



(ID Modèle = 454913)

Ineris - 203523 - 2720447 - v1.0

07/12/2021

Propriétés dangereuses des retardateurs de flamme dans
les plastiques

PRÉAMBULE

Le présent document a été réalisé au titre de la mission d'appui aux pouvoirs publics confiée à l'Ineris, en vertu des dispositions de l'article R131-36 du Code de l'environnement.

La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations utilisées.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La mission ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser ce document après cette date.

Au vu de ses missions qui lui incombent, l'Ineris, n'est pas décideur. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre des missions qui lui sont confiées, ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur dans sa prise de décision. Par conséquent, la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour chaque utilisation du document en dehors de l'objet de la mission.

Nom de la Direction en charge du rapport : Direction Sites et Territoires

Rédaction : HENNEBERT Pierre -

Vérification : DUPUIS CELINE; CHARMOILLE ARNAUD

Approbation : Document approuvé le 07/12/2021 par DUPLANTIER STEPHANE

Liste des personnes ayant participé à l'étude :

Table des matières

1	Introduction	7
2	Matériel et méthodes	8
2.1	Sources de données pour lister les retardateurs de flamme utilisés dans l'UE	8
2.2	Source de données pour recenser les propriétés des substances	8
2.3	Méthode de classification des dangers des déchets	9
3	Résultats et discussion	10
3.1	Additifs dans les plastiques et leur fonction	10
3.1.1	Additifs par catégorie de fonction et par type de polymère	10
3.1.2	Additifs par concentration fonctionnelle	11
3.2	Retardateurs de flamme	12
3.2.1	Retardateurs de flamme organobromés	13
3.2.2	Retardateurs de flamme phosphorés et phosphorés-chlorés	13
3.2.3	Retardateurs de flamme organochlorés (sans P)	14
3.2.4	Retardateurs de flamme azotés	15
3.2.5	Retardateurs de flamme minéraux	15
3.3	Synthèse de la classification des retardateurs de flamme pour les concentrations dangereuses et pour réévaluation par l'ECHA	16
3.4	Gestion des plastiques contenant des RF	18
4	Conclusion	20
5	Références	21

Liste des tableaux

Tableau 1 : Les concentrations fonctionnelles des additifs par catégorie de fonction, précisant les additifs avec les concentrations les plus élevées (triés par concentration moyenne décroissante – ligne orange) (en cas de gamme, la concentration la plus élevée est utilisée pour déterminer cette concentration moyenne).....	12
Tableau 2 : Les propriétés chimiques des retardateurs de flamme bromés de la Plastic Additives Initiative (en rouge : la concentration fonctionnelle est supérieure à la concentration qui rend un déchet dangereux ; en orange : réévaluation par l'ECHA en cours)	13
Tableau 3 : Les propriétés chimiques des retardateurs de flamme phosphore et phosphore-chlore de la Plastic Additives Initiative (en rouge : la concentration fonctionnelle est supérieure à la concentration qui rend un déchet dangereux ; en orange : réévaluation par l'ECHA en cours ou classification harmonisée – établie par groupe d'expert – de la substance, et limite de concentration classant dangereux un déchet contenant cet additif) ..	13
Tableau 4 : Les propriétés chimiques des retardateurs de flamme chlorés de la Plastic Additives Initiative (en rouge : la concentration fonctionnelle est supérieure à la concentration qui rend un déchet dangereux ; en orange : réévaluation par l'ECHA en cours ou classification harmonisée – établie par groupe d'expert – de la substance, et limite de concentration classant dangereux un déchet contenant cet additif)	14
Tableau 5 : Les propriétés chimiques des retardateurs de flamme azotés de la Plastic Additives Initiative et du catalogue PINFA (en rouge : la concentration fonctionnelle est supérieure à la concentration qui rend un déchet dangereux)	15
Tableau 6 : Les propriétés chimiques des retardateurs de flamme minéraux de la Plastic Additives Initiative (en rouge : la concentration fonctionnelle est supérieure à la concentration qui rend un déchet dangereux ou classification harmonisée – établie par groupe d'expert – de la substance, et limite de concentration classant dangereux un déchet contenant cet additif)	16
Tableau 7 : Synthèse des propriétés chimiques des retardateurs de flamme de la Plastic Additives Initiative et des catalogues des producteurs.....	16

Liste des figures

Figure 1 : Le nombre d'additifs dans la Plastic Additives Initiative par catégorie de fonction et par type de polymère.....	10
Figure 2 : Le nombre d'additifs dans la Plastic Additives Initiative par catégorie de fonction et par élément	11
Figure 3 : Les concentrations fonctionnelles de certains additifs dans la Plastic Additives Initiative (lorsqu'une fourchette est documentée, la concentration moyenne est présentée) .	12
Figure 4 : Répartition du brome total dans la fraction dense des déchets plastiques des écrans, principalement des tubes cathodiques (CRT) (Hennebert 2020b)	18

Résumé

Les retardateurs de flamme sont nombreux et certains d'entre eux sont classés avec le temps comme dangereux pour l'homme et l'environnement. Pour établir une liste de retardateurs de flamme, trois sources d'information ont été utilisées : (i) la Plastic Additives Initiative (PAI), une collaboration entre l'ECHA et les industries du plastique ; (ii) les catalogues de trois grands producteurs de retardateurs de flamme bromés, et (iii) le site de l'Association des retardateurs de flamme phosphorés, inorganiques et azotés (PINFA). Les retardateurs de flamme sont ici classés par fonction, polymère et élément (brome, phosphore, chlore, azote, antimoine, bore, aluminium, magnésium et calcium). Les propriétés chimiques de ces substances dans leur dossier d'enregistrement ont été recherchées sur le site internet de l'ECHA. Les auto-classifications des substances (attribution de mention de danger par le déclarant) indiquent fréquemment aucun danger ou des données non disponibles, tandis que pour les mêmes substances, une réévaluation par l'ECHA est en cours comme persistante, bioaccumulable, toxique ou perturbateur endocrinien. Les dossiers d'enregistrement devraient être complétés pour les nombreuses informations « non disponibles ». Lorsque la substance a une ou plusieurs mentions de danger, la concentration qui déclenche la classification d'un plastique comme dangereux lorsqu'il s'agit d'un déchet peut être comparée à la concentration fonctionnelle. Seule une partie des concentrations fonctionnelles des additifs est mentionnée dans la liste de la PAI et aucune dans les catalogues. Dans la PAI et les catalogues du fabricant, 69 retardateurs de flamme sont utilisés dans l'UE. Cinquante-trois (= 77%) n'ont pas de concentration fonctionnelle renseignée. Douze d'entre eux (= 17 %) sont utilisés à des concentrations supérieures à celles rendant les déchets plastiques dangereux avec ces additifs (lorsque cette concentration est documentée) : 4 bromés, 4 phosphorés, 1 chloré, 2 azotés et 1 minéral (trioxyde d'antimoine). Sur ces 69 substances, 13 d'entre elles (= 19 %) sont en cours de réévaluation par l'ECHA et pourraient être restreintes ou interdites à l'avenir. Les 7 retardateurs de flamme bromés répertoriés dans la PAI et déclarés non dangereux sont tous en cours de réévaluation par l'ECHA en tant que polluant organique persistant ou en tant que perturbateur endocrinien, ou les deux. Il y a moins de substances en cours de réévaluation pour les retardateurs de flamme phosphorés et phosphorés-chlorés (3 en cours d'évaluation), pour les retardateurs de flamme chlorés (2) et aucun cas pour les retardateurs de flamme azotés et minéraux. Ces 13 substances en cours de réévaluation pourraient devenir des substances « héritage » qui entravent le recyclage des plastiques, comme les polybromodiphényléthers, désormais classés comme polluant organique persistant (POP) après 20 ans d'utilisation. Les options de tri (principalement par densité) et de gestion de ces plastiques ignifugés sont discutées. La limite technique de concentration de 2000 mg Br total/kg pour le tri ne doit pas être modifiée car elle inclut toutes les substances organobromées et reste donc pertinente puisque ces substances sont toutes actuellement réévaluées par l'ECHA. Un processus de tri en deux étapes est nécessaire pour éviter la perte, lors du tri, de plastiques denses ou de plastiques rendus denses par des additifs inoffensifs dans la fraction dense. .

