



(ID Modèle = 454913)

Ineris-20-177538-2403850-v1.0

22/10/2020

**Campagne d'analyse sur la teneur en brome et
composés bromés dans les plastiques du
broyage de déchets d'équipements
électriques et électroniques (DEEE)**



maîtriser le risque
pour un développement durable

PRÉAMBULE

Le présent document a été réalisé au titre de la mission d'appui aux pouvoirs publics confiée à l'Ineris, en vertu des dispositions de l'article R131-36 du Code de l'environnement.

La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations utilisées.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La mission ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser ce document après cette date.

Au vu de ses missions qui lui incombent, l'Ineris, n'est pas décideur. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre des missions qui lui sont confiées, ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur dans sa prise de décision. Par conséquent, la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour chaque utilisation du document en dehors de l'objet de la mission.

Nom de la Direction en charge du rapport : Direction Sites et Territoires

Rédaction : SCHNURIGER Benoit

Vérification : GAUCHER RODOLPHE

Approbation : Document approuvé le 22/10/2020 par RAMEL MARTINE

Table des matières

Résumé	5
1. OBJET ET CONTEXTE	6
1.1 Cadre de l'étude	6
1.2 Contexte réglementaire	6
1.3 Choix des sites, gisements et procédés mis en œuvre	13
2. ECHANTILLONNAGE	14
2.1 Procédures existantes	14
2.2 Procédure établie pour la campagne Ineris	16
2.3 Mise en œuvre sur le terrain.....	19
3. ANALYSES.....	21
3.1 Programme analytique	21
3.2 Résultats	22
4. CONCLUSION	32
5. BIBLIOGRAPHIE.....	33
6. GLOSSAIRE	34
7. ANNEXES	35

Table des tableaux

Tableau 1 : Limites de concentrations autorisées pour les substances ciblées par la Directive RoHS ..7	
Tableau 2 : Liste des POP justifiant une élimination des déchets au titre du règlement POP, et seuil dérogatoire associé.....8	
Tableau 3 : Synthèse des dispositions encadrant la problématique des RFB dans les DEEE..... 11	
Tableau 4 : Synthèse des limites de concentrations applicables à certains RFB dans le cadre de la réglementation déchet et de la réglementation POP 12	
Tableau 5 : Taille des échantillons (norme CLC/TS 50625-3-1) 15	
Tableau 6 : Evolution des paramètres statistiques en fonction du nombre de broyats analysés.....23	
Tableau 7 : Distribution de la concentration en brome des broyats dans les flux avant tri.....23	
Tableau 8 : Distribution de la concentration en brome des broyats dans les flux après tri dont la concentration en brome est faible.....25	
Tableau 9 : Comparaison des concentrations déterminées par XRF et par la norme NF EN 14582 (mg/kg) 26	
Tableau 10 : Concentration en TBBPA (mg/kg) 28	
Tableau 11 : Concentrations efficaces pour l'ignifugation des polymères [17] 29	
Tableau 12 : Echantillons composites - Concentrations en brome (mg/kg) déterminées NF EN 14582 29	
Tableau 13 : Echantillons composites - Concentrations en brome (mg/kg) extrapolées à partir des analyses XRF 29	
Tableau 14 : Dosage des RFB dans les échantillons composites – Concentration en mg/kg 31	

Table des figures

Figure 1 : Synthèse des recommandations de la circulaire de 2012 en matière de gestion de la fraction plastique des DEEE 10	
Figure 2 : Densité des différents polymères [15] 13	
Figure 3 : échantillonnage après procédé (norme CLC/TS 50625-3-1)..... 16	
Figure 4 : Comparaison des concentrations déterminées par XRF et par la norme NF EN 14582 (mg/kg) 27	
Figure 5 : Dosage des RFB dans les échantillons composites – Concentration en mg/kg 31	

Résumé

L'Ineris a réalisé une campagne de caractérisation de la concentration en brome (Br) et en Retardateurs de Flamme Bromés (RFB) des flux de broyats avant et après tri dans des installations de traitement de plastiques provenant du broyage de Déchets d'Équipement Électronique et Électriques (DEEE). Cette campagne a porté sur trois installations sélectionnées conjointement par le bureau de la planification et de la gestion des déchets du ministère chargé de l'environnement (BPGD) et le bureau de la prévention des déchets et des filières à responsabilité élargie des producteurs (BPREP) et comportait trois volets :

- Connaître les distributions des teneurs en Br total, broyat par broyat, dans les flux de broyats avant tri et dans les flux de broyats après tri dont la concentration moyenne en brome est annoncée inférieure à 2.000 mg Br/kg, pour trois sites de tri de plastiques de différents équipements ;
- Connaître la teneur moyenne en brome total des flux de broyats ;
- Vérifier, pour quelques broyats contenant plus de 2.000 mg Br/kg (voire quelques-unes inférieures à cette teneur) qui se retrouveraient dans la fraction après tri inférieure à 2.000 mg Br/kg (seuil de la norme TS 50625-3-1), leur teneur en RFB POP.

Dans ce cadre, l'Ineris a analysé les procédures d'échantillonnage et d'analyse existantes afin de pouvoir mettre en œuvre les procédures adaptées aux installations considérées.

Trois installations, de tailles différentes et traitant des gisements de PAM, mettant en œuvre un procédé de tri densimétrique par flottaison ont été étudiées. Le choix des installations a écarté les installations trop spécifiques et celles traitant des gisements appelés à disparaître (CRT). Les prélèvements ont été réalisés entre octobre 2018 et février 2019.

Les objectifs fixés à cette étude sont atteints :

- Dans la configuration actuelle des gisements, il apparaît qu'une part importante des broyats de plastique ne contiennent pas de brome et que seuls quelques broyats (environ 5 à 7 % pour les flux de broyats avant tri) avec une concentration élevée en brome influencent fortement la concentration moyenne. La même observation, mais avec une proportion de broyats plus faible peut être faite pour les flux de broyats après tri non bromés.
- La concentration moyenne en brome des flux de broyats étudiés a pu être déterminée avec un niveau de confiance raisonnable. Il est ainsi possible de confirmer que le tri densimétrique des plastiques provenant du traitement des DEEE permet de réduire la concentration en brome et en RFB réglementés dans les flux destinés à la valorisation.
- Il reste dans ces flux quelques broyats dont les concentrations en brome ou en RFB réglementés sont supérieures aux limites réglementaires alors que les échantillons composites/moyens sont, quant à eux, conformes. La proportion de broyats concernés est inférieure à 2 %.

