

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

Dernière mise à jour : 28/04/2015

RESPONSABLE DU PROGRAMME

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

EXPERT AYANT PARTICIPÉS A LA RÉDACTION

A.GOUZY : AURELIEN.GOUZY@INERIS.FR

Veillez citer ce document de la manière suivante :
INERIS, 2014. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France :
Mono et dibutylétain cation, DRC-14-136881-07006A, p. 26 (<http://rsde.ineris.fr/> ou
<http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

RESUME

Le monobutylétain cation est un composé chimique organique de formule brute C_4H_9Sn et de numéro CAS 78763-54-9. Le dibutylétain cation est un composé chimique organique de formule brute $C_8H_{18}Sn$ et de numéro CAS 1002-53-5.

Les sources de monobutylétain cation et de dibutylétain cation sont exclusivement anthropiques. Ils sont utilisés de façon notable comme stabilisateurs pour le PVC, comme catalyseurs dans le revêtement électrolytique, les silicones, l'estérification, les polyuréthanes et dans le revêtement du verre.

En France, en 2000, il était utilisé environ 3 000 t/an d'organoétains et la production mondiale était estimée à 50 000 t/an.

Les émissions françaises et européennes de mono et dibutylétain cation vers l'environnement (tous milieux confondus) ainsi que les concentrations de ces substances observées dans l'environnement sont très peu renseignées.

A ce jour, les utilisations du mono et du dibutylétain semblent se contracter notamment en réponse à la réglementation européenne sur les substances chimiques (REACH). Lors de notre étude, nous avons identifié un certain nombre de substances (voire de matériaux) alternatives. Néanmoins, il ne semble pas exister de substitut « universel » pouvant remplacer ces substances dans l'ensemble de la gamme de leurs applications.

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

ABSTRACT

Monobutyltin is an organic compound, its molecular formula is C_4H_9Sn and its CAS number is 78763-54-9. Dibutyltin is an organic compound, its molecular formula is $C_8H_{18}Sn$ and its CAS number is 1002-53-5.

Sources of mono and dibutyltin are exclusively anthropogenic. They are used as stabilisers for PVC, as catalysts for electrolytic coating, silicones, esterification, polyurethanes and in glass coating.

In France, about 3 000 t/year of organotins are used and the world production was estimated at 50 000 t/year in 2000.

French and European emissions of mono and dibutyltin to environment (all media) are very poorly documented.

Little information about concentrations in mono and dibutyltin in the environment has been identified in France.

The use of mono and dibutyltin seems to slightly decrease particularly in response to the European regulation on chemicals (REACH). During our study, we identified numerous alternative substances (or materials). Nevertheless, there is no "universal" substitute which can replace these substances throughout their range of applications.

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

SOMMAIRE

RESUME	2
ABSTRACT	3
1 GENERALITES	5
1.1 DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES	5
1.2 REGLEMENTATIONS	6
1.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE	7
1.4 AUTRES TEXTES	8
1.5 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE	9
1.6 SOURCES NATURELLES	9
1.7 SOURCES NON-INTENTIONNELLES	9
2 PRODUCTION ET UTILISATIONS	10
2.1 PRODUCTION ET VENTE	10
2.2 UTILISATIONS	10
3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT	13
3.1 EMISSIONS ANTHROPIQUES TOTALES	13
3.2 EMISSIONS ATMOSPHERIQUES	13
3.3 EMISSIONS VERS LES EAUX	13
3.4 EMISSIONS VERS LES SOLS	16
3.5 POLLUTIONS HISTORIQUES ET ACCIDENTELLES	16
4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT	17
4.1 COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT	17
4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT	17
5 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS	21
5.1 REDUCTION DES EMISSIONS	21
5.2 ALTERNATIVES AUX USAGES	21
6 CONCLUSION	24
7 REFERENCES	25
7.1 SITES INTERNET CONSULTES	25
7.2 BIBLIOGRAPHIE	25

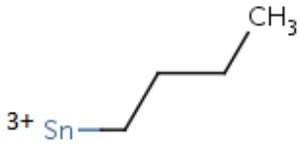
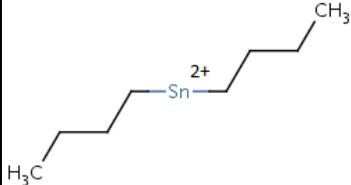
MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

1 GENERALITES

1.1 DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

Les caractéristiques des mono et dibutylétain cation sont présentées dans le Tableau 1 ci-après.

Tableau 1. Caractéristiques générales des mono et dibutylétain cation.

Substances chimiques	N°CAS	N°EINECS	Synonymes
Monobutylétain cation C_4H_9Sn 	78763-54-9	-	monobutyltin ; MBT
Dibutylétain cation $C_8H_{18}Sn$ 	1002-53-5	-	dibutyl stannane ; dibutyltin ; DBT

Le monobutylétain cation et le dibutylétain cation appartiennent à la famille des organoétains ou organostanniques.