Abstract

Flame retardants are numerous and some of them are (re)classified with time as hazardous for the man and the environment. To set a list of flame retardants, three sources of information were used: (i) the Plastic Additives Initiative (PAI), a collaboration between ECHA and the plastics industries; (ii) the catalogs of three large producers of the brominated flame retardants, and (iii) the Phosphorus, Inorganic and Nitrogen Flame Retardants Association (PINFA) site. The flame retardants are categorised here by element (bromine, phosphorus, chlorine, nitrogen, antimony, boron, aluminum, magnesium and calcium). The chemical properties of these substances in their registration dossier were searched on the ECHA website. Substance self-classifications (hazard statement assignment by the registrant) frequently indicate no hazard or data not available, while for the same substances a re-evaluation by ECHA is underway as persistent, bioaccumulative, toxic or endocrine disruptor. When the substance has hazard statement(s), the concentration that triggers the classification of a plastic as hazardous when it is a waste can be compared to the functional concentration. Only a part of the functional concentrations of the additives is mentioned in the list of the PAI and none in the catalogs. Registration dossiers should be completed for the many "non-available" information. In the PAI and the manufacturer's catalogs, 69 flame retardants are used in the EU. Fifty-three (= 77%) did not have an informed functional concentration. Twelve of them (= 17%) are used at concentrations greater than those making plastic waste dangerous with these additives (when this concentration is documented): 4 bromines, 4 phosphorus, 1 chlorine, 2 nitrogen and 1 mineral (antimony trioxide). Of these 69 substances, 13 of them (= 19%) are under re-evaluation by ECHA and may be restricted or banned in the future. The 7 brominated flame retardants listed in the PAI and declared non-hazardous are all currently being re-evaluated by ECHA as persistent organic pollutant or as endocrine disruptor or both. There are fewer cases for phosphorus and phosphorus-chlorine flame retardants (3 under evaluation), for chlorinated

flame retardants (2) and no cases for nitrogenous and mineral flame retardants. These 12 or 13 substances should not become “legacy” substances which hinder the recycling of plastics, such as polybrominated diphenyl ethers, now classified as a persistent organic pollutant (POP) after 20 years of use. The sorting (mainly by density) and management options of these flame-retarded plastics are discussed. The technical concentration limit of 2000 mg total Br/kg for sorting should not be modified as it includes all organobromine substances and is not too conservative since these substances are all currently reassessed by ECHA. A two-step sorting process is necessary to avoid the loss of dense plastics or plastics made dense by harmless additives in the dense fraction. In one batch, that sub-fraction reached 30% of the dense fraction. A producer-responsibility funding mechanism could promote the recycling of that sub-fraction.

Pour citer ce document, utilisez le lien ci-après :

Institut national de l'environnement industriel et des risques, , Verneuil-en-Halatte : Ineris - 203523 - v1.0, 07/12/2021.

Mots-clés :

ECHA, danger, polluant organique persistant (POP), persistant bioaccumulable et toxique (PBT), perturbateur endocrinien (ED)

1 Introduction

Les retardateurs de flamme (RF) sont des additifs utilisés dans les plastiques des circuits électriques, les meubles, les tissus d'ameublement, l'isolation thermique des équipements électriques et électroniques, les véhicules, les produits de construction, les emballages textiles et non alimentaires (Alaee et al. 2003, Chen et al. 2010, Drage et al. 2018, liste de références dans Hennebert 2020a). Ils protègent les personnes et les biens du feu, par leurs propriétés retardatrices de flamme ou intumescents (Cui et al. 2021, Delaporte et al. 2021, Huo et al. 2021, Zhang et al. 2021, Zhao et al. 2021). L'utilisation des RF dans les plastiques en Europe est importante : 19,8 % de l'utilisation totale des plastiques pour le bâtiment et la construction, 16,7 % pour les équipements médicaux, les meubles et équipements d'ameublement en plastique, les pièces techniques utilisées pour la construction mécanique ou la construction de machines, et 4,1% pour le ménage, les loisirs et le sport (PlasticsEurope 2018), totalisant ainsi environ 40% des plastiques utilisés dans l'UE soit 20 Mt par an, autant que les plastiques d'emballage (alimentaires et non alimentaires) (calculé à partir de PlasticsEurope 2018).

Certains additifs plastiques sont interdits au fil du temps par les recommandations sur les Polluants Organiques Persistants (POP) de la Convention de Stockholm des Nations Unies ou d'autres réglementations (UE 2016, 2019). Les substances interdites sont progressivement remplacées par d'autres substances (AFP 2015, Chen et al. 2021, Gibertini et al. 2021, Haarman et al. 2020, Liao et al. 2021, Santillo et Johnston 2003). Plusieurs questions sont soulevées par cette substitution : Quels sont les substituts ou les substances utilisées et leurs éventuelles propriétés de danger ? Sont-ils utilisés à des concentrations qui rendent le plastique dangereux lorsqu'il devient un déchet ? Le présent rapport vise à apporter des éléments pour répondre à ces questions. Il est réalisé dans le cadre des travaux d'appui technique dont un des objectifs est l'amélioration des connaissances concernant les dangers et les risques des déchets contenant des substances dangereuses, en vue de leur recyclage.

Ce rapport s'est d'abord attaché à identifier les RF utilisés dans les plastiques et à les classer par fonction, par polymère et par concentration fonctionnelle¹ mentionnés dans le fichier PAI.

Puis, leurs propriétés dangereuses de toxicité humaine et d'écotoxicité du site d'enregistrement des produits chimiques de l'ECHA dans l'UE (ECHA 2021b) sont ensuite présentées, par familles en fonction de l'élément principal (brome, phosphore et phosphore-chlore, chlore, azote, antimoine, bore et bore-zinc, magnésium, aluminium). Lorsque leur concentration fonctionnelle est documentée, elle est comparée pour chaque mention de danger avec la concentration qui rend un déchet dangereux (UE 2014, 2017). Une synthèse de cette comparaison pour tous les retardateurs de flamme des plastiques officiellement utilisés dans l'UE est présentée.

Les options de tri et de gestion de ces plastiques ignifugés sont ensuite discutées.

¹ La concentration fonctionnelle d'un RFB dans les plastiques (recommandée dans les spécifications techniques) est le niveau de concentration en RFB permettant d'atteindre des propriétés ignifugeantes des matières plastiques.

2 Matériel et méthodes

Ce chapitre présente, d'une part, les sources exploitées pour identifier les RF actuellement utilisés en Europe dans les plastiques, d'autre part, le site de l'ECHA permettant d'identifier les propriétés dangereuses de ces RF listés.

2.1 Sources de données pour lister les retardateurs de flamme utilisés dans l'UE

Pour établir une liste de retardateurs de flamme, trois sources d'information ont été utilisées et sont détaillées ci-après :

- (i) la Plastic Additives Initiative (PAI), une collaboration entre l'ECHA et les industries des plastiques, qui a livré en 2019 une liste de 418 additifs actuellement utilisés dans les produits de la UE, ainsi que leur(s) fonction(s), le(s) polymère(s) qu'ils améliorent et leur(s) concentration(s) fonctionnelle(s) (ECHA 2021a) ;
- (ii) les catalogues de trois grands producteurs de retardateurs de flamme bromés (Hennebert 2021a, b),
- (iii) le catalogue du site de la Phosphorus, Inorganic and Nitrogen Flame Retardants Association (PINFA) (PINFA 2021b).

Une liste commune des additifs utilisés dans les plastiques est disponible auprès de l'« exercice de cartographie – initiative sur les additifs plastiques » (<https://echa.europa.eu/fr/plastic-additives-initiative>). Ce projet conjoint de l'ECHA et des industries des plastiques lancé en 2016 a abouti à une liste de 418 additifs fonctionnels utilisés dans les plastiques, et a permis de recenser des informations sur les polymères dans lesquels ils se trouvent le plus et les plages de concentration typiques de ces additifs. La cartographie a considéré les substances enregistrées au titre de REACH à plus de 100 tonnes par an et s'est concentrée sur les plastifiants, les retardateurs de flamme, les pigments, les antioxydants, les agents antistatiques, les agents de nucléation et divers types de stabilisants. Un fichier Excel® a été livré en 2019. Les noms des polymères sont abrégés : ABS : acrylonitrile butadiène styrène ; PA : polyamide ; PC : polycarbonate ; PET : polyéthylène téréphtalate ; PMMA : polyméthacrylate de méthyle ; Polyoléfine-I : groupe polyéthylène ; Polyoléfine-II : polypropylène ; (E)PS : polystyrène (expansé) ; PUR : polyuréthane ; PVC (rigide) : polychlorure de vinyle (sans plastifiants) ; PVC (souple) : polychlorure de vinyle (avec plastifiants).

