

SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT
FRANÇAIS / ENGLISH

**LES CATALYSEURS A BASE METALLIQUE ET LES
RETARDATEURS DE FLAMME BROMES DANS LES PLASTIQUES
LEUR DEVENIR DANS LES FILIERES
DE GESTION DES DECHETS**

**METAL CATALYSTS AND BROMINATED FLAME
RETARDANTS IN PLASTICS
THEIR BEHAVIOR IN WASTE MANAGEMENT PLANTS**

mars 2015

M. DEFRANCESCHI - ExpCheM
R. POISSON - AETV BALARD

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

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

Avertissement :

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

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

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

© RECORD, 2015

RESUME

Dans cette étude est étudié le devenir des catalyseurs à base métallique contenus dans les plastiques, dans les filières de gestion de déchets, que ce soit au niveau de la transformation chimique, du recyclage ou de l'élimination (incinération, stockage, etc.). Le même questionnement est appliqué aux retardateurs de flamme bromés contenus également dans certains plastiques et à un agent synergiste important qu'est l'oxyde d'antimoine, ainsi qu'aux adjuvants à base d'étain.

Pour tenir compte des évolutions technologiques en cours ou à prévoir à brève échéance, sont également étudiés l'état de développement et de mise en œuvre des nouvelles générations de catalyseurs, adjuvants à base d'étain et ignifugeants. Des estimations, en fonction de la nature de ces derniers, des éventuels gains environnementaux et économiques lors de la fin de vie des produits (traitements épuratoires des fumées, gaz de process, biogaz, lixiviats, mâchefers, etc.) sont aussi menés.

MOTS CLES

Traitement des déchets plastiques, catalyseurs métalliques des polymères, retardateur de flamme bromés

SUMMARY

In this study the fate of metal-based catalysts contained in plastics, in waste management processes, is investigated, for the various ways, recycling or disposal (incineration, storage, etc.). The same questioning is applied to brominated flame retardants in plastics and a very important synergist agent antimony oxide, as well as tin adjuvants.

To take into account technological developments underway or anticipated in the near future the status of development and implementation of new generations of catalysts, tin additives and flame retardants are also discussed. Estimates, depending on the nature of the latter, the potential environmental and economic gains at the end of life products (purifying smoke treatment, process gas, biogas, leachate, bottom ash, etc.) are also conducted.

KEY WORDS

Plastic waste treatment, metallic catalysts for plastics, brominated flame retardants

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

Preamble: This report contains many calculations based on assumptions and approximations which allow us to reach an estimation of the flow of substances that would not be available by other means. The numerical results obtained-must therefore be considered with caution and represent orders of magnitude rather than intrinsic values.

Objectif de l'étude

L'objectif principal de cette étude est de comprendre le devenir des catalyseurs à base métallique dans les filières de gestion de déchets, que ce soit au niveau de la transformation chimique, du recyclage ou de l'élimination (incinération, stockage, etc.). Le même questionnement sera appliqué aux retardateurs de flamme bromés, ainsi qu'aux adjuvants à base d'étain.

Il s'agira également de rechercher l'état de développement et de mise en œuvre des catalyseurs, adjuvants à base d'étain et ignifugeants de nouvelle génération et d'estimer, en fonction de la nature de ces derniers, les éventuels gains environnementaux et économiques lors de la fin de vie des produits (traitements épuratoires des fumées, gaz de process, biogaz, lixiviats, mâchefers, etc.).

Plan de l'étude

Le rapport comprend 206 pages.

Partie I : Les catalyseurs à base métallique

1. Le champ de l'étude, le choix des polymères
2. Quelles sont les filières à prendre en compte et les problématiques afférentes
3. Le polyéthylène téréphtalate (PET)
4. Les polyoléfines (PO)
5. Le PU
6. Synthèse des flux
7. Les évolutions

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

8. Inventaires qualitatifs, quantitatifs et toxicologiques des retardateurs de flamme bromés
9. Inventaires qualitatifs, quantitatifs des retardateurs de flamme bromés dans les filières de gestion de déchets
10. Evolutions en cours ou à venir pour les retardateurs de flamme bromés
- Conclusion
11. Inventaires qualitatifs et quantitatifs des stabilisants thermiques à base d'étain du PVC
12. Inventaires qualitatifs et quantitatifs des composés d'étain dans les filières de traitement de déchets
13. Evolutions en cours ou à venir pour les stabilisants thermiques à base d'étain
14. Inventaires globaux de l'antimoine et de l'étain
15. Conclusion

Principaux résultats

Dans les filières de traitement des déchets, on trouve, quelle que soit la filière, des plastiques qui constituent globalement 10% des déchets. A ce jour on constate, notamment en France,

Objectives

The main objective of this study is to understand the current impacts and fate of metal-based catalysts in waste management channels, either in chemical processing, recycling or disposal (incineration, storage, etc.). The same questions will be addressed to brominated flame retardants, as well as tin adjuvants.

