'éteint donc.

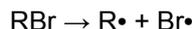
Les retardateurs de flammes peuvent aussi provoquer des réactions chimiques endothermiques qui absorbent de l'énergie et refroidissent ainsi le milieu.

b) Voie chimique

La voie chimique résulte d'une inhibition par formation de radicaux libres. Elle peut être de deux natures :

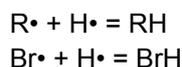
- inhibition mécanique : par exemple, les extincteurs à poudre piègent les radicaux libres (en plus de leurs autres actions), mais par absorption (« étouffement » des radicaux libres dans le produit) ;
- inhibition chimique : c'est le cas d'une classe d'agents extincteurs de feu, basée sur des hydrocarbures halogénés. Les radicaux libres de ces hydrocarbures halogénés (créés lors de la combustion) sont inactifs pour entretenir la combustion (les composés chimiques ont une énergie d'ionisation inférieure à celle de l'oxygène, ils se « décomposent » donc en premier) mais actifs pour piéger les autres radicaux libres en se transformant en éléments stables afin qu'ils ne puissent plus interagir chimiquement. C'est le cas des halogénocarbones.

La réaction faisant intervenir les retardateurs de flammes bromés est une réaction radicalaire en chaîne. Cette réaction a lieu en phase gazeuse. La *formation des espèces actives* est :

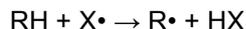


Les radicaux formés sont issus de la dégradation thermique des retardateurs de flamme.

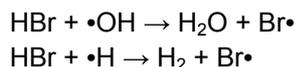
Les deux radicaux libres ($\text{R}\cdot$ et $\text{Br}\cdot$) peuvent se combiner chacun avec un radical libre hydrogène ($\text{H}\cdot$), formant un composé restant stable malgré la combustion :



Il peut y avoir réaction entre l'additif retardateur de flamme RBr et le polymère RH, qui conduit à la libération d'halogénure d'hydrogène HX :

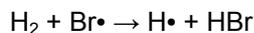


Les *réactions d'inhibition* par les retardateurs de flamme qui à hautes températures forment HBr. Ces réactions consomment les radicaux $\text{H}\cdot$ et $\text{OH}\cdot$, créant des radicaux moins réactifs, la vitesse du feu est donc ralentie.



Ces réactions entraînent une diminution notable de la vitesse de combustion grâce à la dissipation de l'énergie des radicaux $\text{OH}\cdot$ et $\text{H}\cdot$.

S'il y a *régénération des espèces actives*, la réaction peut se poursuivre.



Les énergies d'activation des réactions d'inhibition, au cours desquelles des radicaux très réactifs réagissent entre eux, sont plus faibles que les énergies des réactions créant des radicaux et qui propagent la combustion. Les réactions d'inhibition ont ainsi besoin de moins d'énergie pour avoir lieu et se font donc plus facilement. L'espèce HBr agit comme un catalyseur, il participe à la réaction et est régénéré en fin de réaction. Il est à noter que les RF halogénés aliphatiques libèrent l'halogène à des températures plus basses que les RF halogénés aromatiques, d'où l'intérêt de connaître les températures de dégradation thermique du matériau pour choisir le RF halogéné le plus adapté.

La Fig.A18-4 représente le développement d'un feu au cours du temps. La présence d'un retardateur de flamme bromés a pour effet de déplacer vers les temps plus longs, la période dite de « flash over ».

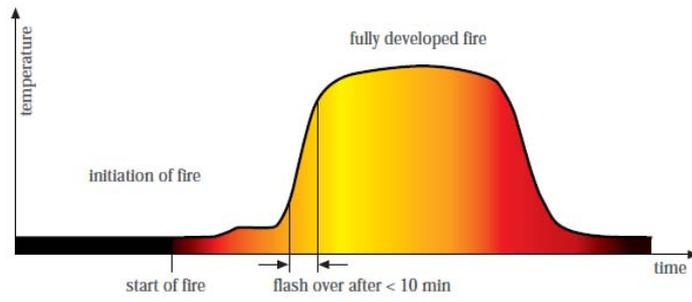


Figure A18-4 : Etapes du développement d'un feu³⁷⁸

Annexe 19 : Exemples de retardateurs de flamme bromés utilisés commercialement³⁷⁹

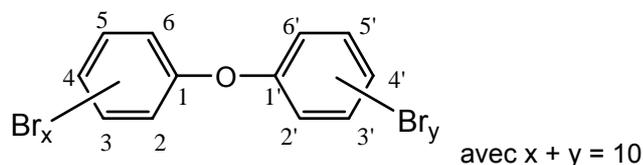
<p>2,4,6 . Tribromophenol n° CAS : 118-79-6 Formule chimique: C₆H₃Br₃O Masse molaire: 331 Température de fusion : 96°C Température d'ébullition : 244°C Densité : 2.55 à 20°C Solubilité: approx. 0.07 g/l (eau à 15°C)</p>	Epoxy, phenolic and polyester resins, polyolefins
<p>Vinyl bromide (VBr) n° CAS : 593-60-2 Formule chimique: C₂H₃Br Masse molaire: 106.96 Température de fusion : 139.5°C Température d'ébullition : 15.8°C Auto-ignition point: 472°C Pression de vapeur: 1.3447 à 25°C Densité (d 20/4): 1.4933 Solubilité: insoluble dans l'eau Stability: inflammable, polymerizes rapidly in light</p>	Modacrylic fibers
<p>Pentabromophenol n° CAS : 608-71-9</p>	Epoxy, phenolic and polyester resins, polyolefins
<p>2,4 . Dibromophenol n° CAS : 615-58-7</p>	Epoxy, phenolic and polyester resins, polyolefins
<p>Tetrabromocyclooctane n° CAS : 3194-57-8</p>	Textiles, paints, EPS
<p>2,3-Dibromo-2-butene-1,4-diol n° CAS : 3234-02-4</p>	Intermediate for production of flame retardants
<p>Tribromophenyl allylether n° CAS : 3278-89-5</p>	Expanded polystyrene
<p>2,2-Bis(bromomethyl)-1,3-propanediol n° CAS : 3296-90-0 Formule chimique: C₅H₁₀Br₂O₂</p>	PU
<p>1,2-Dibromo-4-(1,2 dibromomethyl) cyclohexane n° CAS : 3322-93-8 Formule chimique: C₈H₁₂Br₄ Température de fusion : 70-75°C Densité: 2.27 à 20°C Solubilité: 0.05% in eau à 20°C</p>	Expanded polystyrene
<p>TBBPA bis (2-hydroxyethyl oxide) n° CAS : 4162-45-2 Formule chimique: C₁₉H₂₀Br₄O₄ Température de fusion : approx. 112°C Densité : approx. 1.80 g/cm³</p>	Unsaturated and linear polyesters, epoxy resins, PUR
<p>TBBPA bis(2,3-dibromopropyl ether) n° CAS : 21850-44-2 Formule chimique: C₂₁H₂₀Br₈O₂ Température de fusion : 90-100°C Solubilité: 1 g/litre eau à 25°C</p>	Polyolefin resins

<p>TBPA diester/ether diol (TBPA Diol) n° CAS : 20566-35-2 Formule chimique: C₁₅H₁₆O₇Br₄ Densité : 1.8 Solubilité: <0.1 (25°C)</p>	PVC, rubber, PUR, coatings, thermoplastics
<p>TBBPA bis(allyl ether) n° CAS : 25327-89-3 Formule chimique: C₂₁H₂₀Br₄O₂ Température de fusion : 115-120°C Densité : 1.8 g/cm³ Solubilité: < 1 g/litre eau à 25°C</p>	EPS, polystyrene foam
<p>Tetrabromophthalic acid, Na salt n° CAS : 25357-79-3 Formule chimique: C₈Br₄O₄Na₂</p>	Reactive intermediate for polyols, esters, imides, paper textiles, époxydes.
<p>Polydibromostyrene n° CAS : 31780-26-4</p>	Styrenic polymers, engineering plastics
<p>Octabromodiphenyl ether (OcBDE) n° CAS : 32536-52-0 Formule chimique: C₁₂H₂OBr₈ Masse molaire: 801.47 Température de fusion : 200 (167-257) °C Pression de vapeur: 8.78-9.04 Torr à 25 °C Solubilité 25 °C in g/litre: eau < 1 Densité : 2.76 (2.63)</p>	ABS
<p>Tribromoneopentyl alcohol n° CAS : 36483-57-5 Formule chimique: C₅H₉Br₃O Masse molaire: 324.92 Température de fusion : 62-67°C Densité : 2.28 à 20°C Solubilité: 2 g/litre dans eau à 25°C</p>	Rigid and flexible PUR foams. Intermediate for flame retardants
<p>1,2-Bis (2,4,6-tribromophenoxy)ethane n° CAS : 37853-59-1 Formule chimique: C₁₄H₈Br₆O₂ Masse molaire: 687.66 Température de fusion : 223-225°C Densité : 2.58 g/cm³ Solubilité: Insoluble dans l'eau (0.2 mg/litre à 20°C)</p>	ABS, HIPS
<p>TBBPA dimethyl ethyl n° CAS : 37853-61-5 Formule chimique: C₁₇H₁₆Br₄O₂</p>	Expanded polystyrene
<p>Ethylene bis(5,6-dibromonorbonane-2,3-dicarboximide) n° CAS : 41291-34-3 et 52907-07-0 Formule chimique: C₂₀H₂₀Br₄N₂O₄ Température de fusion : 294°C Densité: 2.07 à 20°C Solubilité: négligeable dans l'eau</p>	PP

1,2,5-tris(2,3-dibromo-propoxy)-2,4,6-triazine n° CAS : 52434-59-0	PP
Poly-tribromostyrene (brominated polystyrene) n° CAS : 57137-10-7	PE, epoxy and unsaturated polyester resins, PA, ABS
Tetrabromobisphenol S n° CAS : 39635-79-5	Intermediate for production of flame retardants
(Poly)pentabromobenzyl acrylate n° CAS : 59447-55-1 (polymer) 59447-57-3	PA, thermoplastic polyesters, ABS, PP, PS, PC
Tribromophenyl maleimide n° CAS : 59789-51-4 Formule chimique: C ₁₀ H ₄ Br ₃ NO ₂	Styrene polymers and copolymers, including ABS, thermoset resins systems and polyolefin elastomers.
Decabromodiphenyl ethane n° CAS : 61262-53-1	HIPS, ABS, PP, PA, polyester, coton
1,3-Butadiene homopolymer, brominated n° CAS : 68441-46-3	
Poly(2,6-dibromophenylene oxide) n° CAS : 69882-11-7 Formule chimique: (C ₆ H ₂ Br ₂ O) _x Température de fusion : 210-240°C Densité : 2.07 Solubilité: 1.6 mg/litre (eau à 25°C)	PA, thermoplastic polyesters, PS, PA, PC, ABS
Brominated epoxy n° CAS : 68928-70-1 Formule chimique: (C ₂₁ H ₂₀ Br ₄ O ₄ . C ₁₅ H ₁₂ Br ₄ O ₂) _x	HIPS, ABS
Brominated epoxy resin end-capped with tribromophenol Formule chimique: (C ₂₁ H ₂₀ Br ₄ O ₄ ·C ₁₅ H ₁₂ Br ₄ O ₂) _x 2(C ₆ H ₃ Br ₃ O) n° CAS : 135229-48-0	HIPS, ABS
Brominated trimethylphenylindane n° CAS : 155613-93-7 Formule chimique: C ₁₈ H ₁₂ Br _n (n = 7-8) Température de fusion : 245°C	Styrenic and engineering thermoplastics
Dibromostyrene grafted n° CAS : 171091-06-8	Polyolefins
Modified epoxy resin n° CAS number Not established Formule chimique (C ₂₁ H ₂₀ Br ₄ O ₄ ·C ₁₅ H ₁₂ Br ₄ O ₂ ·C ₆ H ₃ Br ₃ O) _x Molecular weight 1650-1750	

Annexe 20 : Structures moléculaires de RFB : les BDE, le TBBPA et les HBCD.

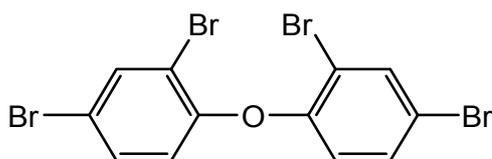
La formule chimique générale d'un PBDE est $C_{12}O_1H_nBr_{(10-n)}$.



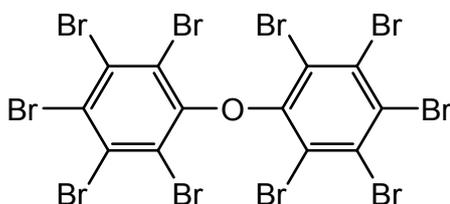
Notons toutefois que ces structures sont des structures abrégées et que si l'on tient compte de tous les isomères de position, il existe 209 congénères, plus ou moins bromés, de PBDE représentés ci-dessous (Tableau publié par l'INERIS). Les différents congénères sont repérés par un numéro.

Position des bromes sur le squelette	0	2	3	4	23	24	25	26	34	35	234	235	236	245	246	345	2345	2346	2356	23456	
2'3'4'5'6'																					209
2'3'5'6'																					202
2'3'4'6'																					201
2'3'4'5'																					197
3'4'5'																					194
2'4'6'																					189
2'4'5'																					191
2'3'6'																					193
2'3'5'																					188
2'3'4'																					187
3'5'																					180
3'4'																					183
2'6'																					177
2'5'																					178
2'4'																					175
2'3'																					172
4'																					170
3'																					169
2'																					168
0	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20

Ainsi par exemple, le BDE-47 est le 2,2',4,4'-tétrabromodiphényléther de formule développée :



ou bien le decabromodiphényléther (Deca-BDE) de formule :

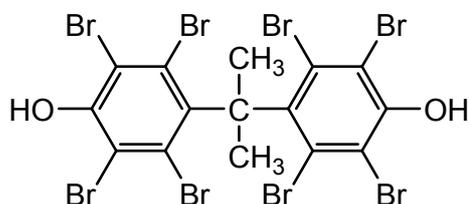


est le numéro 249.

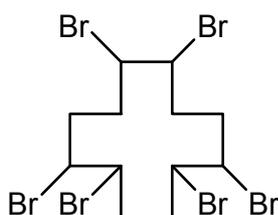
Toutes ces 209 molécules contiennent le diphenyle éther, ce qui leur vaut d'avoir dans leur nom le sigle BDE, mais elles diffèrent par le nombre d'atomes de brome. Chacun des 209 BDE étant chimiquement différent des autres congénères porte un nombre CAS.

Les mélanges commerciaux sont souvent composés de mélanges (dont le nom correspond à la moyenne des atomes de brome présents sur les molécules du mélange), avec souvent du deca-BDE, du penta-BDE et de l'octa-BDE. Notons toutefois que les congénères avec moins de 4 atomes de brome sont rarement rencontrés dans les mélanges commerciaux.