Les catalogues des trois grands producteurs de retardateurs de flamme bromés (Albemarle, ICL, Lanxess) consultés en novembre 2019 ont été compilés (certains polymères n'ayant pas à être enregistrés en application de REACH et certaines substances ne sont pas à vendre dans l'UE) et 34 substances RFB (autres que celles réglementées) ont été identifiées et sont également présentées dans Hennebert (2021a, b). Dans cette liste de 34 substances, certaines ne sont pas vendues dans l'UE, et d'autres sont des polymères, qui n'ont pas à être déclarés dans le système REACH de l'ECHA. La production importante en Chine (> 50 % de tous les RFB) n'a pas été documentée.

La Phosphorus, Inorganic and Nitrogen Flame Retardants Association (PINFA 2021a) présente, sur son site Internet, un résumé des retardateurs de flamme de ses parties prenantes (PINFA 2021b) qui a été utilisé ici.

2.2 Source de données pour recenser les propriétés des substances

Les propriétés chimiques autodéclarées des substances RF sur la santé humaine et l'environnement se trouvent dans leur dossier d'enregistrement européen ECHA (<https://echa.europa.eu/information-on-chemicals>). Les « Brief Profiles » sont un résumé pratique du dossier. Les codes de mention de danger les plus fréquemment rapportés ont été utilisés ici. Certains dangers sont gradués du niveau 1 (élevé) au niveau 4 (faible). Pour certaines substances, l'ECHA a mentionné sa propre classification, ou indique qu'une réévaluation est en cours. Les réévaluations résultent de fichiers de classification très incomplets dans lesquels les données de toxicité et d'écotoxicité pour l'homme sont saisies comme non disponibles.

2.3 Méthode de classification des dangers des déchets

La classification des dangers des plastiques additivés en tant que déchets est effectuée conformément à la réglementation de l'UE (UE 2014, UE 2018, Rebishung et Hennebert 2016). Une synthèse est présentée dans Hennebert (2019a). Dans les tableaux du chapitre 3 ci-après, la limite de concentration d'une mention de danger classant un déchet comme dangereux est indiquée si elle est ≤ 20 %.

3 Résultats et discussion

3.1 Additifs dans les plastiques et leur fonction

Les éléments de la base européenne issus de la Plastic Additives Initiative (PAI) sont exploités de manière à présenter les additifs :

- selon leur fonction en précisant :
 - le type de matrice polymère dans lesquels ils sont recensés ;
 - les éléments chimiques qui s'y trouvent,
- selon les concentrations fonctionnelles nécessaires pour assurer leur fonction.

3.1.1 Additifs par catégorie de fonction et par type de polymère

Le nombre d'additifs par fonction est présenté dans la Figure 1 par ordre décroissant : Agents pigmentaires (979 occurrences) > Autres fonctions (126) > Plastifiants (106) > Antioxydants (91) > Phototabilisants (65) > Ignifugeants (61) > Stabilisants thermiques (52) > Autres stabilisants (43) > Antistatiques (36) > Agents de nucléation (8). On compte 1567 occurrences pour 418 substances, indiquant qu'une substance peut avoir plus d'une fonction.

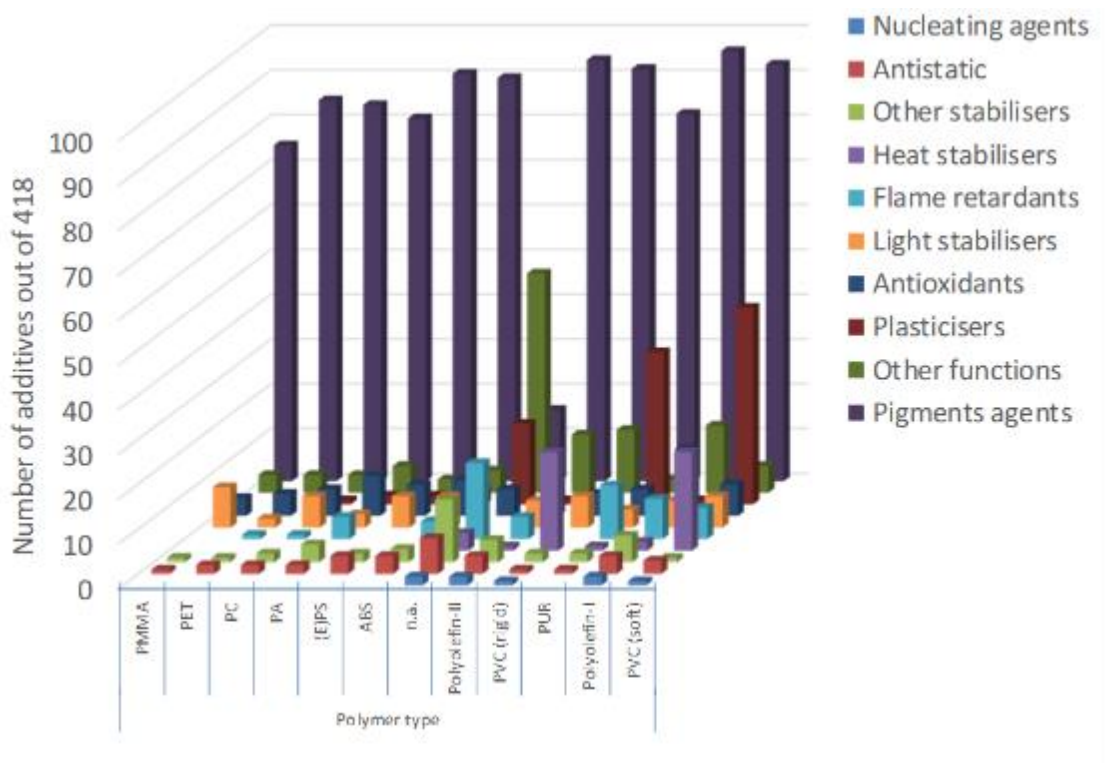


Figure 1 : Le nombre d'additifs dans la Plastic Additives Initiative par catégorie de fonction et par type de polymère

Ces éléments mettent en évidence que les retardateurs de flamme sont une famille d'additifs parmi d'autres et qu'ils sont utilisés de façon spécifique à chaque polymère (non défini – polyuréthane – polyoléfine – PVC -polyamide) Additifs par catégorie de fonction et par élément

Le nombre décroissant d'éléments dans les additifs est présenté à la Figure 2 : Cl (45) > P (33) > S (27) > Ca (18) > Al, Zn (16) > Na (15) > Fe (14) > Cr, Cu (12) > Br, Si (11), Pb (8) > Mg, Sn (7) > Co, Ti (6) > Mn (5) > K, Sb (4) > B, Ba, Cd, N, Ni (3) > F, I (2) > Bi, Li, Pr, V (1). Total 300. Ne sont pas pris en compte les éléments C, O et H, ainsi que N lorsqu'il n'est pas le composé structural des substances. Certains additifs ont deux éléments, par exemple les 3 additifs (P- et Cl-).

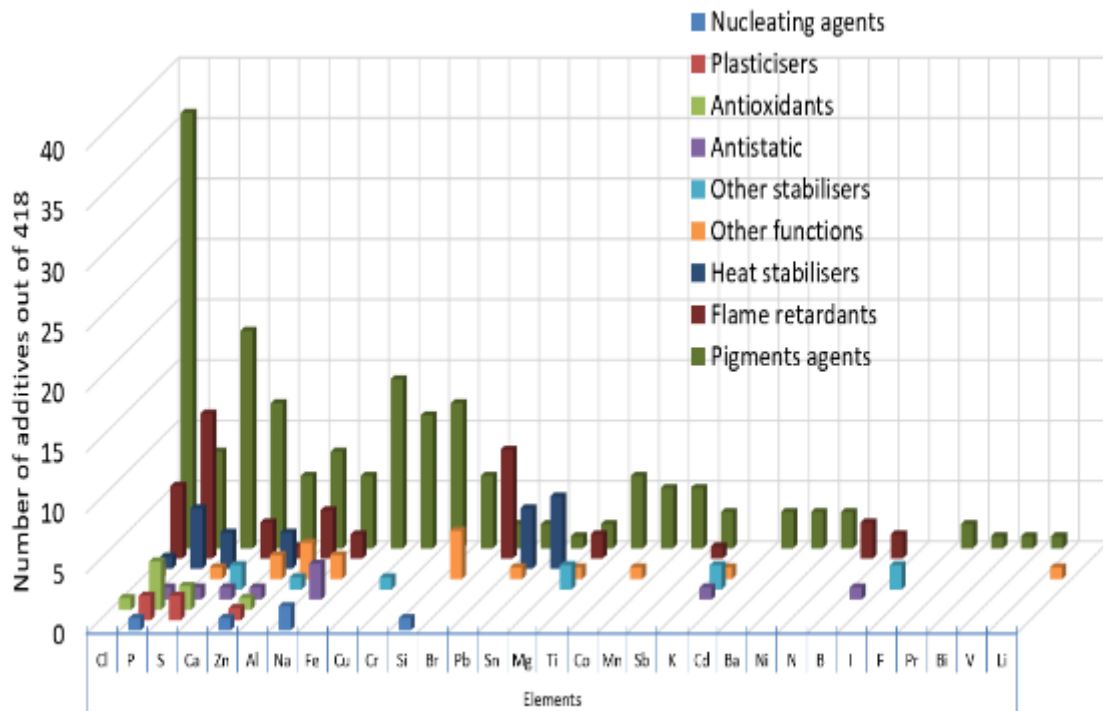


Figure 2 : Le nombre d'additifs dans la Plastic Additives Initiative par catégorie de fonction et par élément

Ces éléments mettent en évidence que les retardateurs de flamme ont comme éléments principaux le chlore, le phosphore, l'aluminium, le brome et l'azote.