It will also be investigating the state of development and implementation catalysts, tin-based adjuvants and new generation of flame retardants and estimate, depending on the nature of the latter, the potential environmental and economic gains at the end of life of the products (purifying smoke treatment, process gas, biogas, leachate, bottom ash, etc.).

Table of content

The report contains 206 pages.

Part I: Metallic catalysts

1. Scope of the study, choice of polymers
2. What are the pathways to be considered and issues related
3. Polyethylene terephthalate (PET)
4. Polyolefins (PO)
5. PU
6. Summary of streams
7. Future trends

Part II: Brominated flame retardants and tin heat stabilizers

8. Qualitative, quantitative and toxicological inventories of brominated flame retardants
9. Qualitative, quantitative Inventories of brominated flame retardants in waste management
10. Current and future developments for brominated flame retardant replacement
- Conclusion
11. Qualitative and quantitative inventories heat stabilizers for PVC tin
12. Qualitative and quantitative inventories tin compounds in waste treatment systems
13. Ongoing and future developments for heat stabilizers tin
14. International Inventories of antimony and tin
15. Conclusion

Main results

In all the disposal solutions of non-hazardous wastes, plastics represent globally 10% of the waste. Today in France the recycling rate is very low around 20% and the

que le taux de recyclage est encore globalement faible (<20%) et que le taux de mise en centre de stockage et d'incinération sont encore élevés (40%).

Par ailleurs, on sait que ces plastiques contribuent à la génération de quantités parfois importantes de métaux antimoine, étain, etc. et d'halogènes comme le chlore et le brome.

On retrouve ces éléments dans toutes les filières de traitement de déchets et parfois cela pouvant impacter la qualité des résidus potentiellement valorisables (ex. des mâchefers), la formation excessive de composés métalliques gazeux en incinération ou dans les biogaz, des lixiviats chargés en éléments dangereux, etc.

Une **matière plastique** est un mélange contenant une matière de base, un polymère, auquel sont ajoutés des additifs qui permettent d'obtenir des objets possédant certaines propriétés requises en ce qui concerne leur tenue mécanique, leur tenue thermique, leur plasticité, leur tenue aux UV, leur couleur, etc.

Dans ce contexte, RECORD a souhaité, **au niveau des polymères**, faire l'inventaire qualitatif et quantitatif des catalyseurs organométalliques et leur devenir dans les filières de traitement : recyclage, UIDND et ISDND puis analyser leur évolution du fait de contraintes environnementales existantes ou à venir.

Dans la consommation de polymère, qui, en 2013, a atteint 280 Mt dans le monde, 6 familles de polymères : le PET¹, le polyéthylène (PE), le PVC², le polypropylène (PP), le polystyrène(PS) et le polyuréthane (PU) comptent pour 80% du volume.

La synthèse des polymères est assez complexe avec deux grandes classes: **la polymérisation en chaîne**, qui couvre une grande majorité des polymères et **la catalyse dite pas à pas**. Elle ne nécessite pas forcément de catalyseurs. Mais s'il y en a un, la catalyse se déroule en phase homogène. Il en résulte une intégration des éléments catalytiques dans la structure du polymère ou une liaison très intime avec ce dernier.

Sur les six polymères précités, ne sont pas pris en compte le PEbd³ (un membre de la famille des PE), le PVC et le PS qui relèvent de la polymérisation radicalaire avec des initiateurs peroxydes organiques et qui a priori ne contiennent pas de métaux.

L'étude se concentre sur les polymères qui utilisent des **catalyseurs organométalliques**, à savoir les **PE** linéaires, les **PP**, le **PET** et les **PU**.

Les polymères pris en compte dans l'étude utilisant des catalyseurs organométalliques représentent environ 60% du volume de polymères utilisés. 10 à 15% sont des polymères thermodurcissables ou élastomères: PUR, polyesters saturés et insaturés (UP), silicones, etc. 45-50% sont constitués de **polymères thermoplastiques**.

Cette distinction est importante dans la mesure où **seuls les seconds sont recyclables** et où les premiers utilisent des catalyseurs de réticulation qui sont, pour certains, mis en question pour des raisons environnementales.