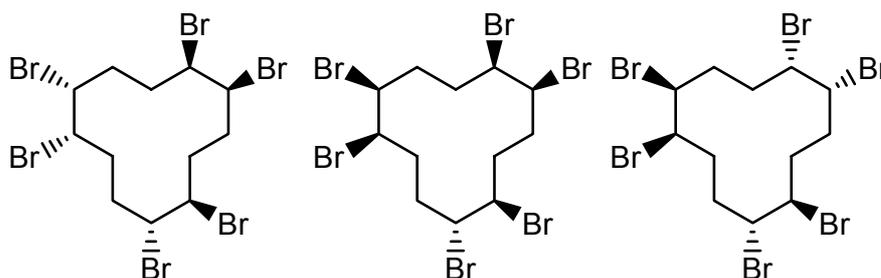
Tétrabromobisphénol A (TBBPA)



L'hexabromocyclododécane (HBCD) est le 1, 2, 5, 6, 9, 10 hexabromocyclododécane :



comprend trois isomères principaux portant chacun un numéro CAS alors même que le mélange des trois porte son propre numéro (25637-99-4).



α -HBCD (CAS 134237-50-6) β -HBCD (CAS 134237-51-7) γ -HBCD (CAS 134237-52-8)

Enfin rappelons que TBBPA est plutôt utilisé comme RFB réactif alors que les PBDE et les HBCD sont plutôt employés sous forme d'additifs.

Annexe 21 : Propriétés physico-chimiques des RFB

L'incorporation des RFB dans les plastiques

Les retardateurs de flamme peuvent être incorporés de deux façons différentes dans les plastiques : de façon dite soit réactive soit additive.

- Quand le RFB est utilisé de façon réactive, il fait partie de la structure du polymère (Fig.A21-1), il est alors présent uniquement à l'état de trace dans le matériau. Le plastique est alors plutôt un thermodurcissable ayant des propriétés qui diffèrent significativement des propriétés du retardateur de flamme utilisé comme précurseur. Il s'agit d'une copolymérisation classique ou le RFB (représenté en orange dans le Fig.5) est incorporé dans la structure du polymère (représenté en vert), selon différentes méthodes de polymérisation conduisant à des alternances de motifs variables.

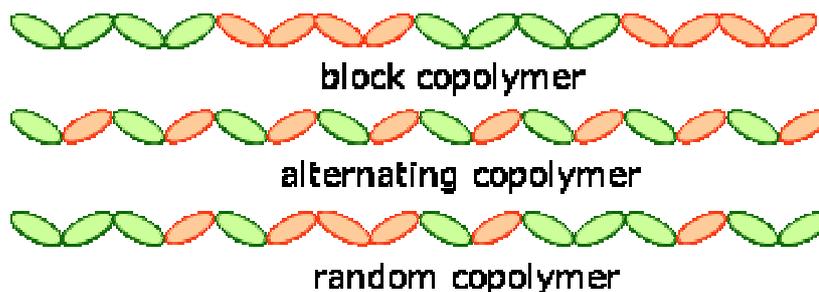


Figure A21-1 : Schéma de l'incorporation réactive de RF

Les RFB réactifs sont principalement utilisés dans les thermodurcissables, principalement les polyesters, les résines époxy et les polyuréthanes dans lesquels ils sont facilement incorporés. Une des principales applications de RFB réactifs est pour les polyuréthanes pour l'isolation et les laminés techniques utilisant des polyesters insaturés ou des époxy.

Les RFB réactifs les plus utilisés sont le tétrabromobisphénol A (TBBPA), l'anhydride tétrabromophthalique, le dibromonéopentylglycol, et le styrène bromé. La consommation de RFB utilisés comme retardateurs de flamme réactifs est estimée à environ 44% de la consommation totale.

- Quand le RF est incorporé de façon additive, il est en fait solubilisé dans la matrice polymère. Les retardateurs de flamme sont incorporés dans le plastique avant, pendant ou, plus fréquemment, après la polymérisation. Les retardateurs de flamme sont dans ce cas dispersés dans le polymère final, mais ne sont pas liés aux chaînes polymériques.

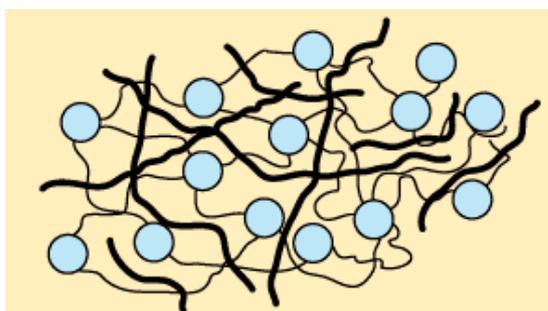


Figure A21-2 : Schéma de l'incorporation additive des RF

Ce sont des RFB plutôt utilisés dans les thermoplastiques, tels que : l'ABS, HIPS, PS, PC ou les polyesters thermoplastiques. S'ils ne font pas perdre en plasticité ils sont considérés comme plastifiants, sinon ce sont des charges.

Les retardateurs de flamme additifs les plus utilisés sont les diphenyl éthers polybromés (PBDEs), le tétrabromobisphénol A (principalement utilisés comme RFB réactif) et l'hexabromocyclododécane (HBCD). Le TBBPA, utilisé comme en réactif dans les circuits intégrés, apparaît donc comme une substance différente du TBBPA utilisé comme retardateur de flamme additif dans les coques.

Il existe une autre méthode pour ignifuger les polymères qui est de loin bien moins utilisée. Elle consiste à faire réagir la chaîne de polymère formée en la perchlorant ou en bromant le polystyrène par exemple.

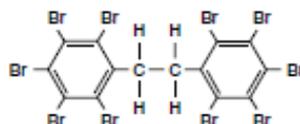
Notons que les RFB ne sont pas commercialisés pour les usages non-professionnels. Des sprays de retardateurs de flamme pour l'auto-traitement des textiles automobile, par exemple, existent, mais à notre connaissance ils contiennent généralement des RF d'autres natures.

Les conséquences du mode d'incorporation des RFB dans la matrice plastique a des conséquences notables sur leur comportement et sur leur présence dans les déchets. Les retardateurs de flamme réactifs sont des constituants de la chaîne de polymère, au même titre que les autres composés initiaux, aussi les pertes au cours de la vie du produit sont limitées. Cela évite la lixiviation ou l'évaporation du RFB à partir du polymère et le plastique conserve ses propriétés ignifugeantes. Ils n'ont pas d'effets plastifiants et ne modifient pas la stabilité chimique du polymère. Par contre les RFB additifs sont parfois volatiles et peuvent disparaître au cours de la vie du matériau traité (par exemple au cours des lavages). Du fait de cette disparition, les propriétés ignifugeantes peuvent décroître au cours du temps. Des RFB de haut poids moléculaires ont été développés pour rendre les plastiques ignifugeants de façon plus pérenne, même lorsque ce sont des additifs. Ainsi le cycle de vie d'un retardateur de flamme réactif est différent de celui d'un RF additif puisqu'il sera difficilement relâché par le polymère. Il se retrouvera donc moins dans l'environnement.

Les propriétés physico-chimiques

- La T_f permet de connaître l'état physique d'incorporation du RFB dans le polymère
- La température de décomposition permet de savoir à quel moment le RFB va se décomposer sous l'effet de la chaleur
- La TGA permet de savoir de quelle façon le RFB se décompose thermiquement. Les valeurs sont souvent indiquées par les températures auxquelles un certain taux de perte de matière est observé.
- La volatilité permet de savoir quand il pourra y avoir départ de RFB du plastique
- Les solubilités permettent de connaître les risques de lixiviation ou de départ de RFB en utilisation
- La constante K_{ow} permet d'évaluer la possibilité de se retrouver dans les matières organiques

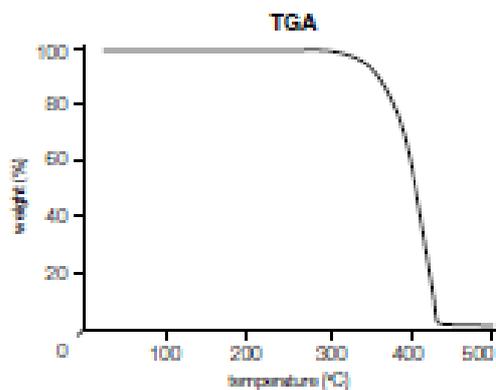
Par exemple, pour l'éthane-1,2-bis(pentabromophenyl),



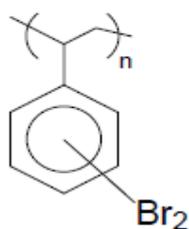
utilisé pour le PS, PA, PE et PO, on a les propriétés physico-chimiques suivantes :

Solubility (weight % at 25°C)	
Water	< 0.01
Acetone.....	< 0.01
Methanol.....	< 0.01
Toluene.....	< 0.01
Chlorobenzene.....	< 0.01
Methylene Dibromide.....	< 0.01
Dimethyl Formamid	< 0.01
TGA (TA Instruments, model 2950, 10°C/min under N ₂)	
1% weight loss, °C	314
5% weight loss, °C	344
10% weight loss, °C	359
50% weight loss, °C	402
90% weight loss, °C	423

et la courbe d'analyse thermogravimétrique :



Pour le poly-dibromostyrène,



on a :

PBS-80	M ~60000 %Br= 59,0%	Tg = 144°C	5%@368°C 10%@378°C 50%@404°C 95%@544°C	Eau <0,1 CH ₃ OH <0,1 CH ₂ Cl ₂ C g/100g de solvant @25°C
Firemaster PBS- 64HW	M~60000 %Br= 64,0%	Tg = 156°C	5%@356°C 10%@371°C 50%@404°C	Eau <0,1 CH ₃ OH <0,1 CH ₂ Cl ₂ C g/100g de solvant @25°C

Annexe 22 : Durée de vie des plastiques en conditions d'usage³⁸⁰

La durée de vie de bien de consommation contenant des RFB a été étudiée pour estimer le temps de résidence dans des conditions d'usage. On a déterminé les valeurs moyennes des temps d'utilisation auxquelles sont associées des intervalles d'incertitude dont l'étendue dépend de l'hétérogénéité ou de l'homogénéité du domaine concerné.

E&E

L'actuelle durée de vie en service de composés électroniques (de bureau ou de consommation individuelle) est de 5 à 6 ans à laquelle il convient d'ajouter une période allant de 3 à 4 ans pendant laquelle les équipements sont stockés avant d'être jetés. Donc la durée de vie est d'environ 9 ans, elle était de 11 ans dans les années 1990 et on considère qu'elle passera à 7 ans dans un futur proche. Les gros équipements électroménagers (réfrigérateurs, machines à laver) ont une durée de vie d'une quinzaine d'années au moins, alors que les petits équipements (aspirateurs, machines à café) ont une durée de vie de 5 à 10 ans. Les durées de vie diminuent aussi au cours du temps : jusqu'au début des années 1980, le temps de vie était de 12 ans, il est passé à 9 ans vers la fin des années 1990 et est de 7 ans depuis 2009. De ce fait l'incertitude est grande et peut être évaluée à 5 ans.

Transport

Le temps de service des véhicules particuliers est estimé entre 10 et 14 ans sans grands changements au cours des années. Pour les camions, les bus ou les avions, les temps de service sont beaucoup plus longs, alors que ceux des deux roues sont plus courts. Comme les véhicules particuliers sont ceux utilisant le plus de RFB, une durée de vie moyenne de 12 ans est prise, avec une incertitude de 3 ans.

Textiles

On estime que le temps de service des textiles d'ameublement et vestimentaires sont respectivement de 10 et 4 ans. Comme en Europe, très peu de vêtements contiennent des RFB, une durée de vie de 10 ans est retenue pour les textiles avec une incertitude de 3 ans.

Construction

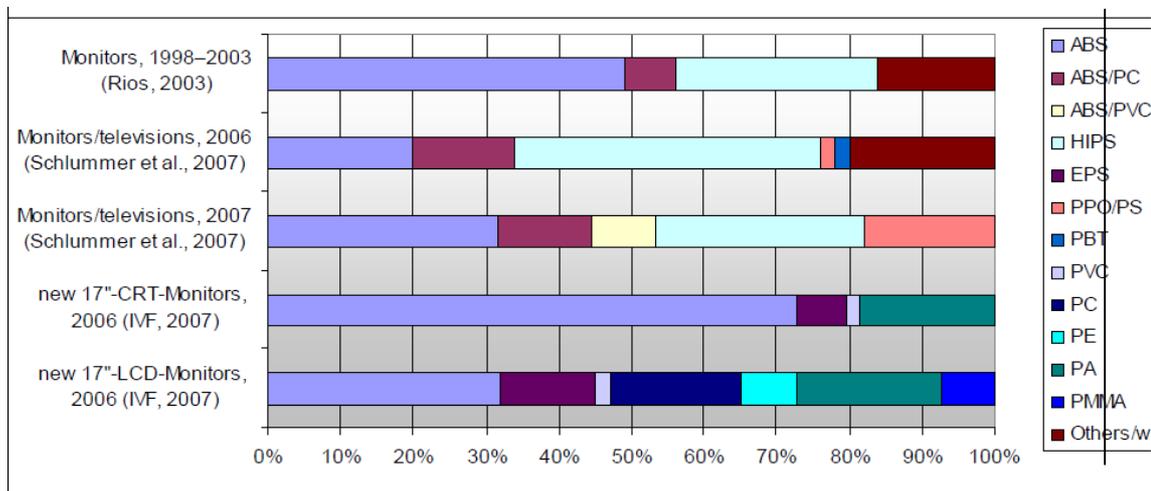
L'Association of Plastics Manufacturers in Europe (APME) en 1995 a estimé la durée de vie d'un composant dans le secteur de la construction. Les valeurs sont variables selon le type de composant et les valeurs retenues sont données, à titre d'exemple, dans le Tableau A22-1. La plus grande consommation de RFB se trouve principalement dans l'isolation, les revêtements, les autres domaines étant mineurs. Ainsi on considère une durée de vie de 30 ans pour les composants (hors HBCD) mais avec une incertitude de 15 ans.

Tableau A22-1 : Taux de passage au stade de déchet pour divers plastiques pour le bâtiment, au cours du temps

	<2	2-5	5-10	10-20	20-40	>40
Tuyaux		1%	1%	3%	20%	75%
Fenêtres			1%	2%	32%	65%
Isolation	2%			10%	50%	38%
revêtement	5%		10%	25%	40%	20%
Profilés	3%		5%	30%	50%	12%
Ameublement intégré	1%		25%	49%	20%	5%
Revêtement de sol	5%	2%	20%	68%	5%	
Revêtement mural	2%	8%	50%	30%	10%	

La durée de vie des matériaux de construction semble être restée stable ces vingt dernières années. Toutefois des statistiques récentes semblent indiquer des changements pour les composants d'isolation à base de polystyrène expansé (EPS ou XPS) pour lesquels une durée de vie de 50 ans (incertitude 25 ans) est retenue.

Tous les secteurs n'ont cependant pas le même comportement. Ainsi dans les E&E non seulement la durée de vie est plus faible, mais en plus le type de plastiques retrouvés dans les déchets est très variable au cours du temps. La Fig. A22-1 regroupe quelques estimations de composants plastiques de moniteurs de PC depuis une dizaine d'années.