La caractérisation par XRF de lots de broyats prélevés en suivant des procédures normalisées permet d'avoir une évaluation conservatoire de la concentration en brome dans les flux de broyats de plastiques avant et après tri des installations de tri de plastiques de DEEE.

De plus, il a été observé que les prescriptions de la norme CENELEC CLC/TS 50625-3-1 pouvaient se révéler insuffisantes pour atteindre un niveau de représentativité satisfaisant pour une caractérisation fine des flux de broyats analysés, en particulier pour les flux de broyats après tri. Cependant, compte tenu d'une part du contexte de la mise en œuvre de cette norme, pour la caractérisation des flux de broyats de plastiques provenant du démantèlement de DEEE, contenant un grand nombre de broyats très peu chargés en brome et un nombre limité de broyats fortement chargés, et d'autre part, de la concentration limite actuelle de 2000 mg Br/kg, entraînant l'élimination d'un lot, les prescriptions de cette norme en ce qui concerne l'échantillonnage ont permis d'arriver à des conclusions robustes dans le cadre de cette campagne.

Pour citer ce document, utilisez le lien ci-après :

Institut national de l'environnement industriel et des risques, Campagne d'analyse sur la teneur en brome et composés bromés dans les plastiques du broyage de déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE), Verneuil-en-Halatte : Ineris-20-177538-2403850-v1.0, 22/10/2020.

Mots-clés :

DEEE, RFB, plastique, échantillonnage

1. Objet et contexte

1.1 Cadre de l'étude

Dans le cadre de ses missions d'appui au Ministère chargé de l'environnement, l'Ineris a réalisé une campagne de caractérisation de la concentration en brome (Br) et en Retardateurs de Flamme Bromés (RFB) des flux de broyats en entrée et sortie d'installations de tri de plastiques provenant du traitement de Déchets d'Équipement Électronique et Électriques (DEEE). Cette campagne a porté sur trois installations sélectionnées par le bureau de la planification et de la gestion des déchets du ministère (BPGD) et comportait trois volets :

- Connaître les distributions des teneurs en Br total par broyat¹ dans les flux avant tri et les broyats après tri dont la concentration en brome est inférieure à 2.000 mg Br/kg pour trois sites de tri de plastiques de différents équipements ;
- Connaître la teneur moyenne en brome total des échantillons ;
- Vérifier, pour quelques broyats contenant plus de 2.000 mg Br/kg (voire quelques-unes inférieures à cette teneur) qui se retrouveraient dans la fraction inférieure à 2.000 mg Br/kg (seuil de la norme TS 50625-3-1), si leur teneur en RFB POP est inférieure aux limites réglementaires.

1.2 Contexte réglementaire

1.2.1 Les EEE et la directive RoHS II

La Directive 2011/65/UE modifiée (dite RoHS II) [1] « *établit les règles relatives à la limitation de l'utilisation de substances dangereuses dans les EEE afin de contribuer à la protection de la santé humaine et de l'environnement, y compris la valorisation et l'élimination écologiquement rationnelles des DEEE.* » Entrée en vigueur le 21 juillet 2011, elle a été transposée en droit Français par le décret n°2013-988 du 6 novembre 2013 [2].

Cette directive mentionne 11 catégories d'équipements électriques et électroniques auxquelles s'appliquent des dispositions. En particulier, ces EEE ne peuvent contenir aucune des substances définies à l'annexe II de la Directive (voir Tableau 1). Toutefois, dans les matériaux homogènes, une concentration en poids inférieure aux seuils indiqués est tolérée.

Afin d'atteindre les objectifs fixés par la Directive et de prendre en considération le principe de précaution, la Commission Européenne considère le réexamen, fondé sur une évaluation détaillée, et la modification de la liste des substances soumises à limitation de façon périodique, de sa propre initiative ou à la suite de la proposition d'un État Membre. Ainsi, l'annexe II de la Directive RoHS II a été modifiée par la Directive déléguée (UE) 2015/863 [3], qui est venue ajouter 4 nouvelles substances soumises à limitation, indiquées en italique dans le Tableau 1. Ces nouvelles restrictions entreront en vigueur en 2019. Les RFB susceptibles d'être présents dans les plastiques de DEEE sont quant à eux indiqués en gras.

¹ Dans l'ensemble de ce rapport le terme broyat désigne un morceau de plastique issu d'opérations de broyage de DEEE, aussi appelé particule dans la norme NF EN 50625-3-1

Tableau 1 : Limites de concentrations autorisées pour les substances ciblées par la Directive RoHS

Substance	Valeur de concentration maximale autorisée dans les EEE
Cadmium	0,01 %
Chrome VI	0,1 %
Mercurure	0,1 %
Plomb	0,1 %
Polybromobiphényles (PBB)	0,1 %
Polybromodiphényléthers (PBDE)	0,1 %
Phtalate de bis-(2-éthylhexyle) (DEHP)	0,1 %
Phtalate de benzyle et de butyle (BBP)	0,1 %
Phtalate de dibutyle (DBP)	0,1 %
Phtalate de diisobutyle (DIBP)	0,1 %

1.2.2 Les DEEE et leur Directive

La Directive 2012/19/UE modifiée [4], dite Directive DEEE, instaure quant à elle des mesures visant à « protéger l'environnement et la santé humaine par la prévention ou la réduction des effets nocifs associés à la production et à la gestion des DEEE, et par une réduction des incidences négatives globales de l'utilisation des ressources et une amélioration de l'efficacité de cette utilisation ».

Parmi les moyens ciblés par la Directive pour atteindre ces objectifs, figure la collecte séparée (article 5), ciblant en priorité « les équipements d'échange thermique qui contiennent des substances appauvrissant la couche d'ozone et des gaz fluorés à effet de serre, les lampes fluorescentes contenant du mercure, les panneaux photovoltaïques et les petits équipements² ».

En outre, la collecte et le transport des DEEE collectés séparément doivent être réalisés « de manière à assurer des conditions optimales de préparation en vue du réemploi, de recyclage et de confinement des substances dangereuses » (article 6).

Enfin, la Directive impose un traitement approprié aux DEEE (article 8), avec un traitement sélectif prévoyant l'extraction de certains composants (condensateurs au PCB, cartes de circuits imprimés, lampes à décharge, matières plastiques contenant des retardateurs de flamme bromés, etc.) et de substances dangereuses (mercure, CFC, etc.) pour prévenir toute pollution (annexe VII).

