

OCTA BROMOS DIPHENYLEETHERS

Dernière mise à jour : 03/08/06

RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : jean-marc.brignon@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPE A LA REDACTION

E. MARTINEZ, S. SUREAU

OCTA BROMOS DIPHENYLEETHERS

SOMMAIRE

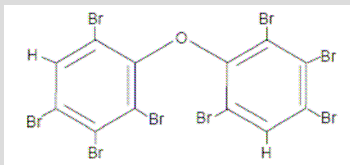
1	Généralités	3
1.1	Définition et caractéristiques principales	3
1.2	Réglementations	3
2	Production et utilisations.....	4
2.1	Production et vente	4
2.2	Utilisations	6
2.3	Production accidentelle	6
3	Rejets et présence dans l'environnement	7
3.1	Comportement dans l'environnement	7
3.2	Présence dans l'environnement	7
3.3	Principales sources de rejet.....	8
3.4	Rejets industriels	9
3.5	Rejets liés à l'utilisation de produits	9
4	Possibilités de réduction des rejets.....	10
4.1	Produits de substitution.....	10
4.2	Réduction des émissions industrielles	11
5	Aspects économiques	11
5.1	Place de la substance dans l'économie française.....	11
5.2	Impact économique des mesures de réduction.....	11
6	Conclusions	12
7	Références.....	13
7.1	Entreprises, organismes et experts interrogés	13
7.2	Sites Internet consultés	13
7.3	Bibliographie	13

OCTA BROMOS DIPHENYLEETHERS

1 GENERALITES

1.1 Définition et caractéristiques principales

Tableau 1.1 : caractéristiques principales de l'octabromodiphénylèther

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
octabromodiphénylèther (OBDPE ou OBDE) $C_{12}Br_8O$				
	32536-52-0	251-087-9	Oxyde de octabromodiphényle Octabromo phenoxybenzene	Poudre blanche ou blanchâtre. Point de fusion : Entre 70 et 250 °C en fonction de la composition du produit commercial.

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

L'octabromodiphénylèther (OBDE) est un constituant de la famille des polybromodiphénylèthers (PBDE) qui regroupe toutes les molécules possédant une structure identique d'oxyde de bisphényle mais dont le nombre d'atomes de brome substitués diffère ($n=1-10$) (Santé Canada, 2004). Les PBDE sont utilisés comme retardateurs de flamme, et leur présence dans l'environnement est essentiellement d'origine anthropique. Ils sont généralement synthétisés sous la forme de mélanges. Il existe trois principaux PBDE commerciaux : le pentabromodiphénylèther commercial (qui contient principalement des PBDE à 4, 5, 6 atomes de Brome), l'octabromodiphénylèther commercial (qui contient des PBDE à 7 et 8 atomes de brome) et le décabromodiphénylèther commercial (qui contient des PBDE à 9 et 10 atomes de brome). En plus d'une structure identique, ces composés servent tous comme produits ignifuges dans une grande variété de produits de consommation. Ils sont également tous lipophiles avec une faible solubilités dans l'eau et une forte adsorption sur les particules.

1.2 Réglementations

L'octabromodiphénylèther est soumis à de nombreuses restrictions d'utilisations qui s'inscrivent plus généralement dans les réglementations relatives aux

OCTA BROMOS DIPHENYLEETHERS

polybromodiphényléthers. Ainsi, selon la directive RoHS¹, transcrite dans le droit français par l'arrêté du 25 novembre 2005, la mise sur le marché, à partir du 1^{er} juillet 2006, d'équipements électriques et électroniques contenant des polybromodiphényléthers est interdite. La Californie a également fait des réglementations interdisant les penta et l'octaBDE à partir de 2008.

La directive DEEE² s'applique à l'OBDE. Elle oblige à séparer, des déchets d'équipements électriques et électroniques, les plastiques contenant des PBDE pour permettre un recyclage sans danger.