En France, selon les éléments récents, la consommation de polymère est de l'ordre de 4,74 Mt et leurs **déchets de post consommation de 3,3 Mt. Le taux de recyclage est encore globalement faible (de l'ordre de 20%)**. On peut considérer que les déchets plastiques non recyclés se retrouvent **pour moitié dans les UIDND et les ISDND qui représentent**

rate of incineration and land filling facilities represent 40% each.

In addition to that, it is known that plastics contribute to the generation of quantities of metals like antimony, tin, etc. and halogens like chlorine and bromine, which could be rather large.

In this context, RECORD, has decided to launch a study at the level of the basic polymers to make a qualitative and quantitative inventory of the organometallic catalysts and their behaviour in the different waste treatment systems (reuse, incineration and landfilling) followed by an analysis of their evolution due to existing or future environmental constraints.

In 2013, worldwide polymer consumption reached a level of 280 Mt among which 80% come from 6 polymer families: polyethylene terephthalate (PET), Polyethylene (PE), polyvinyl chloride (PVC), polypropylene (PP), Polystyrene (PS) and polyurethane (PU).

*The study is focused on the polymers using **organometallic catalysts** that is to say **Linear PE, PP, PET and PU**. They account for 60% of the polymer used. 10 to 15% are thermoset polymers or elastomers: like cross linked polyurethane (PUR), saturated and unsaturated polyesters (UP), silicones, etc. 45-50% are thermoplastic polymers. **Only this second category (thermoplastics) is recyclable.***

*In France, according to recent elements, the consumption of polymers is of the order of magnitude 4,74 Mt when **post consumption wastes are of the order of 3,3 Mt.***

The world of polymers is complex taking into account the diversity of the characteristics (density, mechanical properties, plasticity, colour, etc.), the types of catalysis and the types of catalysts for a given family of polymer. As a result we have a range of catalysts according to the polymer families.

***Recycling:** the recycled polymer deposit is globally of the order of magnitude of 0,630 Mt and the one of the polymers of the study was evaluated to be 0,485 Mt.*

*During recycling, there **will be no modification of the rate of the catalyst and no loss of catalyst**. Because of their size, **polymers cannot form alloys** without a compatibly additive and the proportion of a polymer in another one is limited to a very low value. Furthermore, in a family of polymers, each quality has a specific temperature of use. If mixed with a polymer standing a higher use temperature and melted at this temperature higher to what it can stand they will de-polymerize.*

*This means that it is essential **that the sorting of polymers be very selective.***

¹ Polyéthylène téréphtalate

²Chlorure de Polyvinyle

³ Polyéthylène basse densité non linéaire

respectivement des gisements de déchets de 13 Mt et 21 Mt, soit au total 34 Mt⁴.

Pour permettre une **approche quantitative** des gisements de polymères nous avons établi leur répartition au regard de leurs applications⁵.

L'univers des polymères en général et celui de l'étude en particulier est complexe du fait de la diversité des **caractéristiques** (densité et propriétés mécaniques), des **types de catalyse** et des **types catalyseurs** pour une même famille de polymère.

Pour connaître la **nature, la forme chimique et les teneurs en éléments métalliques** des catalyseurs utilisés, nous sommes partis de nos bases de données internes actualisées par des éléments produits par les fabricants de catalyseurs et confortés par des contacts avec les fabricants de polymères dont Petrochemicals et Sabic.

Il en résulte toute une gamme de catalyseurs selon les types de polymères à obtenir :

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

2 - Les **Polyoléfines** (PE et PP) relèvent pour :

- a) 70% de la catalyse Ziegler Natta, (TiCl₄, MgCl₂, Al(Et₃))
- b) 15% de la catalyse Philips (chrome sur silice)
- c) 15% de la catalyse métallocène (composé organique de Zr, composé organique d'aluminium (MAO), sur support de silice)

3 - Les **PU** :

- a) Les **TPU⁶**, pour une part de l'ordre de 15%, il n'y a **pas de catalyseurs**.
- b) Les **mousses** représentent 70% avec une moitié flexible et une moitié rigide (sels organiques d'étain).
- c) Les C.A.S.E. (Coating, Adhesives, Sealants & Elastomers) comptent pour 15% et utilisent des composés organométalliques (ex. le plus utilisé : le DBTL).

Disposant de tous ces éléments sur le plan qualitatif et quantitatif, nous avons pu faire une approche des flux et des impacts sur les filières.

Le recyclage

Dans un premier temps, nous avons déterminé **le gisement de polymères recyclés**. Globalement, il est de l'ordre 0,630 Mt et pour les polymères concernés par l'étude nous l'avons évalué à 0,485 Mt. Ce chiffre a été obtenu sur la base des informations concernant les différents polymères de l'étude (PEhd, PEbdL, PP, PET⁷).

