

TRIBUTYL PHOSPHATE

Dernière mise à jour : 30/01/2017

RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : JEAN-MARC.BRIGNON@INERIS.FR

EXPERT(S) AYANT PARTICIPÉ(S) A LA RÉDACTION

S. SCHUCHT : SIMONE.SCHUCHT@INERIS.FR

Veillez citer ce document de la manière suivante :
INERIS, 2016. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Tributyl phosphate (TBP), DRC-16-158744-05752A, p. 40 (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

TRIBUTYL PHOSPHATE

RESUME

Nom	C.A.S.	Usages principaux	Substance prioritaire dans le domaine de l'eau (DCE)	Substance soumise à autorisation dans REACH	Substance soumise à restriction dans REACH	Substance extrêmement préoccupante (SVHC)
Tributyl phosphate	126-73-8	<p><u>Usages principal</u> : retardateur de flamme, solvant</p> <p><u>Autres usages</u> : <u>agent anti-mousse</u>, <u>plastifiant</u>, <u>agent mouillant</u></p>	non	non	non	non

Volume de production - France		Volume de production - UE		Volume de production - Monde		Volume de consommation - France		Part de la consommation dédiée à l'usage principal - France
Pas de chiffres actuels disponibles	t/an	Pas de chiffres actuels disponibles %						

TRIBUTYL PHOSPHATE

Présence dans l'environnement - France	
Eaux de surface	Mesures dans des eaux de surface (2014-2016) : la moyenne des concentrations mesurées s'élève à 0,23 µg/l, avec un minimum de 0,005 µg/l et un maximum de 2,6 µg/l
Eaux souterraines	Pas d'information disponible
Air	Pas d'information disponible
Sols	Pas d'information disponible

Le TBP est classé comme une substance cancérigène suspectée, et dangereuse avec des effets à long terme pour les milieux aquatiques, mais c'est une substance peu réglementée en France et en Europe. Son utilisation dans des cosmétiques est interdite (Règlement 1223/2009/CE) et le TBP fait partie des substances considérées dangereuses pour l'eau en France (arrêté du 17 juillet 2009) et ciblée dans l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses dans l'eau par les installations classées (RSDE). Il existe une norme de qualité environnementale (NQE) pour le TBP pour l'eau douce et un seuil de déclenchement de la surveillance pérenne dans le cadre de la RSDE. En revanche, le TBP ne figure pas parmi les substances prioritaires de la Directive cadre sur l'eau (Directive 2000/60/CE) et n'est pas réglementé sous REACH.

En Europe le TBP est principalement utilisé par l'industrie comme retardateur de flamme, notamment dans des fluides hydrauliques, des plastiques et résines, et comme solvant d'extraction pour des métaux de terres rares, solvant de purification de minerais et de fabrication et de retraitement de combustibles nucléaires. D'autres utilisations fréquemment mentionnées mais dont l'ampleur voire la réalité est difficile à cerner, concernent l'utilisation comme solvant dans des gommes, adhésifs et revêtements, encres et peintures, esters celluloseux, comme agent anti-mousse dans des détergents, adhésifs, fabrication du papier béton et ciment, dans les peintures et adhésifs et comme plastifiant dans des résines, plastiques, laques ...

Les informations disponibles en France sur les émissions de la substance se limitent aux émissions vers l'eau. Ces émissions s'avèrent très variables d'une année à l'autre et il est impossible de discerner des tendances.

TRIBUTYL PHOSPHATE

Tandis que les mesures menées dans le cadre de la RSDE révèlent que de nombreux sites industriels rejettent du TBP, un seul site, appartenant à l'industrie de la chimie, a dépassé le seuil de déclenchement des études de réduction des émissions. Les résultats de mesures du TBP dans les eaux de surface recensées dans la base de données Naiades indiquent que le TBP a été quantifié dans moins de 2% des mesures, et qu'aucune de ces mesures ne dépasse (ni s'approche de) la NQE pour l'eau douce.

A notre connaissance, les études publiées sur le TBP ne parlent pas de la nécessité d'une substitution de cette substance, ni pour raisons environnementales ou sanitaires, ni pour raisons économiques. Un certain nombre de substances pouvant servir de substituts sont évoquées dans la littérature, en particulier d'autres retardateurs de flamme organophosphorés, domaine en forte évolution technologique pour remplacer les retardateurs de flamme bromés, mais les informations disponibles concernant les coûts des différentes substances sont incomplètes et non exploitables.

TRIBUTYL PHOSPHATE

ABSTRACT

Tributyl Phosphate (TBP) is an organophosphorous compound. The substance is basically colourless and odourless, its water solubility is poor. TBP has a low flammability and is miscible with most organic solvents.

Despite it being suspected of causing cancer and being harmful for aquatic organisms, the substance is little regulated in France or Europe. Its use in cosmetics is prohibited (Regulation 1223/2009/EC) and TBP is part of the substances considered dangerous to water (arrêté du 17 juillet 2009) and also included in the National action to identify and reduce substances that are dangerous to water resources and emitted by classified installations (RSDE). An environmental quality standard for fresh water has been defined as well as a threshold activating a permanent monitoring in the framework of the RSDE. However, TBP is not amongst the priority substances of the Water Framework Directive (Directive 2000/60/EC), and is not regulated under REACH.

In Europe, principal industrial uses of TBP are as flame retardant, especially in hydraulic fluids, plastics and resins, and as solvent for the extraction of rare earth metals, the purification of ores and the manufacture and reprocessing of nuclear fuel. Other uses frequently mentioned, but difficult to confirm, are the substance's use as solvent in rubber, adhesives and coatings, inks and paints and in cellulosic esters, as defoamer in detergents, adhesives, in paper manufacturing, in concrete and cement and in paints and adhesives, and as plasticizer in resins, plastics and lacquers ...

Information available on emissions of the substance in France is limited to water emissions. They are highly fluctuating between years and across industrial activities. It is quasi impossible to identify any clear trend over time.

The measurements carried out within the action RSDE reveal that many industrial sites emit TBP. However, there is only one site, belonging to the chemical industry, that has exceeded the threshold activating the need for a study to reduce emissions. The results of TBP measurements in surface water included in the data base Naiades indicate that TBP was quantified in less than 2% of the measurements, and that none of the quantities measured exceeds, or even gets close to, the environmental quality standard for fresh water.

To our knowledge, none of the studies published about TBP express the need to substitute this substance, neither for environmental or health reasons, nor for economic reasons. A number of substances that can serve as substitutes are mentioned in the literature, especially new organophosphorus flame retardants developed with the aim to replace brominated flame retardants, but the information on the costs of the different substances is incomplete and not exploitable.

TRIBUTYL PHOSPHATE

SOMMAIRE

RESUME	2
ABSTRACT	5
1 GENERALITES	7
1.1 DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES	7
1.2 REGLEMENTATIONS	8
1.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE	9
1.4 AUTRES TEXTES.....	9
1.5 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE.....	10
1.6 SOURCES NATURELLES DE TBP	11
1.7 SOURCES NON-INTENTIONNELLES DE TBP.....	11
2 PRODUCTION ET UTILISATIONS	13
2.1 PRODUCTION ET VENTE	13
2.2 UTILISATIONS	17
3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT.....	23
3.1 EMISSIONS ANTHROPIQUES TOTALES	23
3.2 EMISSIONS ATMOSPHERIQUES	23
3.3 EMISSIONS VERS LES EAUX	23
3.4 EMISSIONS VERS LES SOLS.....	27
3.5 POLLUTIONS HISTORIQUES ET ACCIDENTELLES	28
4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT	29
4.1 COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT	29
4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT.....	30
5 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS	31
5.1 REDUCTION DES EMISSIONS DE TBP	31
5.2 ALTERNATIVES AUX USAGES DE TBP	31
6 CONCLUSION	34
7 REFERENCES.....	36
7.1 SITES INTERNET CONSULTES.....	36
7.2 BIBLIOGRAPHIE	36

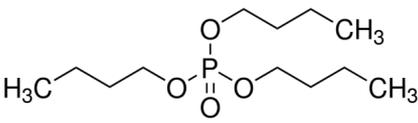
TRIBUTYL PHOSPHATE

1 GENERALITES

1.1 DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

Le tributyle phosphate est un composé organophosphoré (esterphosphorique) toxique, aussi classé comme alkyle phosphate (Neerathilingam et al., 2010 ; DK EPA, 2016) ou alkylke phosphate ester. C'est un liquide visqueux, pratiquement incolore et inodore, peu soluble dans l'eau (0,4 g/L à 20 °C), très peu inflammable et miscible à la plupart des solvants organiques. C'est un composé stable dans les conditions normales de température et de pression. En présence d'eau, il s'hydrolyse lentement en formant du butanol et de l'acide phosphorique. Chauffé à plus de 290 °C, il se décompose en butène et en acide phosphorique. En cas de combustion, il y a formation d'oxydes de phosphore et d'oxydes de carbone. Les oxydants peuvent réagir avec le tributyl phosphate (INRS, 2008 ; PHE, 2016)¹.

Tableau 1. Caractéristiques générales du Tributyl phosphate, d'après INRS (2008) et ECHA², INERIS (2013), PHE (2016), CNESST³.

Substances chimiques	N°CAS	N°EINECS	Synonymes	Formes physiques
$C_{12}H_{27}O_4P$ $(C_4H_9O)_3PO$ 	126-73-8	204-800-2	Français TBP Phosphate de Tributyle Phosphate de tri-n-butyle Acide Phosphorique Tributyl Ester Phosphate Ester de Tributyle Tri-n-butylphosphate Butyl phosphate Anglais Tributyl phosphate Tri-n-butyl phosphate Phosphoric acid tributyl ester Tributyl ester of phosphoric acid	Liquide

¹ Cf. également <https://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=239>

² <http://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.004.365>

³ http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=1743

TRIBUTYL PHOSPHATE

Le Tableau 1 réense les caractéristiques générales du Tributyl phosphate. Le code Sandre pour cette substance est le 1847. D'autres synonymes et noms commerciaux que ceux répertoriés dans le Tableau 1 sont rapportés dans la section 2.1.3.