La directive cadre eau³, quant à elle, inscrit les diphényléthers bromés comme des substances prioritaires. Toutefois, seul le pentabromodiphényléther est considéré comme une substance dangereuse prioritaire devant faire l'objet d'une cessation d'émission en 2015. Les autres PBDE sont cités, mais aucune obligation contraignante ne leur est applicable, semble-t-il, par manque de connaissances.

Enfin, l'octa-BDE et le penta- BDE répondent aux quatre critères qui définissent un POP (toxicité, bioaccumulation, persistance, transport à distance). Le pentaBDE est d'ailleurs déjà considéré comme tel et l'octaBDE fait actuellement l'objet d'évaluations pour être intégré dans des accords internationaux sur les POPs tel que la convention de Stockholm.

2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

2.1 Production et vente

Selon l'ECB (2003) et le syndicat des halogènes et dérivés, les PBDE ne sont plus produits en France et en Europe. ECB (2003) estime que la production mondiale de PBDE est de 40 000 tonnes/an, se décomposant comme suit : 30 000 tonnes/an (i.e. 75%) de DeBDE, 6000 tonnes/an (i.e. 15%) de ODBE et 4000 tonnes/année (i.e. 10%) de PeBDE (ECB, 2003). Le BSEF donne, quant à lui, les évolutions de la demande en PBDE :

¹ Directive 2002/95/CE : Restriction of the use of certain hazardous substances (RoHS) in electrical and electronic equipments

² Directive 2002/96/CE : directive sur les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE)

³ Directive 2000/60/CE et la décision 2455/2001/CE établissant la liste des substances prioritaires

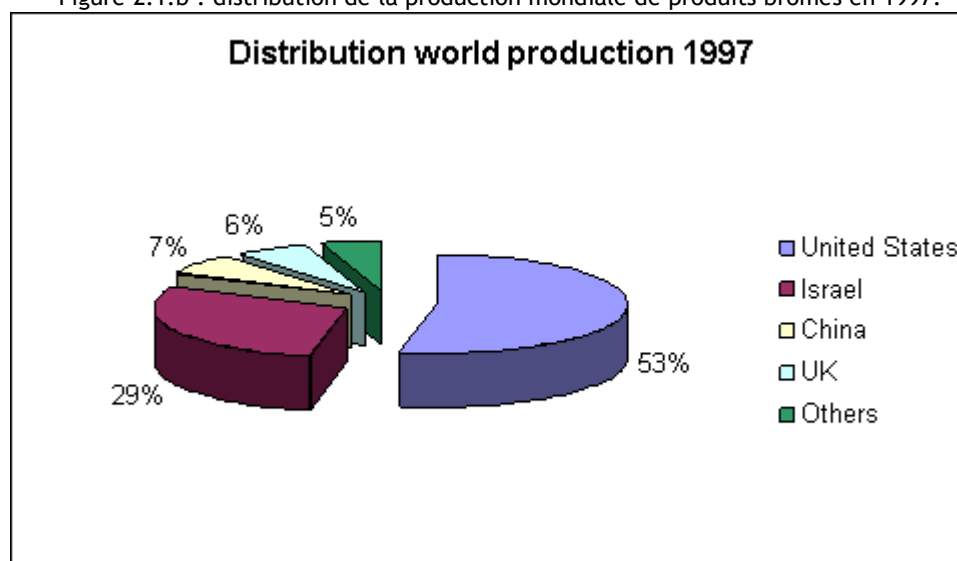
OCTA BROMOS DIPHENYLEETHERS

Tableau 2.1 : Evolution de la demande en PBDE

Année	1999			2001		
	Amérique	Europe	Monde	Amérique	Europe	Monde
DeBDE	24 300	7 500	54 800	24 500	7 600	56 100
OBDE	1 375	450	3 825	1 500	610	3 790
PeBDE	8 290	210	8 500	7 100	150	7 500

Ainsi, selon le BSEF, la demande totale de PBDE s'élevait en 2001 à plus de 67 000 t/an et l'OBDE n'en représentait que 5,6%, loin derrière le DeBDE. On constate ainsi que la consommation d'OBDE est aujourd'hui très marginale, en particulier en Europe. Au début des années 90, on estimait encore à 8 le nombre de producteurs de PBDE, dont un aux Pays-Bas, un en France, deux aux Etats-Unis, trois au Japon et un au Royaume-Uni (ECB, 2003) . Le même nombre de producteurs était rapporté par KEMI (1994), avec un producteur en plus en Israël. Selon le BSEF, en 1997, la distribution de production de produits bromés était la suivante :

Figure 2.1.b : distribution de la production mondiale de produits bromés en 1997.