Ces dispositions, comme l'extraction de certains composants, sont transposées en droit français (en l'occurrence, à travers l'arrêté du 23 novembre 2005 modifié [5]).

Par ailleurs, la norme technique TS 50625-3-1 [6] introduit un seuil de coupure de 2000 ppm (soit 0,2 %) de brome total, permettant de séparer les plastiques de DEEE en deux flux distincts. A ce jour, ce seuil semble avoir été repris dans les pratiques des professionnels pour le tri des plastiques de DEEE.

1.2.3 La fraction bromée des plastiques de DEEE, la convention de Stockholm et le règlement POP

La convention de Stockholm, adoptée en mai 2001 par 150 gouvernements, dont les États membres de l'UE, a pour objectif de limiter la pollution par les Polluants Organiques Persistants (POP). Elle identifie les substances POP, ainsi que les règles relatives à leur production, leur importation et leur exportation.

Les POP sont des substances organiques qui présentent des propriétés particulièrement néfastes de Persistance, Bioaccumulation et de Toxicité (PBT) et qui sont susceptibles de ce fait d'être transportées sur de longues distances une fois émises dans l'environnement. Dans un premier temps, la convention vise à interdire ou limiter la production et l'utilisation de ces substances, ou à limiter leur production involontaire et leurs rejets dans l'environnement.

Le règlement européen (CE) 850/2004 du 29 avril 2004 [7], dit « règlement POP » met en œuvre à l'échelle de l'Union les engagements pris dans le cadre de la Convention de Stockholm. Concernant la gestion des déchets, il prévoit notamment dans son article 7 que : « les déchets qui sont constitués de substances inscrites sur la liste de l'annexe IV, en contiennent ou sont contaminés par ce type de

² Equipements dont toutes les dimensions extérieures sont inférieures ou égales à 50 cm, y compris petits équipements informatiques et de télécommunication.

substances sont éliminés ou valorisés³ sans retard injustifié et conformément à l'annexe V, partie 1, de manière à ce que les polluants organiques persistants qu'ils contiennent soient détruits ou irréversiblement transformés de telle sorte que les déchets et rejets restants ne présentent plus les caractéristiques de polluants organiques persistants ». Ces opérations sont les suivantes :

- D9 : traitement physico-chimique,
- D10 : incinération à terre,
- R1 : utilisation principale comme combustible ou autre moyen de produire de l'énergie.

En outre, « les opérations d'élimination ou de valorisation susceptibles d'aboutir à la valorisation, au recyclage, à la récupération ou à la réutilisation des substances inscrites sur la liste de l'annexe IV sont interdites. » Il est toutefois possible de déroger à cette disposition, à condition que la concentration en POP soit inférieure au seuil précisé en annexe IV du règlement, et reporté dans le Tableau 2.

Le règlement (UE) 2019/1021 du 2 juin 2019 [8] a permis d'incorporer les dernières évolutions de la convention de Stockholm dans la réglementation européenne, en particulier la prise en compte du Déca-BDE dans les substances réglementées.

Les POP susceptibles d'être présents dans les plastiques de DEEE en tant que retardateurs de flamme bromés y sont indiqués en gras.

Tableau 2 : Liste des POP justifiant une élimination des déchets au titre du règlement POP, et seuil dérogatoire associé

Substance	N° CAS	N° CE	Seuil dérogatoire
Endosulfan	115-29-7 959-98-8 33213-65-9	204-079-4	50 mg/kg
Hexachlorobutadiène	87-68-3	201-765-5	100 mg/kg
Naphtalènes polychlorés			10 mg/kg
Alcanes en C ₁₀ -C ₁₃ , chloro (paraffines chlorées à chaîne courte) (PCCC)	85535-84-8	287-476-5	10 000 mg/kg
Tétrabromodiphényléther C₁₂H₆Br₄O	40088-47-9	254-787-2	Σ [tétra-, penta-, hexa-, hepta- et deca BDE] : 1 000 mg/ kg
Pentabromodiphényléther C₁₂H₅Br₅O	32534-81-9	251-084-2	
Hexabromodiphényléther C₁₂H₄Br₆O	36483-60-0	253-058-6	
Heptabromodiphényléther C₁₂H₃Br₇O	68928-80-3	273-031-2	
Decabromodiphényléther C₁₂Br₁₀O	1163-19-5	214-604-9	
Acide perfluorooctane sulfonique et ses dérivés C ₈ F ₁₇ SO ₂ X (X = OH, sel métallique (O-M ⁺), halogénure, amide et autres dérivés, y compris les polymères)			50 mg/kg
Dibenzo-p-dioxines et dibenzofuranes polychlorés (PCDD/PCDF)			15 µg/kg
DDT (1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophényl)éthane)	50-29-3	200-024-3	50 mg/kg
Chlordane	57-74-9	200-349-0	50 mg/kg
Hexachlorocyclohexanes, y compris le lindane	58-89-9 319-84-6 319-85-7 608-73-1	210-168-9 200-401-2 206-270-8 206-271-3	50 mg/kg
Dieldrine	60-57-1	200-484-5	50 mg/kg
Endrine	72-20-8	200-775-7	50 mg/kg
Heptachlore	76-44-8	200-962-3	50 mg/kg
Hexachlorobenzène	118-74-1	200-273-9	50 mg/kg
Chlordécone	143-50-0	205-601-3	50 mg/kg
Aldrine	309-00-2	206-215-8	50 mg/kg

³ Les opérations de valorisation autorisées ne concernent que certains déchets contaminés par des POP, dont les plastiques bromés issus de DEEE ne font pas partie. Ainsi, seule l'élimination est possible pour ces flux.

Substance	N° CAS	N° CE	Seuil dérogatoire
Pentachlorobenzène	608-93-5	210-172-5	50 mg/kg
Polychlorobiphényles (PCB)	1336-36-3 et autres	215-648-1	50 mg/kg
Mirex	2385-85-5	219-196-6	50 mg/kg
Toxaphène	8001-35-2	232-283-3	50 mg/kg
Hexabromobiphényle	36355-01-8	252-994-2	50 mg/kg
Hexabromocyclododécane (Par « hexabromocyclododécane », on entend l'hexabromocyclododécane, le 1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododécane et ses principaux diastéréoisomères : l'alpha-hexabromocyclododécane, le bêta-hexabromocyclododécane et le gamma-hexabromocyclododécane)	25637-99-4 3194-55-6 134237-50-6 134237-51-7 134237-52-8	247-148-4 221-695-9	1 000 mg/kg, sous réserve d'un réexamen par la Commission au plus tard le 20.4.2019

1.2.4 La Directive Cadre Déchets et le statut de déchets dangereux ou non dangereux

La Directive 2008/98/CE [9], dite Directive Cadre Déchets, définit dans son annexe III les propriétés de danger (dites HP 1 à HP 15) qui classent un déchet comme dangereux. La vérification de ces propriétés de danger passe, pour la plupart d'entre elles, par l'application de règles de calcul reposant sur la connaissance du contenu en substances du déchet étudié et des mentions de danger de ces substances.