1.2 REGLEMENTATIONS

1.2.1 TEXTES GENERAUX

Le tributyle phosphate n'est pas une des substances prioritaires de l'annexe X de la ⁴Directive Cadre sur l'Eau - DCE. En revanche, en France, cette substance fait partie de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées (« Action RSDE », cf. section 1.4.1.), qui découle de la DCE.

Le TBP a fait objet d'un processus d'évaluation sous le Règlement REACH (1907/2006/CE). L'évaluation du TBP a été menée sur la base d'un dossier d'enregistrement soumis par trois industriels : ExxonMobil Petroleum & Chemical, BVBA, Belgique ; Lanxess Deutschland GmbH, Allemagne ; Solutia Europe SPRL/BVBA, Belgique. L'évaluation a conclu qu'aucune action réglementaire ou mesure de gestion de risques n'étaient nécessaires et que la classification actuelle (cf. section 1.5) était adéquate (National Institute of Chemical Safety, 2013b).

L'utilisation du TBP dans les produits cosmétiques est interdite par le **Règlement 1223/2009/CE** (cf. l'annexe II du règlement).

Le TBP fait partie de la liste des substances visées par l'**arrêté du 17 juillet 2009** relatif aux mesures de prévention ou de limitation des introductions de polluants dans les eaux souterraines⁵.

⁴ **Directive 2000/60/CE** du 23/10/00 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau

⁵ Concernant ces substances dangereuses, selon les articles R212-9-1 et R212-9-10 du Code de l'environnement cités dans l'arrêté, le schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux (SDAGE) doit respecter les dispositions qui interdisent l'introduction directe ou indirecte de substances dangereuses ou qui limitent l'introduction directe ou indirecte de polluants non dangereux dans ces eaux souterraines par suite de l'activité humaine. Lorsque cela est nécessaire pour atteindre le bon état des eaux, le schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux doit fixer des dispositions plus strictes d'interdiction ou de limitation d'introduction de substances ou polluants en indiquant les raisons de ce choix. Le préfet coordonnateur de bassin définit le programme pluriannuel de mesures.

TRIBUTYL PHOSPHATE

1.2.2 SEUILS DE REJETS POUR LES INSTALLATIONS CLASSEES

A noter connaissance il n'existe pas d'arrêtés sectoriels réglementant le TBP pour les installations classées. En revanche des seuils de rejets sont définis pour des installations individuelles (cf. section 3.3).

1.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE

L'arrêté du 25 janvier 2010 modifié par l'arrêté du 27 juillet 2015 définit la norme de qualité environnementale (NQE) en moyenne annuelle pour l'eau douce par substance. La NQE pour le TBP s'élève à 82 µg/l.

Des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) indicatives dans l'air des lieux de travail ont été établies pour le TBP. Il s'agit d'une valeur limite de moyenne d'exposition (VME, valeur limite sur 8 heures) qui s'élève à 0,2 ppm ou 2,5 mg/m³ (INRS, 2008 ; INRS, 2012).

Des valeurs guides environnementales ont également été proposées pour différents types d'organismes et pour l'eau douce et l'eau marine (cf. INERIS, 2013).

1.4 AUTRES TEXTES

A notre connaissance il n'existe pas d'autres textes concernant le TBP.

1.4.1 ACTION DE RECHERCHE RSDE

Le TBP est concerné par *l'action RSDE*, dont l'objectif est de mieux connaître les émissions industrielles afin d'identifier et de prioriser le cas échéant les réductions, voire les suppressions des émissions vers le milieu aquatique de certaines substances dangereuses identifiées par la Directive Cadre sur l'eau (DCE, Directive 2000/60/CE).

Cette action ciblée sur les installations classées s'inscrit dans une démarche plus globale d'identification et de réduction des pressions (toutes sources confondues) sur le milieu aquatique, afin d'atteindre, à terme, les objectifs de la DCE (Barré et al., 2016).

Le TBP fait partie de la liste dite « Liste II de 99 substances » du *programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses*⁶ La liste II comprend des substances ayant sur le milieu aquatique un effet nuisible qui peut cependant être limité à une certaine zone et qui dépend des caractéristiques des eaux de réception et de leur localisation.

⁶ Article R211-11-1 du code de l'environnement (Livre II : Milieux Physiques - Titre I : « Eau et milieux aquatiques et marins »).

TRIBUTYL PHOSPHATE

Pour ces substances, à partir de l'analyse de l'état des milieux aquatiques récepteurs et de l'identification des sources de pollution, le programme fixe des objectifs de prévention, de réduction ou d'élimination de la pollution, détermine les mesures propres à assurer la surveillance et la maîtrise des rejets de ces substances et fixe le calendrier de leur mise en œuvre.

Les **objectifs de réduction** ou suppression des rejets, émissions et pertes de ces substances ont été définis, en application de la DCE, dans la circulaire du 7 mai 2007. Ceux-ci ont été mis à jour pour le second cycle DCE dans la note technique du 11 juin 2015 (Barré et al., 2016).

⇒ Le TBP fait partie des substances spécifiques à la France et choisies au niveau national car jugées prioritaires ou déversées en quantité significative (liste des polluants spécifiques à l'état écologique - PSEE). Dans au moins un bassin hydrographique les émissions de TBP doivent être réduites de 10 % pour le deuxième cycle de la DCE.

1.4.2 AUTRES TEXTES

L'arrêté du 31 janvier 2008 fixe les seuils à partir desquels les émissions chroniques et accidentelles d'un polluant, à caractère régulier ou non, canalisées ou diffuses dans l'air et dans l'eau doivent être déclarées auprès de GEREPA par les établissements. Pour le TBP ce seuil s'élève à 300 g/j (cf. section 3).

1.4.3 REGLEMENTATION EXTRA EUROPEENNE

A notre connaissance il n'existe pas de réglementation internationale qui s'appliquerait à la France pour le TBP.

1.5 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE

Le TBP est cité dans l'annexe VI du règlement 1272/2008 dit règlement CLP, qui lui associe la classification ci-après :



Le Tableau 2 ci-après détaille les codes de danger associé au TBP.

TRIBUTYL PHOSPHATE

Tableau 2. Codes de danger du TBP, d'après le règlement CLP

Code de danger	
Liste des classifications et des étiquetages harmonisés des substances dangereuses ; annexe VI, tableau 3.1 du règlement CLP	
H351	Carc. 2, GHS08, Susceptible de provoquer le cancer
H302	Acute Tox. 4, GHS07, Nocif en cas d'ingestion
H315	Skin Irrit. 2, Wng, Provoque une irritation cutanée
Liste des classifications et des étiquetages harmonisés des substances dangereuses, provenant de l'annexe I de la directive 67/548/CEE ; annexe VI, tableau 3.2 du règlement CLP	
R40	Carc. Cat. 3, Effet cancérigène suspecté. Preuves insuffisantes.
R22	Xn, nocif
R38	Xi, irritant

La substance est par ailleurs classée H412 (Aquatic Chronic 3), « Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme » dans un des dossiers d'enregistrement⁷ soumis à l'ECHA, et également dans une fiche produit du producteur Merck Millipore⁸.

Dans un catalogue du fournisseur Sima-Aldrich ainsi que sur le site TEDX⁹, le TBP est décrit comme perturbateur endocrinien¹⁰.

1.6 SOURCES NATURELLES DE TBP

Le TBP est une substance anthropogénique et n'existe pas à l'état naturel dans l'environnement (IPCS, 1991 ; Environment and Climate Change Canada, 2009).

1.7 SOURCES NON-INTENTIONNELLES DE TBP

Selon le site de l'ECHA¹¹, des sources potentielles non-intentionnelles sont des articles complexes dans lesquels cette substance est utilisée : véhicules et machinerie, engins

⁷ <http://echa.europa.eu/fr/registration-dossier/-/registered-dossier/13548/2/1>

⁸ http://www.merckmillipore.com/FR/fr/product/Tributylphosphate,MDA_CHEM-818604

⁹ <http://endocrinedisruption.org/>

¹⁰ Cf. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/158615?lang=fr®ion=FR>

¹¹ <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.004.365>

TRIBUTYL PHOSPHATE

mécaniques, produits électriques ou électroniques (e.g. ordinateurs, caméras, lampes, réfrigérateurs, machines à laver). Le même site indique que la substance peut être trouvée dans des produits dont les matériaux se basent sur de la pierre, du plâtre, du ciment, du verre, du céramique (e.g. plats, pots/casseroles/poêles, conteneurs pour stocker des aliments, matériaux de construction et d'isolation), du métal (couverts, pots/casseroles, jouets, bijoux), du papier (e.g. papiers d'hygiène, produits d'hygiène féminines, couches, livres, papier peint), du bois (e.g. planchers, ameublement, jouets), et du plastique (e.g. emballage alimentaire, stockage des aliments, jouets, téléphones mobiles).

TRIBUTYL PHOSPHATE

2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

2.1 PRODUCTION ET VENTE

2.1.1 DONNEES ECONOMIQUES

Concernant les quantités de TBP produites, des fourchettes larges sont disponibles à partir des deux dossiers d'enregistrement REACH qui ont été soumis. Le premier, sous la référence de dossier n° 1285, soumis par Ecotoxward Ltd au Royaume-Uni, affiche des quantités entre 0 et 10 tonnes/an. L'autre, sous la référence n° 13548 et soumis par les 3 industriels ExxonMobil Petroleum & Chemical (Belgique), Lanxess Deutschland GmbH (Allemagne) et Solutia Europe SPRL/BVBA (Belgique) affiche une production entre 1000 et 10000 tonnes/an¹².

Parmi les principaux fabricants et distributeurs du TBP pour utilisation industrielle dans l'extraction de terre rares et de métaux la compagnie Luoyang Aoda Chemical Co., Ltd affiche une production actuelle de 2000 tonnes/an de TBD¹³ et la compagnie Luoyang Zhongda Chemical Co., Ltd une production de 500 tonnes/an¹⁴. Les deux sont situées en Chine.