3.1.2 Additifs par concentration fonctionnelle

La concentration en additifs recommandée dans les mélanges avant moulage ou injection de pièces ou de matière plastique est donnée pour partie dans le listing du PAI. Les concentrations disponibles sont résumées dans le Tableau 1 et à la Figure 3. Pour chaque type d'additifs, les substances ayant les concentrations les plus élevées sont indiquées dans la dernière ligne du tableau. Les plastifiants et les retardateurs de flamme sont utilisés à des concentrations moyennes plus élevées que les autres additifs. Les trois retardateurs de flamme qui sont utilisés à la concentration la plus élevée appartiennent aux groupes brome, phosphore et aluminium.

Tableau 1 : Les concentrations fonctionnelles des additifs par catégorie de fonction, précisant les additifs avec les concentrations les plus élevées (triés par concentration moyenne décroissante – ligne orange) (en cas de gamme, la concentration la plus élevée est utilisée pour déterminer cette concentration moyenne)

Concentration fonctionnelle (%)	Plastifiants	Retardateurs de flamme	Antistatiques	Agents de pigments	Autres fonctions	Stabilisants thermiques	Stabilisants à la lumière	Autres stabilisants	Antioxydants	Agents de nucléation	Total
N données	40	19	4	102	16	23	13	7	17	2	243
N (incluant les gammes de concentration)	33	7		5	4		8	2	12		71
Min	0.5	0.3	1.0	0.1	0.1	1.5	0.0	0.2	0.0	0.2	0.0
Moyenne	20.4	13.7	5.3	3.4	2.3	2.2	1.4	0.7	0.7	0.2	6.4
Max	35.0	50.0	10.0	50.0	20.0	4.0	6.0	1.0	3.0	0.2	50.0
Substances correspondant aux concentrations les plus élevées	Dodecan oic acid, substitute d phtalates and other organics (33 substanc es used at 35%)	Aluminium hydroxide (50%); 1,1'- (ethane-1,2-diyl)bis(p entabrom obenzen e) (35%); Phenol, isopropyl ated, phosphat e (3:1) (35%)	Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT) (10%)	Barium sulfate (50%); Carbon black (40%)	Kaolin (20% - filler)	2-ethylhexyl 10-ethyl-4,4-dimethyl-7-oxo-8-oxa-3,5-dithia-4-stannatet radecano ate (4%)	2,2'-methylen ebis(6-(2H-benzotria zol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrameth ylbutyl)ph enol) (6%)	Calcium oxide (1%); Magnesi um carbonat e (1%)	Ethylene bis(oxyet hylene) bis[3-(5-tert-butyl-4-hydroxy-m-tolyl)prop ionate] (3%); 2 others (3%)	2,2'-methylen e bis-(4,6-di-tert.butyl phenyl) sodium phosphat e (0.2%); Sodium benzoate (0.2%)	

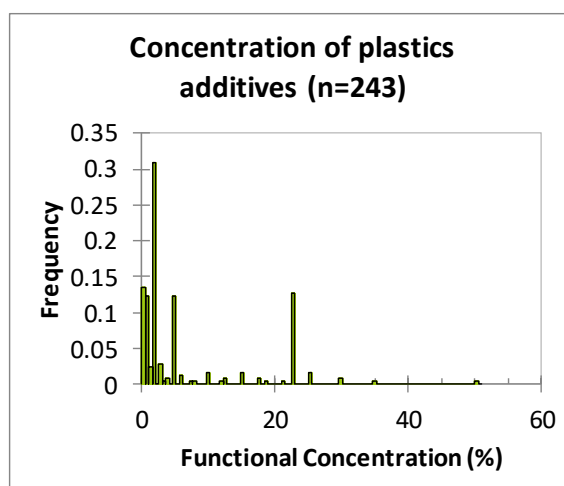


Figure 3 : Les concentrations fonctionnelles de certains additifs dans la Plastic Additives Initiative (lorsqu'une fourchette est documentée, la concentration moyenne est présentée)

3.2 Retardateurs de flamme

La liste de la PAI compte un total de 35 RF.

Les paragraphes suivants présentent, pour chaque famille de RF, leurs propriétés chimiques sur la santé humaine et l'environnement recensées sur le site de l'ECHA. Quand les concentrations fonctionnelles sont fournies, elles sont comparées aux limites de concentration des mentions de danger classant un déchet comme dangereux.

Les données sont complétées par celles disponibles dans les catalogues des trois grands producteurs de retardateurs de flamme bromés et sur le site de la PINFA (PINFA 2021a).

3.2.1 Retardateurs de flamme organobromés

Parmi les 35 RF de la liste de la PAI, neuf retardateurs de flamme bromés () sont identifiés (Tableau 2). Leur situation est préoccupante : 2 substances sont classées comme polluants organiques persistants (POP) et interdites, et les 7 autres sont actuellement en cours de réévaluation par l'ECHA comme persistantes, bioaccumulables et toxiques (PBT), perturbateurs endocriniens (ED) ou les deux.

Tableau 2 : Les propriétés chimiques des retardateurs de flamme bromés de la Plastic Additives Initiative (en rouge : la concentration fonctionnelle est supérieure à la concentration qui rend un déchet dangereux ; en orange : réévaluation par l'ECHA en cours)

Nom	Formule	CAS	CF%	Type de polymère	Auto-classification : mentions de danger	Note	ECHA	BP
Hexabromocyclododecane	C ₁₂ H ₁₈ Br ₆	25637-99-4	n.a.	n.a.		NU	POP+ others	+
Bis(pentabromophenyl) ether	C ₁₂ Br ₁₀ O	1163-19-5	n.a.	n.a.		NU	POP+ others	+
2,4,6-tris(2,4,6-tribromophenoxy)-1,3,5-triazine	C ₂₁ H ₆ Br ₉ N ₃ O ₃	426-040-2*	n.a.	n.a.	Not classified	PAI+PC	PBT	+
1,1'-(ethane-1,2-diyl)bis[pentabromobenzene]	C ₁₄ H ₄ Br ₁₀	84852-53-9	15.0 - 35.0	PUR; PVC (soft)	Not classified	PAI+PC	PBT	+
N,N'-ethylenebis(3,4,5,6-tetrabromophthalimide)	C ₁₈ H ₄ Br ₈ N ₂ O ₄	32588-76-4	n.a.	n.a.	Not classified	PAI+PC	PBT	+
1,1'-(isopropylidene)bis[3,5-dibromo-4-(2,3-dibromopropoxy)benzene]	C ₂₁ H ₂₀ Br ₈ O ₂	21850-44-2	15	n.a.	Not classified	PAI+PC	PBT, ED	+
1,1'-(isopropylidene)bis[3,5-dibromo-4-(2,3-dibromo-2-methylpropoxy)benzene]	C ₂₃ H ₂₄ Br ₈ O ₂	97416-84-7	n.a. supposed 15% by similarity	PUR; PVC (soft)	Not classified	PAI	ED	+
2,2-bis(bromomethyl)propane-1,3-diol	C ₂₃ H ₂₄ Br ₈ O ₂	3296-90-0	n.a.	n.a.	Not classified	PAI	ED	+
2,2',6'-tetrabromo-,4'-isopropylidenediphenol	C ₁₅ H ₁₂ Br ₄ O ₂	79-94-7	5.0 - 10.0	Polyolefin-I; Polyolefin-II; ABS	H400	H410 0.25%	PBT, ED	+

*n.a. = non disponible ; * = Pas de numéro CAS dans le fichier ; NU : non utilisé, interdit ; PAI+PC = données de la Plastic Additives Initiative et dans les catalogues du Producteur ; PAI = données de la Plastic Additives Initiative ; POP = polluant organique persistant ; PBT = persistant, bioaccumulable et toxique (PBT) ; ED = perturbateur endocrinien ; H410 = Ecotoxique chronique niveau 1.*

Un tableau détaillé avec des retardateurs de flamme bromés supplémentaires de trois catalogues de grands producteurs peut être trouvé dans (Hennebert 2021a, b). Au total, il y a 34 substances, dont 3 avec des concentrations fonctionnelles supérieures à la limite rendant le plastique additivé dangereux quand il devient un déchet, et 5 en réévaluation. Parmi ceux-ci, 4 sont répertoriés dans le PAI et sont présentés dans le Tableau 2, et le cinquième est le 2,4,6-tribromophénol (CAS 118-79-6) qui est réévalué dans la liste PBT. Ces substances sont prises en compte dans le Tableau 7 de synthèse.