En fait, cette production semble se répartir entre trois grands groupes : Albemarle, Chemtura (ancien Great Lakes) et ICL industrial Products, tous membres de Bromine science and environmental Forum. Aujourd'hui bien qu'aucun site ne semble produire de PBDE en Europe, il existe encore 3 importateurs dans l'union Européenne (OECD SIDS ; 2000).

OCTA BROMOS DIPHENYLEETHERS

2.2 Utilisations

Du fait de ces nombreuses restrictions, l'OBDE voit ses utilisations fortement diminuer à la différence du DeBDE, principal PBDE produit et utilisé à travers le monde⁴. Selon les estimations réalisées par l'ECB (2003), au milieu des années 90, la consommation d'OBDE s'élevait entre 1 600 et 2 500 tonne/an, au sein de l'UE. Cette consommation a ensuite beaucoup baissé et selon le BSEF, en 2001, elle s'élevait à 610 t pour l'UE. Aujourd'hui, l'OBDE a été remplacé par le DeBDE dont la consommation européenne était, selon le BSEF, de 7 600 t/an en 2001. On constate enfin que pour l'ensemble des PBDE, leur consommation est beaucoup plus forte en Amérique et en particulier aux Etats Unis qu'en Europe.

Toutefois ces chiffres de consommation ne tiennent pas compte de l'OBDE importé par l'intermédiaire des produits d'équipements électriques et électroniques produits en dehors de l'UE et vendus dans l'UE. En tenant compte de ces produits, on considère généralement que le marché de l'octaBDE représente en Europe 1 350 t/an (RPA, 2002). Donc l'OBDE incorporé dans des équipements importés en Europe représente grossièrement le même tonnage que celui qui est utilisé en Europe.

Comme tous les PBDE, l'OBDE est utilisé comme retardateur de flamme. Il est mélangé physiquement au matériau à ignifuger et en aucun cas il n'est combiné chimiquement à la molécule de ce matériau. Comme le DeBDE, il est donc possible que l'OBDE puisse diffuser à travers le matériau pendant sa durée de vie. En outre, il est soit utilisé par les fabricants de produits manufacturés devant faire l'objet d'une protection contre l'incendie, soit par des fabricants de matériaux ignifuges qui mixent l'OBDE à la matière pure.

L'OBDE est soit mélangé à des polymères, soit dans de rares cas incorporé à des textiles. Toutefois, à la différence du DeBDE utilisé essentiellement avec du polystyrène haute densité (PS-HD), l'OBDE est majoritairement utilisé dans l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS). Il peut représenter entre 12 et 18% du poids du produit final (ECB, 2003), et on considère qu'environ 95% de l'OBDE utilisé en Europe, l'est en mélange avec l'ABS. Le reste de l'OBDE est utilisé dans le PS-HD ou dans le polybutylène terephthalate (PBT).

2.3 Production accidentelle

L'OBDE est un produit de dégradation dans l'environnement aquatique et terrestre des autres PBDE plus substitués en brome comme le DeBDE.

⁴ on peut également se reporter aux fiches sur le PeBDE et le DeBDE de Brignon, J.M., et al, 2005-2006

OCTA BROMOS DIPHENYLEETHERS

3 REJETS ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1 Comportement dans l'environnement

Un certain nombre de composés bromés ayant une structure similaire aux PBDE ont été trouvés au sein de certains organismes marins (ECB, 2003). Toutefois, la présence de l'OBDE dans l'environnement est avant tout d'origine anthropique.