D'autres informations sur les quantités produites du TBP sont anciennes : IPCS (1991) rapporte une production de 230 tonnes au Japon dans des années 1980 et 45 tonnes aux Etats-Unis en 1982. Selon cette étude, la capacité de production mondiale en 1985 était estimée entre 2720 et 4080 tonnes/an. L'OCDE (2001) estime le volume mondial de production entre 3000 et 5000 tonnes.

Lanxess produit en Europe (Allemagne) du TBP sous les noms Baysolvex TBP et Entschäumer T, utilisable dans les secteurs suivants : industrie chimique, industrie du métal, industrie des hydrocarbures, huile minérale et lubrifiant, fabrication et industrie du papier, métallurgie extractive et synthèse chimique¹⁵. Dans une fiche de données de sécurité pour le TBP fournie par ce producteur, toutes les utilisations décrites dans la section 2.2 ci-après sont listées (Lanxess, 2016). ExxonMobil propose une série de fluides hydrauliques pour l'aviation (sous le nom Hyjet V) contenant du TBP (ExxonMobil 2008 et 2015). Solutia Europe, appartenant à la société Eastman Chemical Company, produit également une série de fluides hydrauliques pour l'aviation, par exemple sous le nom SKYDROL (Eastman, 2013).

¹² https://echa.europa.eu/en/registration-dossier/-/registered-dossier/13548?p_auth=ZBwDRRJI

¹³ http://www.companiess.com/luoyang_aoda_chemical_co_ltd_info2523861.html

¹⁴ <http://lyzhondachem.en.china.cn/>

¹⁵ <http://lanxess.de/de/corporate/produkte-loesungen/produktsuche/tributylphosphat/>

TRIBUTYL PHOSPHATE

2.1.2 PROCEDE DE PRODUCTION

Peu d'information est disponible sur le procédé de production du TBP. Dans le rapport d'évaluation de la substance sous REACH (National Institute of Chemical Safety, 2013a) toute information en lien avec le processus de production de tributyl phosphate est déclarée comme confidentielle. IPCS (1991) rapporte que la substance est fabriquée à partir de l'oxychlorure phosphoré et du n-butanol.

2.1.3 NOMS COMMERCIAUX DU TBP

Différents sites internet indiquent un grand nombre de noms commerciaux et de synonymes autres que ceux indiqués dans le Tableau 1 (cf. Tableau 3).

Tableau 3 : Autres synonymes et noms commerciaux du TBP

Synonymes et noms commerciaux
00675_FLUKA
15158-85-7 [RN]
158615_ALDRICH
1710584 [Beilstein]
19824-61-4 [RN]
204-800-2 [EINECS]
34108_FLUKA
34108_RIEDEL
3B4-0776
4-01-00-01531 (Beilstein Handbook Reference)
52933-01-4 [RN]
80094-39-9 [RN]
90818_FLUKA
95UAS8YAF5
A805594
AC1L1LGZ
AC1Q6SZJ
ACMC-20ajfh
AI3-00399
AKOS015995460
AN-43567

TRIBUTYL PHOSPHATE

Synonymes et noms commerciaux
Antifoam T
ANTIFOAM T
AURORA KA-1641
BAYSOLVEX TBP
BIDD:ER0345
bmse000777
BRN 1710584
BUTYL PHOSPHATE
Butyl phosphate, ((BuO) ₃ PO)
Butyl phosphate, tri-
C14439
CCRIS 6106
Celluphos 4
CHEBI:35019
CHEMBL1371096
CJ-25314
CTK0H7315
Disflamoll TB
DSSTox_CID_1986
DSSTox_GSID_21986
DSSTox_RID_76443
FT-0657452
HSDB 1678
I938
InChI=1/C12H27O4P/c1-4-7-10-14-17(13,15-11-8-5-2)16-12-9-6-3/h4-12H2,1-3H
Kronitex TBP
LP070899
LS-705
MCS 2495
MCULE-3436505303
MFCD00009436 [MDL number]
N-BUTYL-O-PHOSPHORIC ACID
NCGC00091588-01

TRIBUTYL PHOSPHATE

Synonymes et noms commerciaux
NCGC00091588-02
NCGC00091588-03
NCGC00091588-04
NCGC00254202-01
NCGC00259421-01
NSC 8484
N-TRIBUTYL PHOSPHATE
OR034231
P0266
Phos-Ad 100
Phosflex 4 (ICL-IP Europe)
RL01316
RTR-003886
S14-1439
SBB060442
SCHEMBL18570
ST51046616
STCOOQWBFONSKY-UHFFFAOYSA-N
Syn-O-Ad 8412
tbpa
Tox21_201872
Tox21_300107
TR-003886
tributoxy-hydroxy-phosphanium
tributoxy-hydroxy-phosphonium
Tributoxyphosphine oxide
Tributylphosphate 10 µg/mL in Cyclohexane
Tributylphosphate 10 µg/mL in Cyclohexane
Tributylphosphate 100 ng/ml in Cyclohexane
Tributylphosphate 100 ng/µl in Cyclohexane
Tri-N-Butyl Orthophosphate
Tri-n-butyl phosphate -
UNII:95UAS8YAF5

TRIBUTYL PHOSPHATE

Synonymes et noms commerciaux
WLN: 4OPO & O4 & O4
ZINC01586777
ZINC1586777
Sources : http://www.chemicalbook.com/CASEN_126-73-8.htm https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/126-73-8 http://www.restek.fr/compound/view/126-73-8/Tributyl%20phosphate http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB4187323_EN.htm https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/tributyl_phosphate ("Depositor-Supplied Synonyms") https://hazmap.nlm.nih.gov/category-details?table=copytblagents&id=659 http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.29090.html DK EPA (2016)

2.2 UTILISATIONS

Les usages du tributyl phosphate sont variés car ce produit chimique est capable de remplir différentes fonctions (Environment and Climate Change Canada, 2009), entre autres : retardateur de flamme, solvant d'extraction¹⁶, agent anti-mousse, agent plastifiant, additif extrême pression et agent contre l'usure, agent surfactant, agent antigel, agent caloporteur¹⁷, agent de coalescence et additif anti entraînement d'air. Le fait que le TBP est sans odeur et couleur le rend adapté à des utilisations dans différents produits et secteurs. Pour les principales fonctions du TBP, les secteurs d'utilisation sont décrits ci-après.

2.2.1 RETARDATEUR DE FLAMME

Le TBP est en premier lieu utilisé au niveau global comme *retardateur de flamme dans des fluides hydrauliques* utilisés dans l'industrie aéronautique. L'utilisation pour des fluides hydrauliques dans l'aviation est confirmée par des informations des producteurs (cf. section 2.1.1).

Il sert également dans des fluides hydrauliques et des liquides de systèmes de freinage en dehors de l'aviation (Environment and Climate Change Canada, 2009 ; Neerathilingam et al., 2010 ; INRS, 2008 ; IPCS, 1991 ; OECD, 2001 ; Berne et al., 2007).

¹⁶ Ce sont en effet ses propriétés de solvant polaire qui rendent le TBP efficace comme solvant d'extraction et de purification, comme agent anti-mousse et comme plastifiant.

¹⁷ <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~4vC5va:3>

TRIBUTYL PHOSPHATE

La substance est employée comme retardateur de flammes aussi pour **plastiques et résines vinyliques** (INRS, 2008 ; IPCS, 1991 ; Environment and Climate Change Canada, 2009)¹⁸ ainsi que pour des **résines cellulosiques** (INRS, 2008).

Le TBP est aujourd'hui parmi les retardateurs de flamme phosphorés les plus communs utilisés dans les **polymères** (Negrell et Ménard, 2016b)¹⁹. Il est notamment utilisé dans le polyéthylène téréphtalate, des systèmes PC/ABS, ou encore des résines epoxy, dans une large gamme d'applications, avec toutefois des limites dans le domaine des applications électriques en raison de leur rôle de plastifiant, pourtant exploité intentionnellement dans d'autres cas (voir section 2.2.2).

2.2.2 PLASTIFIANT

Le TBP est utilisé comme plastifiant

- pour plastiques et résines vinyliques (INRS, 2008 ; IPCS, 1991 ; Environment and Climate Change Canada, 2009)²⁰,
- dans du PVC flexible et du latex (DK EPA, 2016).
- pour les esters cellulosiques (ou esters de la cellulose) (INRS, 2008 ; IPCS, 1991)²¹, tels que la nitrocellulose et l'acétate de cellulose²² et pour des résines cellulosiques (INRS, 2008) et composites plastiques cellulosiques,
- dans des laques²³.

La substance est également susceptible d'être utilisée à la fois en tant que plastifiant et retardateur de flamme, notamment dans des produits à base de polyuréthanes (mousses,

¹⁸ Cf. également <http://toxnet.nlm.nih.gov> (The following information was generated from the Toxicology Bibliographic Information (TOXLINE, DART, HSDB, CCRIS, GENETOX, IRIS, ITER, LACTMED, CHEMID, CPDB, CTD, HAZMAP, HPD, TOXMAP, TRI2014), a database of the National Library of Medicine's TOXNET system on December 12, 2016)

¹⁹ Cf. aussi <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.004.365>

²⁰ Cf. également <http://toxnet.nlm.nih.gov> (The following information was generated from the Toxicology Bibliographic Information (TOXLINE, DART, HSDB, CCRIS, GENETOX, IRIS, ITER, LACTMED, CHEMID, CPDB, CTD, HAZMAP, HPD, TOXMAP, TRI2014), a database of the National Library of Medicine's TOXNET system on December 12, 2016)

²¹ Ibid.