Nous avons voulu comprendre la faiblesse de cette filière de recyclage mécanique. En effet, si le recyclage n'est possible que pour les thermoplastiques, c'est le cas des polymères considérés ici.

La polymérisation relève d'une catalyse homogène, c'est clairement le cas pour le PET et le PU où les éléments vont se trouver dans la structure du polymère ou dans les polyoléfines vont se trouver intimement liés au polymère. Au cours de la fusion des **polymères, il n'y aura pas de modification de la teneur en catalyseur et donc pas de perte de catalyseur**.

Par contre deux éléments rendent le problème complexe :

Du fait de leur taille, les polymères sont dans **l'impossibilité de former des alliages**. Ces derniers ne peuvent exister que par ajout d'additifs de compatibilité et a contrario, on est limité à de faibles fractions d'un polymère dans un autre.

Les polymères, selon les nuances ont des températures d'utilisation différentes s'ils sont confrontés à des températures

⁴ On compte 129 UIDND et 261 ISDND

⁵ Nous nous sommes basés sur les proportions de la consommation de polymères au niveau européen. On recoupe assez bien les gisements étudiés comme le PET et le PU.

⁶ Polyuréthane thermoplastique

⁷ Pour le PET on dispose de données assez fiables. Pour le reste, ce sont des évaluations moins précises

supérieures à cette dernière, ils **dépolymérisent**. D'où l'impérieuse nécessité d'un tri sélectif.

Les filières de traitement des déchets

Ayant soustrait les parties recyclées pour chaque polymère nous avons pu établir le gisement de ces polymères qui vont entrer dans les deux filières UIDND (13 Mt) et ISDND (21 Mt) et calculer leurs flux. Compte tenu de la taille des gisements de déchets de chaque filière on passe des chiffres d'UIDND à ceux d'ISDND par un facteur 0,6.

Connaissant le pourcentage de polymère dans les déchets et la teneur en élément des polymères, il est aisé de calculer la teneur théorique en élément dans les déchets.

UIDND

Le tableau suivant résume la situation dans le cas des UIDND

		Rates in wastes (g/t or ppm)							
polymer	% of polymer In wastes	Sb	Zr	Ti	Al	Cr	Mg	SiO ₂	Sn
PET	0.6	1.32							
PO	4.17		0.0016	0.058	0.645	0.016	0.291	1.394	
PU	0.53								1.94
total	5.3*	1.32	0.0016	0.058	0.645	0.016	0.291	1.394	1.94

En tout état de cause dans le cas où les proportions de catalyseurs sont respectées, on fait un certain nombre de constats :

- En ce qui concerne les polyoléfinés (PO), **qui représentent 80% du gisement de polymère dans les déchets**, les teneurs en Zr, Cr et Ti sont très faibles. Les teneurs en Al et Si sont élevées mais on fait l'analyse qu'ils se retrouveront principalement sous forme d'oxyde dans les mâchefers.

- En ce qui concerne le PET, la majorité de l'antimoine doit se retrouver dans les **mâchefers**. Les chlorures et bromures sont gazeux vers 200-400°C et on ne peut pas exclure d'en retrouver dans les cendres volantes ou les REFIO. La production annuelle de Sb est de 100 kg⁸.

- En ce qui concerne le PU, comme pour l'antimoine, les chlorures et bromures d'étain sont gazeux au-delà de 200-400°C et une partie va se trouver dans les cendres volantes et les REFIO. La grande majorité se retrouvera dans les mâchefers.

ISDND

Du fait du ratio de calcul utilisé, on trouve des valeurs représentant 60% de celles du tableau précédent.

Dans le cas des polyoléfinés qui constituent 80% du gisement, en cas de dégradation du polymère, les espèces Al et Si sont peu solubles et doivent se retrouver majoritairement dans les lixiviats.

Dans le cas du PET, s'il perd de son intégrité, les espèces solubles en milieu basique se retrouveront dans le lixiviat sous forme de Sb(V). Par contre l'antimoine forme facilement des espèces **organiques gazeuses** que l'on doit voir apparaître dans **les biogaz** (notamment du Sb(CH₃)₂ et du SbH₃).

Dans le cas du polyuréthane, sa destruction va libérer des produits minéraux à base d'étain dans le lixiviat. En dehors

Waste Incinerators

As regards polyolefin (PO) which represent **80% of the polymers of the study**, the content of Zr, Cr and Ti are very low. The proportion of Al and Si are high but they will be recovered as oxides in the bottom ash.