La question de la dangerosité des flux de plastiques issus de DEEE, en fonction de leur contenu en RFB a été étudiée dans le cadre de précédentes études de l'Ineris⁴.

Ce statut (DD/DND) a des incidences sur les flux concernés, en matière de :

- statut ICPE des installations sur lesquelles ces flux sont gérés ou traités ;
- modalités de transfert transfrontalier en cas de besoin ;
- code déchet retenu pour le déchet (en l'occurrence, 16 02 15* - Composants dangereux retirés des équipements mis au rebut, ou 16 02 16 – Composants retirés des équipements mis au rebut autres que ceux visés à la rubrique 16 02 15*) ...

1.2.5 La gestion des plastiques bromés sur le territoire national : la circulaire du 30/11/2012

Les dispositions précédemment présentées relatives à la gestion des flux de plastiques bromés issus des DEEE et leur incidence opérationnelle avaient été reprises dans la circulaire du 30 novembre 2012 [10], qui encadre spécifiquement la gestion des plastiques issus des DEEE. Elle visait à clarifier :

- d'une part le statut en tant que déchets (dangereux ou non dangereux) des différents flux de plastiques de DEEE, et les incidences en termes de statut ICPE des installations sur lesquelles ces flux sont gérés,
- d'autre part les possibilités de valorisation des plastiques en fonction des niveaux de tri opérés sur les déchets, par application des dispositions du règlement POP, comme schématisé sur la Figure 1.

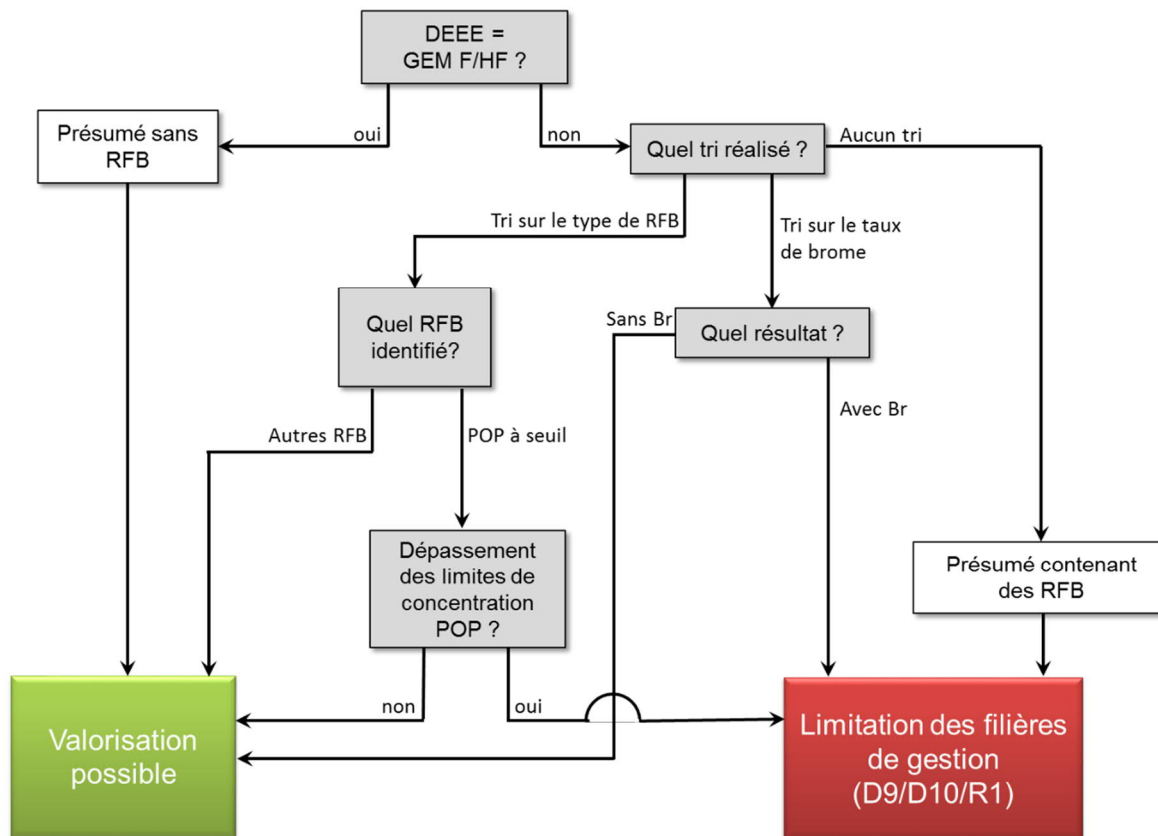
À la suite d'échanges entre le Ministère en charge de l'Environnement et la profession, elle a été complétée par le courrier du 16 juillet 2014 [11], qui précise notamment le seuil de coupure suivant, issu de la norme technique TS 50625-3-1 : au-delà de 2000 ppm (soit 0,2 %) de brome total, un plastique

⁴ Rapport d'étude INERIS-DRC-14-142371-07716A. Etude des substances dangereuses dans les plastiques des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) – Rapport d'étape pour l'évaluation de la potentielle toxicité des retardateurs de flamme bromés (RFB). Juillet 2014.

Rapport d'étude INERIS-DRC-17-164547-01461C. Tri et classement des plastiques des déchets d'équipements électriques et électroniques. Octobre 2017

est réputé en contenir. Toutefois, l'incohérence de ce seuil avec ceux imposés par le règlement POP concernant certains RFB (qui y sont inférieurs) est soulignée dans ce même document, qui rappelle que la vérification de la conformité à ce règlement devra être réalisée sur toutes les fractions obtenues en cas de séparation réalisée à un seuil de coupure de 2000 ppm de brome.

Cette note considère néanmoins qu'une fraction de plastiques issus de DEEE dont la concentration en brome est inférieure à 2000 ppm est un flux de déchets non dangereux.



Ce logigramme ne reprend que les dispositions de la circulaire de 2012, et non les éléments ultérieurs.