²² <https://www.alfa.com/fr/catalog/A16084/>

²³ Cf. également <http://toxnet.nlm.nih.gov> (The following information was generated from the Toxicology Bibliographic Information (TOXLINE, DART, HSDB, CCRIS, GENETOX, IRIS, ITER, LACTMED, CHEMID, CPDB, CTD, HAZMAP, HPD, TOXMAP, TRI2014), a database of the National Library of Medicine's TOXNET system on December 12, 2016)

TRIBUTYL PHOSPHATE

peintures, colles, enduits ...) (CIPR, 2012), ainsi que dans l'activité de finissage des tanneries et mégisseries (INRS, 2013).

2.2.3 SOLVANT

L'utilisation comme solvant d'extraction d'ions métalliques et notamment comme solvant **d'extraction de métaux des terres rares et de purification des minerais** est également parmi les utilisations principales du TBP au niveau global (Environment and Climate Change Canada, 2009 ; IPCS, 1991 ; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1993a)²⁴. Il est par exemple utilisé comme solvant d'extraction et de purification de l'uranium, du plutonium et de certains minerais (nickel) (INRS, 2008 ; OECD, 2001), ainsi que dans la fabrication de trioxyde d'uranium (Environment and Climate Change Canada, 2009).

Enfin, ERAMET (1996) rapportait l'utilisation du TBP comme solvant d'extraction dans la métallurgie du nickel dans son usine de Sandouville Au Havre. Il n'y a pas de document très récent qui permettrait de confirmer la continuité de l'utilisation de cette substance dans l'usine de Sandouville.

Le TBP est utilisé dans la transformation nucléaire, dans la **fabrication et le retraitement de combustibles nucléaires** (Neerathilingam et al., 2010 ; IPCS, 1991 ; OECD, 2001 ; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1993a). Dans la production de l'uranium le TBP sert à purifier le nitrate impur obtenu dans le procédé humide qui utilise de l'acide nitrique pour dissoudre le minerai d'uranium. Il existe une voie-sèche alternative, mais le procédé humide est dominant (mis à part aux Etats-Unis) et utilisé en France par AREVA (Greneche, 2016 ; Bertin et al, 2011 ; Kirk-Othmer, 2007). En France le raffinage et la conversion des concentrés d'uranium est réalisée dans les usines d'AREVA à Malvesi et à Pierrelatte (Bertin et al., 2011 ; Drain, non daté)

Aujourd'hui en France les combustibles nucléaires usés sont traités par le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction, procédé de l'extraction liquide-liquide) qui met à profit les propriétés extractives du TBP. C'est le seul procédé qui a été exploité industriellement en France. Ce procédé consiste à une mise en solution nitrique du combustible irradié suivie d'une série d'extractions par le TBP. Dans ce procédé l'uranium et le plutonium contenus dans les combustibles nucléaires usés sont séparés en vue de leur réemploi possible, respectivement sous forme d'uranium de retraitement et de combustible MOX. En France ce processus est utilisé à La Hague (Cote, 2016 ; Bourgeois, 2010 ; Greneche, 2016 ; CEA, non daté).

²⁴ Cf. également <http://www.sigmaldrich.com/catalog/product/aldrich/158615?lang=fr®ion=FR>

TRIBUTYL PHOSPHATE

Le TBP est également utilisé dans l'extraction par solvant organique dans la métallurgie de zirconium et hafnium. Il s'agit d'une méthode de séparation liquide-liquide qui utilise la solution de TBP dans l'acide nitrique (procédé français CEA-Nobel-Bozel, cf. Barberis, 2016)²⁵.

Cote (2016) cite comme principaux fabricants et distributeurs du TBP (pour utilisation industrielle dans le procédé Purex, l'extraction des terres rares, l'extraction de Th et U en milieu HNO₃, l'extraction de Pt et Ir en milieu HCl, l'extraction de H₃PO₄, HF et HNO₃, etc.) des compagnies hors Europe. Il s'agit de Daihachi Chemical Industry au Japon et de Rare Mine Chemical Resources Limited, Luoyang Aoda Chemical Co., Ltd et Luoyang Zhongda Chemical Co., Ltd en Chine.

Etant un solvant efficace dans le coupage de matériaux difficiles à dissoudre, le TBP est également utilisé comme solvant dans des **encres lithographiques**. Du fait de ses caractéristiques d'agent surfactant et antigel, il est utilisé comme agent de coalescence²⁶ pour des **peintures de laques** en latex pour applications par temps froid. Il est utilisé dans des peintures extérieures diluées à base d'eau, e.g. pour des toitures (Environment and Climate Change Canada, 2009) et dans la formulation de pigments (National Institute of Chemical Safety, 2013b). Le TBP est également utilisé comme solvant porteur dans des teintures fluorescentes (OECD, 2001 ; Environment and Climate Change Canada, 2009) et comme solvant dans des peintures et laques (IPCS, 1991 ; INRS, 2008).

Le TBP est utilisé comme solvant pour **gommes naturelles** (IPCS, 1991 ; INRS, 2008) et pour gommes et résines synthétiques²⁷.

Il intervient également comme solvant dans la formulation d'**adhésifs** (DK EPA, 2016), par exemple dans des adhésifs de polyuréthane (National Institute of Chemical Safety, 2013b) ou d'adhésifs utilisés spécifiquement dans des contreplaqués affinés²⁸. Il est aussi utilisé dans la formulation de **revêtements**, entre autres revêtements de polyuréthane (National Institute of Chemical Safety, 2013b), produits de traitement et de revêtement de sol, produits de protection et revêtement du bois (Environment and Climate Change Canada, 2009) et revêtements de cellulose. Dans ces applications, il est probable que ses propriétés de retardateur de flamme soient également exploitées.

Il sert également de solvant d'extraction et de purification de l'**acide phosphorique** pour la fabrication du tripolyphosphate de sodium, une substance qui semble être utilisée notamment comme additif alimentaire (E 451/E 452), dans les poudres détergentes, les tablettes lave-

²⁵ Une alternative consiste en la méthode selon le procédé américain mis au point par Union Carbide à Oak Ridge et qui utilise la méthylisobutylcétone (MIBC) en présence de thiocyanate.

²⁶ Solvant permettant la formation de films et évitant les phénomènes de craquelures.

²⁷ <https://www.alfa.com/fr/catalog/A16084/>

²⁸ <https://www.alfa.com/fr/catalog/A16084/>

TRIBUTYL PHOSPHATE

vaisselles²⁹ (et dans l'industrie céramique). Il intervient aussi dans la synthèse d'un acide aminé, la méthionine, employé en alimentation animale, et produit en France par la société Adisseo³⁰.

Etant un solvant efficace dans le coupage de matériaux difficiles à dissoudre, il est utilisé comme solvant dans la préparation *d'herbicides et de fongicides agricoles* (Environment and Climate Change Canada, 2009). Dans le passé du moins il servait de composant de défoliants pour coton via un effet de brûlure foliaire (IPCS, 1991).

La substance sert également comme solvant pour les *esters cellulosiques* (ou esters de la cellulose) (INRS, 2008 ; IPCS, 1991)³¹, tels que la nitrocellulose et l'acétate de cellulose³². Il est utilisé dans les industries du *papier et du textile*.

2.2.4 AGENT ANTI-MOUSSE

Pour sa fonction d'agent anti-mousse, le TBP est utilisé dans

- certains adhésifs³³,
- des détergents (avec la limitation réglementaire imposée par l'UE mentionnée ci-dessus pour les composés phosphatés dans les détergents)³⁴,
- des installations de fabrication du papier (IPCS, 1991),
- du béton (National Institute of Chemical Safety, 2013b) et des coques en ciment dans des puits de pétrole (OECD, 2001)³⁵,
- diverses émulsions, peintures et adhésifs,
- des solutions antigel glycol éthylène-borax³⁶.

²⁹ Toutefois, leur utilisation est fortement limitée par la réglementation européenne sur les détergents

³⁰ www.adisseo.com/sites/adisseo-roches-roussillon-france/

³¹ Cf. également <http://toxnet.nlm.nih.gov> (The following information was generated from the Toxicology Bibliographic Information (TOXLINE, DART, HSDB, CCRIS, GENETOX, IRIS, ITER, LACTMED, CHEMID, CPDB, CTD, HAZMAP, HPD, TOXMAP, TRI2014), a database of the National Library of Medicine's TOXNET system on December 12, 2016)

³² <https://www.alfa.com/fr/catalog/A16084/>

³³ Cf. par exemple <http://www.industry-plaza.com/defoamer-based-on-tri-n-butyl-phosphate-p203032.html>

³⁴ Ibid.

³⁵ Cf. également <https://www.alfa.com/fr/catalog/A16084/>; et <http://toxnet.nlm.nih.gov>

³⁶ http://fr.tnjchem.com/tributyl-phosphate-tbp-cas-126-73-8_p117.html

TRIBUTYL PHOSPHATE

2.2.5 ADDITIF EXTREME PRESSION ET AGENT DE PROTECTION DE SURFACE

Le TBP est également utilisé comme additif extrême pression et comme agent de protection de l'usure pour prévenir des dégâts de surface dans des **fluides hydrauliques, lubrifiants, graisses et des huiles de moteur** (Environment and Climate Change Canada, 2009 ; National Institute of Chemical Safety, 2013b). Il s'agit par exemple de liquides de freins, d'inhibiteurs de corrosion, d'huiles de transmission ou de lubrifiants industriels.

Il est également utilisé pour ses fonctions d'additif extrême pression et d'agent de protection de l'usure pour prévenir des dégâts de surface dans des **adhésifs industriels** (Environment and Climate Change Canada, 2009).

2.2.6 AUTRES FONCTIONS

Le TBP est utilisé comme

- agent mouillant notamment dans l'industrie papier et l'industrie textile (INRS, 2008) ,
- réactif dans des laboratoires industriels (National Institute of Chemical Safety, 2013b),
- ligand dans l'extraction, à l'aide du CO₂ supercritique, d'ions lanthanides de matériaux solides et liquides³⁷,
- additif anti entrainement d'air pour des revêtements et de revêtements de sol (OECD, 2001)³⁸.