3.2.2 Retardateurs de flamme phosphorés et phosphorés-chlorés

Douze substances RF phosphorés et phosphorés-chlorés sont répertoriées dans la Plastic Additives Initiative et 2 substances supplémentaires se trouvent dans le catalogue de la Phosphorus, Inorganic and Nitrogen Flame Retardants Association (PINFA), soit au total 14 substances (Tableau 3). Quatre substances sur 14 ont une concentration fonctionnelle supérieure à la concentration qui rend le plastique dangereux lorsqu'il devient un déchet (classification des déchets de l'UE). Une substance est en cours d'évaluation par l'ECHA.

Tableau 3 : Les propriétés chimiques des retardateurs de flamme phosphore et phosphore-chlore de la Plastic Additives Initiative (en rouge : la concentration fonctionnelle est supérieure à la concentration qui rend un déchet dangereux ; en orange : réévaluation par l'ECHA en cours ou classification harmonisée – établie par groupe d'expert – de la substance, et limite de concentration classant dangereux un déchet contenant cet additif)

Nom	Formule	CAS	CF %	Fonction	Type de polymère	Auto-classification : mentions de danger						ECH A	B P	
Reaction mass of tris(2-chloropropyl) phosphate and tris(2-chloro-1-methylethyl) phosphate and Phosphoric acid, bis(2-chloro-1-methylethyl) 2-chloropropyl ester and Phosphoric acid, 2-chloro-1-methylethyl bis(2-chloropropyl) ester		EC 911-815-4 No CAS number	15	Flame retardants ; plasticiser	PUR; PVC (soft)	Not classified								+
Reaction mass of p-t-butylphenyldiphenyl phosphate and bis(p-t-butylphenyl)phenyl phosphate and triphenyl phosphate		EC 700-990-0 No CAS number	n.a.	Flame retardants	n.a.	H400	H410 0.25 %	H411 2.5%						+
Phenol, isopropylated, phosphate (3:1)	C ₃₀ H ₉₆ O ₁₆ P ₄	68937-41-7	15 - 35	Flame retardants ; plasticiser	PUR; PVC (soft)	H361 3%	H373 10%	H317	H411 2.5%	H410 0.25 %	H413	PBT		+
Polyphosphoric acids, ammonium salts	H ₄₈ N ₁₁ O ₂₅ P ₇	68333-79-9	30	Flame retardants	Polyolefin-I	Not classified	H302	H319 20%						+
1,3,5-triazine-2,4,6-triamine phosphate	C ₃ H ₉ N ₆ O ₄ P	41583-09-9	n.a.	Flame retardants	n.a.	Not classified								+
2,2-bis(chloromethyl)trimethylololane bis(bis(2-chloroethyl)phosphate)	C ₁₃ H ₂₄ Cl ₆ O ₈ P ₂	38051-10-4	12	Flame retardants	PUR	Not classified								+
6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin 6-oxide	C ₁₂ H ₉ O ₂ P	35948-25-5	n.a.	Flame retardants	n.a.	Not classified	H317					Ss		+
Dimethyl propylphosphonate	C ₅ H ₁₃ O ₃ P	18755-43-6	15	Flame retardants	PUR	H360 1B 0.3%	H319 20%							+
Tris[2-chloro-1-(chloromethyl)ethyl] phosphate	C ₉ H ₁₅ Cl ₆ O ₄ P	13674-87-8	n.a.	Flame retardants	n.a.	H351 1%	H410 0.25 %	H411 2.5%	H315 20%	H302	H373 H332	H 351 1%		+
Calcium phosphinate	CaO ₄ P ₂ = Ca(PO ₂) ₂	7789-79-9	1	Flame retardants	Polyolefin-I	H228 1	H302	H228 2	H319 20%	H318 10%				+
Ammonium dihydrogenorthophosphate	H ₆ NO ₄ P = (NH ₄) ₂ H ₂ PO ₄	7722-76-1	n.a.	Flame retardants	n.a.	Not classified	H319 20%	H315 20%	H335	H412				+
Triethyl phosphate	C ₆ H ₁₅ O ₄ P = (C ₂ H ₅) ₃ PO ₄	78-40-0	10	Flame retardants	PUR	H302	H319 20%	H336				H302 25%		+
Fyroflex SOL-DP = Hydroquinone bisphosphate (= benzene-1,4-diol) (PINFA)	n.a.	EC 479-310-7		Flame retardants		Not classified								+
red phosphorus (PINFA)	P	EC 918-594-3		Flame retardants		H228 flammable solid	H412							+

PBT = persistant, bioaccumulable et toxique (PBT) ; Ss = sensibilisant cutané ; H302 Toxique aigu 4 (oral) ; H351 Cancérogène 2 ; H360 1B Reprotoxique 1A et 1B ; H361 Reprotoxique 2 ; H410 = Ecotoxique chronique 1 ; H411 = Ecotoxique chronique 2.

3.2.3 Retardateurs de flamme organochlorés (sans P)

Trois substances RF organochlorées (sans P) sont répertoriées dans la Plastic Additives Initiative (Tableau 4). Une substance sur 3 a une concentration fonctionnelle supérieure à la concentration rendant le plastique dangereux lorsqu'il devient un déchet (classification UE des déchets) (selon le reclassement par l'ECHA de cette substance). Deux substances sur 3 sont en cours de réévaluation par l'ECHA.

Tableau 4 : Les propriétés chimiques des retardateurs de flamme chlorés de la Plastic Additives Initiative (en rouge : la concentration fonctionnelle est supérieure à la concentration qui rend un déchet dangereux ; en orange : réévaluation par l'ECHA en cours ou classification harmonisée –

établie par groupe d'expert – de la substance, et limite de concentration classant dangereux un déchet contenant cet additif)

Nom	Formule	CAS	CF%	Fonction	Type de polymère	Auto-classification: mentions de danger	ECHA	BP
Alkanes, C14-17, chloro	-	85535-85-9	15	Flame retardants; plasticiser	PUR; PVC (soft)	Not classified	PBT H400 H410 0.25% H362, Assessment	+
Paraffin waxes and Hydrocarbon waxes, chloro	-	63449-39-8		Flame retardants; plasticiser	PUR; PVC (soft)	Not classified, H319, H400, H362		+
Dechlorane plus	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₁₂	13560-89-9	3	Flame retardants	Polyolefin-I	Not classified	PBT, POP	+

PBT = persistant, bioaccumulable et toxique ; POP = polluant organique persistant ; H363 = Reprotoxique 3; H400 = Ecotoxique aigu 1 ; H410 = Ecotoxique chronique 1.

3.2.4 Retardateurs de flamme azotés

De nombreuses substances organiques de synthèses contiennent de l'azote. Ici ne sont considérées que les substances où l'azote fait partie du squelette moléculaire et a une grande fraction massique (> 50%) de la molécule.

Trois RF azotés sont répertoriés dans la Plastic Additives Initiative, et 2 substances supplémentaires se trouvent dans le catalogue de la Phosphorus, Inorganic and Nitrogen Flame Retardants Association, pour un total de 5 substances (Tableau 5). Une famille de RF azotés est constituée par la mélamine et ses produits de condensation (constitués de cycles de triazine). Le melam est un produit de condensation composé de 2 molécules de mélamine. Lors du chauffage, le melam perd d'abord de l'ammoniac pour former le melem (avec trois cycles triazine), puis le melon (un produit de condensation du melem). Le melon ne trouve qu'une utilisation expérimentale à ce stade (PINFA 2021).

Deux substances sur 5 ont des concentrations fonctionnelles supérieures à la concentration rendant le plastique dangereux lorsqu'il devient un déchet (classification des déchets de l'UE). Une substance est en cours de réévaluation par l'ECHA.