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

1.2 REGLEMENTATIONS

1.2.1 TEXTES GENERAUX

L'Annexe XVII du règlement REACH¹ stipule qu'il est interdit :

- de mettre sur le marché ou d'utiliser les composés organostanniques en tant que substances ou dans des mélanges destinés à être utilisés en tant que biocides dans des peintures à composants non liés chimiquement ;
- de mettre sur le marché ou d'utiliser les composés organostanniques en tant que substances ou dans des mélanges destinés à être utilisés en tant que biocides pour empêcher la salissure par micro-organismes, plantes ou animaux sur :
 - o tous les navires destinées à être utilisés sur des voies de navigation maritime, côtière, d'estuaire et intérieure et sur des lacs, quelle que soit leur longueur ;
 - o les cages, flotteurs, filets ainsi que tout autre appareillage ou équipement utilisé en pisciculture ou conchyliculture ;
 - o tout appareillage ou équipement totalement ou partiellement immergé.

Ce même règlement interdit aussi que :

- les composés du dibutylétain soient utilisés après le 1^{er} janvier 2012 dans les mélanges et les articles destinés à être délivrés au public lorsque leur concentration dans le mélange, dans l'article ou dans une partie de l'article dépasse l'équivalent de 0,1 % en poids d'étain ;
- les articles et les mélanges ne satisfaisant pas ces disposition soient mis sur le marché après le 1^{er} janvier 2012, sauf pour des articles déjà utilisés dans la communauté avant cette date ;

Ces dispositions ne s'appliquent pas avant le 1^{er} janvier 2012 aux articles et mélanges suivants : mastics et adhésifs de vulcanisation à température ambiante, peintures et revêtements contenant des composés du dibutylétain en tant que catalyseurs en cas d'application sur les articles, profilés en PVC, tissus revêtus de PVC contenant des composés du dibutylétain en tant que stabilisants, descentes d'eaux, gouttières et accessoires extérieurs, ainsi que matériau de couverture pour toitures et façades.

Le monobutylétain cation et le dibutylétain cation ne sont pas mentionnés dans la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (Directive 2000/60 du 23 octobre 2000 modifiée).

¹ Règlement 1907/2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques.

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

Le règlement 782/2003 interdit, à compter du 1^{er} janvier 2003, l'application ou la réapplication de revêtements contenant des organostanniques sur tous les navires autorisés à battre pavillon d'un Etat membre et impose, à compter du 1^{er} janvier 2008, l'élimination de ces composés (sauf si un revêtement formant barrière en empêche la fuite).

1.2.2 SEUILS DE REJETS POUR LES INSTALLATIONS CLASSEES

L'arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation indique que les rejets respectent les valeurs limites de concentrations suivantes :

- Dibutylétain dichlorure : 0,05 mg/L si le rejet dépasse 0,5 g/j ;
- Dibutylétain oxyde et dibutylétain (sels) : 1,5 mg/L si le rejet dépasse 1 g/j.

1.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE

1.3.1 VALEURS UTILISEES EN MILIEU DE TRAVAIL

D'après l'INRS (2012), la valeur limite d'exposition professionnelle pour les composés organiques de l'étain (dont font partis les mono et dibutylétain cations) est :

- V.L.E.² (France) : 0,2 mg/m³ en Sn.

D'après cette même source, la valeur moyenne d'exposition professionnelle pour les composés organiques de l'étain (dont font parties les mono et dibutylétain cations) est :

- V.M.E.³ (France) : 0,1 mg/m³ en Sn.

² V.L.E. : Valeur Limite d'Exposition.

³ V.M.E. : Valeur Moyenne d'Exposition.

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

1.4 AUTRES TEXTES

1.4.1 ACTION DE RECHERCHE RSDE

Le dibutylétain cation appartient à la liste des substances pertinentes au titre de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets des substances dangereuses dans l'eau RSDE⁴. Le mono et dibutylétain cation appartiennent à la liste des substances à rechercher dans les rejets des stations de traitement des eaux usées urbaines traitant une charge brute de pollution supérieure ou égale à 6 000 kg DBO5/j⁵.

1.4.2 AUTRES TEXTES

Les mono et dibutylétain cation appartiennent à la liste des 823 substances du plan micropolluants 2010-2013⁶.

Les mono et dibutylétain cations sont cités, en tant que composés organostanniques, dans la liste OSPAR⁷ des produits chimiques devant faire l'objet de mesures prioritaires.

1.4.3 REGLEMENTATION INTERNATIONALE

La convention internationale sur les systèmes antisalissures (convention AFS) adoptée le 5 octobre 2001 par l'organisation maritime internationale (OMI) prévoit :

- l'interdiction d'application de composés organostanniques sur tous les navires, à partir du 1^{er} janvier 2003 ;
- l'élimination des composés organostanniques de tous les navires, à partir du 1^{er} janvier 2008 (à moins qu'un revêtement formant barrière empêche ces composés de s'échapper du système antisalissures non conforme sous-jacent).

⁴ <http://www.ineris.fr/rsde/> (consulté en juillet 2014).

⁵ Circulaire du 29 septembre 2010 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées.

⁶ <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Les-micropolluants-dans-les.html> (consulté en juillet 2014).

⁷ http://www.ospar.org/content/content.asp?menu=30950304450153_000000_000000 (consulté en juillet 2014).