As regards PET, the majority of the antimony will be in the bottom ash. Tin chlorides and bromides have a high vapour pressure above 200-400°C. We cannot exclude to find them in fly ash and non-hazardous waste incinerator FGCR (Flue Gas Cleaning Residue).

As regards PU: as in the case of antimony chlorides and bromides have a high vapour pressure and we cannot exclude to find them in fly ash and non-hazardous waste incinerator FGCR. The great majority will be in the bottom ash.

Landfilling

In the case of polyolefins, if the polymer degrades, Al and Si species which are not so soluble will mostly be found in the leachates. In the case of PET, if it is disintegrated, the antimony species are soluble in alkaline conditions. However, antimony leads easily to organic gaseous species that will be found in the biogas. In the case of polyurethane, its destruction will yield to soluble tin mineral products in the leachates. On the other end, in aqueous solutions there exist numerous organic compounds, most of them are toxic. Numerous gaseous species have shown to be present in the biogas.

Evolution

PET: all attempt to demonstrate that antimony could be released into water have failed. Numerous projects to find an other catalyst (Al, Ti) also failed. Only Ge is known to give a better transparency but it is expensive. In addition to that PET

⁸ La production annuelle d'éléments est obtenue à partir de la teneur en g/t d'éléments et la teneur en tonne du gisement de polymère. Dans ce cas le gisement est de 78000t et la teneur en élément de 1,32g/t.

du milieu acide, il y a une prédominance de l'étain (IV). Par ailleurs, il existe, dans les milieux aqueux, de nombreux **composés organiques** pour la plupart **toxiques**, dont une partie peut se retrouver dans les lixiviats. Ce sujet a été très étudié. De nombreuses espèces gazeuses d'étain ont été mises en évidence. Et on mesure des **concentrations importantes d'étain dans les biogaz**.

Evolution

Le PET : Toutes les tentatives pour démontrer qu'il libérerait de l'antimoine dans l'eau sont restées vaines. De nombreux essais pour trouver un autre catalyseur (Al, Ti) sont restés sans résultat réellement probants. Seul le Ge est reconnu pour conférer une meilleure transparence, mais étant plus cher, la substitution de l'antimoine n'est pas envisagée.

Les polyoléfines : ne sont pas directement touchées par la réglementation 113 (entrée en vigueur depuis le 14 janvier 2011, concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires), qui concerne surtout les phtalates utilisés comme plastifiant notamment dans le PVC. Apparemment, à ce jour, il est considéré qu'il n'y a pas de lixiviation de phtalates via les polyoléfines. Néanmoins une pression s'exerce sur les producteurs pour garantir des produits sans phtalates. A priori leur suppression (bien qu'au niveau de 1,5% du catalyseur) leur pose un problème technique car c'est un élément qui permet d'avoir un large spectre de qualités. Certains fabricants (LYONDELL) ont sorti des catalyseurs sans phtalates. Mais ils restent peu utilisés.

Catalyseurs organostanniques : Les catalyseurs à base de dibutyle ou dioctyle d'étain sont touchés par la décision 2009/425/CE du 28 mai 2009, relative à la mise sur le marché et à l'utilisation des composés organostanniques. Elle a limité leur teneur à 0.1% pour certains d'entre eux en janvier 2012 puis janvier 2015 pour d'autres.

Ces catalyseurs très performants sont utilisés dans la **synthèse des polyuréthanes** (mousses et produits réticulés), dans la formation **des esters ou polyesters** notamment les PMMA, polycaprolactone, les polyesters réticulés, etc. et dans la **réticulation des silicones**.

Les acteurs touchés sur les deux premiers points ont réagi, en prenant des brevets et en mettant sur le marché des catalyseurs sans composés organostanniques. Notamment les mousses de PU sont maintenant traitées avec des sels organiques d'étain.

Les siliconniers directement impactés, ont aussi réagi en prenant de nombreux brevets sur des catalyseurs sans étain. Ils admettent toutefois que les nouveaux catalyseurs sont à ce jour moins performants et que la durée de vie des produits pourrait en être réduite..

Dans le contexte du traitement des déchets plastiques, RECORD a aussi souhaité, **au niveau des plastiques**, faire l'inventaire qualitatif et quantitatif des **retardateurs de flamme bromés (RFB)** et des **adjuvants à base d'étain**, et d'apporter des connaissances sur leur devenir dans les filières de traitement : recyclage, UIDND et ISDND puis analyser leurs évolutions du fait de contraintes réglementaires existantes ou à venir.

Pour répondre aux besoins de résistance au feu des plastiques, on doit incorporer des retardateurs de flamme⁹.