De par ses propriétés, l'OBDE comme tous les PBDE est une molécule lipophile, très peu soluble dans l'eau et qui a une forte tendance à s'adsorber sur des particules. Dans ces conditions, l'OBDE présent dans l'atmosphère, se fixe essentiellement sur les particules en suspension. Il peut alors en théorie être dégradé par photolyse, mais seules les particules en contact direct avec la lumière pourront l'être. L'ECB, (2003) estime que la demi-vie de l'OBDE dans l'atmosphère est de 76 jours et dans ces conditions on considère alors que le phénomène de photodégradation est négligeable. Les phénomènes de dégradation en milieu aérobie comme anaérobie sont également négligeables et l'hydrolyse en milieux aqueux est nulle. En outre, toutes les études citées par l'ECB (2003) montrent que l'OBDE, lorsqu'il se dégrade, se transforme majoritairement en d'autres PBDE moins substitués.

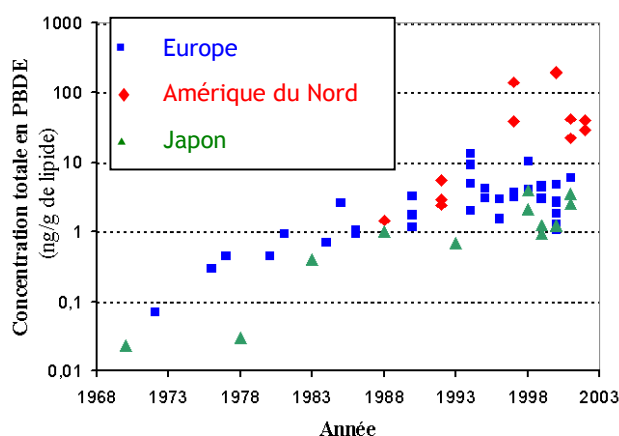
3.2 Présence dans l'environnement

Les retardateurs de flamme bromés ont été retrouvés dans de nombreux milieux où ils ne sont pas présents naturellement. On retrouve des PBDE dans de nombreuses rivières, des lacs et dans des sédiments de la plupart des estuaires. Il existe peu d'études ayant mesuré des concentrations d'OBDE dans l'environnement. Toutefois les mesures réalisées, lors de ces quelques études, sur des sédiments ont montré qu'on pouvait retrouver des traces d'OBDE dans des sites isolés de toutes activités industrielles. Les concentrations les plus importantes ont par contre été mesurées dans des sédiments proches d'anciennes usines de production d'OBDE (jusqu'à 400 µg/kg de masse humide) .

Les PBDE ont été retrouvés dans un grand nombre d'organismes vivants, allant des organismes aquatiques jusqu'à l'homme. L'ECB cite de nombreuses études ayant mesuré des taux d'OBDE dans des organismes aquatiques. Par exemple, des concentrations allant jusqu'à 14 µg/kg ont été mesurés dans des filets de limande de la baie de Bidford (Royaume-Unis). Ces résultats montrent que les PBDE dans leur ensemble sont bioaccumulables. On constate également qu'ils sont présents en plus grande concentration aux Etats Unis qu'en Europe, comme le montre le graphique suivant :

OCTA BROMOS DIPHENYLEETHERS

Graphique 3.2 : Concentrations totales en PBDE dans le sang humain, le lait et les tissus (en ng/g de lipide) en fonction de l'année où l'échantillon a été prélevé (graphes d'après des données extraites de Hites, R. A. (2004) et Sjödin, A et al. (2003)).