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

1.5 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE

Les mono et dibutylétain cation ne sont pas cités dans le règlement 2008/1272, dit CLP. Néanmoins, d'après le site de l'ECHA⁸, la classification suivante peut être associée au dibutylétain cation par les producteurs⁹. Le site de l'ECHA ne recense pas de classification possible pour le monobutylétain cation.



H 302 : Nocif en cas d'ingestion.

1.6 SOURCES NATURELLES

Lors de cette étude, il n'a pas été identifié de source naturelle de monobutylétain cation ou de dibutylétain cation.

1.7 SOURCES NON-INTENTIONNELLES

Les monobutylétain et dibutylétain sont souvent produits dans l'environnement par dégradation du tributylétain¹⁰ (Seine-Normandie, 2008).

⁸ European Chemicals Agency : <http://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database> (consulté en août 2014).

⁹ Tous les industriels n'ont pas forcément attribué aux substances avec l'ensemble des catégories de danger décrites. Il s'agit ici d'une compilation.

¹⁰ Une fiche technico-économique pour le tributylétain est disponible sur le site <http://www.ineris.fr/substances/fr/>.

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

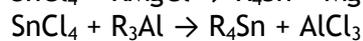
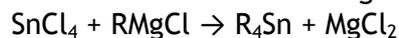
2.1 PRODUCTION ET VENTE

2.1.1 DONNEES ECONOMIQUES

La production mondiale d'organoétains a été multipliée par cinq entre 1950 et 2000. Elle était estimée à 50 000 t/an en 2000. En France, il était utilisé environ 3 000 t/an d'organoétains (année non précisée) (Seine-Normandie, 2008).

2.1.2 PROCEDE DE PRODUCTION

Les organoétains peuvent être produits par réaction de SnCl_4 avec des réactifs de Grignard, des alkyls d'aluminium ou des halogénoalcanes en présence de sodium :



Ils peuvent aussi être synthétisés directement à partir d'étain et d'halogénoalcanes.

2.2 UTILISATIONS

2.2.1 VARIETE D'UTILISATIONS

Les organoétains présentent des champs d'applications très vastes, dépendant de leur type, en tant que stabilisateurs pour le PVC, catalyseurs dans la synthèse de polyuréthanes et revêtement pour le verre.

2.2.2 STABILISATEURS POUR LE PVC

Les organoétains sont utilisés comme stabilisateurs pour le PVC pour éviter la dégradation durant les processus de chauffe et aussi pour réduire la détérioration due à l'exposition aux ultraviolets et aux intempéries (WHO, 2006). Les organoétains utilisés peuvent être le dibutylétain bis(2-ethylhexyglycolate) et le dibutylétain bis(isooctylglycolate). Ce dernier a été progressivement remplacé par le premier (OCDE, 2006).

Le site internet SpecialChem¹¹ recense 158 stabilisateurs employés pour le PVC contenant des organoétains, qui représentent près de 20 % du total des stabilisateurs recensés.

¹¹ <http://polymer-additives.specialchem.com/> (consulté en novembre 2014).

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

En Europe, en 2001, il était utilisé environ 4 105 t/an de butylétain dans les PVC rigides et 729 t/an dans les PVC flexibles (WHO, 2006).

2.2.3 CATALYSEURS

2.2.3.1 REVETEMENT ELECTROLYTIQUE

Le dibutylétain oxyde est utilisé comme catalyseur dans le revêtement électrolytique. Il s'agit du seul organoétain utilisé à cet effet dans l'UE (WHO, 2006).

Le principal usage pour l'électrodéposition contenant du dibutylétain oxyde est comme apprêt pour la protection contre la corrosion pour les véhicules motorisés. En 2000, en UE, il était utilisé entre 700 et 800 tonnes de catalyseurs organostanniques pour le revêtement électrolytique (WHO, 2006).

2.2.3.2 SILICONES

Les organoétains sont utilisés comme catalyseurs pour la vulcanisation¹². Le dibutylétain laurate est l'organoétain le plus souvent utilisé comme catalyseur. Entre 50 et 100 tonnes de catalyseurs organostanniques ont été utilisés pour la production de silicones en UE en 2000 (WHO, 2006).

Les silicones sont utilisées dans les mastics, dans des applications industrielles et dans la réticulation des polyéthylènes (WHO, 2006).

2.2.3.3 ESTERIFICATION

Les organoétains sont utilisés comme catalyseurs dans la production de phtalates, polyesters, résine alkyd et esters d'acide gras via certaines réactions d'estérification. Les organoétains sont utilisés dans ce cadre comme catalyseurs pour réduire la formation de co-produits indésirables et aussi pour fournir des propriétés de couleurs requises (WHO, 2006). Les organoétains employés sont, entre autre, le monobutylétain oxyde, qui représente environ 70 % de la consommation, et le dibutylétain oxyde. Les produits obtenus sont ensuite utilisés comme plastifiants, lubrifiants synthétiques et revêtements.