⁹ Le rôle des retardateurs de flamme est d'interférer avec l'une des quatre étapes du processus de combustion, c'est-à-dire durant l'échauffement, la décomposition, l'inflammation ou la propagation des flammes, et par là-même de différer le déclenchement d'un feu.

*is the best example of recycling, **Antimony will remain in use for a certain time.***

Polyolefin; are not directly concerned by the regulation 113 (existing since January 2011 for the materials and objects which are in contact with food). Apparently, there is no leaching of phthalate from the polyolefin. Nevertheless a pressure is put on manufacturers to guaranty phthalate-free PO. Any how the manufactures follow the action of LYONDELL to patent phthalate-free catalyst. But these are not yet really used.

Organostannic catalysts: catalysts based on dibutyl or dioctyl tin are in the frame of the decision 2009/425/CE may 29th 2009, concerning the sale and the use of organo-stannic compounds. Their concentration has been limited to 0.1%, for some of them in January 2012 and for some others in January 2015.

These high performance catalysts are used in the **synthesis of polyurethane, esters or polyesters**, and in cross linking of **silicones**. The actors impacted on the two first points have responded by filing numerous patents and to propose catalysts without organo-stannic compounds. Presently most of the actors do prepare PU foam with organic salt of tin.

The Silicone manufacturers directly concerned have responded rather rapidly applying numerous patents on tin-free catalysts. They recognize that the new catalysts are not as efficient as the tin ones. This will be detrimental for the life duration of the products.

In the context of plastics waste treatment, RECORD has asked for a qualitative and quantitative inventory of the brominated flame retardants (BFRs) and tin heat stabilizers and their behaviour in the different waste treatment systems (reuse, incineration and landfilling) and for an analysis of their evolutions linked to present or future environmental constraints.

For fire resistance requirements, flame retardants are incorporated in plastics and BFRs are found in numerous applications, such as electric and electronic equipment, buildings, transportation, and textiles and furnishing. The BFR nature is mostly connected to the application for which the plastic was developed rather than the nature of the polymer composing the plastic. There are no specific flame retardants for a given polymer, and flame retardants are developed for a given polymer and for a given application. Among the flame retardants, BFRs are considered to be more efficient and are used in large quantities in the electric and electronic equipment (EEE). The term RFB means hydrocarbon molecules containing one or more bromine atoms.

As electronic devices contain large quantities of flame retardants, the present study is limited to plastics of the electric and electronic equipment (EEE). The study considers all the EEE plastics, in three main sectors, recycling, incineration and storage.

Recycling of wastes is fraught with two difficulties. First, BFRs are in non-thermoplastics which are not recyclable. For those wastes that ends up in household waste streams, when in incineration plants, the bromine release remains low compared to chlorine from PVC and, when in ISDND, volatile compounds can be found in biogas.

On trouve des RFB dans de nombreuses applications allant des équipements électriques et électroniques, à la construction en passant par les transports, les textiles et l'ameublement. La présence de RFB est davantage liée à l'application pour laquelle le plastique a été développé qu'à la nature du polymère composant le plastique. Il n'existe pas de retardateurs de flamme spécifique pour un polymère donné, mais des retardateurs de flamme développés pour un polymère et pour une application donnée. Parmi les retardateurs de flamme, les RFB sont considérés comme les plus performants à dosage équivalent et ils sont utilisés en grande quantité dans les EEE. Sous le vocable RFB figurent des molécules hydrocarbonées contenant un ou plusieurs atomes de brome.

Pour limiter le champ d'investigation, les plastiques de l'électronique contenant de grandes quantités de retardateurs de flamme, l'étude s'est limitée aux seuls plastiques de l'électronique (DEEE). La teneur moyenne en RFB des plastiques est de l'ordre de 2%.

Le domaine d'étude est l'ensemble des matières plastiques EEE, dans les trois filières principales, le recyclage, l'incinération et le stockage. Le recyclage de ces déchets se heurte à des difficultés de deux types. D'une part, les DEEE sont souvent réalisés dans des plastiques non thermoplastiques qui sont non recyclables. Pour les déchets qui se retrouvent dans les filières de déchets ménagers : en UIDND, il y a libération de brome qui reste faible par rapport au chlore venant du PVC et en ISDND, on peut retrouver des composés volatils dans les biogaz.

En UIDND, on retrouve des taux de RFB dans les fumées inférieurs à 0,01% et ils sont non détectables dans les mâchefers. Le brome quant à lui, se retrouve dans des produits de la décomposition thermique : HBr et Br₂. Le brome est retrouvé essentiellement dans les émissions gazeuses à plus de 75%. Le brome, est présent en petites quantités, dans les mâchefers. Il est susceptible de s'adsorber sur les cendres volantes.