Figure 1 : Synthèse des recommandations de la circulaire de 2012 en matière de gestion de la fraction plastique des DEEE

1.2.6 La seconde vie des plastiques triés, la sortie du statut de déchet et le règlement REACH

Une fois séparés de la fraction bromée, les plastiques de DEEE peuvent être réinjectés dans l'économie circulaire, et servir de matière première secondaire pour la constitution de nouveaux objets en plastique. La sortie du statut de déchet semble être une étape incontournable de ce cycle. En France, et sur la base de l'avis du 13 janvier 2016 [12], celle-ci peut être réalisée de deux façons :

- implicite, sur une installation de production, qui utilise des déchets comme matières premières secondaires, ou
- explicite, sur une installation de traitement de déchet – il faut dans ce cas qu'un règlement européen ou un arrêté ministériel en prévoit la possibilité pour ce type de déchets, et fixe les critères appropriés. En ce qui concerne les plastiques, un travail a été initié au niveau européen dans l'objectif d'un règlement spécifique, mais n'a pas abouti à ce jour.

Dans les deux cas, le produit constitué d'anciens déchets se doit de respecter la réglementation et en particulier le règlement REACH [13], qui prévoit certaines procédures (enregistrement, évaluation, autorisation et restriction de certaines substances) relatives aux substances chimiques produites, importées ou utilisées sur le territoire européen.

1.2.7 Synthèse réglementaire

La synthèse des dispositions encadrant la gestion des DEEE, et la présence de RFB dans ces matériaux est présentée dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Synthèse des dispositions encadrant la problématique des RFB dans les DEEE

Etape du cycle de vie	EEE	→ DEEE collecté	→ Fraction plastique des DEEE	→ Fraction plastique bromée	→ Fraction plastique non bromée
Textes	Directive RoHS	Directive DEEE	Convention de Stockholm et règlement POP		
Dispositions	Interdiction/ limitation des concentrations en certains RFB	Collecte séparée des DEEE et extraction des matières plastiques contenant des RFB	Limitation des filières de gestion (D9, D10, R1) des déchets contenant certains RFB		Restriction
RFB concernés	PBB, PBDE	Tous (seuil fixé par la norme technique TS 50625-3-1 à 2000 ppm de Br total)	PBDE, HBB, HBCDD		DécaBDE

Une étude récente de l'Ineris⁵ avait permis d'identifier 61 substances bromées pouvant être utilisées pour leurs propriétés retardatrices de flamme. Parmi ces 61 substances RFB identifiées seules quelques-unes sont concernées par des mentions de danger en raison du manque de connaissances relatives à leurs propriétés de danger pour un grand nombre d'entre elles. Les mentions de danger correspondantes et les limites de concentration associées à chaque réglementation sont présentées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Synthèse des limites de concentrations applicables à certains RFB dans le cadre de la réglementation déchet et de la réglementation POP

CAS	Substance	Mentions de danger retenues	Classement en tant que déchet dangereux (DD)			Restriction de filières de gestion de déchets (règlement POP) - limite de concentration (mg/kg)
			Propriétés HP associées aux mentions de danger	Limite de concentration associée à la propriété HP classant en tant que DD (mg/kg)	Limite de concentration associée au contenu en POP classant en tant que DD (mg/kg)	
36355-01-8	HexaBB -PBB	H350 1B	HP 7	1000	50	50
40088-47-9	TétraBDE	H373	HP 5	100 000		Σ < 1000
		H400, H410	HP 14*	Σ H410 < 2500 (c>1000)		
32534-81-9	PentaBDE	H373	HP 5	100 000		
		H400, H410	HP 14*	Σ H410 < 2500 (c>1000)		
36483-60-0	HexaBDE	H360 1B	HP 10	3000		
68928-80-3	HeptaBDE	H360 1B	HP 10	3000		
1163-19-5	DecaBDE					
117964-21-3	OctaBDE	H360 1B	HP 10	3000		
69278-62-2	NonaBDE					
3194-55-6	HBCDD	H319, H335, H315	HP 4	Σ (H319, H315) < 200 000		1000
		H361	HP 10	30 000		
		H400, H410	HP 14	Σ H410 < 2500 (c>1000)		
79-94-7	TBBPA	H400, H410	HP 14	Σ H410 < 2500 (c>1000)		

* : selon les règles de classement par calcul applicables dès juillet 2018 et décrites dans le règlement 2017/997 [14].

⁵Rapport INERIS-DRC-17-164545-09803A: Maîtrise des risques dans les filières de recyclage des déchets contenant des substances dangereuses : cas des plastiques des DEEE contenant des retardateurs de flamme bromés

1.3 Choix des sites, gisements et procédés mis en œuvre

Initialement, les trois installations retenues par les services du ministère chargé de l'environnement devaient être représentatives de l'ensemble du parc d'installations tant du point de vue des gisements traités que des procédés utilisés pour réaliser le tri. En ce qui concerne les gisements de déchets traités, il a été décidé de ne pas prendre en compte les plastiques provenant du démantèlement d'écrans à tube cathodiques (CRT) dans la mesure où ce gisement est en forte diminution et devrait disparaître à court terme. Hors GEM, froid et hors froid, 25 installations font du tri de matières plastiques provenant de DEEE, 22 pour des plastiques provenant de PAM et 3 pour des plastiques provenant d'écrans plats.

De même, les deux principaux procédés, par flottaison ou par transmission des rayons X (XRT), mis en œuvre à l'échelle industrielle devaient être concernés par la campagne de caractérisation. Cependant, le procédé par XRT n'étant mis en œuvre que sur deux sites pour le tri des plastiques en fonction de leur teneur en brome, le premier ayant été écarté car déjà fortement sollicité et le second traitant des plastiques issus de CRT, ce procédé n'a pas été pris en compte dans cette campagne.

Finalement un seul scénario de tri a été investigué lors de cette campagne : le tri densimétrique par flottaison de plastiques issus du broyage de PAM. Afin de couvrir des mises en œuvre variées de ce procédé le choix s'est porté sur un site avec une capacité de traitement importante et sur deux sites de capacité plus réduite et de conception plus ou moins récente.