Les organoétains peuvent aussi être utilisés dans la préparation de certains polyesters comme catalyseurs, pour augmenter la vitesse de réaction. Ainsi on utilise notamment du diacétate de dibutylétain. Les applications des polyesters (toutes origines confondues) sont très nombreuses : revêtement, bâtiment, appareils de génie chimique, électricité et électronique, transport, carrosserie (Jannel, 1992).

¹² La vulcanisation est le procédé chimique visant à incorporer un agent vulcanisant dans un polymère, pour le rendre moins plastique et plus élastique.

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

Parmi les industriels produisant des polyesters interrogés lors de la rédaction de cette fiche, plusieurs n'utilisent pas de mono ni de dibutylétain. Un seul d'entre eux utilise du dibutylétain, à hauteur de 800 kg/an.

2.2.3.4 POLYURETHANES

Les organoétains peuvent être utilisés comme catalyseurs dans les réactions de polymérisation des polyuréthanes. Les organoétains les plus courants dans ses applications sont le dibutylétain diacetate (CAS 1067-33-0), le dibutylétain dilaurate (CAS 77-58-7) et le dibutylétain oxyde (CAS 818-08-6) (ECHA, 2011).

Les applications des polyuréthanes sont :

- les résines uréthanes modifiées pour les encres d'impression, les adhésifs et les revêtements de surface ;
- les élastomères polyuréthanes ;
- les revêtements industriels et automobiles ;
- les mousses isolantes et les rembourrages souples (qui sont la principale application des polyuréthanes) (WHO, 2006).

2.2.4 REVETEMENT DU VERRE

Le monobutylétain trichlorure est le principal produit chimique utilisé pour le Hot End Coating. Dans cette méthode, un oxyde métallique est déposé à la surface des bouteilles de verre chaudes pour prévenir la formation de microfissures. Environ 700 t/an de monobutylétain trichlorure sont utilisés à cette fin et 60 à 100 t/an pour le verre plat. Cette technique serait utilisée pour les bouteilles de lait et donc pas nécessairement pertinente en France (RPA, 2002).

2.2.5 AUTRES UTILISATIONS

D'après le KEMI (2013), le dibutylétain peut être utilisé dans les mousses de sièges automobiles et le monobutylétain peut être utilisé dans les mousses de matelas : cette source n'indique pas dans quel(s) matériau(x) ces substances sont employées. Ils sont employés comme stabilisateurs, comme catalyseurs pour la production de mousses plastiques, comme biocides et antibactériens. Les concentrations types sont de l'ordre de 0,012 mg/kg pour le dibutylétain et de l'ordre de 0,02 mg/kg pour le monobutylétain.

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1 EMISSIONS ANTHROPIQUES TOTALES

Lors de cette étude, nous n'avons identifié de source d'information sur des émissions de mono et dibutylétain que vers les eaux (cf. paragraphe 3.3).

3.2 EMISSIONS ATMOSPHERIQUES

Lors de cette étude, nous n'avons pas identifié de source d'information rapportant des émissions de mono et dibutylétain dans l'atmosphère.

3.3 EMISSIONS VERS LES EAUX

3.3.1 EMISSIONS URBAINES

Les mono et dibutylétains sont recherchés dans le cadre du projet AMPERES¹³ dans les STEP.

Le monobutylétain a été quantifié à des concentrations comprises entre 0,01 et 0,1 µg/L dans 30 à 70 % des eaux usées brutes, et dans des proportions similaires dans des eaux traitées secondaires et des eaux traitées tertiaires (Coquery, 2011). Une STEU classique ne semble donc pas éliminer le monobutylétain.

Le dibutylétain a été quantifié dans 30 à 70 % des eaux usées brutes étudiées à des concentrations comprises entre 0,01 et 0,1 µg/L. Il a été quantifié à des concentrations comprises entre 0,01 et 0,1 µg/L dans moins de 30 % des eaux traitées secondaires et des eaux traitées tertiaires (Coquery, 2011). Une STEU classique semble donc par contre éliminer partiellement le dibutylétain.

3.3.2 EMISSIONS INDUSTRIELLES

RSDE

RSDE est une action de Recherche et de Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau pour les installations classées pour la protection de l'environnement, lancée par le MEDDE en 2002 et pilotée par l'INERIS¹⁴.

¹³ Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles.

¹⁴ <http://www.ineris.fr/rsde/>.

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

La Figure 1 ci-après montre les principaux secteurs contributeurs aux flux de dibutylétain cation, d'après les données RSDE (2014).