3.3 Principales sources de rejet

Les sources d'émission et les voies d'absorption des PBDE ne sont pas encore totalement déterminées. Toutefois, la présence de PBDE en fortes concentrations près des industries permet de penser que l'émission des PBDE est due aux activités industrielles liées à la fabrication et à l'utilisation des retardateurs de flammes (industrie textiles et plastiques essentiellement). En outre, comme ils sont bioaccumulables et faiblement dégradables, on peut retrouver des traces de PBDE loin des zones industrielles. Cependant, les rejets industriels ne seraient pas la voie de contamination principale. La source principale d'émission de PBDE serait l'ensemble des appareils électriques et électroniques ainsi que tous les matériaux contenant des PBDE (Wilford, B.H et al., 2004). Cette hypothèse est confirmée par l'ECB (2003) selon lequel, les émissions d'ODBE proviendraient pour l'essentiel de l'utilisation des appareils électriques au cours de leur durée de vie et de l'élimination de ces même appareils.

En outre, selon les estimations de l'ECB (2003), les émissions d'ODBE sont, pour l'UE, de 7,55-15,1 tonne/an dans l'air, 6,76-14,3 tonne/an dans les eaux de surfaces et 20,2-41,8 tonnes/an dans les sols. Les émissions ont donc majoritairement lieu vers les sols, ce qui s'explique par les caractéristiques lipophiles des PBDE.

OCTA BROMOS DIPHENYLEETHERS

3.4 Rejets industriels

Les rejets de PBDE provenant des activités industriels peuvent être multiples. Ils proviennent soit des sites de fabrication de PBDE, soit surtout des sites où les PBDE rentrent dans la fabrication de produits textiles ou plastiques. Ainsi, de nombreuses études (Sellstrom et al, 1995 et 1998), ont montré la présence de PBDE dans les sédiments de rivières le long desquels étaient implantées des usines de fabrication de textiles ou de plastiques contenant des PBDE. On peut également retrouver la présence de PBDE dans les boues des stations d'épurations, dans les lixiviats de décharges ou encore dans les usines de désassemblage d'appareils électriques (ECB, 2003). En France, dans le cadre de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses dans l'eau, des mesures ponctuelles ont été réalisées à la sortie de près d'un millier d'ICPE. Sur les 667 mesures réalisées, seules 7 installations ont présenté un flux d'octabromodiphényléther. Les activités de ces installations concernent essentiellement le traitement des textiles (5 cas sur 7).

3.5 Rejets liés à l'utilisation de produits

Même si peu d'études existent encore, il semble que les PBDE diffusés par des appareils électriques et électroniques soient importants. Ainsi des mesures réalisées dans la région d'Ottawa (Wilford, B.H et al., 2004), montrent que les concentrations de PBDE mesurées dans l'air intérieur de bâtiments est trois fois plus importantes que celles mesurées à l'extérieur.

OCTA BROMOS DIPHENYLEETHERS

4 POSSIBILITES DE REDUCTION DES REJETS

4.1 Produits de substitution

Il existe de nombreuses possibilités de substitution de l'OctaBDE. Le rapport RPA (2002) nous en fournit quelques exemples :

Substances	Usage	Risque pour l'environnement	Coût
Tetrabromobispheno l-A	Utilisable avec l'ABS, le PS-HD et le PC	Potentiellement très toxique pour les organisme aquatiques.	Moins cher mais nécessitant de plus grandes quantités
1,2-bis(pentabromophen oxy)ethane	Utilisable avec l'ABS	Semble moins dangereux que l'OBDE	Plus cher
1,2-bis(tribromophenoxy)ethane	Utilisable avec l'ABS, le PS-HD et le PC	Peu de donnée	Nécessite plus de produit
Triphenyl phosphate	Alliage PC/ABS	Forte toxicité et potentiellement bioaccumulable mais rapidement biodégradable	Moins cher, mais la combinaison polymère/retardateur de flamme est au final plus coûteuse. Recyclage difficile
Resourcinol bis (diphenylphosphate)	Alliage PC/ABS	Toxique ou très toxique mais biodégradable	Moins cher, mais la combinaison polymère/retardateur de flamme est au final plus coûteuse Recyclage difficile
Polystyrène bromé	ABS, PE-HD, polyamide	Pas de données	Légèrement plus cher

Il est donc possible de substituer l'OBDE par d'autres retardateurs de flammes, mais ces solutions ne sont pas satisfaisantes du point de vue environnemental, car ces substances sont en général toxiques.