Le principe de base du procédé par flottaison consiste à faire passer les broyats de plastique issus du broyage de PAM dans des bains de solutions aqueuses dont la densité est ajustée par l'ajout de sels solubles. Plusieurs flux de matières plastiques sont ainsi séparés, les fractions les plus légères sont réputées être pauvres en brome, les fractions les plus denses quant à elles sont plus riches en brome. En règle générale, les parties métalliques sont extraites en amont du tri des matières plastiques car elles pourraient être mêlées aux plastiques les plus bromés et donc être éliminées avec ces derniers alors que leur valorisation est possible. D'autres fractions peuvent aussi être écartées avant le tri en lui-même car elles pourraient perturber le fonctionnement de l'installation : fraction fine ou plus légère. Certains sites incluent une séparation en fonction de la typologie du polymère constituant la matrice des broyats triés (PE, PP, PS, ABS).

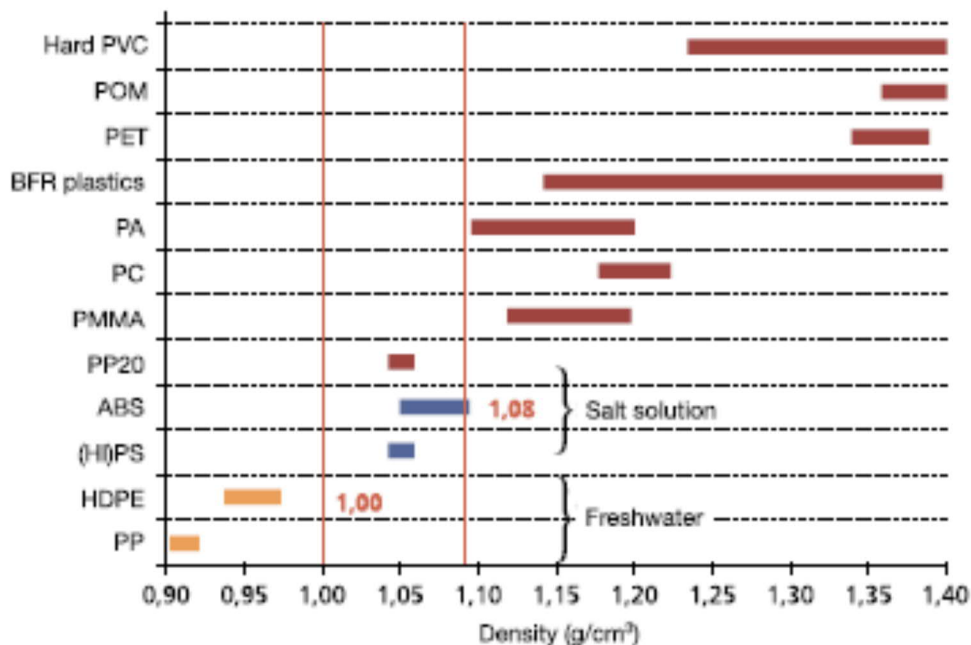


Figure 2 : Densité des différents polymères [15]

A l'issue du tri, les fractions peu denses (dont la concentration en brome est supposée être inférieure à 2000 mg/kg en moyenne sur le lot), sont destinées à être recyclées. Les fractions plus denses contenant les broyats dont la concentration en brome est plus élevée mais aussi des broyats avec des charges minérales (non bromés), sont destinées à être éliminées. Ces fractions peuvent faire l'objet de tris complémentaires afin de séparer les fractions métalliques pouvant être recyclées.

2. Echantillonnage

2.1 Procédures existantes

Les procédures d'échantillonnage ayant une forte influence sur la qualité d'une caractérisation de matériaux ou de déchets, elles ont fait l'objet de nombreuses études et de travaux de normalisation.

2.1.1 Normes Déchets

Dans le domaine de la caractérisation des déchets, les travaux de normalisation européenne ont abouti en 2004 à la publication d'une première norme méthodologique pour établir un plan d'échantillonnage (NF EN 14899 [16]). Le principal élément de cette norme est l'élaboration d'un plan d'échantillonnage. Elle peut donc être utilisée pour :

- Elaborer des plans d'échantillonnage normalisés destinés à être utilisés dans des circonstances normales (en routine), c'est-à-dire pour l'élaboration de normes filles portant sur des scénarios d'échantillonnage bien définis (en termes de gisement de déchets et de procédé de traitement) ;
- Incorporer des exigences d'échantillonnage spécifiques dans la législation nationale ;
- Concevoir des plans d'échantillonnage au cas par cas.

La publication de cette norme a été suivie par celle de 5 rapports techniques qui permettent de détailler certains points particuliers d'un plan d'échantillonnage :

- FD CEN/TR 15310-1 : Caractérisation des déchets - Prélèvement des déchets - Partie 1 : guide relatif au choix et à l'application des critères d'échantillonnage dans diverses conditions ; ce rapport décrit les principes statistiques relatifs à l'échantillonnage et propose des méthodes basées sur ces principes permettant de définir un programme d'essai qui produira des résultats suffisamment fiables pour le processus de prise de décision auquel ils sont destinés. C'est dans les annexes de ce rapport que des informations relatives à la taille des échantillons à prélever sont rassemblées.
- FD CEN/TR 15310-2 : Caractérisation des déchets - Prélèvement des déchets - Partie 2 : guide relatif aux techniques d'échantillonnage ; des informations concernent l'étape clé du prélèvement d'un échantillon in situ selon le plan d'échantillonnage et décrivent un certain nombre de techniques d'échantillonnage pouvant être utilisées pour la valorisation d'un échantillon à partir d'une grande variété de types de déchets et de rejets.
- FD CEN/TR 15310-3 : Caractérisation des déchets - Prélèvement des déchets - Partie 3 : guide relatif aux procédures de sous-échantillonnage sur le terrain ; ce rapport décrit des procédures visant à réduire la taille globale de l'échantillon sur le terrain, afin de faciliter son transport au laboratoire. Il ne traite pas du sous-échantillonnage en laboratoire visant à obtenir une prise d'essai ou du prétraitement des échantillons avant analyse, ces étapes font l'objet d'une autre norme (NF EN 15002).
- FD CEN/TR 15310-4 : Caractérisation des déchets - Prélèvement des déchets - Partie 4 : guide relatif aux procédures d'emballage de stockage, de conservation, de transport et de livraison des échantillons ; ce rapport décrit les conditions aux limites et les procédures appropriées pour une mise en œuvre sur le terrain, applicables à l'emballage, à la conservation, au stockage à court terme et au transport d'échantillons, et destinées à maintenir l'intégrité de ces échantillons avant leur livraison au laboratoire.
- FD CEN/TR 15310-5 : Caractérisation des déchets - Prélèvements des déchets - Partie 5 : guide relatif au processus d'élaboration d'un plan d'échantillonnage ; ce rapport tente de clarifier la « zone grise » qui s'étend entre la définition d'objectifs globaux pour les essais et l'élaboration d'un plan d'échantillonnage pratique.