Tableau 5 : Les propriétés chimiques des retardateurs de flamme azotés de la Plastic Additives Initiative et du catalogue PINFA (en rouge : la concentration fonctionnelle est supérieure à la concentration qui rend un déchet dangereux)

Nom	Formule	CAS	CF%	Type de polymère	Auto-classification: mentions de danger	ECHA	BP	
Melamine = 1,3,5-triazine-2,4,6-triamine	C ₃ H ₆ N ₆	108-78-1	25	PUR	Not classified	H361 3%	+	
Cyanuric acid = 1,3,5-triazine-2,4,6-trio	C ₃ H ₃ N ₃ O ₃	108-80-5	n.a.	Polyolefin-I; Polyolefin-II	H319 20%	Not classified	H335 20% H302 H332	+
1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione, compound with 1,3,5-triazine-2,4,6-triamine (1:1)	C ₆ H ₉ N ₉ O ₃	37640-57-6	5.0 - 30.0	PUR; PA	H373 10%	Not classified		+
Melamine homologues such as melam, melem and melon (PINFA)	Melam = 1,3,5-triazine-2,4,6-triamine-N-[4,6-diamino-1,3,5-triazine-2-y]	C ₆ H ₉ N ₁₁				Not classified		+
	Melon = 1,3,5-Triazine-2,4,6-triamine, deammoniated (PINFA)	(C ₆ H ₃ N ₉)1-3H ₃ N	68649-66-1			Not classified		+

H361 = Reprotoxique 2; H373 = Toxicité pour un seul organe cible, Respiratoire 2.

3.2.5 Retardateurs de flamme minéraux

L'oxyde d'antimoine cancérigène est placé en premier (Tableau 6), suivi de 9 retardateurs de flamme inoffensifs classés par groupe du tableau périodique des éléments : groupe bore (B, Al) et métaux alcalino-terreux (Mg, Ca).

Le trioxyde de diantimoine est utilisé comme synergiste de retardateurs de flamme bromés, avec une concentration fonctionnelle de 8%. Cette substance est H351 Cancérogène niveau 2 (niveau bas), avec

une limite de concentration de 1% Sb₂O₃ (= 0,8354% Sb) dans les déchets, ce qui classe le déchet dangereux. La spéciation du Sb total ne pouvant se faire en routine, il est supposé que tout l'antimoine se trouve dans les plastiques sous forme de Sb₂O₃.

L'hydroxyde d'aluminium peut être utilisé comme retardateur de flamme jusqu'à 50 %. Cette substance peut classer un déchet comme HP⁴ "Irritant" si sa concentration est ≥ 20%, en raison de son danger H319 "Eye irritant 2" (faible niveau). Il n'est probablement pas irritant pour les yeux lorsqu'il est incorporé dans un polymère, comme le polypropylène pour les meubles d'extérieur, et ne peut donc plus se trouver à l'état de poudre dans l'air. Comme dans ce cas l'exposition oculaire est peu probable, le risque est faible, et il ne sera pas comptabilisé ici comme déclenchant une classification de danger dans les déchets plastiques.

Tableau 6 : Les propriétés chimiques des retardateurs de flamme minéraux de la Plastic Additives Initiative (en rouge : la concentration fonctionnelle est supérieure à la concentration qui rend un déchet dangereux ou classification harmonisée – établie par groupe d'expert – de la substance, et limite de concentration classant dangereux un déchet contenant cet additif)

Element	Nom	Formule	CAS	CF%	Type de polymère	Auto-classification: mentions de danger						ECHA	BP
Sb	Diantimony trioxide	Sb ₂ O ₃	1309-64-4	8	Polyolefin-I; Polyolefin-II; PVC (soft); ABS; PA	H351 1%	H373	H411 2.5%	H412	H372	H360	H351 1%	+
B, P	Boron orthophosphate	BO ₄ P	13308-51-5	n.a.	n.a.	H319 20%	H315 20%	H335	H360	H302			+
B, Zn	Hexaboron dizinc undecaoxide	B ₆ O ₁₁ Zn ₂	12767-90-7	0.3 - 0.4	Polyolefin-I; Polyolefin-II; PA	H400	H319 20%	H361	H411 2.5%	H410 0.25%	H335		+
Al	Aluminium hydroxide	AlH ₃ O ₃	21645-51-2	0.25 - 50.0	Polyolefin-I; PUR; PA	NC	H319 20%	H335	H315 Skin irrit. 2 20%				+
Al	Boehmite (Al(OH)O)	AlHO ₂	1318-23-6	5	PA	NC							+
Al, Na	Aluminium sodium dioxide	AlO ₂ .Na	1302-42-7	n.a.	n.a.	H318 10%	H314 1A 1%	H314 1B	H271				+
Al, Na	Aluminium sodium tetrahydroxide	AlH ₄ NaO ₄	12251-53-5	n.a.	n.a.	H314	H318 10%						+
Mg	Magnesium hydroxide	MgH ₂ O ₂	1309-42-8	4.0 - 8.0	Polyolefin-I; Polyolefin-II; ABS	NC	H319 20%	H315 20%	H335				+
Ca	Calcium dihydroxide	CaH ₂ O ₂	1305-62-0	n.a.	n.a.	H318 10%	H315 20%	H335					+
Ca, Mg	Calcium magnesium dihydroxide oxide	CaH ₂ MgO ₃	58398-71-3	n.a.	n.a.	H318 10%	H315 20%	H335					+

H351 = Cancérogène 2.

3.3 Synthèse de la classification des retardateurs de flamme pour les concentrations dangereuses et pour réévaluation par l'ECHA

Le nombre (minimum) de RF avec une concentration fonctionnelle supérieure à la concentration dangereuse et le nombre de RF en cours de réévaluation par l'ECHA sont présentés dans le Tableau 7. Le nombre total de 69 RF est cohérent avec le nombre de 75 récemment publié (Haarman et al. 2020).

Tableau 7 : Synthèse des propriétés chimiques des retardateurs de flamme de la Plastic Additives Initiative et des catalogues des producteurs

Retardateurs de flamme	Données	n	n avec concentration fonctionnelle > concentration dangereuse (n minimum)	n en cours d'évaluation par l'ECHA
Br	Initiative sur les additifs plastiques (PAI)	7	1	7
	Parmi lesquels : Plastic Additive Initiative - hors catalogues de producteurs	3	1	3
	3 principaux catalogues Producteurs (Hennebert 2021) (dont 4 déjà dans PAI)	34	3	5
P et P-Cl	PAI (12) + PINFA (2)	14	4	3
Cl	PAI	3	1 (ECHA)	2
N	PAI (3) + PINFA (2)	5	2	0
Sb	PAI	1	1	0
B (P, Zn), Al (Na), Mg, Ca	PAI	9	0	0
Total (PAI seulement)		35	9 (26% de 35)	12 (34% de 35)
Total (PAI + Catalogues des producteurs)		69	12 (17% de 69)	13 (19% de 69)

Retardateurs de flamme	Données	n	n avec concentration fonctionnelle connue	n avec concentration fonctionnelle > concentration dangereuse (n minimum)	n en cours d'évaluation par l'ECHA
Br	Initiative sur les additifs plastiques (PAI)	7	1	1	7
	Parmi lesquels : Plastic Additive Initiative - hors catalogues de producteurs	3	1	1	3
	3 principaux catalogues Producteurs (Hennebert 2021) (dont 4 déjà dans PAI)	34	0	3	5
P et P-Cl	PAI (12) + PINFA (2)	14	7 (PAI)	4	3
Cl	PAI	3	2	1 (ECHA)	2
N	PAI (3) + PINFA (2)	5	2 (PAI)	2	0
Sb	PAI	1	1	1	0
B (P, Zn), Al (Na), Mg, Ca	PAI	9	3	0	0
Total (PAI seulement)		35	16 (46% de 35) Non renseigné : 19 (54% de 35)	9 (26% de 35)	12 (34% de 35)
Total (PAI + Catalogues des producteurs)		69	16 (23% de 69) Non renseigné : 53 (77% de 69)	12 (17% de 69)	13 (19% de 69)

Selon la seule PAI, 35 retardateurs de flamme sont utilisés dans l'UE. Dix-neuf (= 54%) n'ont pas de concentration fonctionnelle renseignée. Neuf au moins (= 26%) sont utilisés à des concentrations supérieures à celles rendant les déchets plastiques avec ces additifs dangereux (lorsque cette concentration est documentée), et 12 d'entre eux au moins (= 34%) sont en cours de réévaluation par l'ECHA et peuvent être restreints ou interdits à l'avenir.