- Rios, P., Stuart, J. A. and Grant, E. (2003) Plastics disassembly versus bulk recycling: Engineering design for end-of-life electronics resource recovery. *Environmental Science & Technology* 37: 5463-5470.
- Schlummer, M., Gruber, L., Mäurer, A., Wolz, G. and van Eldik, R. (2007) Characterisation of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management. *Chemosphere* 67: 1866-1876.
- IVF (2007) Lot 3: Personal Computers (desktops and laptops) and Computer Monitors. In: European Commission DG TREN: Preparatory studies for Eco-design Requirements of EuPs.

Figure A22-1 : Types de plastiques dans les moniteurs pour PC selon diverses sources

Annexe 23 : Mécanismes de formation des dioxines/furannes

De nombreux paramètres influencent la synthèse des dioxines et des furannes et peu d'entre eux ont un rôle bien défini³⁸¹. Ainsi, malgré les nombreuses études expérimentales sur ce sujet, les mécanismes réactionnels restent peu connus. Deux voies majeures sont néanmoins retenues : la voie dite synthèse *de novo* qui correspond à une synthèse à partir de structures macromoléculaires présentes dans les cendres d'incinération³⁸² et la voie dite des précurseurs qui correspond à une synthèse à partir de petites molécules organiques chlorées.

Les PCDD et les PCDF ont une faible probabilité de se former à très hautes températures en phase gazeuse. Ces molécules sont majoritairement produites sur les cendres d'incinération lors du refroidissement des fumées dans les zones de postcombustion³⁸³.

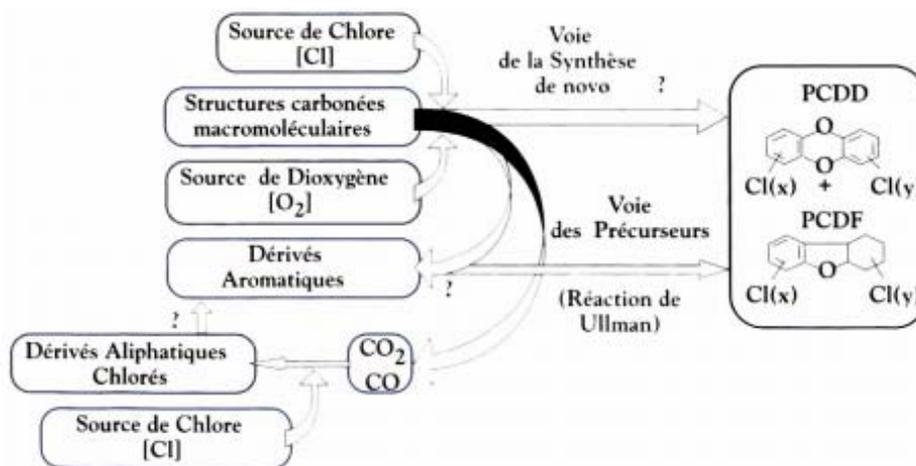


Figure A23-1 : Voies de synthèse des PCDD et des PCDF

La température influence fortement la synthèse et la dégradation des PCDF et des PCDD. La synthèse se déroule entre 250 et 450 °C avec un optimum à 300-325 °C, alors que la dégradation totale se fait bien au-delà de 1000°C, plutôt au-delà de 1300°C^{384, 385, 386, 387}.

VOIE DE LA SYNTHÈSE DE NOVO

Cendres d'incinération : sources de précurseurs, de catalyseurs et surfaces actives

Le rôle des cendres d'incinération en tant que telles n'est pas encore connu précisément. Cependant, elles sont supposées intervenir à plusieurs niveaux dans la synthèse *de novo* :

- elles apportent les éléments essentiels à la synthèse, que sont les structures carbonées (carbone résiduel et précurseurs adsorbés) ainsi que différents éléments comme les sources de chlore et les catalyseurs,
- les cendres d'incinération semblent se comporter comme des surfaces actives sur lesquelles la synthèse des dioxines prendrait place. De nombreuses études ont en effet montré que la synthèse des PCDF et des PCDD a lieu majoritairement sur les cendres volantes. Dans la phase gazeuse, le taux de dioxines n'excède jamais 10 ng/Nm³, mais peut atteindre 300 ng/Nm³ sur les cendres^{388, 389, 390, 391, 392}. Pour mettre en évidence le rôle des cendres, une simulation expérimentale de l'action physique de ces cendres a été réalisée en utilisant des structures minérales artificielles comme la silice, l'alumine, la laine de verre ou la magnésie³⁹³. L'effet de «rapprochement» des différents éléments nécessaires à la synthèse est évident. De plus, la forte production qui apparaît durant la phase de refroidissement des cendres indique que l'abaissement de la température favorise la condensation des différents précurseurs sur les cendres.

Les structures carbonées résiduelles sont des éléments essentiels à la synthèse *de novo*. Elles sont apportées par les cendres d'incinération qui peuvent en contenir jusqu'à 7%³⁹⁴. La synthèse de PCDD et de PCDF à partir du carbone résiduel des cendres d'incinération a été vérifiée expérimentalement³⁹⁵. Il apparaît que la nature même de ces structures carbonées influence fortement les rendements de synthèse. Certaines structures graphitiques déformées (suires, charbon, tourbe) sont des sources préférentielles de PCDD et de PCDF alors que les structures graphitiques régulières comme le graphite en produisent peu^{396, 397, 398}. La synthèse de composés aromatiques a de ce fait rapidement été corrélée au processus de combustion

incomplète des structures carbonées. La régularité des structures carbonées est un facteur essentiel dans la vitesse de dégradation de ces structures (vitesse de gazéification). Il existe ainsi une bonne corrélation entre la vitesse de gazéification des structures carbonées et les taux de synthèse des PCDF et des PCDF, avec en plus les températures réactionnelles optimales qui coïncident parfaitement³⁹⁹.

L'influence de la nature même des structures carbonées, ajoutée à celle des nombreux autres paramètres entrant en jeu dans la synthèse des PCDF et des PCDF, pourrait expliquer les difficultés à obtenir des mesures comparables dans les incinérateurs et dans les expériences de laboratoire.

Sources de chlore

En théorie, le remplacement d'un hydrogène sur une structure carbonée peut se faire par des halogènes sous forme de chlore, de brome ou d'iode. Cette étape est essentielle dans la synthèse des dérivés polyhalogénés, a bien sûr été observée avec les PCDD et les PCDF^{400, 401}, mais l'origine du chlore reste incertaine. Selon Griffin⁴⁰², la réaction de Deacon, serait une étape dans la synthèse de PCDD et de PCDF. Cette réaction fait intervenir une étape de formation de dichlore à partir de l'acide chlorhydrique et du dioxygène.

Dérivés chlorés des métaux

La réaction de Deacon est par ailleurs efficacement catalysée par le CuCl_2 qui se présente alors sous des formes plus ou moins réactives comme l'oxychlorure cuivreux (Cu_2OCl_2) et le chlorure cuivreux (Cu_2Cl_2)^{403, 404}. Le rôle des dérivés chlorés du cuivre dans la synthèse des PCDF et des PCDF est maintenant bien établi⁴⁰⁵ : l'addition de chlorure cuivreux (Cu_2Cl_2) et de chlorure cuivrique (CuCl_2) augmente fortement leur synthèse à partir des cendres d'incinération. L'augmentation de la concentration en Cu_2Cl_2 et en CuCl_2 est également corrélée à une augmentation du degré de chloration des différents congénères.

Le cuivre lié au chlore est en mesure de transférer directement des atomes de chlore sur les structures carbonées des couches graphitiques⁴⁰⁶.

Le trichlorure de fer (FeCl_3) est également proposé comme élément catalytique dans la synthèse *de novo* mais il est environ 25 fois moins efficace dans les réactions de chloration.

Dioxygène

L'oxygène est, bien entendu, un élément indispensable au processus de combustion des structures carbonées. Il est également essentiel à la synthèse des PCDF et des PCDF et plus particulièrement lors de la synthèse *de novo*^{407, 408, 409}.

Ainsi, sous un courant de diazote pur, peu de PCDD et de PCDF sont synthétisés alors que l'ajout de 1% de dioxygène dans le courant gazeux augmente fortement leur production. En général, le rapport PCDD/PCDF augmente avec le taux de dioxygène mais le degré de chloration des congénères n'est pas changé. La synthèse des PCDD qui demande deux atomes d'oxygène serait logiquement plus sensible au taux de dioxygène que celle des PCDF correspondants⁴¹⁰.

En conclusion, les dioxines se forment, à dose infinitésimale, au cours des réactions de combustion à partir de composés chlorés et de composés aromatiques précurseurs de chlore (tels que les PolyChloroPhénols ou PolyChloroBiphényles) ou de brome (tels que les retardateurs de flamme bromés) et en présence d'oxygène, de vapeur d'eau et d'HCl. En particulier, à basse température ou dans les zones de refroidissement des fumées (aux alentours de 350°C) une synthèse *de novo* se produit à partir des radicaux organiques lorsque certaines particules solides sont présentes dans ces gaz, comme par exemple des particules contenant du cuivre.

La synthèse *de novo* utilise comme principale source de carbone des structures prégraphitiques comme les suies ou des charbons (charbons actifs, charbons issus de la pyrolyse de fuel, de sucres, etc).

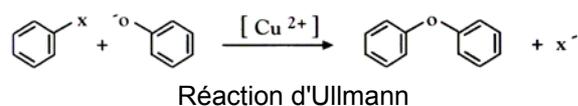
Les dioxines sont en général détectées au niveau des poussières, car elles s'adsorbent sur ces particules très souvent charbonneuses.

VOIE DES PRECURSEURS : UNE VOIE MINORITAIRE

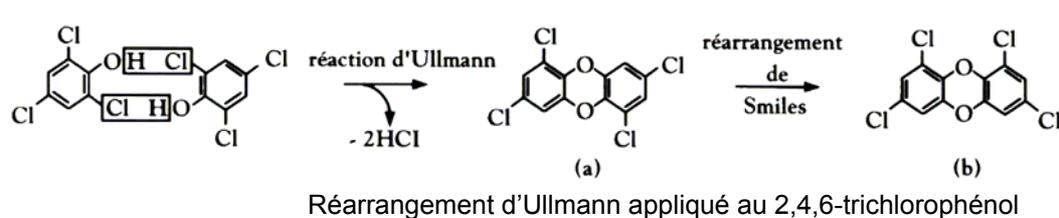
Les nombreux travaux effectués en phase gazeuse montrent qu'il est possible de synthétiser des PCDF et des PCDF à partir de molécules organiques ayant des structures voisines et parfois même très éloignées⁴¹¹. C'est le cas des composés aromatiques halogénés et/ou hydroxylés comme le chlorobenzène et le

chlorophéno^{412, 413, 414}. Ces molécules peuvent, dans une réaction de condensation/cyclisation, former des PCDF et des PCDF⁴¹⁵.

Selon la réaction dite de Ullmann, réaction également catalysée par le cuivre, un dérivé aromatique halogéné peut se coupler avec un phéno sous la forme de phénate, conduisant à un diaryléther :



Ainsi, le 2,4,6-trichlorophéno, par condensation/cyclisation, peut donner naissance à la 1,3,6,8-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine (a) et à la 1,3,7,9-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine (b) après un réarrangement dit de Smiles^{416, 417}.



En conclusion⁴¹⁸, la synthèse dite de novo est aujourd'hui reconnue comme la principale voie de production des PCDF et des PCDF lors du refroidissement des fumées dans les zones de post-combustion des incinérateurs. Cependant, leur synthèse ne se restreint pas au seul processus d'incinération, mais est généralisée à tous les procédés industriels faisant intervenir une étape de combustion. Les paramètres, qui influencent la synthèse de novo, comme la température, les catalyseurs, le dioxygène, les sources de chlore et de carbone restent à préciser.

Un nombre très limité de données publiées existent sur les émissions de composés bromés. Ils se formeraient par échange chlore/brome et ainsi de petites quantités de dioxines et de furannes se retrouveraient dans les cendres volantes et les flux gazeux. Un inventaire complet de ces émissions n'existe pas, toutefois il ne semble pas que la formation des dioxines bromées soit plus forte que celle des dioxines chlorées.

Pour évaluer les taux de formation de dioxines et de furannes dans les fumées des incinérateurs, divers types d'étude ont été menés, les unes en laboratoire, les autres sur installations industrielles.

Les expériences des deux références avaient pour but, d'une part d'examiner la gamme de température et le taux d'oxygène, nécessaires à la formation des dioxines et furannes et d'autre part de voir si ces formations dépendent de la nature des RFB.

Des expériences de pyrolyse sur le decaBB à 800°C n'ont pas mis en évidence de dioxines ou de furannes bromés. A plus basses températures (de 500 à 600°C), en présence d'oxygène, une formation limitée de dioxines et de furannes a été observée. La formation des dioxines et des furannes bromés par le decaBB a été évaluée comme étant 10 000 fois plus faible que lorsqu'il s'agit du pentaBDE.

Des expériences de pyrolyse, en l'absence d'oxygène, sur l'hexaBB n'ont mis en évidence ni dioxines ni furannes bromés⁴¹⁹. Cependant, en présence d'oxygène, de petites quantités d'heptabromo dibenzo furannes ont été observées⁴²⁰.

De nombreuses expériences ont aussi été réalisées sur les PBBO purs et sur des retardateurs de flamme commerciaux composés de PBBO et de synergistes^{426,427,421}. De forts taux de furannes bromés, de 23 à 29% (par rapport à la quantité de retardateur de flamme contenue dans le plastique, comptée en nombre d'atomes de brome) ont pu être formés pour des températures allant de 400 à 500°C. Des dioxines bromées se sont formées dans le même temps mais à des taux moindres (environ 1000 ppm soit 0,1%).

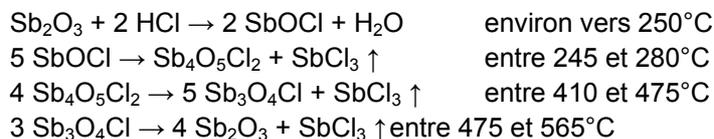
Lorsque du pentaBBO a été testé seul (c'est-à-dire sans trioxyde d'antimoine) aux environs de 700°C, la quantité de furannes formés a été moindre (4%), alors que la quantité de dioxines a été plus importante (1%).

Des expériences similaires ont été réalisées avec des plastiques contenant du TBBA⁴²². Des quantités bien plus faibles de dioxines et de furannes ont été relevées (ordre de grandeur inférieur au ppm soit 0,0001%). D'autres expériences de pyrolyse de RFB ont été réalisées en présence d'un donneur de chlore, le PVC^{423, 424}. La formation de dioxines mixtes chlorées/bromées a été observée.