2.2.7 SYNTHÈSE DES UTILISATIONS

Parmi les très nombreuses utilisations potentielles du TBP, il semble que les principales soient celles en tant que retardateur de flammes, en particulier dans des fluides hydrauliques (notamment pour l'aviation), dans des lubrifiants, et comme solvant d'extraction et de purification de terres rares. En 2001 ces utilisations comptaient pour 80% des volumes utilisés (OECD, 2001).

³⁷ Cf. <http://www.sigmaldrich.com/catalog/product/aldrich/158615?lang=fr®ion=FR>

³⁸ Cf. aussi <https://www.alfa.com/fr/catalog/A16084/>

TRIBUTYL PHOSPHATE

3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1 EMISSIONS ANTHROPIQUES TOTALES

Le TBP n'est pas une substance déclarée dans E-PRTR (European Pollutant Release and Transport Register, registre européen des rejets et transferts de polluants), selon le Règlement 166/2006/CE, qui impose aux exploitants de déclarer leurs rejets, en fonction de seuils prédéfinis. Les émissions du TBP dans l'eau, le sol et l'air ne sont donc pas répertoriées au niveau européen.

En France, cette déclaration annuelle se fait via le logiciel dit Gestion électronique du registre des émissions polluantes (GEREP) et elle est gérée dans la base de données du registre des émissions polluantes (BDREP). Il n'y a pas non plus de déclaration d'émissions atmosphériques et dans les sols des émissions du TBP dans la base de données française. En revanche, étant une substance RSDE (cf. section 1.4.1), certains exploitants déclarent leurs émissions dans l'eau auprès de GEREP.

En plus de déclarations d'émissions recensées dans GEREP cette section recense les résultats des mesures dans le cadre de l'action RSDE, ainsi que des informations publiées par certains industriels.

3.2 EMISSIONS ATMOSPHERIQUES

A notre connaissance, aucune information n'est disponible.

3.3 EMISSIONS VERS LES EAUX

Le seuil à partir duquel les émissions chroniques et accidentelles du TBP doivent être déclarées par les établissements auprès de **GEREP** (défini dans l'arrêté du 31 janvier 2008) s'élève à 300 g/j (cf. section 1.4.2).

La Figure 1 présente le cumul des émissions du TBP, en kg par an, que des entreprises en France ont rapportées dans GEREP depuis 2012. Il s'agit de la masse émise nette, c'est-à-dire de la différence entre masse de substance émise et masse importée. La Figure indique de grandes fluctuations d'émissions d'une année à l'autre.

TRIBUTYL PHOSPHATE

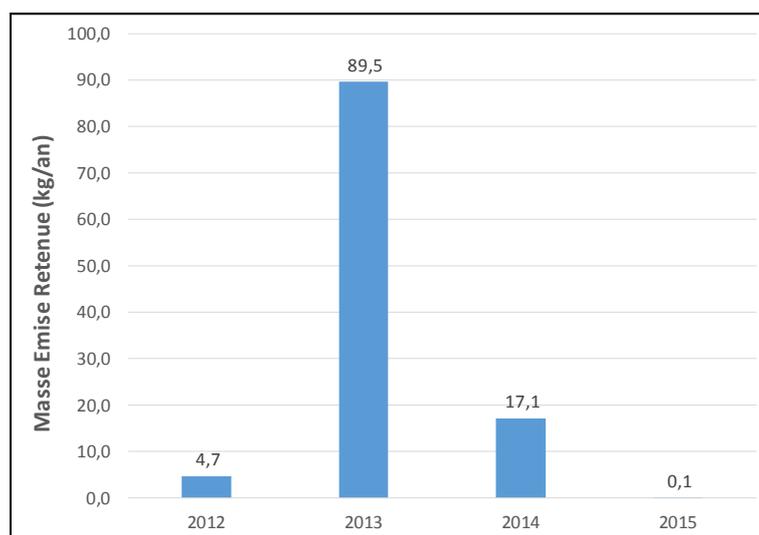


Figure 1 : Emissions du TBP vers l'eau sur la période de 2012 à 2015, en kg/an, tous secteurs confondus (source : BDREP)

Le détail des activités économiques auxquelles appartiennent les entreprises ayant déclaré ces émissions est présenté dans le Tableau 4³⁹. Le Tableau montre que les fluctuations d'émissions de TBP d'une année à l'autre dans la Figure 1 proviennent des fluctuations à un niveau plus désaggrégé. La seule activité pour laquelle les émissions rapportées dans GEREPP pourraient suggérer une baisse en continu des émissions de TBP est le traitement et revêtement des métaux.

³⁹ Dans ce Tableau, les zéros sont rapportés par les déclarants, et les cellules vides indiquent qu'aucune valeur n'a été rapportée

TRIBUTYL PHOSPHATE

Tableau 4 : Emissions du TBP vers l'eau sur la période de 2012 à 2015 par secteur APE, en g/an (source : BDREP)

Masse Emise Retenue (g/an)	2012	2013	2014	2015
Activités de conditionnement	0,5	0		
Autre imprimerie (labeur)		0		0
Autres activités de nettoyage n.c.a.		0	0	0
Collecte des déchets non dangereux	400	0	0	
Collecte et traitement des eaux usées		0		0,10
Construction de locomotives et d'autre matériel ferroviaire roulant		0,02	0	0,01
Découpage, emboutissage	0	0	0	
Fabrication d'appareils électroménagers	56	200	1	
Fabrication d'articles de sport	0,2	0,3	0,3	0,2
Fabrication d'articles en fils métalliques, de chaînes et de ressorts	140	140	1	
Fabrication d'autres articles en caoutchouc		0	457	
Fabrication d'autres articles métalliques	1	1	33	0,1
Fabrication d'autres équipements automobiles		0		0
Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base		69 000		
Fabrication de caoutchouc synthétique		150	200	29
Fabrication de colles	0,2	0	0	0,1
Fabrication de machines agricoles et forestières	2	0		0,02
Fabrication de matériel médico-chirurgical et dentaire	2	0		
Fabrication de moteurs et turbines, à l'exception des moteurs d'avions et de véhicules				40
Fabrication de pesticides et d'autres produits agrochimiques		0,1		
Fabrication de vis et de boulons		1	3	5
Fabrication d'emballages métalliques légers				7
Fonderie d'autres métaux non ferreux		0,01	0,3	0,04
Métallurgie du cuivre		0,2		
Métallurgie du plomb, du zinc ou de l'étain				11
Récupération de déchets triés	14	16		1
Réparation et maintenance d'aéronefs et d'engins spatiaux	0	19 929	16 358	0,5
Réparation et maintenance d'autres équipements de transport	150	0		
Sidérurgie			14	13
Traitement et élimination des déchets non dangereux	0,04	0	0	1
Traitement et revêtement des métaux	3 920	63	48	7
Transport ferroviaire interurbain de voyageurs		30	23	2
Total général	4 686	89 531	17 138	118

Parmi les rejets les plus importants se trouve en 2013 l'activité « Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base ». Il s'agit ici d'une société produisant des additifs nutritionnels destinés aux animaux, dont la méthionine. Le TBP est utilisé dans la fabrication d'un composé intermédiaire de la méthionine, l'Aldéhyde MethylThioPropionique. Le remplacement de l'ancienne unité de production par une nouvelle, supprimant les rejets d'effluents dans l'eau, a été autorisée en 2011, et pourrait expliquer le très fort pic de 2013. Ne dépassant toutefois pas le seuil de déclaration, la société a fait le choix de ne pas rapporter ses rejets de TBP avant 2013. D'autres rejets importants en 2013 et en 2014 proviennent de l'activité « Réparation et maintenance d'aéronefs et d'engins spatiaux ». Nous ne disposons pas d'information sur la raison de la baisse des rejets en 2015.

TRIBUTYL PHOSPHATE

Les résultats des mesures dans le cadre de *l'action RSDE* (cf. section 1.4.1) sont présentés dans les deux Figures ci-après. La **Figure 2** recense les secteurs comportant au moins 10 sites et pour lesquels le pourcentage de sites ayant quantifié au moins 3 fois le tributyl phosphate est supérieur à 10%.

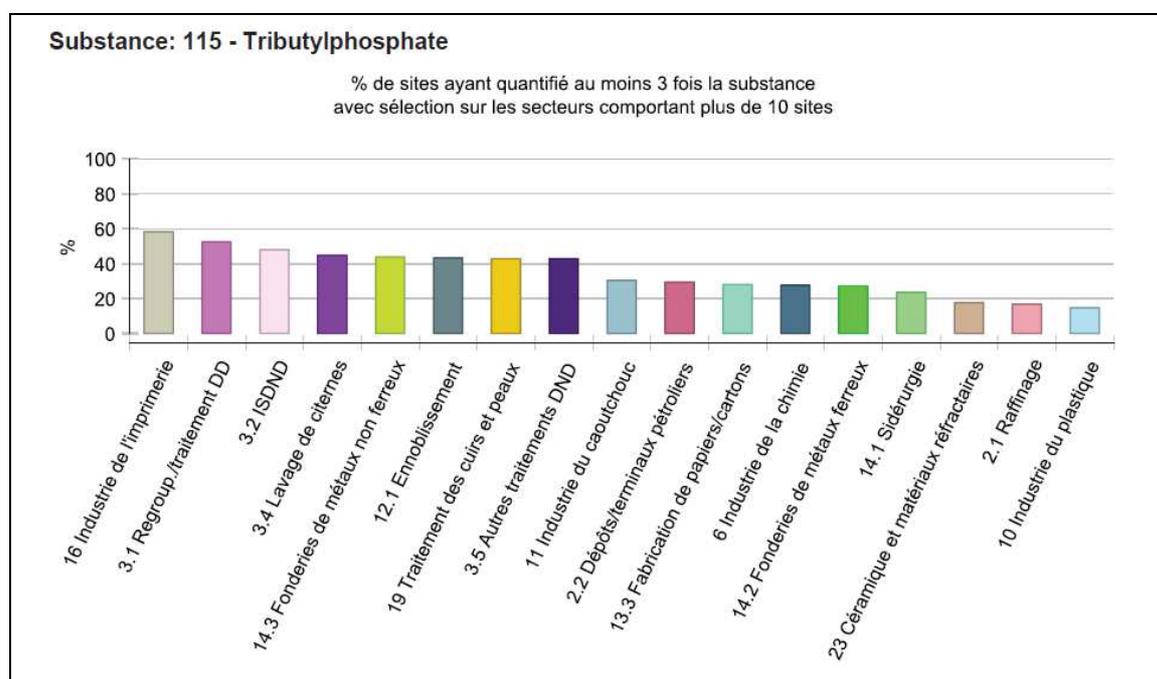


Figure 2 : Résultats de surveillance initiale RSDE détaillés par substance (Source : INERIS, 25 mars 2016)

La Figure 3 montre les sommes des flux du TBP de tous les sites par secteur d'activité ayant recherché le TBP. La chimie pèse 82% dans le total des flux mesurés et rapportés.