Dans le PAI et les catalogues des producteurs, 69 retardateurs de flamme sont utilisés dans l'UE. Cinquante-trois (= 77%) n'ont pas de concentration fonctionnelle renseignée. Douze d'entre eux (= 17%) sont utilisés à des concentrations supérieures à celles rendant les déchets plastiques dangereux avec ces additifs (lorsque cette concentration est documentée) : 4 bromés, 4 phosphorés, 1 chloré, 2 azotés et 1 minéral (trioxyde d'antimoine). Sur ces 69 substances, 13 d'entre elles (= 19%) sont en cours de réévaluation par l'ECHA et pourraient être restreintes ou interdites à l'avenir.

3.4 Gestion des plastiques contenant des RF

Les plastiques contenant des RF doivent être séparés du flux de plastique lors du recyclage. Le tri peut se faire par origine du produit (si bien caractérisé au préalable), par densité (les RF rendent les plastiques plus denses), ou par l'identification de la présence de substances ou d'éléments par des méthodes optiques.

Le tri par densité est obtenu par flottation dans un bain ou par transmission de rayons X. Une difficulté est que la densité supplémentaire créée par le RF chevauche malheureusement les gammes de densité des différents polymères non additivés ((PVC souple, PC+ABS, PC, certains PP, certains PS, poly(téréphtalate de butylène) - PBT, PVC rigide, PET, selon Haarman et al. 2020) ou des polymères avec additifs. Aujourd'hui, cela se traduit par une perte de polymère « pur » ou potentiellement recyclables, lorsque seule la densité est utilisée. Cette perte a été estimée à 30 % en nombre de pièces dans un lot de plastiques DEEE (Hennebert 2020b) (Figure 4). La distribution du brome total des particules individuelles dans la fraction dense (> 1.18 kg/l) des déchets plastiques des écrans, principalement des tubes cathodiques (CRT), est présentée en Figure 4. Un premier groupe contenant moins de 1000 mg Br/kg et d'environ 30% du nombre de particules est constitué de plastiques denses non bromés, et de plastiques avec additifs non bromés. Un groupe intermédiaire de 15 000 - 45 000 mg Br/kg a une concentration insuffisante pour la protection contre l'incendie, probablement en raison d'un recyclage inapproprié des plastiques bromés. Un troisième groupe de 50 000 - 150 000 mg Br/kg est protégé contre le feu par des retardateurs de flamme bromés. Le 1^{er} groupe pourrait être récupéré.

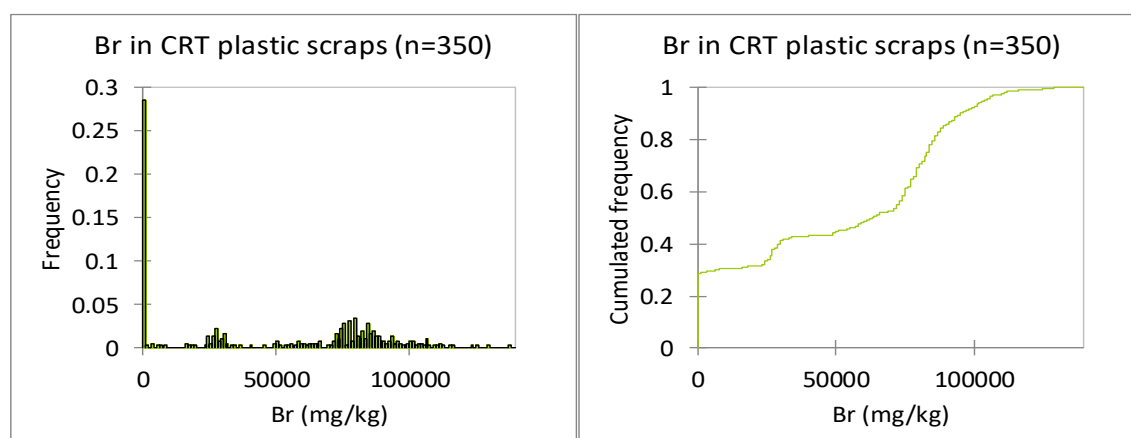


Figure 4 : Répartition du brome total dans la fraction dense des déchets plastiques des écrans, principalement des tubes cathodiques (CRT) (Hennebert 2020b)

Une deuxième étape de tri pré- ou post-densité pourrait éviter la perte de polymères denses ou de polymères avec des additifs autres qu'indésirables dans la fraction dense. Cela nécessite l'identification ou la mesure de substances ou d'éléments. Aujourd'hui, deux méthodes sont disponibles :

- par fluorescence X (XRF) avec appareil portatif ou machine de tri. Les éléments mesurables des RF sont Mg, Al, P, Cl, Ca, Br, Sb. Les éléments B, N et F sont trop légers pour être mesurés, mais ne sont présents que dans certains RF (Figure 2). Le rapport des concentrations d'éléments peut être calculé et améliorer la spécificité de la mesure et du tri ;
- par imagerie hyperspectrale infrarouge à ondes courtes (1 000 – 2 500 nm) calibrée pour la reconnaissance du polymère, de Br et de Sb (Bonifazzi et al. 2021). La technologie est prête au stade du laboratoire mais ne convient pas aux plastiques noirs car ils ne réfléchissent pas les ondes infrarouges.

La proposition de l'industrie du brome (Haarman et al. 2020) recommandant de déplacer la limite de tri plastique de 2000 mg Br/kg total (EN 50625-3-1) à 6000 mg Br/kg, puisque les RFB réglementés ne sont plus utilisés, n'est pas recommandée, car tous les substituts de ces RFB sont en train d'être réévalués par l'ECHA comme persistants, bioaccumulables et toxiques (PBT), perturbateurs endocriniens (ED) ou les deux (Tableau 2). "...Or, un grand avantage de cette limite de 2000 mg Br total/kg est qu'elle inclut toutes les substances organobromées, qui sont toutes actuellement réévaluées par l'ECHA.

Après tri, la gestion la plus simple de la fraction des plastiques avec RF serait leur réutilisation comme plastiques ignifuges. En raison de la composition hétérogène et variable, à ce jour et à notre connaissance, aucun producteur d'articles ne réutilise ces plastiques, du moins ceux bromés. Une solution possible est la dissolution ou la décomposition chimique, la séparation des additifs et le reconditionnement du polymère purifié ou des éléments constitutifs pour l'industrie chimique. Pour le cas particulier de l'hexabromocyclododécane dans les isolants EPS, cette technologie est actuellement en phase pilote (PolystyreneLoop <https://polystyreneloop.eu/>). Les substances POP présentes dans les plastiques doivent dans tous les cas être détruites ou irréversiblement modifiées, par traitement physico-chimique, incinération ou utilisation comme combustible, conformément au règlement POP 2019/1021. La méthode la plus courante aujourd'hui est l'incinération.

4 Conclusion

Ce rapport, réalisé dans le cadre du programme d'appui technique pour la caractérisation des déchets et la maîtrise des risques en appui à la politique de valorisation des déchets et d'économie circulaire, liste les retardateurs de flamme, utilisés comme additifs dans les plastiques pour réduire les risques d'incendie en Europe. Les données disponibles sur les propriétés dangereuses de toxicité humaine et d'écotoxicité de ces RF montre que :

- De nombreux dossiers ECHA pour l'enregistrement de substances sont incomplets. Treize retardateurs de flamme avec Br, P et Cl sont réévalués par l'ECHA comme PBT (persistant, bioaccumulable, toxique), ED (perturbateur endocrinien), PBT + ED ou Ss (sensibilisation cutanée). Ces 13 substances pourraient devenir de futures substances « héritage », entravant ou interdisant le recyclage de ces plastiques.
- Douze retardateurs de flamme avec Br, P, Cl, N et Sb sont utilisés à une concentration qui rend le plastique dangereux lorsqu'il devient un déchet. Dix-neuf RF n'ont pas de concentration fonctionnelle renseignée dans la liste européenne de la Plastic Additive initiative, et pourraient se trouver à des concentrations rendant ces plastiques dangereux lorsqu'ils deviennent des déchets. Cela pourrait entraver l'acceptation de ces plastiques lorsqu'ils sont recyclés dans l'économie circulaire.

Le tri par densité est partiellement efficace pour séparer la fraction plastique sans RF : les polymères denses sans RF ou avec des additifs inoffensifs, dont les gammes de densité sont comparables à celles des plastiques contenant des RF, sont perdus. Une deuxième étape de tri est nécessaire pour trier ces plastiques dans la fraction dense..