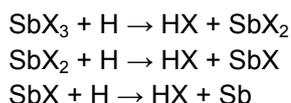
En conclusion, la formation de dioxines et de furannes est maximale pour des températures entre 200 et 600°C et leur destruction se situe vers 900 ou 1000°C. Ainsi donc la formation de dioxines peut se produire dans la chambre de combustion, mais il est plus probable qu'elle se produise après, pendant les phases de nettoyage des gaz et de refroidissement. La formation est favorisée par la présence de RFB, mais à des taux variables. Toutefois, aussi bien la température à laquelle ont été réalisées ces expériences que les taux d'oxygène utilisés ne permettent pas d'extrapoler aux conditions présentes dans un incinérateur. En revanche, ces expériences soulignent la dangerosité de la combustion de matières plastiques en plein air.

Annexe 24 : Mécanisme de synergie de Sb_2O_3

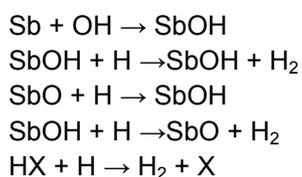
Aucune explication théorique n'est disponible, on croit⁴²⁵, cependant, que les réactions les plus importantes ont lieu dans la phase gazeuse et sont le résultat d'une influence sur le mécanisme des chaînes radicalaires. Selon certaines études, SbCl_3 est formé par l'intermédiaire de SbOCl , qui serait réellement l'agent actif. Sb_2O_3 et HCl forment d'abord SbOCl , qui dégage SbCl_3 sur une plage de température relativement large :



La conséquence de ces réactions est que SbCl_3 se dégage par étapes dans la plage de température de 245 à 565°C. Les différentes étapes endothermiques assurent que le système est refroidi. SbCl_3 est actif en aidant la formation de radicaux de la réaction avec les retardateurs de flamme (Annexe 18). On pense que le trioxyde d'antimoine facilite la formation des radicaux d'halogène qui freinent la réaction en chaîne de combustion. D'autres auteurs proposent que SbOCl ou SbCl_3 réduise la vitesse avec laquelle l'halogène part de la zone de flamme augmentant de ce fait la probabilité de la réaction avec l'agent réactif. SnCl_3 forme des vapeurs lourdes qui forment une couche au cours de la phase condensée, isolant de l'oxygène de l'air et étouffant la flamme. On suppose également que le liquide est les particules de SbCl_3 contenues dans la phase gazeuse réduisent la teneur en énergie des flammes par des effets de mur ou de surface. D'autres auteurs ont aussi suggéré que SbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}$ ou Br), se décompose pour former HX , qui gêne le mécanisme radicalaire :



donc Sb et SbOH se forment, puis réagissent avec HX limitant ainsi la réaction radicalaire :



De plus dans certains polymères, le polymère a tendance à carboniser en surface en présence d'antimoine et d'halogénure.

Annexe 25 : Les filières de recyclage du PVC et leurs débouchés

Le PVC rigide (blanc ou gris) est recyclable pour la quasi-totalité du gisement, il est parfaitement éprouvé techniquement et économiquement. En réalité, de fortes quantités terminent encore en cnetre de stockage pour des raisons de coût. Pour les PVC souples, bien que recyclables, la situation est plus délicate, on n'a pas encore trouvé de voie de recyclage pérenne à grande échelle. Le tri est difficile, coûteux et il n'est pas évident que les impacts environnementaux soient minimisés.

Le recyclage, valorisation matière, se fait selon deux techniques, l'une utilisant la voie mécanique ; l'autre la voie chimique.

1) Le recyclage mécanique le plus répandu concerne le PVC rigide (profilés de fenêtres, tubes,...). Plusieurs étapes sont nécessaires pour préparer les déchets avant que le PVC puisse être récupéré et reformulé. Les chutes de production peuvent être traitées de manière relativement simple (broyage et tri optique), mais le traitement du PVC de post-consommation nécessite plusieurs étapes (déchiquetage, aspiration des poussières, tri par aimants des métaux ferreux, tri des métaux non-ferreux, vibration et soufflerie pour éliminer le verre, séparation pneumatique du caoutchouc et finalement tri optique du PVC blanc et du PVC gris). On obtient un granulat.

Le PVC rigide recyclé est principalement utilisé comme couche d'armature interne des tubes et dans la fabrication de profilés ou de films rigides. Pour les fenêtres la matière recyclée peut être extrudée dans des applications similaires pour obtenir un nouveau profilé. On peut aussi utiliser les fractions colorées pour fabriquer des profilés secondaires (couche centrale en co-extrusion). On peut également s'en servir dans des mélanges destinés aux revêtements de sol, en plaques ou en sous-couches. Pour les tubes et raccords on réextrude le compound obtenu, la plupart du temps dans la même application.

Le PVC recyclé, quel que soit son nouveau poids moléculaire peut être, soit mélangé à 10% avec du PVC vierge dans un tube d'assainissement, soit être utilisé à 100% comme couche interne dans un tube à paroi structurée, et ce conformément aux normes européennes.

2) Le recyclage chimique concerne les déchets de PVC difficiles à traiter car liés ou mélangés à d'autres matières (autres polymères, textile, métal, caoutchouc) ou les déchets PVC souples composites, comme les câbles, les membranes de toiture, les revêtements de sol, les tissus enduits. Il en va de même pour les "refus de tri" provenant du recyclage par broyage, soit les résidus de PVC rigide à trop forte teneur en contaminants, évalués à environ 15% du flux de déchets entrants.

Le principe est de dissoudre la matière plastique dans un solvant, de récupérer les éventuels matériaux secondaires, de précipiter le PVC par introduction de vapeur d'eau, étapes auxquelles succèdent un séchage et un tamisage. On obtient ainsi un PVC en poudre.

Le plus grand gisement de PVC souple étant constitué des revêtements de sols. Un procédé spécifique a été mis au point pour ces déchets : le procédé Vinyloop®. Pour séparer le PVC des matières indésirables, le procédé Vinyloop® agit par dissolution sélective par un solvant tournant en circuit fermé, puis par filtration. Par précipitation, on obtient un compound sous forme de microgranules, lequel peut être retransformé par extrusion, injection ou calandrage. Une seule usine existe en Europe, à Ferrara, qui traiterait actuellement 20000 tonnes pour toute l'Europe.

En fait le recyclage du PVC bien que possible est très peu présent (Fig.A25-1). En 2009, 30 millions de tonnes de PVC ont été produites au niveau mondial⁴²⁶, dont 18% en Europe, soit 5,4 millions de tonnes. Selon VinylPlus⁴²⁷ qui regroupe, au niveau européen, le European Council of Vinyl Manufacturers, le European Council for Plasticisers and Intermediates, la European Stabilisers Producers Association et les European Plastics Converters, ainsi qu'une organisation non-gouvernementale The Natural Step⁴²⁸, en 2012 362 kilotonnes de PVC ont été recyclées (Fig.A25-2)⁴²⁹ soit 6,7% du marché européen. Les derniers chiffres parus indiquent qu'en 2013 il y aurait eu plus de 440 kilotonnes recyclées. L'objectif annoncé de VinylPlus est de recyclé chimiquement 800 kilotonnes à l'horizon 2020.

1 Controlled Loop 2013

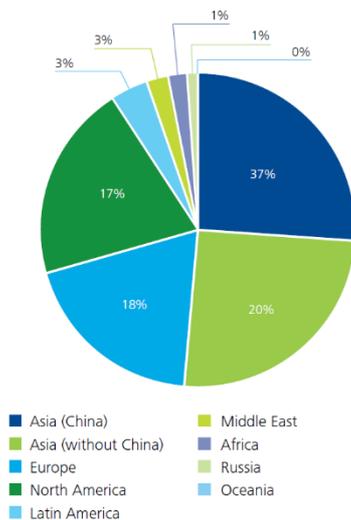


Figure A25-1 :
Production de PVC par région (2009)



www.vinylplus.eu

More efficient use and management of PVC throughout its entire lifecycle

■ 362 kilotonnes of PVC recycled in 2012, more expected in 2013 !

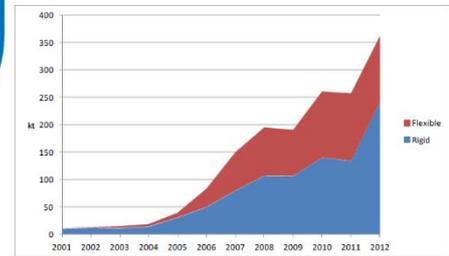


Figure A25-2 :
Evolution des quantités de PVC recyclé

Il y a un obstacle principal. Les composés vinyliques sont des mélanges de la résine PVC mais à laquelle sont incorporés bon nombre d'additifs et chaque formulation est adaptée pour une application donnée. Or dans presque tous les cas, diverses formulations sont mélangées et le PVC recyclé est toujours de moindre qualité que le PVC d'origine. Ce PVC doit donc être utilisé pour des applications sur lesquelles les contraintes sont plus faibles (barrières de jardin, brise-vitesse, etc.) voire en créant de nouveaux usages.

Le PVC souple est majoritairement recyclé en poudre et utilisé comme charge de remplissage pour la production de différents types de revêtement de sol. D'autres applications typiques sont les balises de déviation, clôtures, gaines et tubes flexibles, chaussures, sacs, vêtements etc.⁴³⁰.

La Figure A24-3 donne une répartition des types de PVC recyclés jusqu'en 2012⁴³¹.

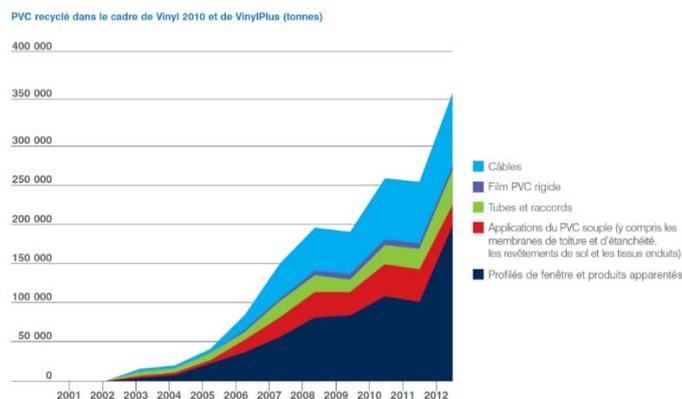


Figure A25-3 : Répartition du PVC recyclé par application

En résumé, la valorisation du PVC peut se faire pour de nombreux produits différents mais il s'agit toujours de valorisation matière. La valorisation énergétique classique telle qu'on la pratique en France n'est pas souhaitable le matériau étant composé à plus de 50% de chlore qui non seulement ne dégage pas d'énergie mais qui en outre génère des produits toxiques (principalement des dioxines) lors de la combustion du PVC.

Bibliographie

- ¹ CP 25 octobre 2012, la production des matières plastiques en France
<http://www.plasticseurope.fr/centre-dinformations/salle-de-presse/communiqués-de-presse-2012/cp-25-octobre-2012-la-production-de-matieres-plastiques-en-france-et-en-europe-des-prix-en-hausse-et-une-demande-en-baisse-sur-les-douze-derniers-mois.aspx>
- ² CP 22 novembre 2012
<http://www.plasticseurope.fr/centre-dinformations/salle-de-presse/communiqués-de-presse-2012/cp-22-novembre-2012-la-filiere-plastique-se-mobilise-pour-atteindre-le-zero-plastique-en-decharge.aspx>
- ³ ADEME données sur les voies de valorisation des plastiques 18/06/2013. http://www.innovdays-plasturgie.com/innovdays/Illustrations/Documents/InnovDays/2013/20130618_recyclage/ADEME%2018_06_13.pdf
- ⁴ http://www.syvalom.fr/media/boite_utiles/Etude_dechets/ADEME__Chiffres-Cles-Dechets-Edition_2012_.pdf
- ⁵ Eco-emballages, C. de Los LLanos, Extension des consignes de tri pour les emballages plastiques ménagers : une opportunité à saisir. Filières et recyclage 2012, L'innovation au service du recyclage des plastiques, Paris 24 janvier 2012
- ⁶ http://www.trinov.com/mediawiki/index.php?title=Fili%C3%A8re_Recyclage_des_Emballages_Plastiques
- ⁷ http://fr.wikipedia.org/wiki/Point_de_fusion
- ⁸ <http://www.obraplast.com/caract.htm>
- ⁹ [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/HST_ND%202097/\\$File/ND2097.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/HST_ND%202097/$File/ND2097.pdf)
- ¹⁰ <https://cours.espci.fr/site.php?id=57&fileid=480>
- ¹¹ <http://www.geoplastics.com/resins/fr/materials/noryl.html>
- ¹² http://www.record-net.org/storage/etudes/08-0910-1A/synthese/Synth_record08-0910_1A.pdf
- ¹³ <http://www.elipso.org/downloads/dossierdepresseelipsoplasticseuropedef.pdf>
- ¹⁴ P. Brunner. Approche globale des problèmes d'environnement liés à l'incinération d'ordures ménagères. Pollution atmosphérique, juillet-septembre 1998, pp. 301-308.
- ¹⁵ <http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/circulaire-m%C3%A2chefs.pdf>
- ¹⁶ Thèse Eva RENDEK Soutenue le 14 Septembre 2006, INSA Lyon
- ¹⁷ l'Arrêté du 18 novembre 2011
- ¹⁸ Les usages routiers de type 1 sont les usages d'au plus trois mètres de hauteur en sous-couche de chaussée ou d'accotement d'ouvrages routiers revêtus.
Les usages routiers de type 2 sont les usages d'au plus six mètres de hauteur en remblai technique connexe à l'infrastructure routière ou en accotement, dès lors qu'il s'agit d'usages au sein d'ouvrages routiers recouverts
- ¹⁹ Thèse de Pauline Pinel-Raffaitin, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 14 Décembre 2006
- ²⁰ <http://geotexia.com/le-biogaz/>
- ²¹ http://atee.fr/sites/default/files/2013-05-29_atee_guidecanalisationtransportbiogaz.pdf
- ²² <http://www.arenidf.org/fr/Production-de-biogaz-a-partir-des-dechets-512.html>
- ²³ Poulleau J., Caractérisation des biogaz. 2002, INERIS
- ²⁴ Feldmann J., Grümping R., Hirner A.V., Determination of volatile metal and metalloid compounds in gases from domestic wastes deposits with GC/ICP-MS. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1994. 350: p. 228-234.
- ²⁵ Feldmann J. and Hirner A.V., Occurrence of volatile metal and metalloid species in landfill and sewage gases. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1995. 60: p. 339-359.
- ²⁶ Mitra S.K., Jiang K., Haas K., Feldmann J., Municipal landfills exhale newly formed organotins. Journal of Environmental Monitoring, 2005. 7: p. 1066-1068.
- ²⁷ http://www.cpme-pet.org/sites/default/files/Facts_about_PET_202013%20pdf0.pdf
- ²⁸ <https://www.google.fr/#q=hitachi+process+pet>
- ²⁹ <http://www.jmcatalysts.com/vertec/>
- ³⁰ <http://www.arkema.com/fr/media/actualites/detail-actualite/Hausse-de-prix-du-catalyseur-S-21-Triacetate-dantimoine/>
- ³¹ [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/HST_ND%202097/\\$File/ND2097.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/HST_ND%202097/$File/ND2097.pdf)
- ³² <http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/04/87/45/PDF/tel-00010957.pdf>
- ³³ <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344911000656>
- ³⁴ http://www.cpme-pet.org/sites/default/files/Facts_about_PET_202013%20pdf0.pdf
- ³⁵ http://www.cd2e.com/sites/default/files/Cd2eStatic_contenu/congres2010/A4_GAntonini.UTC.pdf
- ³⁶ Journal of Material Cycles and Waste Management April 2000, Volume 2, Issue 1, pp 10-15. Chlorine promotes antimony volatilization in municipal waste incineration Nobuhisa Watanabe, Saburo Inoue, Hisao Ito
- ³⁷ <http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000024873229&dateTexte=&categorieLien=id>