TRIBUTYL PHOSPHATE

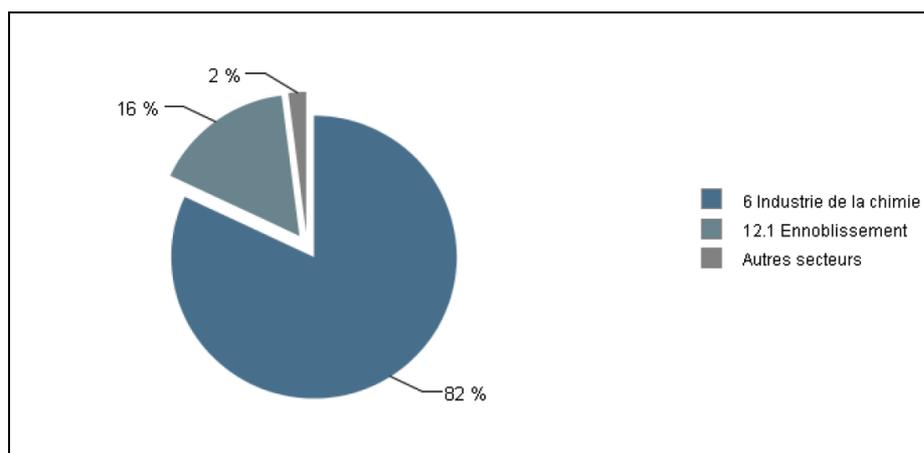


Figure 3 : Secteurs contributeurs - part des flux cumulés de chaque secteur par rapport aux flux cumulés totaux (en %) (Source : INERIS, 25 mars 2016)

Un seul site, appartenant à l'industrie de la chimie, a dépassé le seuil de déclenchement des études de réduction des émissions qui s'élève à 2000 g/j (INERIS, 25 mars 2016).

AREVA (2011), qui utilise du TBP pour la fabrication des combustibles nucléaires (cf. section 2.2.3) publie les flux de cette substance rejetés dans la mer par l'usine de La Hague. Les flux rapportés s'élèvent à 2250 kg en 2009, 1890 kg en 2010 et 1970 en 2011. La limite réglementaire qui a été imposée par l'arrêté du 10 janvier 2003 modifié le 8 janvier 2007 s'élève à 2700 kg/an (cf. Arrêté du 8 janvier 2007). Ces rejets se produisent malgré le fait que le TBP est recyclé au sein du cycle d'extraction des combustibles (CEA, non daté).

La comparaison des Figure 2 et 3 et de ces derniers éléments suggère que le TBP est une substance mesurée de façon généralisée mais faible dans de très nombreuses activités économiques, mais que seule la chimie et le textile la mettent en œuvre dans des procédés et des circonstances donnant lieu à des rejets ponctuels significatifs dans les eaux continentales, mais eux même très faibles en comparaison des rejets occasionnés en milieu littoral par l'industrie du cycle du combustible nucléaire.

3.4 EMISSIONS VERS LES SOLS

A notre connaissance, aucune information n'est disponible.

TRIBUTYL PHOSPHATE

3.5 POLLUTIONS HISTORIQUES ET ACCIDENTELLES

Sur la période de 2012 à 2015 il n'y a pas eu de déclaration d'émissions accidentelles dans GEREP.

TRIBUTYL PHOSPHATE

4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

4.1 COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT

Des modélisations théoriques du devenir dans l'environnement suggèrent que le TBP résidera principalement dans l'eau, lorsque la substance est émise dans l'eau, ou dans le sol, lorsque la substance est émise dans l'air ou dans le sol (Environment and Climate Change Canada, 2009). Il n'y a pas d'indications d'une bioconcentration significative (OECD, 2001).

4.1.1 DANS L'ATMOSPHERE

S'il est émis dans l'atmosphère, le TBP peut exister sous forme de vapeur et se lier avec des particules, sinon il se dégrade dans l'atmosphère. Cette dégradation consiste en une réaction avec des radicaux hydroxyle (photodégradation). La demi-vie de cette réaction est de 4,4 heures (OECD, 2001)⁴⁰.

4.1.2 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

Lorsque le TBP est émis dans l'eau, il est en partie adsorbé par de la matière en suspension et des sédiments (OECD, 2001) et dégradé par voie biologique, et en partie volatilisé. La demi-vie de volatilisation depuis l'eau est estimée entre 40 jours (rivière) et 300 jours (lac)⁴¹. Des informations fournies dans un dossier d'enregistrement ECHA concluent à une biodégradation rapide dans l'eau⁴².

4.1.3 DANS LE MILIEU TERRESTRE

Lorsque le TBP est émis dans des sols humides il se volatilise en partie, et est en partie adsorbé par le sol. Emis dans les sols secs il se lie aux particules de sol et ne se volatilise pas (OECD, 2001)⁴³.

⁴⁰ <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~4vC5va:3> et <http://toxnet.nlm.nih.gov> (Toxicology Bibliographic Information (TOXLINE, DART, HSDB, CCRIS, GENETOX, IRIS, ITER, LACTMED, CHEMID, CPDB, CTD, HAZMAP, HPD, TOXMAP, TRI2014), a database of the National Library of Medicine's TOXNET system (<http://toxnet.nlm.nih.gov>) on December 12, 2016)

⁴¹ Ibid.

⁴² <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/13548/5/3/2>

⁴³ <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~4vC5va:3> et <http://toxnet.nlm.nih.gov> (Toxicology Bibliographic Information (TOXLINE, DART, HSDB, CCRIS, GENETOX, IRIS, ITER, LACTMED, CHEMID, CPDB, CTD, HAZMAP, HPD, TOXMAP, TRI2014), a database of the National Library of Medicine's TOXNET system (<http://toxnet.nlm.nih.gov>) on December 12, 2016)

TRIBUTYL PHOSPHATE

4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Une évaluation du TBP au Canada (Environment and Climate Change Canada, 2009) conclut que cette substance n'a pas de caractéristiques critiques en termes de persistance, de bioaccumulation ou de toxicité aquatique.

4.2.1 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

La base de données Naiades (<http://naiades.eaufrance.fr/>) recense 1947 mesures du TBP dans les eaux de surfaces en France entre janvier 2014 et décembre 2016. Parmi ces mesures 33 ont relevé des quantités de TBP supérieures au seuil de quantification. La moyenne des concentrations mesurées s'élève à 0,23 µg/l, avec un minimum de 0,005 µg/l et un maximum de 2,6 µg/l. Quatre autres mesures ont révélé des traces de TBP, c'est-à-dire des quantités supérieures au seuil de détection mais inférieures au seuil de quantification.

Une étude (Manamsa et al., 2016) sur des polluants micro-organiques dans les nappes phréatiques au Royaume-Uni n'a pas pu établir des tendances pour des contaminations au TBP, en revanche elle considère cette substance comme un polluant émergent.

4.2.2 DANS LE MILIEU TERRESTRE

Selon l'OCDE (2001) on retrouve le TBP majoritairement dans le compartiment sol avec 99%, et 1% dans le compartiment aquatique. Ces affirmations se basent sur le modèle de fugacité de Mackay (INERIS, 2013).

4.2.3 DANS L'ATMOSPHERE

Selon l'OCDE (2001) le TBP n'est généralement pas retrouvé dans le compartiment air.

TRIBUTYL PHOSPHATE

5 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS

5.1 REDUCTION DES EMISSIONS DE TBP

Mis à part des informations disponibles par exemple sur le recyclage du TBP dans l'extraction des combustibles nucléaires à La Hague (cf. section 3.3), aucune autre information n'est à notre connaissance disponible sur des mesures de réduction des émissions de TBP mises en place ou envisagées en France.

5.2 ALTERNATIVES AUX USAGES DE TBP

5.2.1 RETARDATEURS DE FLAMME

A notre connaissance il n'existe pas d'étude ou d'article de revue discutant des substituts spécifiquement au TBP comme retardateur de flamme.

Plus généralement, Négrell et Ménard (2016a et b) considèrent les retardateurs de flamme phosphorés, groupe auquel appartient le TBP, comme alternative prometteuse aux retardateurs de flamme halogénés, car moins toxiques. En effet, pour des raisons sanitaires et environnementales l'usage de certains retardateurs de flamme halogénés a été limité ou banni, par exemple sous l'impulsion du règlement REACH. Selon ces auteurs, les retardateurs de flamme phosphorés prenaient, en 2011, une part du marché des retardateurs de flamme de presque 15%, après les oxydes d'aluminium (40%) et les retardateurs de flamme bromés (20%) (Négrell et Ménard, 2016b). Toujours selon ces auteurs, parmi les retardateurs de flamme phosphorés les phosphates sont les retardateurs de flamme phosphorés les plus utilisés.

Négrell et Ménard (2016a)⁴⁴ recensent un nombre important de nouveaux retardateurs de flamme phosphorés, basés sur le DOPO⁴⁵, qui peuvent être considérés en particulier comme des alternatives au TBP. En termes de principaux avantages par rapport aux retardateurs de flamme phosphorés classiques ces innovations visent :

- Une amélioration de l'efficacité des retardateurs de flamme phosphorés par des effets synergiques de façon à réduire les taux de retardateurs de flamme phosphorés nécessaires.