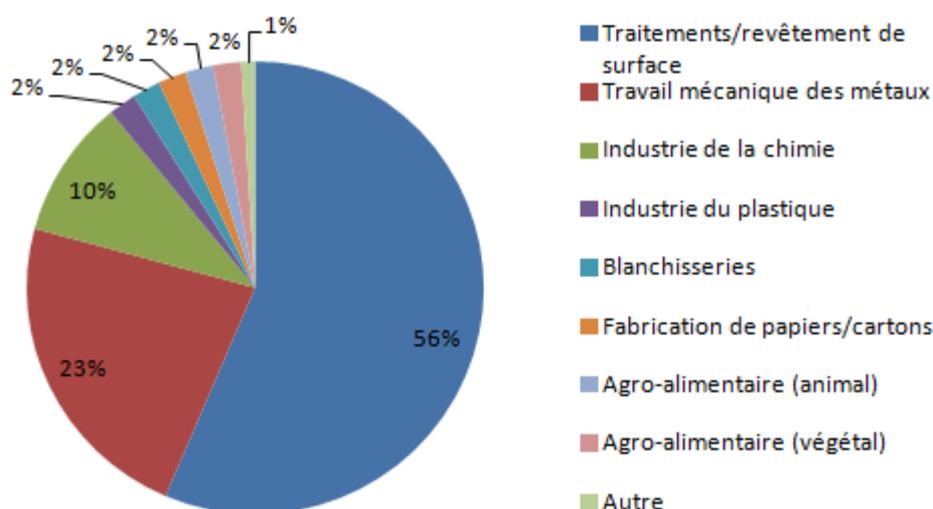


Figure 1. Secteurs contributeurs aux flux de dibutylétain cation vers les eaux, données RSDE 2.

La Figure 1 montre que les flux les plus importants proviennent des traitements/revêtement de surface et du travail mécanique des métaux : cette observation est en cohérence avec l'utilisation possible de cette substance comme catalyseur dans le revêtement électrolytique (cf. §2.2.3.1).

La Figure 2 ci-après montre les principaux secteurs contributeurs aux flux de monobutylétain cation, d'après les données RSDE (2014).

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

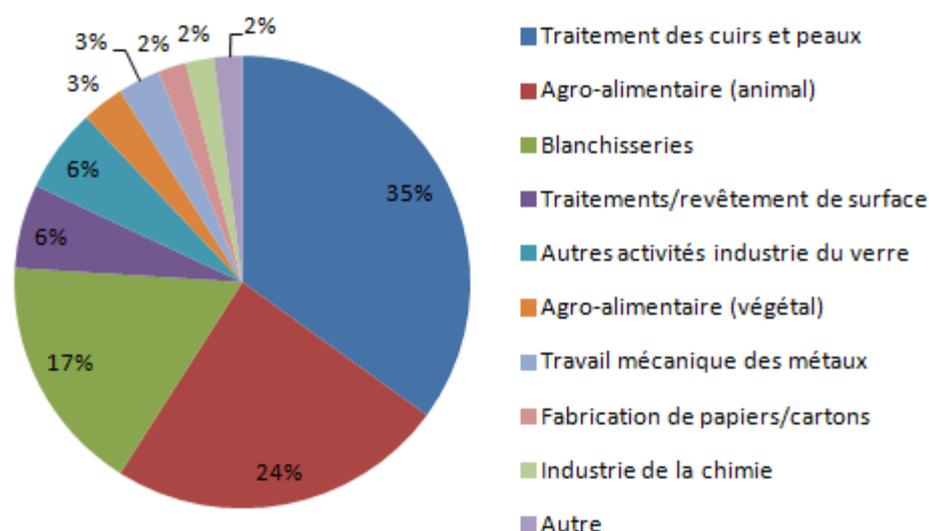


Figure 2. Secteurs contributeurs aux flux de monobutylétain cation vers les eaux, données RSDE 2.

La Figure 2 montre que les flux les plus importants proviennent du traitement des cuirs et peaux et de l'agro-alimentaire (animal). Plusieurs industriels du secteur de la tannerie, interrogés lors de cette étude, ont pourtant déclaré ne pas utiliser de monobutylétain, ni de procédés pouvant en générer. Cependant certaines tanneries pourraient en utiliser en finition.

IREP

Les émissions de l'ensemble des composés organostanniques déclarées dans le cadre de l'arrêté du 31 janvier 2008 par les industriels entre 2009 et 2012, sont présentées dans le Tableau 2 ci-après. Les données affichées sont issues du registre français des émissions polluantes IREP¹⁵. A titre de comparaison, ce tableau comprend également les valeurs de la base de données E-PRTR¹⁶ pour 2012 pour les émissions de l'UE 27.

¹⁵ <http://www.irep.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php>.

¹⁶ European Pollutant Release and Transfer Register : <http://prtr.ec.europa.eu/PollutantReleases.aspx> (consulté en mai 2014).

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

Tableau 2. Emissions de composés organostanniques dans l'environnement, d'après IREP et E-PRTR.

Base de données	IREP					E-PRTR	
	France					France	UE 27
Emissions d'organoétains	2009	2010	2011	2012	2013	2012	2012
Eau (kg/an)	5 470 depuis 1 STEP ¹⁷	-	197 depuis 1 STEP ¹⁸	-	-	-	227 1 site industriel portugais, 1 STEP italienne, 1 STEP belge

Les émissions de composés organostanniques répertoriées se font exclusivement vers les eaux et ont fortement baissé entre 2009 et 2011, ce qui est cohérent avec l'usage déclinant de ces substances.

3.4 EMISSIONS VERS LES SOLS

Ni l'IREP, ni l'E-PRTR ne recensent d'émissions vers les sols.

3.5 POLLUTIONS HISTORIQUES ET ACCIDENTELLES

BASOL est une base de données française sur les sites et sols pollués ou potentiellement pollués appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif. Les organoétains ne sont pas répertoriés dans cette base de données.