- 38 <http://elmvalefoundation.net/publications/A49.pdf> (2005)
- 39 <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16470261>(2006)
- 40 <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17707454> (2007)
- 41 <https://www.novascotia.ca/nse/water/docs/droponwaterFAQ-Antimoine-Fr.pdf>(2008)
- 42 <http://www.icef11.org/content/papers/fms/FMS615.pdf> (2011))
- 43 <http://faculty.rmu.edu/~short/research/antimony/references/Takahashi-Y-et-al-2008.pdf>, ceci a été largement confirmé par d'autres études (38), (39), (40)
- 44 http://archiv.ub.uni-heidelberg.de/volltextserver/11972/1/Thesis_Marc_Biver_2011.pdf
- 45 <http://faculty.rmu.edu/~short/research/antimony/references/Hureiki-L-and-Mouneimne-Y-2012.pdf>
- 46 http://thesesups.ups-tlse.fr/628/1/Tella_Marie.pdf
- 47 M. Pourbaix, Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25°C, Gauthier-Villars et CEBELCOR (1963)
- 48 Filella M., Belzile N., Chen Y.-W. (2002a) Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence. *Earth-Science Reviews* **57**, 125-176.
- 49 www.inrs.fr/default/dms/inrs/FicheToxicologique
- 50 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022328X00987874>
- 51 [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1521-3749\(199804\)624:4%3C689::AID-ZAAC689%3E3.0.CO;2-Y/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1521-3749(199804)624:4%3C689::AID-ZAAC689%3E3.0.CO;2-Y/abstract)
- 52 <http://d-nb.info/988524929/34>
- 53 <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aoc.303/abstract>
- 54 <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14614544>
- 55 <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14614544>
- 56 http://www.researchgate.net/publication/9010903_Influence_of_arsenic_on_antimony_methylation_by_the_aerobic_yeast_Cryptococcus_humicola
- 57 <http://www.elipso.org/downloads/futurs14batopt3.pdf>
- 58 http://thesesups.ups-tlse.fr/628/1/Tella_Marie.pdf
- 59 Feldmann J. and Hirner A.V., Occurrence of volatile metal and metalloid species in landfill and sewage gases. *International of Journal Environmental Analytical Chemistry*, 1995. 60: p. 339-359
- 60 *Polyolefin Reaction Engineering*, Joao B. P. Soares, Timothy F. L. McKenna Wiley 2012
- 61 *Handbook of polyolefines*, Vornelia Vasile 2002
- 62 http://cmrhoutex.com/media/download_gallery/Status%20of%20Low%20Pressure%20Polyethylene%20-%20PEId%20%20Process%20Technology%20Licensing%20CMR%20Inc%20Analysis.pdf
- 63 <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/catalyse-et-procedes-catalytiques-42325210/catalyse-de-polymerisation-j1260/>
- 64 EP 0 488 856 B1
- 65 *Chimie et physicochimie des polymères*, Michel Fontanille et Yves Gnanou (Dunod)
- 66 http://www.pqcorp.com/Portals/1/lit/PQ_SIL_Cat-folder-March_2009.pdf
- 67 <http://www.grace.com/SpecialtyCatalysts/Default.aspx>
- 68 https://www.tut.fi/ms/muo/polyko/materiaalit/a/aPDF/POLYKO_Polymer_catalysts.pdf
- 69 http://www.lifesci.sussex.ac.uk/research/fluorine/p5qsp3l/Teaching/chem_533/gibson_rev_2.pdf
- 70 <http://alexandria.tue.nl/extra2/200512539.pdf>
- 71 http://www.lactualitechimique.org/larevue_article.php?cle=407
- 72 US8399375
- 73 <http://ubm.opus.hbz-nrw.de/volltexte/2005/800/pdf/diss.pdf>
- 74 US 5733834 A
- 75 Communication privée
- 76 <http://books.google.fr/books?id=DnYUYa1vi5AC&pg=PA4&lpg=PA4&dq=metallocene+carriers&source=bl&ots=tQ05Zcnayy&sig=KWPE1B6wZ-WitQ29rAPHEnRk22M&hl=fr&sa=X&ei=GJakUtXEMY6X0QX0iIH0DQ&ved=0CFAQ6AEwBQ#v=onepage&q=metallocene%20carriers&f=false>
- 77 http://www.lifesci.sussex.ac.uk/research/fluorine/p5qsp3l/Teaching/chem_533/gibson_rev_2.pdf
- 78 http://gbhint.tripod.com/papers_5_13_02/368_Beyler_Hirschler_SFPE_Handbook_3.pdf
- 79 http://www.record-net.org/storage/etudes/08-0910-1A/synthese/Synth_record08-0910_1A.p
- 80 <http://www.futura-sciences.com/magazines/environnement/infos/dossiers/d/developpement-durable-recyclage-traitement-dechets-932/page/11/>
- 81 <http://www.dechets-plastiques.fr/>
- 82 *Handbook of polyolefines*, Vornelia Vasile 2002
- 83 *Polyolefin Reaction Engineering*, Joao B. P. Soares, Timothy F. L. McKenna
- 84 <http://geotexia.com/le-biogaz/>
- 85 http://atee.fr/sites/default/files/2013-05-29_atee_guidecanalisationtransportbiogaz.pdf
- 86 <http://www.areneidf.org/fr/Production-de-biogaz-a-partir-des-dechets-512.html>
- 87 <http://www.momentive.com/Products/home.aspx?id=22386&tid=1043>
- 88 <http://www.momentive.com/Products/home.aspx?id=22386&tid=1043>

- ⁸⁹ Techniques de l'Ingénieur Polyuréthanes PUR Référence AM3425. Date de publication : 10 janv. 2009 | Jean-Claude Berthier
- ⁹⁰ SPI Polyurethane Division Cours Polycondensation ECPM Pr.Y.Holl
- ⁹¹ <http://www.pole.energievive.eu/sites/default/files/upload/files/ADEME%20-%20Panorama%20du%20march%C3%A9%20du%20polyur%C3%A9thane%20et%20%C3%A9tat%20de%20l'art%20de%20ses%20techniques%20de%20recyclage%20-%20f%C3%A9vr%202014.pdf>
- ⁹² <http://www.pu-additives.com/product/pu-additives/en/about/downloads/technical-papers-presentations/Documents/KOSMOS-27-A-new-tin-catalyst-free-of-2-ethylhexanoic-acid.pdf>
- ⁹³ Asahi Kasei Spandex Europe GmbH Elastane DORLASTAN®* ROICA®
- ⁹⁴ EP 2 235 086
- ⁹⁵ http://www.pu-europe.eu/site/fileadmin/Factsheets_public/Options_in_practise-Recycling_and_Recovering_Polyurethanes.pdf
- ⁹⁶ http://www.pu-europe.eu/site/fileadmin/Factsheets_public/Options_in_practise-Recycling_and_Recovering_Polyurethanes.pdf
- ⁹⁷ <http://www.polyurethanes.org/uploads/documents/adhesive.pdf>
- ⁹⁸ <http://www.isopa.org/isopa/uploads/Documents/documents/rebonded.pdf>
- ⁹⁹ <http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=25208&p1=02&p2=05&ref=17597>
- ¹⁰⁰ Panorama du marché du polyuréthane et état de l'art de ses techniques de recyclage, Février 2014
- ¹⁰¹ <http://www.lefigaro.fr/conjoncture/2014/08/26/20002-20140826ARTFIG00024-cauval-industries-echappe-au-redressement-judiciaire.php>
- ¹⁰² <http://www.univ-setif.dz/MMAGISTER/images/facultes/TEC/2012/guemaz%20nora.pdf>
- ¹⁰³ <http://www.iafss.org/publications/frn/951/-1/view>
- ¹⁰⁴ <http://www.iafss.org/publications/frn/1039/-1>
- ¹⁰⁵ <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00102202.2010.535574>
- ¹⁰⁶ www.gfcombustion.asso.fr/documents/ec2004-dagaut-2.pdf
- ¹⁰⁷ http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/13/47/25/PDF/These_Pauline.pdf
- ¹⁰⁸ Mitra S.K., Jiang K., Haas K., Feldmann J., Municipal landfills exhale newly formed organotins. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005. 7: p. 1066-1068
- ¹⁰⁹ Panorama du marché du polyuréthane et état de l'art de des techniques de recyclage Février 2014
- ¹¹⁰ Voir note 58
- ¹¹¹ L'analyse qualitative et les réactions en solution Gaston Charlot, Masson, 1963 - 442 pages
- ¹¹² http://thesesups.ups-tlse.fr/628/1/Tella_Marie.pdf
- ¹¹³ Hoch, M. 2001. Organotin compounds in the environment -- an overview. *Applied Geochemistry* 16, (7-8), 719-743
- ¹¹⁴ Règlement (UE) N° 10/2011
- ¹¹⁵ <http://www.prnewswire.com/news-releases/lyondellbasell-launches-new-family-of-fifth-generation-polypropylene-catalysts-169752726.html>
- ¹¹⁶ <http://www.gpcaplastics.com/sites/all/files/d1/5.pdf>
- ¹¹⁷ <http://www.petrotechsociety.org/Presentations/R&D%20Conclave%2014/Session%20V%20Yogesh%20Mishra.pdf>
- ¹¹⁸ http://cmrhoutex.com/media/Events_2011-2012/FlexPO_Bangkok_2012/FlexPO_2012_Bangkok%20Presentation%20Slides/Day%202,%20Thu.%20Oct.%2018/AM/11-30%20AM%20Toho%20Titanium%20Dr_%20Sugano.pdf
- ¹¹⁹ <http://www.ineos.com/businesses/ineos-technologies/technologies/>
- ¹²⁰ <http://cec-lab.stanford.edu/documents/CatalystReview-04-2014-Wilcox.pdf>
- ¹²¹ <http://plasticsengineeringblog.com/2014/02/14/how-new-catalysts-are-changing-pp/>
- ¹²² <http://www.borealisgroup.com/Global/Company/Sustainability/polypropylene-products.pdf>
- ¹²³ http://www.assemblee-nationale.fr/europe/pdf/doc_e/e4330.pdf
- ¹²⁴ http://www.intertek.com/uploadedFiles/Intertek/Divisions/Consumer_Goods/Media/PDFs/Sparkles/2009/spar kle454.pdf
- ¹²⁵ <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:138:0011:0013:en:PDF>
- ¹²⁶ <http://www.gelest.com/goods/pdf/Library/13Tin.pdf>
- ¹²⁷ <https://www.dynasytan.com/product/dynasytan/en/about/news/pages/news-details.aspx?newsid=39096>
- ¹²⁸ <http://iwcs.omnibooksonline.com/data/papers/2011/5-4.pdf>
- ¹²⁹ <https://www.pu-additives.com/.../KOSMOS-27-A-new-tin-catalyst-free-of-2-ethylhexanoic-acid.pdf>
- ¹³⁰ http://www.pu-additives.com/product/pu-additives/en/about/downloads/product-brochures/Documents/SG_Catalysts_for_Polyurethane_Foam_032012.pdf
- ¹³¹ <http://www.momentive.com/products/showtechnicaldatasheet.aspx?id=20176>
- ¹³² http://www.momentive.com/mpm_news_article.aspx?id=28462
- ¹³³ <http://www.airproducts.com/products/Chemicals/Polyurethane-Metal-Catalysts/Tin-based.aspx>
- ¹³⁴ The Swedish National Chemicals Inspectorate. *A compilation of flame retardants*. PM no. 6/1995, Kemikalieinspektionen, Solna

- ¹³⁵ Keml : The Flame Retardants Project, Swedish National Chemicals Inspectorate (KemI) Report 5/96
- ¹³⁶ E.D. Weil, S.R. Levchik, Flame Retardants for Plastics and Textiles: Practical applications, Hanser Gardner Pubns, June 2009.
- ¹³⁷ ARCADIS/EBRC, Evaluation of data on flame retardants in consumer products. Final report, July 2011, p. 41
- ¹³⁸ The Freedonia Group, World Flame Retardants in 2014. Demand and Sales Forecasts, Market Share, Market Size, Market Leaders, 2010.
- ¹³⁹ Source : G. Stevens et al. Pour DEFRA, Review of Alternative Flame retardant Technologies, November 2010
- ¹⁴⁰ Patrick Wäger, Heinz Böni, Andreas Buser, Leo Morf, Mathias Schlupe and Martin Streicher, Recycling of Plastics from Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) – Tentative Results of a Swiss Study (2009). Conference paper, R'09 World Congress
<http://www.yumpu.com/en/document/view/4776753/recycling-of-plastics-from-waste-electrical-and-e-waste-guide>
- ¹⁴¹ Pedro Arias (2001): *Brominated flame retardants – an overview*. The Second International Workshop on Brominated Flame Retardants, Stockholm
- ¹⁴² www.defra.gov.uk (2010)
- ¹⁴³ Source : PlasticsEurope
- ¹⁴⁴ PlasticsEurope, The Compelling Facts About Plastics, 2009
- ¹⁴⁵ EFRA, Flame retardants for a changing society (2012) www.flameretardants.eu
- ¹⁴⁶ Source : United Nations University, 2008 Review of Directive 2002/96 on WEEE, Août 2007
- ¹⁴⁷ Commission européenne, Techno-economic study on the reduction of industrial emissions to air, discharges to water and the generation of wastes from the production, processing and destruction (by incineration) of brominated flame retardants, Luxembourg (1996), ISBN 92-827-5577-0
- ¹⁴⁸ Oberg, Kristofer & Bergstrom, (1987) Brominated aromatics from combustion. *Chemosphere*, 16: 2451-2465.
- ¹⁴⁹ Communication du Prof. H.N. Hagenmaier de l'Université de Tubingen
- ¹⁵⁰ Gunilla Söderström, Stellan Marklund Co-incineration of brominated flame retardants and MSW in small-scale reactor. Results from a pilot-investigation. *TemaNord* 2001:512 © Nordic Council of Ministers, Copenhagen 2001 ISBN 92-893-0599-1
- ¹⁵¹ Estimations ICL, <http://www.icl-group.com/abouticl-segments/General/db6b0d57-1180-47a2-9624-35feb085b44.aspx>
- ¹⁵² Rik Assessment on Hexabromocyclododecane : CAS n°25637-99-4 Swedish Chemicals Agency for the EU Risk Assessment
http://ecb.jrc.europa.eu/documents/Existing-Chemicals/RISK_ASSASSMENTS/REPORT/hbccdreport044.pdf
- ¹⁵³ USGS 1879-2004 Brominated Flame Retardants in the Environment
- ¹⁵⁴ Rencontres scientifiques de l'ANSES Estimation de l'exposition aux retardateurs de flamme bromés dans un immeuble de bureaux. Couplage de mesures dans le sang, dans l'air et les poussières. Céline Boudet. Rapport final INERIS DRC 11-90685-06436-A. 2011
- ¹⁵⁵ H. Hakk, R.J. Letcher, Metabolism of the toxicokinetics and fate of brominated flame retardants- a review, *Environmental International* 29 (2003) 801-828
- ¹⁵⁶ http://www.ipubli.inserm.fr/bitstream/handle/10608/222/Synthese.html#titre_n2_13
- ¹⁵⁷ Birnbaum Linda S., Staskal Daniele F. (2004), Brominated Flame Retardants : Cause of Concern *Environmental Health Perspectives*, vol.12, n°1
- ¹⁵⁸ Birnbaum Linda S., Staskal Daniele F. (2004), Brominated Flame Retardants : Cause of Concern *Environmental Health Perspectives*, vol.12, n°1
- ¹⁵⁹ Jannsen S. (2005), Brominated Flame Retardants : Rising Levels of Concern. *Health Care without Harm*.
- ¹⁶⁰ Birnbaum Linda S., Staskal Daniele F. (2004), Brominated Flame Retardants : Cause of Concern *Environmental Health Perspectives*, vol.12, n°1
- ¹⁶¹ Jannsen S. (2005), Brominated Flame Retardants : Rising Levels of Concern. *Health Care without Harm*.
- ¹⁶² Commission européenne (2003) European Risk Assessment Report, vol. 17. Diphenylether, pentabromo derivatives. EU 19730 EN. European Chemicals Bureau. Institute for Health and Consumer Protection. Luxembourg 2003.
- ¹⁶³ UNEP (2007). Report on the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its third meeting. Addendum. Risk profile on commercial octabromodiphenyl ether (UNEP/POPS/POPRC. 3/20/Add.6). United Nations Environmental Programme. November 2007. Geneva.
- ¹⁶⁴ Commission européenne (2003) European Risk Assessment Report, vol. 5. Diphenylether, pentabromo derivatives. EU 20403 EN. European Chemicals Bureau. Institute for Health and Consumer Protection. Luxembourg 2003.
- ¹⁶⁵ UNEP (2007). Report on the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its third meeting. Addendum. Risk profile on commercial octabromodiphenyl ether (UNEP/POPS/POPRC. 3/20/Add.6). United Nations Environmental Programme. November 2007. Geneva.