Exemples :

⁴⁴ Voir également (INERIS, 2015) pour des informations sur le DOPO et ses dérivés.

⁴⁵ 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxyle

TRIBUTYL PHOSPHATE

- synergies phosphore/azote (DOPO et ses dérivés (DOPO-O, DOPO-Cy, HAP-DOPO), NDP, DMOP-O2, DPhPI, DOPI, DMPI, HPCP, PMPC),
- synergies soufre/phosphore (dérivés du DOPO et du bisphénol A).
- Une atténuation des impacts négatifs de l'ignifugation (plastification, migration...) par l'utilisation de retardateurs de flamme phosphorés de dimension oligomérique ou réactifs. Le principe consiste à immobiliser le retardateur de flamme phosphoré au sein de la structure d'un polymère afin de rendre impossible la migration et le relargage dans le milieu.

Exemples :

- Via des réactions des liaisons P-H ou P-OH avec des polymères. Ces liaisons viennent des DOPO, DOPS, DDPO, DPPO, DDPS, Ph2PO, DODPP,
- Via l'introduction d'une phosphinate réactive dans la matrice de polymère (DOPO, DOPO-HQ, DOPO-Cyan-O, 2DOPO-A, 2DOPO-B), en utilisant des diamines phosphorés (APO, APO6, APO3, APO4, DOPO-R),
- Via la synthèse des composés 2DOPO-NH et 2DOPO-NO (DOPO-Ph, DOPO-mel, P-Ph, P-DDS-Ph, DOPO2-TDA, DPPO2-TDA, DEPP2-TDA).

5.2.2 SOLVANT DANS L'INDUSTRIE NUCLEAIRE

Il existe deux procédés pour obtenir l'uranium enrichi utilisé dans les réacteurs nucléaires. Le procédé par voie humide impliquant du TBP, et une voie-sèche alternative, utilisée aux Etats-Unis. Dans la voie sèche, les concentrés uranifères sont directement réduits en dioxyde d'uranium. L'avantage de ce procédé est qu'il est très direct. En revanche la présence d'impuretés lors des diverses étapes de conversion génère des problèmes : le procédé est plus sensible à la qualité des concentrés uranifères et moins robuste. De plus, il implique une distillation de l'UF6 sous pression qui pose un risque potentiel de sûreté (Greneche, 2016 ; Bertin et al, 2011 ; Kirk-Othmer, 2007).

Concernant l'utilisation du TBP comme agent d'extraction dans le procédé PUREX pour traitement des combustibles nucléaires usés permettant de séparer le plutonium et l'uranium, Cote (2016) émet l'hypothèse que ce procédé va continuer à être utilisé en France. Selon cet auteur, des travaux pour faire évoluer le procédé PUREX sont en cours, et plusieurs autres agents d'extraction que le TBP ont été envisagés mais à ce jour aucune de ces molécules (e.g. monoamides, diamides, diglycolamides, bis triazinyl pyridines, bis triazinyl bipyridines ...) n'est industriellement exploitée.

Le même auteur cite comme alternatives au TBP (Cote, 2016) le Tri-iso-butylphosphate (TIBP, produit par Lanxess) et des Esters des acides phosphoniques (Amgard® DBBP, produits par Solvay).

TRIBUTYL PHOSPHATE

5.2.3 UN ZOOM SUR DEUX SUBSTITUTS

La présente section se focalise sur les deux seules substances que nous avons pu spécifiquement identifier comme substituts au TBP dans la littérature (cf. section précédente).

Lanxess⁴⁶ rapporte l'utilisation du *Tri-iso-butylphosphate* (TiBP, CAS 126-71-6) comme solvant par exemple pour béton, textiles, revêtement en papier couché. Il est également utilisé comme agent anti-mousse, comme retardateur de flammes dans des résines cellulosiques et synthétiques et comme agent mouillant dans l'industrie du textile et le domaine des adhésifs. La substance est également utilisée dans des pigments et comme composant dans des fluides hydrauliques pour avion. La substance s'applique donc à des domaines très proches voire identiques à ceux du TBP. Contrairement au TBP le TiBP n'est pas classé CMR⁴⁷. Par contre elle est également classée (dans les dossiers d'enregistrement) dangereuse pour l'environnement aquatique avec des effets à long terme, comme le TBP, et son avantage environnemental semble donc très discutable.

La substance **Amgard® DBBP**, c'est-à-dire le Dibutyl Butyl Phosphonate (CAS 78-46-6) produit par Rhodia/Solvay est un agent d'extraction pour métaux lourds et additif pour agents anti-mousse⁴⁸ dans des plastifiants et stabilisants, un additif aux fluides hydrauliques et aux agents anti-déflagrants⁴⁹. La substance n'est pas classée CMR selon la classification CLP, en revanche elle fait partie de l'inventaire de substances susceptibles de répondre aux critères de l'annexe III du règlement REACH qui a été établi par ECHA et y est classé comme cancérigène suspecté⁵⁰. Rhodia indique sur son site que cette substance est disponible en Europe, mais elle ne figure toutefois pas dans la base d'enregistrement de l'ECHA.

5.2.4 COUTS DE LA SUBSTITUTION

Selon le site Alibaba (www.alibaba.com), les prix du TBP et du TiBP semblent se situer dans le même ordre de grandeur, avec des prix légèrement plus bas pour le TiBP. Toutefois, nous ne savons pas si les mêmes quantités des deux substances sont nécessaires pour des utilisations identiques. Aucune information n'est disponible sur le prix du Dibutyl Butyl Phosphonate.

⁴⁶<http://lanxess.sg/en/products-and-solutions/industries-singapore/construction-singapore/triisobutylphosphate-singapore/>

⁴⁷ <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/118398>

⁴⁸

http://www.rhodia.com/fr/markets_and_products/product_finder/product_details.tcm?productCode=90060832&productName=AMGARD+DBBP

⁴⁹ <http://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=23919e925aa545c0ba5a7a9f6e8f0661>

⁵⁰ <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/annex-iii-inventory/-/dislist/details/AIII-100.001.018>

TRIBUTYL PHOSPHATE

6 CONCLUSION

Le Tributyl Phosphate (ou phosphate de tributyle, TBP) fait partie de la famille des composés organophosphorés.

Le TBP est classé comme cancérogène suspecté, et dangereuse avec des effets à long terme pour les milieux aquatiques, mais c'est une substance peu réglementée en France et en Europe. Son utilisation dans des cosmétiques est interdite (Règlement 1223/2009/CE) et le TBP fait partie des substances considérées dangereuses pour l'eau en France (arrêté du 17 juillet 2009) ainsi que de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses dans l'eau par les installations classées (RSDE). Il existe une norme de qualité environnementale (NQE) pour le TBP pour l'eau douce et un seuil de déclenchement de la surveillance pérenne dans le cadre de la RSDE. En revanche, le TBP n'est figure pas parmi les substances prioritaires de la Directive cadre sur l'eau (Directive 2000/60/CE) et n'est pas réglementé sous REACH.

En Europe le TBP est principalement utilisé par l'industrie comme retardateur de flamme, notamment dans des fluides hydrauliques, des plastiques et résines, et comme solvant d'extraction pour des métaux de terres rares, solvant de purification de minerais et de fabrication et de retraitement de combustibles nucléaires. D'autres utilisations fréquemment mentionnées mais dont l'ampleur voire la réalité est difficile à cerner, concernent l'utilisation comme solvant dans des gommés, adhésifs et revêtements, encres et peintures, esters cellulosiques, comme agent anti-mousse dans des détergents, adhésifs, fabrication du papier béton et ciment, dans les peintures et adhésifs et comme plastifiant dans des résines, plastiques, laques ...

Les informations disponibles en France sur les émissions de la substance se limitent aux émissions vers l'eau. Ces émissions s'avèrent très variables d'une année à l'autre et il est impossible de discerner des tendances.

Tandis que les mesures menées dans le cadre de la RSDE révèlent que de nombreux sites industriels qui rejettent du TBP, un seul site, appartenant à l'industrie de la chimie, a dépassé le seuil de déclenchement des études de réduction des émissions. Les résultats de mesures du TBP dans les eaux de surface recensées dans la base de données Naiades indiquent que le TBP a pu être quantifié dans moins de 2% des mesures, et qu'aucune de ces mesures ne dépasse (ni s'approche de) la NQE pour l'eau douce.

TRIBUTYL PHOSPHATE

A notre connaissance, les études publiées sur le TBP ne parlent pas de la nécessité d'une substitution de cette substance, ni pour raisons environnementales ou sanitaires, ni pour raisons économiques. Un certain nombre de substances pouvant servir comme substituts sont évoquées dans la littérature, en particulier d'autres retardateurs de flamme organophosphorés, domaine en forte évolution technologique pour remplacer les retardateurs de flamme bromés, mais les informations disponibles concernant les coûts des différentes substances sont incomplètes et non exploitables.

TRIBUTYL PHOSPHATE

7 REFERENCES

7.1 SITES INTERNET CONSULTÉS

ATSDR	https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/Index.asp (ATSDR Toxicological Profiles)
CNESST	Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail, http://www.csst.qc.ca/Pages/index.aspx
ECHA	http://echa.europa.eu/fr/
EFRA	https://www.google.fr/?gws_rd=ssl#q=european+flame+retardant+association (European Flame Retardant Association)
IARC	http://monographs.iarc.fr/ (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans)
INERIS	http://www.ineris.fr/substances/fr/ (Portail Substances Chimiques de l'INERIS)
INRS	http://www.inrs.fr/
Merck-Index	https://www.rsc.org/Merck-Index/
Naiades	http://naiades.eaufrance.fr/ (données sur la qualité des eaux de surface)
Pinfa	http://pinfa.org/index.php/en/ (Phosphorous, Inorganic and Nitrogen Flame Retardants Association)
SIGMA-ALDRICH	https://www.sigmaaldrich.com/france.html
Toxnet	https://toxnet.nlm.nih.gov/
WHO	http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/en/ (World Health Organisation)
UNEP	http://www.inchem.org/pages/sids.html (OECD Screening Information DataSet (SIDS) High Production Volume Chemicals (Processed by UNEP Chemicals))

7.2 BIBLIOGRAPHIE

- AREVA (2011) : Rapport d'information sur la sûreté nucléaire et la radioprotection du site AREVA la Hague, édition 2011, <http://www.aveva.com/activities/liblocal/docs/BG%20aval/Recyclage/La%20hague/Rapport-TSN-LH/PDF-TSN-INTERNET.pdf>.
- Arrêté du 30 juin 2005 : Arrêté du 30 juin 2005 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses.