La limite technique de concentration de 2000 mg Br/kg total pour le tri inclut toutes les substances organobromées et reste donc pertinente puisque ces substances sont toutes actuellement réévaluées par l'ECHA.

5 Références

- AFP 2015. EPA identifies safer substitute flame retardants for consumer and commercial products, *Additives for Polymers*, Volume 2015, Issue 1, 2015, Page 11, ISSN 0306-3747, [https://doi.org/10.1016/S0306-3747\(15\)70015-1](https://doi.org/10.1016/S0306-3747(15)70015-1).
- Alaee, M., Arias, P., Sjodin, A., Bergman, A. (2003). An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environ. Int.* 29, 683-689.
- Bonifazi G, Fiore L, Gasbarrone R, Hennebert P, Serranti S. 2021. Detection of brominated plastics from e-waste by short wave infrared spectroscopy. Submitted to *Recycling* 2021, 6, x.
- Chen M-J, Wang X, Tao M-C, Liu X-Y, Liu Z-G, Zhang Y, Zhao C-S, Wang J-S. 2018. Full substitution of petroleum-based polyols by phosphorus-containing soy-based polyols for fabricating highly flame-retardant polyisocyanurate foams, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 154, 2018, Pages 312-322, ISSN 0141-3910, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.07.001>.
- Chen S.J., Ma Y.J., Wang J., Tian M., Luo X.J., Chen D., Mai B.X. (2010). Measurement and human exposure assessment of brominated flame retardants in household products from South China. *Journal of Hazardous Materials*, 176
- Cui M, Li J, Chen X, Hong W, Chen Y, Xiang J, Yan J, Fan H. 2021. A halogen-free, flame retardant, waterborne polyurethane coating based on the synergistic effect of phosphorus and silicon, *Progress in Organic Coatings*, Volume 158, 2021, 106359, ISSN 0300-9440, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106359>.
- Delaporte N, Perea A, Paoletta A, Dubé J, Vigeant M-J, Demers H, Clément D, Zhu W, Gariépy V, Zaghbi K. 2021. Alumina-flame retardant separators toward safe high voltage Li-Ion batteries, *Journal of Power Sources*, Volume 506, 2021, 230189, ISSN 0378-7753, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230189>.
- Drage, D.S., Sharkey, M., Abdallah, M.A.E., Berresheim, H., Harrad, S., 2018. Brominated flame retardants in Irish waste polymers: Concentrations, legislative compliance, and treatment options. *Sci. Total Environ.* 625, 1535–1543. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.076>
- ECHA 2021. Plastics additives initiative. Accessed 08/2021. <https://echa.europa.eu/fr/plastic-additives-initiative>
- ECHA 2021b. Information on chemicals. Accessed 08/2021. <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals>
- EN 50625-3-1 :2015 Requirements for the collection, logistics and treatment of WEE–E - Part 3-1 : Specification relating to depollution - General. CENELEC, Brussels, Belgium.
- EU 2014. Commission Decision 2014/955/EU of 18 December 2014 amending Decision 2000/532/EC on the list of waste pursuant to Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014D0955&qid=1628498956448&from=ENhttp://eurlex.europa.eu/legalcontent/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014D0955&rid=1>
- EU 2016. Regulation (EC) No 850/2004 of the European parliament and of the Council of 29 April 2004 on persistent organic pollutants (POP) and amending Directive 79/117/EEC. *Official Journal of the European Union*, L 158, p. 7, 30.4.2004, last amended Commission Regulation (EU) 2016/460 of 30 March 2016, *Official Journal of the European Union*, L 80, p. 17, 31.3.2016. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32004R0850&qid=1628499041445&from=EN>
- EU 2017. Council Regulation (EU) 2017/997 of 8 June 2017 amending Annex III to Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council as regards the hazardous property HP 1'4 'Ecotox'ic'. *Official Journal of the European Union*. 14.6.2017. L 150/1. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32017R0997&qid=1628499011457&from=EN>
- EU 2019. Regulation (EU) 2019/1021 of the European parliament and of the Council of 20 June 2019 on persistent organic pollutants. *Official Journal of the European Union*, L 169, p. 45-77, 25.06.2019. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32019R1021&qid=1628498569794&from=EN>
- Gibertini E, Carosio F, Aykanat K, Accogli A, Panzeri G, Magagnin L. 2021. Silica-encapsulated red phosphorus for flame retardant treatment on textile, *Surfaces and Interfaces*, Volume 25, 2021, 101252, ISSN 2468-0230, <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101252>.
- Haarman A, Magalini F, Courtois J. 2020. SOFIES. Study on the Impacts of Brominated Flame Retardants on the Recycling of WEEE plastics in Europe. SOFIES for BSEF. 44 p.
- Hennebert P, Beggio G. 2021. Sampling and sub-sampling of granular waste: Part –1 - Size of a representative sample in terms of number of particles and application to waste containing rare particles in concentration. Submitted to *Detritus*.
- Hennebert P. 2019a. Hazard classification of waste: review of available practical methods and tools. *Detritus*. 07, 13-28. <https://doi.org/10.31025/2611-4135/2019.13846>
- Hennebert P. 2019b. Sorting of waste for circular economy: sampling when (very) few particles have (very) high concentrations of contaminant or valuable element (with bi- or multi-modal distribution). *Proceedings of the 17th International Waste Management and Landfill Symposium (Sardinia 2019)*, 30/09 – 04/10/2019, Cagliari, Italy.
- Hennebert P. 2020a. Concentrations of brominated flame retardants in plastics of electrical and electronic equipment, vehicles, construction, textiles and non-food packaging: a review of occurrence and management. *Detritus*. DOI 10.31025/2611-4135/2020.13997 <https://digital.detritusjournal.com/issue/volume-1-2--september-2020/363>
- Hennebert P. 2020b. Echantillonnage des déchets solides (1) : Nombre de particules d'échantillons représentatifs en l'absence d'hypothèses de distribution. *Rapport Ineris - Ineris-20-177728-1477888- v2.0*. 18/11/2020. 31 p. <https://www.ineris.fr/fr/echantillonnage-dechets-solides-nombre-particules-echantillons-representatifs-absence-hypotheses>
- Hennebert P. 2021a. The substitution of regulated brominated flame retardants in plastic products and waste and the declared properties of the substitutes in REACH. Submitted to *Detritus*. 14 p. DJ-21-022
- Hennebert P. 2021b. La substitution des retardateurs de flamme bromés dans les plastiques des produits et des déchets. *Rapport Ineris - 203523 - 2707745 - v0.2*. 21 p. En relecture.

- Huo S, Song P, Yu B, Ran S, Chevali V S, Liu L, Fang Z, Wang H. 2021. Phosphorus-containing flame retardant epoxy thermosets: Recent advances and future perspectives, *Progress in Polymer Science*, Volume 114, 2021, 101366, ISSN 0079-6700, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101366>.
- Rebischung F, Hennebert P (INERIS). 2016. Classification réglementaire des déchets. Guide d'application pour la caractérisation en dangerosité. Rapport d'étude INERIS DRC-15-149793-06416A. 04/02/2016. 288 p. <https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/rapport-drc-15-149793-06416a-guidehp-vf2-1456135314.pdf>
- Liao Y, Chen Y, Wan C, Zhang G, Zhang F. 2021. An eco-friendly NP flame retardant for durable flame-retardant treatment of cotton fabric, *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 187, 2021, Pages 251-261, ISSN 0141-8130, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.130>.
- PINFA 2021a. <https://www.pinfa.eu/about-pinfa/who-is-pinfa/>
- PINFA 2021b. <https://www.pinfa.eu/flame-retardants/what-are-pin-frs/>
- PlasticsEurope 2018. Plastics – the Facts 201–8 - An analysis of European plastics production, demand and waste data. 60 p. https://issuu.com/plasticseuropeebook/docs/plastics_the_facts_2018-afweb
- Santillo D, Johnston P. 2003. Playing with fire: the global threat presented by brominated flame retardants justifies urgent substitution, *Environment International*, Volume 29, Issue 6, 2003, Pages 725-734, ISSN 0160-4120, [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00115-6](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00115-6).
- Zhang S, Chu F, Xu Z, Zhou Y, Hu W, Hu Y. 2021. Interfacial flame retardant unsaturated polyester composites with simultaneously improved fire safety and mechanical properties, *Chemical Engineering Journal*, Volume 426, 2021, 131313, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131313>.
- Zhao W, Kundu C K, Li Z, Li X, Zhang Z. 2021. Flame retardant treatments for polypropylene: Strategies and recent advances, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 145, 2021, 106382, ISSN 1359-835X, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106382>.