¹⁶⁶ Commission européenne (2001) European Risk Assessment Report, vol. 16. Diphényl'éther, octabromo derivatives. EU 20402 EN. European Chemicals Bureau. Institute for Health and Consumer Protection. Luxembourg 2002.

¹⁶⁷ <http://www.efsa.europa.eu/fr/topics/topic/bfr.htm>

¹⁶⁸ Recommandation de la Commission du 3 mars 2014 sur la surveillance des traces de retardateurs de flamme bromés dans les denrées alimentaires. Texte du 03/03/2014, paru au Journal Officiel de l'Union Européenne le 05/03/2014. (2014/118/UE)

¹⁶⁹ C. Marteau, Retardateurs de flamme bromés : métabolites actifs et biomarqueurs d'exposition chez l'Homme. Thèse de l'Université de Toulouse (21 mars 2012)

¹⁷⁰ Danish EPA, Carsten Lassen and Søren Løkke, Lina Ivar Andersen, Brominated Flame Retardants - Substance Flow Analysis and Assessment of Alternatives, Environmental Project Nr. 494 1999

¹⁷¹ Eco-emballages, C. de Los LLanos, Extension des consignes de tri pour les emballages plastiques ménagers : une opportunité à saisir. Filières et recyclage 2012, L'innovation au service du recyclage des plastiques, Pars 24 janvier 2012

¹⁷² <http://www.laplasturgie.fr/panorama-plasturgie-2013/>

¹⁷³ http://www.cefic-efra.com/images/stories/factsheet/201111%20-%20Factsheet%20FPD%20Recycling%20Project_EN_final.pdf

¹⁷⁴ Huisman, Jaco, UNU Expert Opinion on the EU European Parliament Draft Report on the WEEE, directive, UNU-ISP, Bonn, Germany, March 2010

¹⁷⁵ Info Identiplast 2012 Plastics Europe

¹⁷⁶ Commission européenne, Green Paper on Plastic Waste in the Environment 2020

¹⁷⁷ http://www.cefic-efra.com/images/stories/factsheet/201111%20-%20Factsheet%20FPD%20Recycling%20Project_EN_final.pdf

¹⁷⁸ Li X-W., Shibata E., Nakamura T., « Thermodynamic Properties of Polybrominated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans Calculated by Density Functional Theory », *Materials Transactions*, Vol 44, 5 : 1004-1013, 2003

¹⁷⁹ Weber R., Kuch B., « Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans », *Environment International*, 29 : 699-710, 2003

¹⁸⁰ Imlai T., Hamm S., Rothenbacher K., Comparison of the Recyclability of flame-Retarded Plastics, *Environment Science & Technology*, 2003 Feb 1;37(3):652-6

¹⁸¹ Weber R., Kuch B., Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans, *Environment International*, 29 : 699-710, 2003

¹⁸² Tohka A., Zevenhoven R., Brominated Flame Retardants _ A nuisance in thermal waste processing, TMS Fall 2002 Extraction and Processing Division Meeting on recycling and Waste treatment in Mineral and Metal Processing : Technical and Economic Aspects, Lulea, Suède, Juin 16-20 2002

¹⁸³ , Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 34 : 141-207, 2004

¹⁸⁴ <http://www.bsef.org/china/index.php?page=technical-recycling-and-waste-solutions#mechanical>

¹⁸⁵ Jurgen Vehlow, B. Bergfeldt, H. Hunsinger, K. Jay, Frank E. Mark, Lein Tange, Dieter Drohmann, Herbert Fisch, Recycling of bromine from plastics containing brominated flame retardants in state-of-the-art combustion facilities, A Technical Paper from APME (2002)

¹⁸⁶ Emission Measurements During Incineration of Waste Containing Bromine, TemaNord 2005:529 © Nordic Council of Ministers, Copenhagen 2005 ISBN 92-893-1185-1

¹⁸⁷ Etude réalisée pour le compte de l'Ademe par l'Ineris, contrat n° 06-74-C0113 – (15 sept 2008) Mesure de retardateurs de flamme bromés à l'émission d'installations d'incinération

¹⁸⁸ Gunilla Söderström, Stellan Marklund Co-incineration of brominated flame retardants and MSW in small-scale reactor. Results from a pilot-investigation. TemaNord 2001:512 © Nordic Council of Ministers, Copenhagen 2001 ISBN 92-893-0599-1

¹⁸⁹ Market Input/Output Studies, Task IV, Polybrominated Biphenyls. Neufeld & Sitten, EPA-560/6-77-017, 1977.

¹⁹⁰ http://books.google.fr/books?id=DKjHYuF05tsC&printsec=frontcover&hl=fr&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=true

¹⁹¹ Ghorishibehroos, Alwickere R. Rapid high temperature formation of polychlorinated dioxins and furans in the bed region of heterogeneous spouted bed combustors: development of a surface mediated model for the formation of dioxins. *Hazardous Waste and Hazardous Materials* 13, 11 (1996)

¹⁹² ADEME, Rapport 0674C0014 Développement d'une méthode d'analyse de dioxines bromées(2008)

¹⁹³ M. Schummer, A. Mäurer, R. Van Elik, P. Quicker, W. Fischer, M. Faultisch, Post-combustion synthesis of PCDD/F and PBDD/F from halogen-rich fuel is suppressed by a pebble heater technology, *Environmental Science Pollutant* (2006)

¹⁹⁴ Jurgen Vehlow, B. Bergfeldt, H. Hunsinger, K. Jay, Frank E. Mark, Lein Tange, Dieter Drohmann, Herbert Fisch, Recycling of bromine from plastics containing brominated flame retardants in state-of-the-art combustion facilities, A Technical Paper from APME (2002)

- ¹⁹⁵ OCDE, Environment Directorate, Environment Policy Committee, Report on Incineration of Products containing Brominated Flame Retardants, , ENV/EPOC/WMP(97)4/REV3
- ¹⁹⁶ Sovocool, Mitchum et al, (1988) Bromo- and bromochloro-polynuclear aromatic hydrocarbons, dioxins, dibenzofurans in municipal incinerator fly ash. Biomedical and Environmental Mass Spectrometry, 15: 669-676.
- ¹⁹⁷ Hosseinpour, Schwind and Thoma, (1989) Brominated/chlorinated dibenzo-p-dioxins and furans: synthesis of standards and detection in fly ash from a municipal waste incinerator. Chemosphere, 19: 109-114.
- ¹⁹⁸ Appendix A, EU Risk Assessment. Decomposition products formed during use as flame retardants. Draft version, Oct. 1998.
- ¹⁹⁹ Hardy, M.L. 1997. Disposal considerations: brominated flame retardants and products containing brominated flame retardants. BFR Workshop for EPA reg. pers., oct. 1997.
- ²⁰⁰ Borgens et Rickheim, Emission measurement during incineration of waste containing bromine, Kjelforenigne Norsk Energi, 2005
- ²⁰¹ Jochum, Jodeit Hirth & Weickert, (1989) A thermal process for the detoxification of filter ash from waste incinerators. Recycling International. Ed: Karl J. Thozmiensky, Berlin 1989.
- ²⁰² Klein & Tscheklok, (1989) Thermal processing of flue and filter dusts from waste incineration plants by three phase plasma technique. Recycling International. Ed: Karl J. Thozmiensky, Berlin 1989.
- ²⁰³ D. Hinshawg, A.R. Trenholm, Hazardous waste incineration emissions in perspective. Waste Management 21, 471, 2001
- ²⁰⁴ Characterization of Bottom Ash, Fly Ash, and Filter Cake Produced from Hazardous Waste Incineration, S. Veli, L. Kirli, B. Alyuz, E. Durmusoglu 139-145
- ²⁰⁵ Y. Chiangk, S. Wangk, F.L.Lin, T. Chuw. Chloride effects on the speciation and partitioning of heavy metal during the municipal solid waste incineration process. The Science of the Total Environment 203.129, 1997
- ²⁰⁶ Characterization of Bottom Ash, Fly Ash, and Filter Cake Produced from Hazardous Waste Incineration, S. Veli, L. Kirli, B. Alyuz, E. Durmusoglu, Pol. J. Environ. Stud. 17 (2008), 139-145
- ²⁰⁷ David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 2009, 90^e éd., Relié, 2804 p. (ISBN 978-1-420-09084-0)
- ²⁰⁸ <http://www.webelements.com/>
- ²⁰⁹ Duverneuil P., Fenouillet B., Chaffot C.- Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents.- Paris : Lavoisier, tec et doc, 1997.- 134p.
- ²¹⁰ APME, Jurgen Vehlow et al. Recycling of bromine from plastics containing brominated flame retardants in state-of-the-art combustion facilities.
- ²¹¹ <http://www.roskill.com/reports/minor-and-light-metals/antimony/leaflet>
- ²¹² Antimony: Changes in the pattern of supply and demand, 26 april 2012, Roskill
- ²¹³ <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-61342-FR.pdf>
- ²¹⁴ <http://www.roskill.com/reports/minor-and-light-metals/antimony/leaflet>
- ²¹⁵ <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-61342-FR.pdf>
- ²¹⁶ http://www.usantimony.com/2013_uses_formulations.htm
- ²¹⁷ www.antimony.com
- ²¹⁸ Deloitte, PVC markets of Europe and South-East Asia : analysis of profitability and production cost (2010)
- ²¹⁹ Jannsen S. (2005), Brominated Flame Retardants : Rising Levels of Concern. Health Care without Harm.
- ²²⁰ UNEP (2007). Report on the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its third meeting. Addendum. Risk profile on commercial octabromodiphenyl ether (UNEP/POPS/POPRC. 3/20/Add.6). United Nations Environmental Programme. November 2007. Geneva.
- ²²¹ Watanabe A. & Sakai S.- Environmental release and behavior of brominated flame retardants.- Environment International, 2003, 29, 665-682
- ²²² Statens forurensningstilsyn (SFT, Norvège), Mikael Harju et al. Current state of knowledge and monitoring requirements - Emerging "new" brominated flame retardants in flame retarded products and the environment (TA-2462/2008)
- ²²³ Dirk Krumwiede, Hans-Joachim Hübschmann, Thermo Electron Corporation, Analysis of Brominated Flame Retardants with High Resolution GC/MS. Application Note: 30098
- ²²⁴ Mathilde Chachignon, Olivier Farot, Irina Frolov, Géraldine Leroy, Développement d'une méthode d'analyse pour les dioxines bromées. ADEME : 06-74-C0014 (Novembre 2008)
- ²²⁵ http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/index_fr.htm
- ²²⁶ http://ec.europa.eu/enterprise/policies/european-standards/harmonised-standards/restriction-of-hazardous-substances/index_en.htm
- ²²⁷ http://ec.europa.eu/environment/waste/wEEE/index_en.htm
- ²²⁸ <http://www.bsef.com/>
- ²²⁹ <http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/>
- ²³⁰ <http://www.ospar.org/welcome.asp?menu=3>
- ²³¹ http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_fr.pdf
- ²³² <http://www.epa.gov/>