L'approche recommandée pour construire un plan d'échantillonnage afin de déterminer des concentrations dans les déchets solides comporte deux étapes :

- Une première campagne de mesures préliminaires permettant d'identifier les distributions des propriétés d'intérêt et une éventuelle stratification (variation de concentration sous l'influence de facteurs externes au déchet), ainsi que des caractéristiques de base des déchets telles que la granulométrie et la densité des broyats. Ces données permettent de dimensionner le plan d'échantillonnage (en particulier de calculer la masse et le volume d'un échantillon représentatif), et

- Une seconde campagne réalisée selon ce plan d'échantillonnage permettant de déterminer les concentrations recherchées dans un échantillon représentatif de la population étudiée, cela avec un niveau de confiance jugé satisfaisant.

L'élaboration d'un plan d'échantillonnage et sa mise en œuvre stricte peut nécessiter la réalisation de nombreuses opérations sur un temps relativement long entraînant un coût de mise en œuvre important. L'application de la norme peut donc être limitée si le coût induit par le respect strict de la norme entraîne un surcout exagéré par rapport au gain attendu par cette mise en œuvre. Il en résulte que peu d'exemples de mise en œuvre complète de cette norme sont documentés, les principaux exemples sont :

- Guide méthodologique pour l'échantillonnage des mâchefers d'usines d'incinération d'ordures ménagères rédigé par le SVDU qui bien qu'antérieur à la publication de la norme européenne EN 14899, est largement inspiré des travaux européens de normalisation ;
- Les différentes normes relatives à l'échantillonnage des déchets ménagers et des fractions de déchets issues d'opérations de tri (NF X 30-413 ou NF X 30-445 par exemple) ;
- La surveillance de la dépollution des DEEE telle que décrite dans la série des normes NF EN 50625.

2.1.2 Normes CENELEC et procédures ES-R

Afin de pouvoir surveiller la dépollution des DEEE et ainsi répondre aux prescriptions de la réglementation, le CENELEC a établi et normalisé des procédures d'échantillonnage et d'analyse des flux de matières issus du démantèlement de DEEE.

Pour la prise d'échantillons dans la fraction de plastique issue du déchetage de PAM (ou de CRT) le protocole normalisé est décrit dans l'annexe B de la norme CLC/TS 50623-3-1.

Ce protocole comporte le prélèvement de 10 échantillons unitaires dont le volume est déterminé en fonction de la granulométrie maximale de la population de broyats issus du déchetage (Tableau 5). Ces prélèvements sont réalisés au cours du traitement à intervalles réguliers sur la totalité de la durée du traitement. Il est aussi possible de réaliser les prélèvements, une fois le traitement terminé sur le tas ou dans les conteneurs de broyats plastiques issus du traitement. Les points de prélèvement doivent être uniformément répartis afin d'obtenir un échantillon composite représentatif de l'ensemble de la population de broyats. La Figure 3 présente la façon de répartir les points de prélèvement.

Tableau 5 : Taille des échantillons (norme CLC/TS 50625-3-1)

Taille des plus gros broyats	Volume du prélèvement unitaire (l)	Volume minimal de l'échantillon composite (l)	Volume de l'échantillon réduit (l)
< 20 mm	3	30	7,5
De 20 à 50 mm	5	50	12
Au-delà de 50 mm	10	100	25

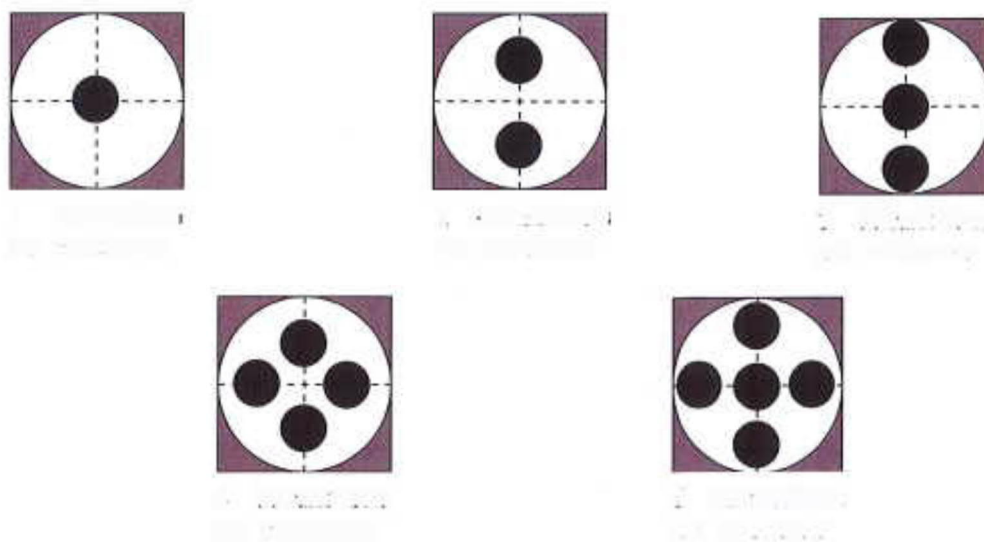


Figure 3 : échantillonnage après procédé (norme CLC/TS 50625-3-1)

Les prélèvements unitaires sont ensuite regroupés et l'échantillon composite est homogénéisé par la méthode du tas conique : un tas conique est constitué avec les broyats de plastiques en déposant les broyats sur le sommet du cône. L'opération est répétée successivement trois fois.

Après homogénéisation l'échantillon composite est réduit par quartage. Deux fractions sont conservées, l'une pour la réalisation des analyses (dosage du brome et des RFB réglementés) la seconde étant un échantillon témoin conservé jusqu'à la validation des résultats des analyses.

Ce protocole est mis en œuvre pour la constitution des échantillons caractérisés dans le cadre de la méthode d'évaluation de l'efficacité d'un nouveau procédé de tri des plastiques bromés issus du traitement des DEEE⁶ rédigée par ES-R.

2.2 Procédure établie pour la campagne Ineris

Sur la base des textes normatifs et des pratiques des professionnels pour la surveillance des performances des installations de tri, l'Ineris a établi une procédure d'échantillonnage.

2.2.1 Objectif

Cette procédure permet de réaliser des prélèvements d'échantillons représentatifs de flux de broyats de plastiques lors d'opérations de tri de plastiques provenant du broyage de DEEE. Ces opérations de tri permettent, par exemple de séparer des fractions de plastiques en fonction de la concentration en brome.