Il semble également possible de travailler sur l'éco-conception des produits pour limiter les quantités d'octabromodiphenylether. Ainsi, le Lowell center site des solutions d'éco-conception pour les téléviseurs. Une première solution peut être d'utiliser des armatures des alimentations d'énergie avec des composants en métal. Ceci permet d'abaissier les quantités de retardateurs de flamme utilisées, faisant du polystyrène haute densité sans ignifuge une alternative viable à l'ABS avec ignifuge. Une autre solution peut être de concevoir des téléviseurs dans lesquels l'alimentation énergétique est séparée du reste de l'appareil comme cela ce fait pour les imprimantes.

OCTA BROMOS DIPHENYLEETHERS

4.2 Réduction des émissions industrielles

Comme nous l'avons déjà vu, les PBDE et l'OBDE en particulier sont peu dégradables dans des milieux aérobies, anaérobies et par photolyse. Il est donc très difficile de traiter efficacement les rejets industriels contenant des PBDE. En outre, de par leur caractère lipophile, ces molécules vont se fixer sur les particules en suspension. Lors du traitement des effluents aqueux, les PBDE vont donc s'accumuler dans les boues des stations d'épuration qui pourront ensuite être épandues, relarguant ainsi ces polluants dans l'environnement. L'ECB (2003), indique que lors du traitement des effluents aqueux, 91,4% de l'OBDE se retrouve dans les sédiments, 8,5% reste dans les eaux de surfaces et le reste est émis dans l'air.

5 ASPECTS ECONOMIQUES

5.1 Place de la substance dans l'économie française

Le marché des retardateurs de flammes a été estimé, en moyenne, pour l'Europe, entre 200 000 et 300 000 t/an ce qui représentait en 1995, 800 M€ environ. Cette même année, la consommation des retardateurs de flammes bromés était de 64 000 t, représentant un coût de 280 M€ (RPA, 2002). En France, ce marché représentait 60 millions d'euros, soit environ 20 % du marché de l'UE (16 % pour l'ensemble des retardateurs de flamme). C'était le second marché de l'UE, peu après celui de l'Allemagne. En 1995, la France était le premier consommateur de polyBDE (2 500 tonnes soit 31 % de la consommation de l'UE) (RPA 2000). Enfin, en considérant que la consommation Européenne d'octabromodiphenylether est de 1 350t/an, on estime que la valeur de ce marché est de 4.9M€ (RPA,2002). La valeur du marché des produits électriques et électroniques contenant de l'OBDE est alors estimée à 900 M€.

Ajoutons encore qu'en 2004, selon la direction générale des douanes (2006), l'importation des dérivés bromés des éthers aromatiques comprenant entre autre l'OBDE, a représenté, en France, 1 133 t, alors que les exportations étaient négligeables.

5.2 Impact économique des mesures de réduction

Selon le tableau des produits de substitutions de l'OBDE, on constate que les surcoûts engendrés ne sont pas très importants. En outre, les retardateurs de flammes sont mélangés à des matières plastiques qui rentrent ensuite dans une infime partie du prix des produits finis (0.5% pour les matériels électriques). Le surcoûts engendrait par la substitution de l'OBDE n'est donc pas très important.