- ²³³ Groupement Technique Français pour l'Incendie www.gtfi.org
- ²³⁴ Crédit : EFRA 2013
- ²³⁵ ARCADIS/EBRC, Evaluation of data on flame retardants in consumer products. Final report, July 2011, p. 41
- ²³⁶ www.greatlakes.com
- ²³⁷ LOI : de l'anglais Limit Oxygen Index ou Index Oxygène Limite
- ²³⁸ http://www.greatlakes.com/deployedfiles/ChemturaV8/GreatLakes/Flame%20Retardants/FR%20Products/EmeraldInnovation_3000_Final_Web.pdf
- ²³⁹ [http:// http://icl-ip.com/products/](http://http://icl-ip.com/products/)
- ²⁴⁰ Reproduit par PINFA (www.pinfra.eu) de données Nabaltec (www.nabaltec.de)
- ²⁴¹ R. Sauerwein, New generation of aluminium hydroxide flame retardant filler for the wire and cable industry. Cables 2003, Cologne, Allemagne, Mars 2003.
- ²⁴² Le test UL94 est le test le plus courant pour les équipements E&E. En étant chauffé par une source de 50W (allumette, bougie) le test mesure combien de temps un échantillon continue à brûler après arrêt de l'apport d'énergie. V0 est la meilleure classe.. UL 94: Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances 1977, ANSI/ASTM D-635-77; DIN EN 60695-11-10/-20.
- ²⁴³ PINFA, Innovative Flame Retardants in E&E applications. Non-halogenated phosphorus, inorganic and nitrogen flame retardants. Wilhelm Stober GmbH, Eggenstein, 2010.
- ²⁴⁴ Ciesielski, M.; Diederichs, J.; Döring, M.; Schäfer, A. Advanced Flame-Retardant Epoxy Resins for Composite Materials. In *Fire and Polymers V. Materials and Concepts for Fire Retardancy*; Wilkie, C.A., Morgan, A.B., Nelson, G.L., Eds.; ACS: Washington, DC, USA, 2009; pp. 174-190.
- ²⁴⁵ Weil, E.D. Mechanisms and Modes of Action in Flame Retardancy of Polymers. In Proceedings of the Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, Stamford, CT, USA, 22-24 May 2000.
- ²⁴⁶ Levchik, S.V.; Levchik, G.F.; Balanovich, A.I.; Camino, G.; Coast, L. Mechanistic study of combustion performance and thermal decomposition behaviour of nylon 6 with added halogen-free fire retardants. *Polym. Degrad. Stab.* 1996, 54, 217-222
- ²⁴⁷ Joseph, P.; Edbon, J.R.; Phosphorus-Based Flame Retardants. In *Fire Retardancy of Polymeric Materials*; Green, J., Grand, A.F., Wilkie, C.A., Eds.; CRC Press: FL, USA, 2000; pp. 107-129.
- ²⁴⁸ Muir, D.C.G. Phosphate esters. In *Handbook of Environmental Chemistry*; Hutzinger, O., Ed.; Springer: New York, NY, USA, 1984; Volume 3, pp. 41-66. *Materials* 2010, 3 4325
- ²⁴⁹ Döring, M.; Diederichs, J. Environmental and Toxicological Properties of Halogen-free Flame Retardants. In *Innovative Flame Retardants in E&E Applications*, 2nd ed.; pinfa: Brussels, Belgium, 2009; pp. 30-31
- ²⁵⁰ Fire resistance in Plastics, 2013, Cologne (Allemagne), 12-14 novembre 2013
- ²⁵¹ Hoerold, S. Flame-retarding thermosetting compositions (to Clariant), *U.S. Patent 6,420,459*, 2002.
- ²⁵² Braun, U.; Schartel, B.; Fichera, M.A.; Jäger, C. Flame retardancy mechanisms of aluminium, phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6. *Polym. Degrad. Stab.* 2007, 92, 1528-1545
- ²⁵³ www.floridiennechimie.com
- ²⁵⁴ Cusack, P.A. "Proceedings of High Performance Fillers", Rapra Technology, Cologne, Germany, Paper 6, (2005).
- ²⁵⁵ http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_02dc/0901b803802dc73f.pdf?filepath=epoxy/pdfs/noreg/296-01443.pdf&fromPage=GetDoc
- ²⁵⁶ Muriel Rakotomalala, Sebastian Wagner and Manfred Döring, Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications , *Materials* 2010, 3, 4300-4327; doi:10.3390/ma3084300
- ²⁵⁷ Kashiwagi, T; Du, F; Douglas, J; Winey, K; Harris, R; Shields, J: "Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites", *Nature Materials*, vol 4, pp 928 -933, (2005).
- ²⁵⁸ Posner, S; Börås, L:"Survey and technical assessment of alternatives to Decabromodiphenylether (decaBDE) in plastics", Report 1/05 Keml (2005).
- ²⁵⁹ Swaraj, P. "State of the art study for the flame retardancy of polymeric materials with some experimental results", PP Polymer AB (2001).
- ²⁶⁰ Source EFRA
- ²⁶¹ Mourits, A.P.; Gibson, A.G. *Fire Properties of Polymer Composites*; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2006.
- ²⁶² Source : PlasticsEurope
- ²⁶³ D. Appert, C. Gallet, ARDI Rhône Alpes, Les plastiques ignifuges, 7 novembre 2013
- ²⁶⁴ Illinois EPA, "Report on alternatives to the flame retardant decaBDE; Evaluation of Toxicity, Availability, Affordability, and Fire safety Issues" (2007).
- ²⁶⁵ US EPA "Furniture Flame Retardancy Partnership: Environmental Profiles of Chemical Flame-Retardant Alternatives for Low-Density Polyurethane Foam, part 1 and 2" Design for environment programmes , (2004).

- ²⁶⁶ Waaijers SL¹, Kong D, Hendriks HS, de Wit CA, Cousins IT, Westerink RH, Leonards PE, Kraak MH, Admiraal W, de Voogt P, Parsons JR. Persistence, bioaccumulation, and toxicity of halogen-free flame retardants. *Rev Environ Contam Toxicol*. 2013; 222:1-71.
- ²⁶⁷ Centre international de recherche sur le cancer.
- ²⁶⁸ ARCADIS/EBRC, Evaluation of data on flame retardants in consumer products. Final report, July 2011, p. 41
- ²⁶⁹ Foxconn presentation and EOM announcements at Intel Halogen Free Symposium sponsored by IPC, 15-16 janvier 2008, Scottsdale, AZ, USA
- ²⁷⁰ <http://www.isola-group.com/product-category/halogen-free/>
- ²⁷¹ EFRA's summary, Août 2011
- ²⁷² Etude réalisée pour l'ADEME par AJI-Europe, Contrat C09 02 C0076. Etat de l'art des technologies d'identification et de tri des déchets. Septembre 2012
- ²⁷³ Recycling of Plastics Containing Flame Retardants in WEEE A Technical and Environmental Challenge for a Sustainable Solution. Lein. Tange, EFRA E&E chair. Meeting with Prof. Dr Maurer 19/04/2013
- ²⁷⁴ <http://www.quantel.fr/fr/>
- ²⁷⁵ Recycling of Plastics Containing Flame Retardants in WEEE A Technical and Environmental Challenge for a Sustainable Solution
- ²⁷⁶ L. Tange, J.A. van Houwelingen, W. Hofland, P. Salémis, Recycling of plastics with flame retardants of electronic waste, a technical and environmental challenge for a sustainable solution, <http://www.reward-weee.eu/downloads.html>
- ²⁷⁷ <http://www.pvc.org/en/p/stabilisers>
- ²⁷⁸ https://www.itri.co.uk/index.php?option=com_mtree&task=viewlink&link_id=49452&Itemid=11
- ²⁷⁹ Deloitte, PVC markets of Europe and South-East Asia : analysis of profitability and production cost (2010)
- ²⁸⁰ <http://www.pvc.org/en/p/stabilisers>
- ²⁸¹ Becker Van Slooten, K. (1994). Origine, contamination et comportement des organoétains dans les écosystèmes lacustres. Lausanne
- ²⁸² Rüdél, H. 2003. Case study: bioavailability of tin and tin compounds. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56, (1), 180-189
- ²⁸³ Hoch, M. 2001. Organotin compounds in the environment -- an overview. *Applied Geochemistry* 16, (7-8), 719-743
- ²⁸⁴ Blunden, S. J., Chapman, A. 1986. Organotin compounds in the environment. Chapitre de l'ouvrage *Organometallic compounds in the environment - principles and reactions*. P. J. Craig, Longman, Leicester. 111-159
- ²⁸⁵ Fent, K. 1996b. Ecotoxicology of organotin compounds. *Critical Reviews in Toxicology* 26, (1), 1-117.
- ²⁸⁶ Dr. Ettore Nanni Reagens group CEO ESPA President & VinylPlus Board member. (2013) <http://www.reagens.it/cgi-bin/news/EN%20-%20The%20sustainable%20use%20of%20additives.pdf>
- ²⁸⁷ <http://www.invs.sante.fr/Dossiers-thematiques/Environnement-et-sante/Biosurveillance/Index-de-A-a-Z/E/Etain-Sn>
- ²⁸⁸ http://www.eau-seine-normandie.fr/fileadmin/mediatheque/Expert/Etudes_et_Syntheses/etude_2008/Guide_toxique/fiche_indiv/organoetain22_12_08.pdf
- ²⁸⁹ Bancon-Montigny, C., Le Hécho, I., Lespes, G. and Potin-Gautier, M. 2001. Mobilité des composés organostanniques : transfert eaux usées - boues d'épuration - eaux de ressource. GRUTEE, 4ème Congrès International sur la mobilité et les traitements des polluants dans l'environnement, Limoges, France, 22-23 novembre 2001.
- ²⁹⁰ Hoch M. Organotin compounds in the environment-an overview. *Applied Geochemistry* 16 (2001) 719-743
- ²⁹¹ Gadd G.M. Microbial Interactions with Tributyltin compounds : detoxification, accumulation and environmental fate. *The science of the total environment* 258 (2001) 119-127
- ²⁹² De Stefano C., Foti C., Gianguzza A., Marrone F., Sammartano S., Hydrolysis of methyltin(IV) chloride in aqueous NaCl and NaNO₃ solutions at different ionic strengths and temperatures , *Applied organometallic chemistry* 13 (1999) 805-813
- ²⁹³ Bancon-Montigny C. Optimisation d'une méthode analytique couplée (GC-PFPD pour la spéciation des composés organostanniques – Application à leur suivi dans le cycle hydrologique. Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (2001).
- ²⁹⁴ Hunziker, R. W., Escher, B.I., Schwarzenbach, R.P. 2001. pH Dependence of the Partitioning of Triphenyltin and Tributyltin between Phosphatidylcholine Liposomes and Water. *Environmental and Science Technology* 35, (19), 3899-3904.
- ²⁹⁵ Hoch M. Organotin compounds in the environment-an overview. *Applied Geochemistry* 16 (2001) 719-743
- ²⁹⁶ Impact Assessment of Potential Restrictions on the Marketing and Use of Certain Organotin Compounds. Report of the European Commission. Octobre 2007.
- ²⁹⁷ AQUAREF-INERIS, M.P. Strub, F. Lestremau, Journées thématiques « Analyse des OTC/ Analyses des Phtalates » (décembre 2011)

²⁹⁸http://www.baerlocher.com/fileadmin/media/0.5_Service/0.5.1_brochures/0.5.1.3_product_brochures/organo_tin_stabilisers.pdf

²⁹⁹ Dr. Ettore Nanni Reagens group CEO ESPA President & VinylPlus Board member. (2013)
<http://www.reagens.it/cgi-bin/news/EN%20-%20The%20sustainable%20use%20of%20additives.pdf>

³⁰⁰ <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2013.aspx?FoIID=2>

³⁰¹ http://www.trinov.com/mediawiki/index.php?title=Fili%C3%A8re_Recyclage_des_Emballages_Plastiques

³⁰² http://www.record-net.org/storage/etudes/08-0910-1A/synthese/Synth_record08-0910_1A.pdf

³⁰³ http://fr.wikipedia.org/wiki/Point_de_fusion

³⁰⁴ <http://www.obraplast.com/caract.htm>

³⁰⁵ <http://www.plasticrecycling.fr/nos-produits>

³⁰⁶ <http://www.plastic-lemag.com/le-plastique-vu-par/pare-chocs-en-plastique-recycle-chez-plastic-omnium>

³⁰⁷ <http://www.sorepla.com/recycling.asp>

³⁰⁸ <http://www.coca-cola-france.fr/notre-activite/agissons-ensemble/message-veronique-bourez.html>

³⁰⁹ http://www.institut-economie-circulaire.fr/Recyclage-Coca-Cola-s-engage-aux-cotes-d-Appe-a-Beaune_a257.html#

³¹⁰ http://www.actu-environnement.com/in/sita/062014/sita_regene_atlantique.pdf

³¹¹ <http://lewebpedagogique.com/blog/le-recyclage-en-chiffres/>

³¹² <http://www.elipso.org/downloads/dossierdepreseeelipsoplasticseurope.pdf>

³¹³ http://www.trinov.com/mediawiki/index.php?title=Fili%C3%A8re_Recyclage_des_Emballages_Plastiques_Hors_Corps_Creux

³¹⁴ <http://www.dechets.picardie.fr/spip.php?rubrique79>

³¹⁵ <http://www.cirfs.org/KeyStatistics/WorldManMadeFibresProduction.aspx>

³¹⁶ <http://www.cirfs.org/Portals/0/Docs/Shanghai%20November%208--%202012%20Presentation1%20by%20F%20%20VAN%20HOUTE.pdf>

<http://www.cirfs.org/Portals/0/Docs/Shanghai%20November%208-9%202012%20Presentation1%20by%20F%20%20VAN%20HOUTE.pdf>

³¹⁷ <http://www.cirfs.org/>

³¹⁸ http://www.plasticseurope.org/documents/document/20111107101127-final_pe_factsfigures_uk2011_lr_041111.pdf

³¹⁹ <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2013.aspx?FoIID=2>

³²⁰ <http://www.cirfs.org/KeyStatistics/PolyesterinEurope.aspx>

³²¹ <http://www.plasticseurope.fr/>

³²² http://www.plasticseurope.org/documents/document/20101028142033-final_pe_factsfigures_fr_2010_def_lr261010.pdf

³²³ <http://www.cpme-pet.org/>

³²⁴ <http://www.cpme-pet.org/members>

³²⁵ <http://www.cirfs.org/>

³²⁶ <http://www.elipso.org/downloads/futurs14batopt3.pdf>

³²⁷ <http://www.cpme-pet.org/content/more-60b-illion-pet-bottles-recycled-2012>

³²⁸ <http://www.elipso.org/downloads/futurs14batopt3.pdf>

³²⁹ <http://link.springer.com/article/10.1023%2FA%3A1025776803970#page-1>

³³⁰ <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459688900333>

³³¹ <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002245967002770#gabs1>

³³² <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459676900451>

³³³ http://ecb.jrc.ec.europa.eu/DOCUMENTS/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/REPORT/datreport415.pdf Risk Assessment of Diantimony Trioxide

³³⁴ http://www.antimony.com/en/detail_antimony-information-compounds_43.aspx

³³⁵ <http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics-11148/polyolefins/polyethylene.aspx>

³³⁶ <http://www.canalisation.org/sommaire/particularites/polyethylene?start=1>

³³⁷ http://www.plasticseurope.org/Documents/Document/20100312112214-FINAL_PEhd_280409-20081215-017-EN-v1.pdf

³³⁸ http://www.plasticseurope.org/Documents/Document/20100312112214-FINAL_PEId_270409-20081215-018-EN-v1.pdf

³³⁹ <http://www.plasticseurope.org/use-of-plastics/packaging.aspx>

³⁴⁰ <http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics-11148.aspx>

³⁴¹ <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2013.aspx?FoIID=2>

³⁴² http://www.plasticseurope.org/documents/document/20111107101127-final_pe_factsfigures_uk2011_lr_041111.pdf

³⁴³ <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2013.aspx?FoIID=2>

³⁴⁴ <http://www.exxonmobilchemical.com/Chem-English/products-services/polymers-polypropylene-products-applications.aspx>