TRIBUTYL PHOSPHATE

- Arrêté du 8 janvier 2007 : Arrêté du 8 janvier 2007 modifiant l'arrêté du 10 janvier 2003 autorisant la Compagnie générale des matières nucléaires à poursuivre les prélèvements d'eau et les rejets d'effluents liquides et gazeux pour l'exploitation du site nucléaire de La Hague.
- Arrêté du 31 janvier 2008 : Arrêté du 31 janvier 2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions et de transferts de polluants et des déchets.
- Arrêté du 17 juillet 2009 : Arrêté du 17 juillet 2009 relatif aux mesures de prévention ou de limitation des introductions de polluants dans les eaux souterraines.
- Arrêté du 25 janvier 2010 : Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement.
- Arrêté du 27 juillet 2015 : Arrêté du 27 juillet 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement.
- Barberis, P. (2016) : Métallurgie du zirconium et du hafnium, Techniques de l'Ingénieur, février 2016.
- Barré, H. ; Gaucher, R. ; Jouglet, P. ; Lepot, B. ; Lescot, C. ; Lestremau, F. ; Marchand, C. & Marescaux, N. (2016) : Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels - Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées (RSDE) - Seconde phase - Synthèse des résultats de surveillance initiale, INERIS, DRC-15-149870-12457B.
- Berne, C. ; Pignol, D. & Lavergne, J. (2007) : CYP201A2, a cytochrome P450 from Rhodospseudomonas palustris, plays a key role in the biodegradation of tributyl phosphate, Appl Microbiol Biotechnol (2007) 77:135- 144.
- Bertin, J. ; Capus, G. & Morel, B. (2011): Raffinage et conversion des concentrés d'uranium, Techniques de l'Ingénieur, juillet 2011.
- Bourgeois, M. (2010) : Retraitement du combustible - principales opérations, Techniques de l'Ingénieur, Réf. BN3650 V1.
- CEA (non daté) : Le procédé PUREX, <http://www.cea.fr/Documents/monographies/Proc%C3%A9d%C3%A9-PUREX.pdf>.
- Circulaire du 7 mai 2007 : Circulaire du 07/05/07 définissant les " normes de qualité environnementale provisoires (NQE_p) " des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau. Cette circulaire fixe également les objectifs nationaux de réduction des émissions de ces substances et modifie la circulaire DCE 2005/12 du 28 juillet 2005 relative à la définition du " bon état ".
- Circulaire du 5 janvier 2009 : Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation.

TRIBUTYL PHOSPHATE

- Cote, G. (2016) : Extraction liquide-liquide - Définition du procédé -Réactifs industriels, Techniques de l'Ingénieur, Réf. : J2762 V2, 10 décembre 2016.
- CIPR (Commission Internationale pour la Protection du Rhin), 2012, Rapport d'Evaluation sur les Produits Chimiques industriels, http://www.iksr.org/fileadmin/user_upload/Dokumente_fr/Rapport/202_f.pdf
- Décret du 20 avril 2005 : Décret no 2005-378 du 20 avril 2005 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses,
- Eastman (2013): Safety Data Sheet, SKYDROL™PE-5, http://apps.wika.com/declarations/MSDS_Skydrol_en.pdf.
- ECHA (2012) : Substance evaluation report 2012 - Tributyl Phosphate, National Institute of Chemical Safety, Hungary.
- ERAMET (1996) : Métallurgie du nickel, Société ERAMET, Techniques de l'Ingénieur, avril 1996.
- ExxonMobil (2008) : Aviation Lubricants t Stability of Phosphate Ester Aviation Hydraulic Fluids, Technical bulletin, http://www.aviapromvolga.ru/partners/mbm/hyjet_v/download_h/HyJetV_Technical_Bulletin.pdf.
- ExxonMobil (2015) : Safety Data Sheet, HYJET V, <http://site.skygeek.com/MSDS/exxon-mobil-hyjetv5gl-hydraulic-fluid-jet-v-5-gallon.pdf>.
- DK EPA (2016): Environmental and health screening pro-files of phosphorous flame retardants, The Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen.
- Drain, François (non daté): La chimie et sa R&D dans l'industrie nucléaire, Chimie et enjeux énergétiques, http://www.mediachimie.org/sites/default/files/energie_Drain.pdf.
- Environment and Climate Change Canada (2009) : Screening Assessment for the Challenge Phosphoric Acid Tributyl Ester (Tributyl Phosphate), <http://www.ec.gc.ca/ese-ees/default.asp?lang=En&xml=348D65B1-66CB-5417-7B6B-7F3E39CFDBF3>.
- Greneche, D. (2016) : Cycle du combustible nucléaire : généralités et amont du cycle, Techniques de l'Ingénieur, janvier 2016.
- INRS (2008) : Phosphate de tributyle, Fiche toxicologique n°231, Institut national de recherche et de sécurité.
- INERIS (2013) : Phosphate de tributyle, Valeur guide environnementale, DRC-10-102867-00045B.
- INERIS (25 mars 2016) : Résultats de surveillance initiale RSDE détaillés par substance. Substance: 115 - Tributylphosphate.
- INERIS (2015), Possibilité technique et faisabilité économique de la substitution du Tétra Bromo Bisphénol A, Rapport DRC-15-142535-00175A, http://www.ineris.fr/substitution-bpa/sites/default/files/documents/rf3_drc-15-142535-00175a_rapportpbpa_0.docx
- INRS (2012): Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France, Aide-mémoire technique, ED 984, Institut national de recherche et de sécurité.
- INRS (2013): Tanneries et mégisseries, Fiche d'aide au repérage FAR17, INRS.

TRIBUTYL PHOSPHATE

- IPCS (1991): TRI- n -Butyl Phosphate, Environmental Health Criteria 112, International Programme on Chemical Safety (IPCS), <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc112.htm#SectionNumber:1.2>.
- Kirk-Othmer (2007): Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fifth Edition, Volume 25, Wiley-Interscience.
- Lanxess (2016): Fiche de données de sécurité - Tributyl Phosphat, RheinChemie Additives.
- Manamsa, K.; Crane, E.; Stuart, M.; Talbot, J.; Lapworth, D. & Hart, A. (2016): A national-scale assessment of micro-organic contaminants in groundwater of England and Wales, Science of the Total Environment 568 (2016) 712-726.
- National Institute of Chemical Safety (2013a) : Substance evaluation conclusion document as required by REACH Article 48 for Tributyl phosphate - EC No 204-800-2 - CAS No 126-73-8, September 2013, National Institute of Chemical Safety, Hungary.
- National Institute of Chemical Safety (2013b) : Substance evaluation report 2012 Tributyl phosphate - EC No 204-800-2 - CAS No 126-73-8, January 2013, National Institute of Chemical Safety, Hungary.
- Neerathilingam, M.; Volk, D.E.; Sarkar, S. et al. (2010) : H NMR-based metabonomic investigation of tributyl phosphate exposure in rats, Toxicology Letters 199 (2010) 10-16.
- Negrell, C. & Ménard, R. (2016a) : Retardateurs de flamme phosphorés du futur pour les polymères, Techniques de l'Ingénieur, juillet 2016.
- Negrell, C. & Ménard, R. (2016b) : Retardateurs de flamme phosphorés commerciaux pour les polymères, Techniques de l'Ingénieur, juillet 2016.
- Note du 23 mars 2010 : Note du 23 mars 2010 relative aux adaptations des conditions de mise en œuvre de la circulaire du 5 janvier 2009 relative aux actions de recherche et de réduction des substances dangereuses dans les rejets aqueux des installations classées.
- Note du 27 avril 2011 : Note du 27 avril 2011 relative aux adaptations des conditions de mise en œuvre de la circulaire du 5 janvier 2009 relative aux actions de recherche et de réduction des substances dangereuses dans les rejets aqueux des installations classées.
- Note du 19 septembre 2011 : Trame de l'étude technico-économique prévue dans le cadre de la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action RSDE (Recherche de Substances Dangereuses dans l'Eau).
- Note du 11 juin 2015 : Note technique du 11 juin 2015 relative aux objectifs nationaux de réduction des émissions, rejets et pertes de substances dangereuses dans les eaux de surface et à leur déclinaison dans les SDAGE 2016 - 2021.
- OECD (2001) : Tributyl phopshate - CAS n° 126-73-8, OECD SIDS, OECD High Production Volume Chemicals Program, Screening Information Dataset for Tributyl phosphate, SIDS Initial Assessment Report for 12th SIAM, UNEP Publications, Paris, France, <http://webnet.oecd.org/HPV/UI/handler.axd?id=ee6d4851-d46b-4d2a-a0a3-3e34e4f75299>.
- PHE (2016): Tributyl Phosphate - Incident Management, Public Health England, PHE publications gateway number: 2014790.

TRIBUTYL PHOSPHATE

Règlement 166/2006/CE : Règlement (CE) no 166/2006 du Parlement européen et du Conseil du 18 janvier 2006 concernant la création d'un registre européen des rejets et des transferts de polluants, et modifiant les directives 91/689/CEE et 96/61/CE du Conseil (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)

Règlement 1272/2008/CE : Règlement (CE) No 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) no 1907/2006.

Règlement 1223/2009/CE : Règlement (CE) No 1223/2009 du parlement européen et du Conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1993a) : Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Fifth, Completely Revised Edition, Volume B3.