OCTA BROMOS DIPHENYLEETHERS

6 CONCLUSIONS

L'octabromodiphényléther est un dérivé bromé utilisé comme retardateur de flamme dans les appareils électriques et électroniques et certaines applications textiles. Toxique, bioaccumulable, transportable à distance, persistant dans l'environnement, l'OBDE est très peu dégradé et ses produits de dégradation restent des dérivés bromés. Dans ces conditions, l'octabromodiphényléther est soumis à de nombreuses restrictions d'utilisation, en particulier dans les appareils électriques et électroniques vendus au sein de l'Union Européenne à partir du 1^{er} juillet 2006. Les productions et ventes de l'octabromodiphényléther ont également énormément baissées au cours de ces dernières années. Aucun site de production n'est d'ailleurs recensé en Europe, et la demande Européenne est estimée à 600 t/an. Les émissions de l'octabromodiphényléther restent néanmoins préoccupantes car elles ont pour origine, semble-t-il, des phénomènes de diffusion des appareils électriques et électroniques, et la présence de cette molécule dans l'environnement ainsi que ces produits de dégradation, pourrait se prolonger pendant de nombreuses années. Il existe néanmoins des produits de substitutions à l'OBDE et l'on constate surtout que cette molécule a souvent été remplacée par le décabromodiphényléther. Toutefois ces substitutions ne règlent en rien les risques pour l'environnement puisque la plupart de ces autres produits sont également toxiques. Les procédés de traitement des effluents sont également peu efficaces, et même si ils permettent de réduire les émissions de dérivés bromés dans les eaux de surfaces, ces molécules se concentrent dans les boues de stations d'épurations. En fait les seules solutions seraient de travailler sur l'éco-conception des produits en fabricant des objets dont le risque d'incendie serait diminué sans avoir recourt à des retardateurs de flamme. Ainsi, au final, même si on peut espérer que les émissions d'octabromodiphényléther diminuent avec le temps et les restrictions de mise sur le marché, il ne faut pas que cela se fasse au profit d'autres molécules aussi toxiques ou dont on ne connaît pas encore suffisamment les risques. Le recourt à tout autre retardateurs de flamme en substitution de l'OBDE doit donc se faire selon le principe de précaution.

OCTA BROMOS DIPHENYLEETHERS

7 REFERENCES

7.1 Entreprises, organismes et experts interrogés

Syndicat des halogènes et dérivés.

7.2 Sites Internet consultés

BSEF Bromine science and environmental Forum.

7.3 Bibliographie

Betts, K. (2004). Salmon flame retardant research raises new questions. *Environmental Science & technology* 38(19), 360A-361A.

Brignon, J.M. et al, 2005-2006. Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau ; Fiches de données technico-économiques sur les substances. INERIS.

ECB (European Chemical Bureau), 2003. Risk assessment report ; Diphenyl ether octabromo derivative.

Hardy, M. (2005). Comment on «global assessment of polybrominated diphenyl ethers in farmed and wild salmon ». *Environmental Science & technology* 39(1), 377-378.

Hites, R. A. (2004). "Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environment and in People: A Meta-Analysis of Concentrations." *Environmental Science & Technology* 38(4), 945-956.

Hites, R.A., et al (2005). Reponse to comment on global assessment of polybrominated diphenyl ethers in Farmed and wild salmon. *Environmental Science & technology* 39(1), 379-380.

The Lowell Center for Sustainable Production, avril 2005. An Investigation of Non-Halogen Substitutes in Electronic Enclosure and Textile Applications. University of Massachusetts Lowell

OECD SIDS, (2000). IUCLID Dataset; diphenylether octabromo derivative.

RPA. 2000. Socio-economic impacts of the identification of priority hazardous substances under the water framework directive.

RPA 2002. Octabromodiphenyl ether: Risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks. Final report. Report prepared for department for environment, food and rural affairs.

Santé Canada, 2004. Rapport d'évaluation préalable - santé ; Polybromodiphényléthers (PBDE) [tétra-, pent-, hexa-, octa-, nona et déca-].

Sjödin, A et al. (2003). "A review on human exposure to brominated flame retardants - particularly polybrominated diphenyls ethers." *Environment International* 29, 829-839.

OCTA BROMOS DIPHENYLEETHERS

Verslycke T.A. et al., 2005. Flame retardants, surfactants and organotins in sediment and mysid shrimp of the Scheldt estuary . Environmental pollution 136(1), 19-31.

Wilford, B.H., T. Harner, et al. (2004). Passive sampling survey of polybrominated diphenyl ethers retardants in indoor and outdoor air in Ottawa, Canada : implications for sources and exposure. Environmental Science & technology 38(20), 5312-5318.