Les organoétains ne sont pas non plus répertoriés dans BASIAS¹⁹.

Il n'y a pas de rapport d'incident ou d'accident impliquant le monobutylétain cation ou le dibutylétain cation dans la base ARIA²⁰.

¹⁷ STEP Jacques Monod à Calais.

¹⁸ STEP Seine-Centre à Colombes.

¹⁹ BASIAS : Inventaire historique de sites industriels et activités de service (<http://basias.brgm.fr/>).

²⁰ La base ARIA (Analyse, Recherche et Informations sur les Accidents) recense les incidents ou accident qui ont, ou auraient pu, porter atteinte à la santé ou à la sécurité publique, l'agriculture, la nature et l'environnement, <http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/> (consulté en juin 2014).

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

4.1 COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT

4.1.1 DANS L'ATMOSPHERE

Lors de cette étude, nous n'avons pas identifié de source d'informations sur le comportement des mono et dibutylétain dans l'atmosphère.

4.1.2 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

Hoch *et al.* (2003) ont étudié l'adsorption des dibutylétains dans des sédiments riches en argile et en estuaire. L'adsorption augmente quand le pH et la salinité baissent.

Dai *et al.* (2003) ont trouvé que des constantes d'adsorption sont plus importantes pour les monobutylétains que pour les dibutylétains et ont également démontré l'augmentation de l'adsorption avec la diminution de pH et la diminution de la salinité. Ils ont conclu que l'adsorption de monobutylétain et de dibutylétain est largement contrôlée par leur caractère cationique.

Le monobutylétain est considéré comme facilement biodégradable, avec 69 % de dégradation au bout de 28 jours. Le dibutylétain est considéré comme facilement biodégradable, avec 35 % de dégradation au bout de 28 jours et 56 % au bout de 74 jours (Parametrix, 2002a, b).

4.1.3 DANS LE MILIEU TERRESTRE

Les butylétains sont adsorbés dans les sols minéraux et organiques, avec des coefficients d'adsorption plus importants dans les sols organiques que dans les sols minéraux. L'adsorption des dibutylétains est réversible seulement dans les sols minéraux, tandis que l'adsorption des monobutylétains est irréversible dans tous les sols (WHO, 2006).

4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

4.2.1 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

Les Tableau 3 et Tableau 4 ci-après montrent les concentrations en organoétains (mono, di et tributylétain) dans différents compartiments.

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

Tableau 3. Concentration en mono et dibutylétain, d'après WHO, 2006.

Compartiment	Concentration en monobutylétain (en Sn)	Concentration en dibutylétain (en Sn)	Référence
Eau douce	1,9 µg/L	15,7 µg/L	Summer <i>et al.</i> (2003)
Eau côtière	2,8 µg/L	1,3 µg/L	Summer <i>et al.</i> (2003)
Eau	maximum : 0,076 µg/L	maximum : 0,810 µg/L	Hoch (2001)

Les concentrations en monobutylétain varient, selon les sources, entre 0,076 et 2,8 µg/L, mais sont du même ordre de grandeur entre eau douce et eau côtière ; tandis que les concentrations en dibutylétain varient entre 0,810 et 15,7 µg/L et montrent une forte différence selon l'origine de l'eau.

Tableau 4. Concentrations en organoétains, d'après Seine-Normandie, 2008.

Compartiment	Site	Organoétain (en Sn)
Eau douce	Bassin Adour-Garonne	0,2 - 50 ng/L maximum : 900 ng/L
	Bassin Seine-Normandie	< 0,1 - 2 µg/L

Les concentrations en organoétains sont extrêmement variables, de 0,2 ng/L à 2 µg/L.

4.2.2 DANS LE MILIEU TERRESTRE

Lors de cette étude, il n'a pas été trouvé de concentrations en mono et dibutylétain dans les sols, mais les concentrations en mono et dibutylétain ont été mesurées dans les sédiments.

Lors d'une étude réalisée en France en 2012, le dibutylétain a été quantifié à une fréquence d'environ 61 % dans les sédiments de cours d'eau, avec une valeur maximale de 56,8 ng/g. Il a été quantifié dans tous les bassins (INERIS, 2014).

Les Tableau 5 et Tableau 6 présentent les concentrations mesurées dans les sédiments.

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

Tableau 5. Concentrations en organoétains, d'après Seine-Normandie, 2008.

Compartiment	Site	Organoétain en Sn
Sédiment en eau douce	Bassin Seine-Normandie	en « général ²¹ » : 2 µg/kg MS ²²
	Seine à Poses	4 - 24 µg/kg MS
	Seine à La Bouille	5 - 37 µg/kg MS
Sédiment marin : ports	Loire-Atlantique	2 000 - 19 000 µg/kg MS

Tableau 6. Concentration en mono et dibutylétain, d'après Briant *et al.*, 2013.