Les fumées sortant des fours d'incinération sont composées de nombreux produits de combustion. Outre les composés organiques chlorés (et bromés), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les biphenyls polychlorés (PCB), de petites molécules CO, NO_x, etc., on trouve divers composés bromés. En plus des résidus de molécules de RFB et des produits de décomposition HBr et Br₂, il y a des dioxines et des furannes mixtes (chlorés/bromés) et des bromures métalliques.

Dans les UIDND, de petites quantités de dioxines et de furannes mixtes chlorés/bromés se forment et sont présentes principalement dans les cendres volantes et peuvent se retrouver dans des proportions moindres dans les émissions gazeuses.

La formation de dioxines et de furannes bromés dépend de la composition chimique du RFB, mais à ce jour, il n'y a aucune relation évidente entre un retardateur de flamme donné et la structure moléculaire des dioxines formées. Les études actuellement disponibles montrent que **la quantité totale de dioxines/furannes ne dépend pas de la quantité de RFB introduite dans le combustible incinéré.**

De plus, la présence de brome favorise la vaporisation des métaux sous forme de bromures.

Comme l'oxyde d'antimoine, Sb₂O₃, est un agent synergiste des retardateurs de flamme bromés d'une part et un ignifugeant des plastiques chlorés (PVC) d'autre part, l'étude s'est étendue à ce composé dont l'importance est loin d'être négligeable (de l'ordre de 30% des RFB). Nous avons évalué

In UIDND, quantities of BFRs in gaseous emissions are lower than 0.01 % and they are not detectable in bottom ashes. Bromine is transformed into HBr and Br₂. Bromine is found mainly in gaseous emissions in concentrations higher than 75%. Bromine, almost absent in bottom ash, can be adsorbed on fly ash.

The fumes leaving the incinerator furnaces are composed of many products of combustion. In addition to the chlorinated (and brominated) organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), polychlorinated biphenyls (PCBs), small molecules CO, NO_x, there are various brominated compounds. In addition to molecules of BFRs and HBr and Br₂ decomposition products, mixed (chlorinated / brominated) dioxins and furans and metal bromides can be found.

In waste incineration plants, small amounts of chlorinated / brominated mixed dioxins and furans form and are present mainly in the fly ash and to a lesser extent in gaseous emissions. The formation of brominated dioxins and furans depends on the chemical composition of the RFB, but nowadays, there is no obvious relationship between a given flame retardant and structure of dioxins formed. The total amount of dioxins / furans is independent of the presence of BFRs entering. The studies currently available show that the total amount of dioxins / furans do not depend on the amount of RFB introduced into the incinerated fuel.

Moreover the presence of bromine promotes vaporization of the metals in the form of bromides.

As antimony trioxide, Sb₂O₃, is a synergist of brominated flame retardants and a flame retardant for chlorinated plastics (PVC), the study was extended to the compound whose importance is far from negligible as this will increase the Sb content of the bottom ashes. An assessment of the amounts of antimony, in waste treatment systems was also made.

As a flame retardant for PVC the Sb content of all combined quality PVC is 0.01%, which is half of the PET antimony content. But in Europe and in France PVC waste deposit is much higher than that of PET. Ultimately the effect is of the same order of magnitude.

Tin compounds are found as thermal stabilizers for PVC they are gradually replaced by Ca / Zn and account for 2% heat stabilizers. And based on the total PVC that makes an average grade of 0.0315% level close to that in the PU. But the PU volume is 3 times lower than that of PVC.

The table below contains the data on which the antimony from both catalysts and flame retardant synergists, and tin which can both be derived from catalysts and thermal stabilizers. There are other potential sources that are not addressed here.

So starting from the global market of each element (Sn, Sb and Br) (column 1), knowing the global market for each of the polymers (column 2), we can approximate the rate of each of the elements in polymers (column 4). Knowing the amount of each polymer in the waste (column 4), in view of the total annual amount of waste in France (column 5) and the proportion of polymer in waste (column 6), it's possible to estimate the order of magnitude. of each element in the polymer (column 7) and the content of each element in the waste (column 8) and finally the total amount of each element (column 9).

succinctement les quantités d'antimoine, dans les filières de traitement de déchets ménagers en faisant l'hypothèse majorante que le gisement de déchets électroniques se retrouve dans ces déchets.

En tant que synergiste on observe une teneur en antimoine dans les DEEE égale à plus de 20 fois celle de l'antimoine catalyseur du PET.