- ³⁴⁵ <https://polymers.lyondellbasell.com/portal/binary/com.vignette.vps.basell.BasellFileServlet?parentId=505ba921d87b9f00vc10000000c53f3cc3RCRD&childId=en&rel=vignette-mgmt-user-BAS-TBROCHURE&keyAttr=BAS-TTEXT-LANGUAGEID&docAttr=BAS-TBROCHURE-DOCUMENT>
- ³⁴⁶ http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_019b/0901b8038019bb7f.pdf?filepath=productsafety/pdfs/noreg/233-00433.pd&fromPage=GetDoc
- ³⁴⁷ <http://www.grace.com/media/NewsItem.aspx?id=1678054>
- ³⁴⁸ <http://www.mitsuichem.com/techno/pdf/030702e.pdf>
- ³⁴⁹ http://www.toho-titanium.co.jp/en/products/thc_en.html
- ³⁵⁰ <http://www.ineos.com/sv/businesses/INEOS-Technologies/News/INEOS-Technologies-licenses-Innovene-G-gas-phase-technology-to-Repsol-YPF/>
- ³⁵¹ <https://www.albemarle.com/Products-and-Markets/Catalysts/Performance-Catalyst-Solutions/Polymer-Catalysts/Ziegler-Natta-Catalysts-1521.html>
- ³⁵² http://www.pqcorp.com/Portals/1/lit/PQ_SIL_Cat-folder-March_2009.pdf
- ³⁵³ [http://www.clariant.com/C12575E4001FB2B8/vwLookupDownloads/8%20CMD_Hans-Joachim_M%C3%BCller_Web2.pdf/\\$FILE/8%20CMD_Hans-Joachim_M%C3%BCller_Web2.pdf](http://www.clariant.com/C12575E4001FB2B8/vwLookupDownloads/8%20CMD_Hans-Joachim_M%C3%BCller_Web2.pdf/$FILE/8%20CMD_Hans-Joachim_M%C3%BCller_Web2.pdf)
- ³⁵⁴ Chimie et physico chimie des polymères: Michel Fontanille et Yves Gnanou, Dunod
- ³⁵⁵ <http://www.rei.com/learn/expert-advice/rainwear-how-it-works.html>
- ³⁵⁶ http://www.plasticseurope.org/documents/document/20111107101127-final_pe_factsfigures_uk2011_lr_041111.pdf
- ³⁵⁷ <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2013.aspx?FoIID=2>
- ³⁵⁸ <http://www.pmahome.org/main/membership/current-members/>
- ³⁵⁹ <http://www.europur.com/>
- ³⁶⁰ <http://www.snap-france.fr/>
- ³⁶¹ <http://www.pu-europe.eu/site/>
- ³⁶² http://www.pur.bayer.com/bms/pur-internet.nsf/id/02_pur_en_home
- ³⁶³ <http://www.dow.com/polyurethane/>
- ³⁶⁴ <http://www.polyurethanes.basf.de/pu/solutions/de/>
- ³⁶⁵ <http://www.huntsman.com/polyurethanes/a/Products>
- ³⁶⁶ <http://www.huntsman.com/polyurethanes/a/Products>
- ³⁶⁷ <http://www.stepan.com/default.aspx>
- ³⁶⁸ <http://www.synte.es/>
- ³⁶⁹ <http://www.borsodchem-pu.com/>
- ³⁷⁰ <http://www.airproducts.com/products/Chemicals/Polyurethane-Metal-Catalysts.aspx>
- ³⁷¹ <http://www.yokechem.com/en/product.asp>
- ³⁷² <http://www.pu-additives.com/product/pu-additives/en/about/downloads/technical-papers-presentations/Documents/KOSMOS-27-A-new-tin-catalyst-free-of-2-ethylhexanoic-acid.pdf>
- ³⁷³ <http://www.momentive.com/Products/home.aspx?id=22386&tid=1043>
- ³⁷⁴ <http://www.cde.int/documents/2010930LS0FKVXHC2.pdf>
- ³⁷⁵ J. Brossas - Retardateurs de flammes, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites <http://www.techniques-ingenieur.fr/page/am3237niv10004/retardateurs-de-flammes-contenant-des-halogenes-rfx-.html#4.2> (page consultée le 16 janvier 2010)
- ³⁷⁶ EFRA, Keeping Fire in Check, An Introduction to Flame Retardants used in Electrical and Electronic Devices, 2011
- ³⁷⁷ Radical : on appelle radical (ou parfois radical libre) une espèce chimique (atome ou molécule) possédant un ou plusieurs électrons non appariés sur sa couche électronique externe. La présence d'un électron célibataire confère à ces espèces une grande instabilité, ce qui signifie qu'elles ont la possibilité de réagir avec de nombreux composés et que leur durée de vie en solution est très courte. Ils sont notés par un point. Par exemple H•.
- ³⁷⁸ EFRA, Flame Retardants, Frequently Asked Questions, 2007
- ³⁷⁹ IPCS. 1997. Flame retardants: A general introduction. Environmental Health Criteria 192. WHO, Geneva.
- ³⁸⁰ Dr. Leo Morf, Andreas Buser, Ruedi Taverna, Dynamic Substance Flow Analysis Model for Selected Brominated Flame Retardants as a Base for Decision Making on Risk Reduction Measures (FABRO), GEO Partner AG Resource Management, Zurich, 2007
- ³⁸¹ Doute C, Delfeau JL, Vovelle C. Dioxines : de l'évaluation des impacts à la gestion du risque. CR journées techniques ADEME « Dioxines : toute la vérité sur une grande peur » Angers, 8-9 juin 1999
- ³⁸² Lustenhouwer J WA, Olie K, Hutzinger O. Chlorinated dibenzo-*p*-dioxins and related compounds in incinerator effluents: a review of measurements and mechanisms of formation. *Chemosphere* 1980, **9** : 501-522
- ³⁸³ Shaub WM, Tsang W. Dioxin formation in incinerators. *Environ Sci Technol* (1983) **17**, 721-730
- ³⁸⁴ Shaub WM, Tsang W. Overview of dioxin formation in gas and solid phases under municipal incinerator conditions, chlorinated dioxins and dibenzofurans in the total environment II. Keith LW, Rappe C, Choudhry G. Eds. Butterworth publishers 1985 : 469-487

- ³⁸⁵ Mariani G, Benfenatie E, Fanelli R. Concentrations of PCDD in different points of a modern refuse incinerator. *Chemosphere* 1990, 21 : 507-517
- ³⁸⁶ Unsworth JF, Dorans S H. Thermodynamic data for dioxins from molecular modelling computations: prediction of equilibrium isomer composition. *Chemosphere* 1993, 27 : 351-358
- ³⁸⁷ Townsend DI, Wilson SD, Park CN. Mechanisms and formation and options for control of emissions of PCDDs/PCDFs from incineration. *Int Conference Proceedings*, 1995
- ³⁸⁸ McKee D.W. The copper-catalysed oxydation of graphite. *Carbon* 1970, 8 : 131-139
- ³⁸⁹ McKee D.W. The catalysed gasification reactions of carbon. *Chem Phys Carbon* 1981, 16 : 119
- ³⁹⁰ Mariani G., Benfenatie, Fanelli R.. Concentrations of PCDD in different points of a modern refuse incinerator. *Chemosphere* 1990, 21 : 507-517
- ³⁹¹ De Graaf E.J, Van Bavel B, Rappe C, Louw R. Fly ash mediated oxychlorination of 2,3 dimethyl-1 butene. Formation of PCDD/PCDF. *Organohalogen Compounds* 1993, 11 : 363-366
- ³⁹² Huang H., Buekens A. *De novo* synthesis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans. Proposal of a mechanistic scheme. *Sci Total Environ* 1996, 193 : 121-141
- ³⁹³ Addink R., Altwicker E.R. Role of copper compounds in the *de novo* synthesis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans. *Environ Eng Sci* 1998, 15 : 19-27
- ³⁹⁴ Milligan M., Altwicker E. The relationships between *de novo* synthesis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans and low-temperature carbon gasification in fly ash. *Environ Sci Technol* 1993, 27 : 1595-1601
- ³⁹⁵ Vogg H., Metzger M., Stieglitz L. Recent findings on the formation and decomposition of PCDD, PCDF in municipal solid waste incineration. *Waste Manage Res* 1987, 5 : 285-294
- ³⁹⁶ Huang H., Buekens A. *De novo* synthesis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans. Proposal of a mechanistic scheme. *Sci Total Environ* 1996, 193 : 121-141,
- ³⁹⁷ Stieglitz L., Vogg H., Zwick G., Beck J., Bautz H. On formation conditions of organohalogen compounds from particulate carbon of fly ash. *Chemosphere* 1991a, 22 : 987-995
- ³⁹⁸ Stieglitz L., Eischberger M., Bautz H., Roth W., Romer J., Schild D. Investigation of chloride transfer and oxidation as processes in the *de novo* synthesis of PCDD/PCDF on fly ash. *Organohalogen Compounds* 1994, 20 : 391-396
- ³⁹⁹ Milligan M., Altwicker E. The relationships between *de novo* synthesis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans and low-temperature carbon gasification in fly ash. *Environ Sci Technol* 1993, 27 : 1595-1601
- ⁴⁰⁰ Addink R, Antonioli M, Olie K, Govers HAJ. Reactions of dibenzofuran and 1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo-*p*-dioxin on municipal waste incinerator fly ash. *Environ Sci Technol* 1995, 29 : 1425-1435
- ⁴⁰¹ Luijk R, Akkermann MD, Slot P, Olie K, Kapteijin F. Mechanism of formation of PCDD and PCDF in the catalyzed combustion of carbon. *Environ Sci Technol* 1994, 28 : 312-321
- ⁴⁰² Griffin RD. A new theory of dioxin formation in municipal solid waste combustion. *Chemosphere* 1986, 15 : 1987-1990
- ⁴⁰³ Tilly J. Mechanism of catalytic action of copper chlorides in the Deacon process. *Pol J Chem* 1981, 55 : 2069-2075
- ⁴⁰⁴ Stieglitz L, Zwick G, Beck J, Bautz H, Roth W. Carbonaceous particles in fly ash : a source for the *de novo* synthesis of organochloro compounds. *Chemosphere* 1989, 19 : 283-290
- ⁴⁰⁵ Addink R, Altwicker ER. Role of copper compounds in the *de novo* synthesis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans. *Environ Eng Sci* 1998, 15 : 19-27
- ⁴⁰⁶ Stieglitz L, Vogg H, Zwick G, Beck J, Bautz H. On formation conditions of organohalogen compounds from particulate carbon of fly ash. *Chemosphere* 1991, 22 : 987-995
- ⁴⁰⁷ Stieglitz L, Zwick G, Beck J, Bautz H, Roth W, Vogg H. On the *de novo* synthesis of PCDD/PCDF on fly ash of municipal waste incinerators. *Chemosphere* 1989, 18 : 1219-1226
- ⁴⁰⁸ Vogg H, Metzger M, Stieglitz L. Recent findings on the formation and decomposition of PCDD, PCDF in municipal solid waste incineration. *Waste Manage Res* 1987, 5 : 285-294
- ⁴⁰⁹ Addink R, Olie K. Role of oxygen in formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans from carbon on fly ash. *Environ Sci Technol* 1995, 29 : 1586-1590
- ⁴¹⁰ Tilly J. Mechanism of catalytic action of copper chlorides in the Deacon process. *Pol J Chem* 1981, 55 : 2069-2075
- ⁴¹¹ Addink R, Olie K. Mechanisms of formation and destruction of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in heterogeneous systems. *Environ Sci Technol* 1995, 29 : 1425-1435
- ⁴¹² Karasek FW, Dikson LC. Model studies of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin formation during municipal refuse incineration. *Science* 1987, 20 : 754-756
- ⁴¹³ Dickson LC, Lenoir D, Hutzinger O. Quantitative comparison of the *de novo* and precursor formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins under simulated municipal solid waste incinerator postcombustion conditions. *Environ Sci Technol* 1992, 26 : 1822-1828
- ⁴¹⁴ Gullet BK, Bruce KR, Beach LO, Drago M. Mechanistic steps in the production of PCDD/PCDF during waste combustion. *Chemosphere* 1992, 25 : 1387-1392

-
- ⁴¹⁵ Luijk R, Akkermann MD, Slot P, Olie K, Kaptejin F. Mechanism of formation of PCDD and PCDF in the catalyzed combustion of carbon. *Environ Sci Technol* 1994, 28 : 312-321
- ⁴¹⁶ Ree KCM, Evers EHG, Van den Berg M. Mechanism of formation of polychlorinated dibenzo(p)dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) from potential industrial sources. *Toxicol Environ Chem* 1988, 17 : 171-179
- ⁴¹⁷ Luijk R, Akkermann MD, Slot P, Olie K, Kaptejin F. Mechanism of formation of PCDD and PCDF in the catalyzed combustion of carbon. *Environ Sci Technol* 1994, 28 : 312-321
- ⁴¹⁸ Inserm (dir.). Dioxines dans l'environnement : Quels risques pour la santé?. Rapport. Paris : Les éditions Inserm, 2000, XIII- 406 p. - (Expertise collective). Chapitre 2 Mécanismes de formation, sources de production. <http://hdl.handle.net/10608/181>.
- ⁴¹⁹ Thoma H. & Hutzinger O. (1989) Pyrolysis and GC/MS analysis of brominated flame retardants in on-line operation. *Chemosphere*, 18: 1047-1050.
- ⁴²⁰ Thoma H., Knor, Hutzinger O. (1987) Polybrominated dibenzofurans and dibenzodioxins from the pyrolysis of neat brominated diphenylethers, biphenyls and plastic mixtures of these compounds. *Chemosphere*, 16: 277-285.
- ⁴²¹ Prof. Hutzinger, Untersuchung der moeglichen Freisetzung von polybrominierten Dibenzodioxinen und Dibenzofurannen beim Brand flammgeschuetzter Kunststoffe. Forschungsbericht Nr. 104 03 362 Umweltbundesamtes, Berlin 1990.
- ⁴²² Tetrabromobisphenol A its Derivatives and their Flame Retarded Polymers - content of PBDDs and PBDFs. Formulation under Processing and Smouldering (worst case) Conditions. Thies, Newport & Pump Bayer AG Central Analytical Department Leverkusen, Germany.
- ⁴²³ Thoma H. & Hutzinger O. (1987) Chlorine-bromine exchange during pyrolysis of 1,2,3,4-tetrabromodibenzodioxin with various chlorine donors. *Chemosphere*, 16: 297-307.
- ⁴²⁴ Thoma H. & Hutzinger O. (1987) PVC-induced chlorine-bromine exchange in the pyrolysis of polybrominated diphenyl ethers, -biphenyls, -dibenzodioxins and dibenzofurans. *Chemosphere*, 16: 1579-1581.
- ⁴²⁵ Jürgen Troitzsch, *Plastics Flammability Handbook: Principles, Regulations, Testing, and Approval*. 3rd Edition, Hansen Gardner, München, 1990
- ⁴²⁶ Deloitte : PVC Markets of Europe and South-East Asia : Analysis of Profitability and Production Costs (2010) http://www.deloitte.com/assets/Dcom-Russia/Local%20Assets/Documents/Energy%20and%20Resources/dttl_PVC-markets-of-Europe-and-South-EastAsia_EN.pdf
- ⁴²⁷ www.vinylplus.eu
- ⁴²⁸ www.thenaturalstep.org
- ⁴²⁹ VinylPLus. Plasticisers Conference 2013, Bruxelles, 3-4 décembre 2013
- ⁴³⁰ <http://www.pvcrecyclage.fr/>
- ⁴³¹ VinylPLus. Rapport d'activités 2013