Localisation	Concentration en µg Sn/kg MS	
	DBT	MBT
Monde		
Xiamen, Chine	11,97	65
Guanabara, Brésil	3,1	< LD
Puerto Belgrano, Argentine	1 645	-
Chennai, Inde	1 512	1 479
Port d'Anvers, Belgique	103 000	46 000
Mer Méditerranée		
Port d'Alexandrie, Egypte	379	186
Port d'Almeria, Espagne	540	785
Villefranche, France	3 025	3 682
Barcelone, Espagne	-	1 675
Lagune de Venise, Italie	12 623	-
Port-Camargue, France	5 070	710

Les concentrations en dibutylétain varient de 3,1 µg de Sn/kg MS à 12 623 µg de Sn/kg MS et les concentrations en monobutylétain varient de « inférieur à la limite de détection » à 3 682 µg de Sn/kg MS.

Les sédiments marins semblent plus concentrés en mono et dibutylétain que les sédiments d'eau douce.

²¹ Terme utilisé dans la source.

²² MS : matière sèche.

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

4.2.3 DANS L'ATMOSPHERE

Lors de cette étude, nous n'avons pas identifié de source d'information rapportant la présence de mono et dibutylétain dans l'atmosphère.

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

5 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS

5.1 REDUCTION DES EMISSIONS

Les mono et dibutylétains sont recherchés dans le cadre du projet AMPERES²³ (cf. paragraphe 3.3.1). Il ressort qu'une STEU classique ne semble pas éliminer le monobutylétain mais semble éliminer partiellement le dibutylétain.

Le traitement primaire par décantation primaire physico-chimique a un rendement compris entre 30 et 70 % pour le monobutylétain et inférieur à 30 % pour le dibutylétain.

Pour les zones urbaines, le traitement secondaire par bioréacteur à membranes donne des rendements d'élimination supérieurs à 70 % pour les mono et dibutylétains, le traitement par décantation primaire physico-chimique et biofiltre présente aussi un rendement supérieur à 70 % pour le dibutylétain.

Pour les zones rurales, les traitements secondaires par décantation primaire et lagune, par lit bactérien et filtre d'écoulement vertical ou par décantation primaire, lagune et filtre d'écoulement vertical présentent des rendements supérieurs à 70 % pour les mono et dibutylétain.

5.2 ALTERNATIVES AUX USAGES

5.2.1 STABILISATEURS POUR LE PVC

D'après Subsport (2013), il existe des alternatives aux organoétains comme stabilisateur pour le PVC. Les deux principaux substituts sont des stabilisateurs calcium-zinc, à base de stéarate de zinc (CAS 557-05-0) et de stéarate de calcium (CAS 1592-23-0), et hydrotalcite, magnesium aluminium hydroxide carbonate hydrate (CAS 11097-59-9). Ces deux alternatives ne sont pas suspectées de présenter des risques pour l'environnement. De plus, elles présentent des performances similaires aux organoétains.

Le site SpecialChem²⁴ recense les différents additifs pour les polymères, dont les stabilisateurs qui sont présentés dans le Tableau 7 ci-après. Il semble a priori exister une offre importante et des alternatives, mais pour plusieurs d'entre elles il s'agit de composés pouvant également présenter des risques pour les milieux aquatiques.

²³ Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles.

²⁴ <http://polymer-additives.specialchem.com/> (consulté en novembre 2014).

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

Tableau 7. Types de stabilisateurs pour les polymères, d'après SpecialChem.

types de stabilisateurs	nombres de produits recensés
barium/cadmium	16
barium/cadmium/zinc	25
barium/zinc	139
calcium/zinc	207
à base de cuivre	7
co-stabilisateurs	27
kickers	13
plomb	99
organiques	28
organoétains	158
autres métaux mixtes/metal soaps	52

5.2.2 CATALYSEURS

D'après Batt (non daté), il existe plusieurs types de substituts au mono et dibutylétain utilisés comme catalyseurs. Parmi ces substituts, plusieurs sont aussi des composés de l'étain, comme l'oxyde stannique (CAS 21651-19-4), l'oxalate stannique (CAS 814-94-8) et le stannous bis(2-ethylhexoate) (CAS 301-10-0), dont l'usage est très répandu.

D'après cette même source, dans le domaine des uréthanes et des revêtements électrolytiques, des catalyseurs à base de bismuth et de béryllium existent, mais n'ont pas réussi à pénétrer le marché en raison d'un mauvais rendement qualité/prix.

5.2.2.1 ESTERIFICATION

D'après cette même source, pour la production d'esters, l'usage des catalyseurs comme des acides ou des titanates est courant. Les acides sulfurique et sulfonique sont régulièrement employés pour ces productions.

5.2.2.1 POLYESTERS

D'après Batt (non daté), pour la production de polyesters, il existe peu de substituts ne contenant pas d'étain. Ces substituts sont généralement à base de titanates.

Plusieurs industriels du secteur des polyesters, interrogés lors de la rédaction de cette fiche, n'utilisent pas de mono ou dibutylétain. Un seul industriel utilise du dibutylétain, à hauteur de 800 kg/an.

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

5.2.3 REVETEMENT DU VERRE

D'après Batt (non daté), l'alternative au revêtement du verre est l'usage de PET, notamment en ce qui concerne les bouteilles pour un usage quotidien.

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

6 CONCLUSION

Les mono et dibutylétain sont des composés organiques, dont les émissions vers l'environnement sont uniquement anthropiques.

