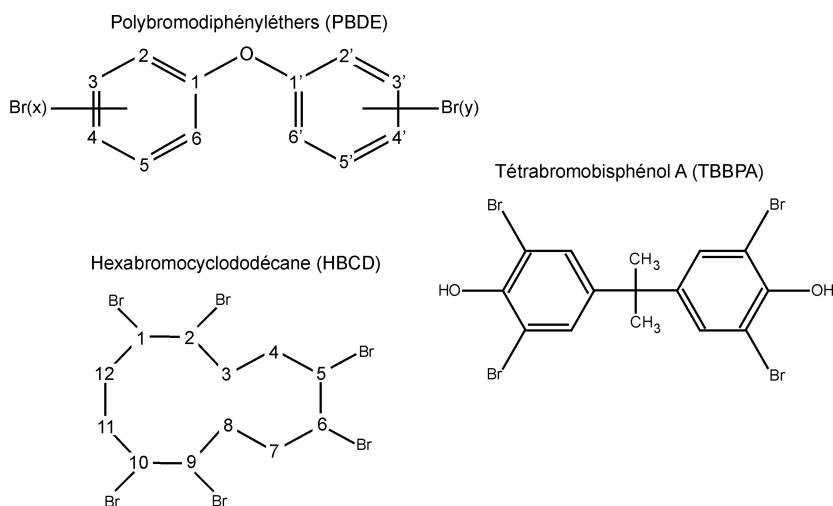


# Introduction

La production et l'utilisation de substances chimiques à fonction de retardateurs de flamme ont débuté au milieu du XX<sup>e</sup> siècle, afin de limiter l'inflammabilité de certains matériaux combustibles, via une diminution du risque de départ de feu et/ou un freinage du processus de combustion. Il existe aujourd'hui de nombreux types de retardateurs de flamme, agissant soit par voie chimique soit par voie physique, ceux-ci étant incorporés dans les produits et matériaux concernés (textiles, rideaux, vêtements, sièges, plastiques, mousses, capitonnages, résines, circuits imprimés, câbles, téléviseurs, ordinateurs...) à des teneurs allant en général de 5 à 20 %.

Les retardateurs de flamme bromés (RFB) représentent 30 % des retardateurs de flamme utilisés au niveau européen. Trois groupes chimiques dominent les usages courants (figure 1) : les polybromodiphényléthers (PBDE), le 1,2,5,6,9,10 hexabromocyclododécane (HBCD) et le tétrabromobisphénol A (TBBPA).



**Figure 1 : Structures chimiques des principales familles de retardateurs de flamme bromés**

Du point de vue de leur structure chimique, les PBDE sont des éthers aromatiques bicycliques. Leur classification suit le système IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) et s'appuie sur le nombre et la position des atomes de brome dans le cycle. Il en existe actuellement 209. Pour les différencier, la nomenclature usuelle consiste à les désigner par un nombre

donnant des informations sur le degré de bromation (nombre d'atomes de brome dans la molécule) et sur la position des atomes de brome sur les cycles benzéniques (Ballschmiter et coll., 1993). Par exemple, le 2,2',4,4',5-pentabromodiphényléther et le 2,2',4,4',6-pentabromodiphényléther, deux penta-BDE, sont identifiés comme BDE 99 et BDE 100. Le décabromodiphényléther, dernier de la série, est identifié comme BDE 209.

La réglementation européenne interdit depuis août 2004 deux mélanges « techniques » de PBDE historiquement utilisés industriellement (tableau I), à savoir l'octa-BDE et le penta-BDE (ou mélange DE-71), mais autorise encore le mélange déca-BDE (Directive 2002/95/EC de l'European Parliament and of the Council - 27 janvier 2003). Ce dernier est essentiellement composé de BDE 209, celui-ci pouvant se décomposer en congénères plus faiblement bromés par dégradation physique (notamment sous l'influence des rayonnements UV) (Kajiwara et coll., 2008).

**Tableau I : Composition (en %) des trois mélanges de PBDE à usage industriel**

| Congénères | Penta-BDE | Octa-BDE | Déca-BDE |
|------------|-----------|----------|----------|
| Tri-BDE    | 0-1       |          | 0,3-3    |
| Tétra-BDE  | 24-38     |          |          |
| Penta-BDE  | 50-62     | 0-0,5    |          |
| Hexa-BDE   | 4-12      | 5,5-12   |          |
| Hepta-BDE  |           | 42,3-58  |          |
| Octa-BDE   |           | 26-36,1  |          |
| Nona-BDE   |           | 8-14     | 0,3-3    |
| Déca-BDE   |           | 0-3      | 97-98    |

Les PBDE sont des retardateurs de flamme additifs. Ils ne sont pas liés aux matériaux par des liaisons chimiques, mais par un phénomène physique, et peuvent par conséquent faire l'objet d'un relargage depuis les matériaux dans certaines conditions. Ils agissent en empêchant les réactions radicalaires en phase gazeuse, et ralentissent ainsi la combustion voire l'alimentation de celle-ci en gaz inflammables.

Le TBBPA, quant à lui, a une structure chimique proche de celle du BPA, avec deux cycles aromatiques liés par un pont carbone. Contrairement aux PBDE, le TBBPA est un composé utilisé en tant que réactif dans les matériaux, donc avec une liaison forte à ceux-ci.

L'HBCD occupe la troisième place au classement des retardateurs de flamme bromés les plus utilisés. L'HBCD « technique » est un mélange principalement constitué de trois diastéréoisomères (composés identiques sauf sur le plan de la disposition spatiale de leurs atomes), à savoir l'alpha-, le bêta- et le gamma-HBCD, qui se répartissent dans la proportion d'environ 70 à 95 % de

$\gamma$ -HBCD pour 5 à 30 % d' $\alpha$ - et de  $\beta$ -HBCD. Ces composés se caractérisent globalement par des propriétés physico-chimiques qui les rendent lipophiles et bioaccumulables, au même titre que certains polluants organiques persistants (POP) halogénés (dioxines, polychlorobisphényles).

La production de certains RFB (notamment les mélanges penta-BDE et octa-BDE précédemment mentionnés) a été stoppée dans certains pays dont l'Europe durant ces dernières années, en raison de la mise en évidence ou de la suspicion de certains éléments préoccupants pour la santé de l'homme. D'une part, et à l'inverse d'autres POP, leur présence s'est accrue ces dernières décennies dans l'environnement, dans la faune, mais également chez l'homme. D'autre part, différentes études ont fait état d'effets biologiques délétères consécutifs à une exposition aux RFB, en particulier sur des systèmes *in vitro* et/ou modèles animaux. La présence des RFB dans l'environnement immédiat et quotidien des populations des sociétés développées, via l'alimentation et de nombreux produits manufacturés, ainsi que leur caractère de « perturbateurs endocriniens » en font en particulier des substances retenant l'attention à la fois de la communauté scientifique, des pouvoirs publics et des consommateurs, ceci depuis environ le milieu des années 1990.

## BIBLIOGRAPHIE

BALLSCHMITER K, MENNEL A, BUYTEN J, FRESENIUS J. Long chain alkyl-polysiloxanes as non-polar stationary phases in capillary gas chromatography. *Anal Chem* 1993, **346** : 396-402

KAJIWARA N, NOMA Y, TAKIGAMI H. Photolysis studies of technical decabromodiphenyl ether (DecaBDE) and ethane (DeBDethane) in plastics under natural sunlight. *Environ Sci Technol* 2008, **42** : 4404-4409