En tant qu'ignifugeant du PVC la teneur globale en Sb toute qualité de PVC confondues est de 0,01% ce qui est la moitié de la teneur en antimoine de PET. Mais en Europe et en France le gisement massique de déchet PVC est bien supérieur à celui du PET. In fine l'effet est du même ordre de grandeur.

Les composés à base d'étain se retrouvent encore comme stabilisant thermique du PVC mais sont progressivement remplacés par de Ca/Zn et ne comptent plus que pour 2% des stabilisants thermiques. Rapportés à la totalité des PVC cela fait une teneur moyenne de 0.0315 %, teneur proche de celle dans le PU mais le volume de PU est 3 fois inférieur à celui du PVC.

Le tableau ci-dessous, regroupe les données sur l'antimoine qui provient à la fois de certains catalyseurs et d'agents synergistes de retardateurs de flamme, et de l'étain qui peut à la fois provenir de catalyseurs et de stabilisants thermiques. A noter qu'il existe d'autres sources potentielles qui ne sont pas abordées ici.

Ainsi en partant du marché mondial de chacun des éléments (Sn, Sb et Br) (colonne 1), connaissant le marché mondial de chacun des polymères (colonne 2), on peut approximer le taux de chacun des éléments dans les polymères (colonne 4). Connaissant la quantité de chaque polymère dans les déchets (colonne 4), compte tenu de la quantité totale annuelle de déchets en France (colonne 5) et de la proportion de polymères dans les déchets (colonne 6), on évalue l'ordre de grandeur de chaque élément dans le polymère (colonne 7) puis la teneur de chaque élément dans les déchets (colonne 8) et enfin la quantité totale de chaque élément (colonne 9).

	(1) element mass (t)	(2) polym er mass (Mt)	(3) element % in polymer	(4) polymer quantity in wastes (Mt)	(5) waste total quantity (Mt)	(6) Polymer/ waste ratio %	(7) Element concentr ation in polmyer g/t	(8) Element concentr ation in wastes (g/t)	(9) total quantity of element (kg)
Sn									
Heat stabilizer	12 600	40	0,032	0,1315	13	1,0115	315	419,00	
Sn PU	5 490	15	0,037	0,069	13	0,53	366	133,85	
Sb									
PET Sb CATA	8 000	48	0,017	0,078	13	0,6	166,67	78,00	
PET Sb CATA	10 560	48	0,022	0,078	13	0,6	220	102,96	
Sb heat stabilizer	4 000	40	0,01	0,1315	13	1,0115	100	1,012	133,02
Sb FRF	110 000	20	0,550	0,075	13	0,577	5500	31,731	2379,81
Sb Synergist	132 800	28	0,474	0,075	13	0,577	4743	27,363	2052,20
Br									
RFB	452 000	28	1,614	0,075	13	0,577	16 143	93	6 985
Br	169 500	28	0,605	0,075	13	0,577	6 054	35	2 619

Trois fabricants (ICL, Albermarle et Chemtura) se partagent le marché des RFB. ICL Industrial Products est le plus grand producteur mondial de brome. Il produit plus du tiers du brome mondial et a une capacité de production de 280 000 tonnes, grâce à son implantation sur la Mer Morte (ICL a absorbé Dead Sea Bromine).

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

On assiste actuellement à une tendance à réduire, voire éliminer ces retardateurs bromés. D'autre part, doit être pris en compte le fait que, pour des raisons de sécurité, de nombreux équipements électriques et électroniques ne peuvent être fabriqués avec des polymères dépourvus de retardateurs de flammes. Avec le durcissement des réglementations anti-feu, on attend un développement continu de la demande de retardateurs de flamme (bromés et autres) avec une croissance moyenne qui devrait se stabiliser à environ 4% par an.

Three manufacturers (ICL Albermarle and Chemtura) share the market BFRs. ICL Industrial Products is the world's largest bromine producer. It produces more than a third of the world bromine and has a production capacity of 280 000 tones, thanks to its location on the Dead Sea (ICL has absorbed the Dead Sea Bromine).

Around the World, the use of certain brominated flame retardants (BFRs) is prohibited or restricted, but many other brominated derivatives continue to be used for various applications. Products treated with conventional RFB, whether in use or whether waste release of BFRs in the environment (air, soil and water). These contaminants can then spread into natural environments, enter the food chain, where they are present mainly in animal foods and derivatives.

There is a tendency to reduce or eliminate these brominated retardants. On the other hand, must be taken into account that many electrical and electronic equipment can be manufactured with polymers without flame retardants.

With the strengthening of fire regulations, continued development of flame retardants (Br or not) with an average demand growth is expected to stabilize at around 4% per year.