Les mono et dibutylétain sont notamment utilisés comme stabilisateurs pour le PVC, comme catalyseurs dans le revêtement électrolytique, les silicones, l'estérification, les polyuréthanes et dans le revêtement du verre.

Les principaux rejets de mono et dibutylétain se font vers les eaux et sont dus aux industriels. Ces rejets entraînent des teneurs mesurables en mono et dibutylétain dans l'environnement.

En présence d'alternatives avérées (pour les principaux usages de ces substances) et en l'absence de solution de traitement pleinement satisfaisante des rejets industriels (à coût acceptable) une sévèrisation de la réglementation en place pourrait permettre une chute rapide de leur emploi.

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

7 REFERENCES

7.1 SITES INTERNET CONSULTÉS

- ARIA <http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/>
- BASIAS <http://basias.brgm.fr/donnees.asp>
- BASOL <http://basol.developpement-durable.gouv.fr/recherche.php>
- Commission européenne
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:51999DC0706&from=FR>
- ECHA : European Chemicals Agency
<http://echa.europa.eu/>
- E-PRTR : European Pollutant Release and Transfer Register
<http://prtr.ec.europa.eu/PollutantReleases.aspx>
- INERIS Aida http://www.ineris.fr/aida/recherche_xml
- IREP : Registre français des émissions polluantes
<http://www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php>
- OSPAR http://www.ospar.org/content/content.asp?menu=30950304450153_000000_000000

7.2 BIBLIOGRAPHIE

- Batt J. (non daté). The World of organotin chemicals : applications, substitutes and the environment.
- Briant N., Bancon-Montigny C., Elbaz-Poulicher F., Freydier R., Delpoux S., Cossa D. (2013). Trace elements in the sediments of a large Mediterranean marina (Port-Camargue, France) : Levels and contamination history. *Marine Pollution Bulletin* 73 (2013) 78-85.
- Choubert J.-M., Martin-Ruel S., Budzinski H., Miège C., Esperanza M., Soulier C., Lagarrigue C., Coquery M. (2011). Evaluer les rendements des stations d'épuration - Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. *Techniques Sciences et Méthodes*, 1/2 : 25-43.
- Coquery M., Pomiès M., Martin-Ruel S., Budzinski H., Miège C., Esperanza M., Soulier C., Choubert J.-M. (2011). Mesurer les micropolluants dans les eaux brutes et traitées - Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux. *Techniques Sciences et Méthodes*, 1/2 : 25-43.
- Dai S.G., Sun H.W., Wang Y.Q., Chen W.P., Li N. (2003). Biogeochemistry of butyltin compounds in estuarine environments of the Haiha River, China. *ACS Symposium Series*, 835 :370-387.
- ECHA (2011). Background document to the Opinions on the Annex XV dossier proposing restrictions on five Phenylmercury compounds.

MONO ET DIBUTYLETAIN CATION

- Hoch M., Alonso-Azcarate J., Lischick M. (2003). Assessment of adsorption behaviour of dibutyltin (DBT) to clay-rich sediments in comparison to the highly toxic tributyltin (TBT). *Environmental Pollution*, 123(2) :217-227.
- Hoch M. (2001). Organotin compounds in the environment - An overview. *Applied Geochemistry*, 16 :719-743.
- INERIS (2014). Etude sur les contaminants émergents dans les eaux françaises. Résultats de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la Métropole et des DOM. DRC 13-136939-12927A.
- INRS (2012). Valeurs limite d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France.
- Jannel J.-C. (1992). Polyesters insaturés UP. *Techniques de l'ingénieur*.
- KEMI (2013). Hazardous chemicals in textiles - report of a government assignment. Report N° 3/13.
- OCDE (2006). SIDS INITIAL ASSESSMENT PROFILE, Dibutyltin chloride and selected thioglycolate esters.
- Parametrix (2002a). Draft IUCLID data set for DBT (EHMA) (CAS No. 10584-98-2). Prepared by Parametrix Inc. for the Organotin Environmental Programme (ORTEP) Association Stabiliser Task Force, revised April.
- Parametrix (2002b). Draft IUCLID data set for MBT (EHMA) (CAS No. 26864-37-9). Prepared by Parametrix Inc. for the Organotin Environmental Programme (ORTEP) Association Stabiliser Task Force, revised April.
- RPA (2002). Assessment of the risks to health and the environment posed by the use of organostannic compounds (excluding use as biocide in antifouling paints) and a description of the economic profile of the industry.
- Seine-Normandie (2008). "Guide des substances toxiques.", ISBN 978-2-9523536-2-5.
- SUBSPORT (2013). Specific Substances Alternatives Assessment - Lead and its organic compounds.
- Summer K.H., Klein D., Griem H. (2003). Ecological and toxicological aspects of mono- and disubstituted methyl-, butyl-, octyl- and dodecyltin compounds - update 2002. GSF National Research Center for Environment and Health, Neuherberg for the Organotin Environmental Programme (ORTEP) Association.
- WHO (2006). Mono-and disubstituted methyltin, butyltin, and octyltin compounds, Concise International Chemical Assessment Document 73.