A l'issue de la mise en œuvre de cette procédure, l'opérateur dispose de 4 échantillons pour laboratoire sur lesquels différentes analyses ou essais peuvent être réalisés comme par exemple le dosage du brome total, des retardateurs de flamme bromés ou la caractérisation broyat par broyat.

2.2.2 Principe

Cette procédure s'appuie sur le protocole normalisé d'échantillonnage des déchets (EN 14899), les rapports techniques associés à cette norme (CEN TR 15310) et rapport technique du CENELEC TS 50625-3-1.

La mise en œuvre de cette procédure suppose une bonne connaissance du procédé de tri, des différentes étapes le constituant et des flux de matières avant tri et après tri. Une visite préalable de l'installation a permis d'appréhender les caractéristiques des procédés de chacun des sites et d'adapter la procédure à la réalité de chacune de ces installations.

⁶ Note méthodologique transmise par l'éco-organisme ES-R à l'Ineris datée du 19 septembre 2018.

De manière conservatoire, l'ensemble des flux a fait l'objet d'un échantillonnage même si par la suite seule une partie des flux fait l'objet d'analyses ou d'essais.

Il a été nécessaire de constituer un échantillon représentatif de la population à caractériser qui permette d'alimenter l'installation de tri pendant un temps suffisant⁷. La durée minimale a été calée à une demi-journée de fonctionnement.

Pour chacun des flux, l'échantillon composite a été constitué de 10 prélèvements élémentaires successifs et régulièrement repartis sur la durée de la période de production. Un prélèvement supplémentaire a été réalisé au début de la production pour vérifier la faisabilité des opérations prévues, et n'est pas pris en compte pour la suite des opérations. Les prélèvements sur les flux sortants ont été effectués sur flux (chute de bande, entre appareils ... sans que cela ne nécessite l'arrêt de l'installation). Le flux avant tri a été prélevé sur tas car il n'était pas possible d'accéder à ce flux sans arrêter l'installation. L'ensemble des prélèvements élémentaires d'un même flux ont été homogénéisés et l'échantillon composite résultant a été quarté pour réaliser 4 échantillons pour laboratoire. Un échantillon a été confié à l'exploitant de l'installation, un échantillon a été utilisé pour une analyse broyat par fluorescence X (XRF), un échantillon a été utilisé pour les analyses au laboratoire (dosage du brome et des RFB), le dernier échantillon est conservé jusqu'à la validation des résultats des analyses.

2.2.3 Détermination des quantités à prélever

Les quantités prélevées doivent permettre d'évaluer les propriétés d'intérêt (concentration en brome total par exemple) avec une justesse et un niveau de confiance donné. Pour cela il faut que l'échantillon pour laboratoire contienne une quantité suffisante de matière (ou un nombre suffisant de broyats) pour ne pas exclure une typologie particulière de broyats. En particulier, cela implique que le nombre de broyats à prélever est d'autant plus élevé que le nombre de broyats portant la propriété étudiée est faible.

Les différents types d'échantillons suivants doivent être distingués :

2.2.3.1 Prélèvement élémentaire

Selon le rapport technique CEN TR 15310-1, une estimation du volume minimal nécessaire du prélèvement élémentaire est $V = 27 \times D_{95}^3$ où D_{95} est le diamètre (ou la plus grande dimension) des broyats représentant 95 % du flux à échantillonner ;

2.2.3.2 Échantillon composite

Cet échantillon est composé de plusieurs prélèvements élémentaires et il doit permettre de constituer les échantillons pour laboratoire permettant de réaliser les essais et analyses prévus. La taille de cet échantillon est donc dépendante du nombre et de la taille des échantillons pour laboratoire ;

2.2.3.3 Échantillon pour laboratoire

La taille de l'échantillon pour laboratoire doit lui permettre de contenir toutes les typologies de broyats avec les mêmes proportions que dans la population échantillonnée et cela avec un niveau de confiance donné. Le rapport technique CEN TR 15310-1 propose dans ses annexes C et D différentes approches pour évaluer la taille de l'échantillon pour laboratoire. Toute réduction de la taille de l'échantillon pour laboratoire sans réduction de la granulométrie des broyats le constituant entraîne une dégradation du niveau de confiance quant à la représentativité de la population initiale.

La masse minimale de l'échantillon pour laboratoire est donnée par la formule suivante :

$$m = \frac{1}{6} \pi \times D_{95}^3 \times \rho_d \times g \times \frac{(1 - p)}{(CV)^2 \times p}$$

⁷ La durée peut être fixée en fonction des opérations d'échantillonnage à réaliser et, par exemple, en fonction du temps nécessaire à la réalisation de l'échantillonnage de tous les flux.

où :

D_{95} est la granularité maximale de la population, définie comme le 95^{ème} percentile de la distribution des diamètres des broyats de la population

ρ est la masse spécifique des broyats de la population

g est un facteur de correction de la distribution granulométrique de la population

p est la proportion de broyats présentant la propriété recherchée

CV est le coefficient de variation souhaité, dû à l'erreur fondamentale⁸.

Le dernier terme de l'égalité, $\frac{(1-p)}{(CV)^2 \times p}$, correspond au nombre minimal de broyats devant constituer l'échantillon pour laboratoire, le terme précédent correspondant à l'estimation de la masse moyenne des broyats [18]. Conventionnellement, CV est pris égal à 0,1 et p est déterminé sur la base de connaissances préalables de la population à caractériser (données bibliographiques, état de l'art ou essais préalables).

2.2.4 Exemple

Dans une population de fragments plastiques on cherche à déterminer le nombre de broyats ayant une concentration en brome supérieure à 2000 mg/kg. La population comporte des broyats dont la plus grande dimension varie entre 1 et 15 cm et peu de broyats ont une dimension qui dépasse 7 cm. Des essais préliminaires ont permis d'évaluer que la proportion de broyats dont la concentration en brome est supérieure à 2000 mg/kg est de l'ordre de 11 %.

Calcul de la taille du prélèvement élémentaire :

$$V = 27 \times 7^3 \text{ cm}^3 \text{ soit } 9,3 \text{ l}$$

Calcul de la taille minimale de l'échantillon pour laboratoire :

$$n = \frac{(1-0,11)}{(0,1)^2 \times 0,11} \text{ soit } n = 809 \text{ broyats.}$$

La masse de l'échantillon pour laboratoire est égale à n fois la masse moyenne d'un broyat. Les résultats des calculs de cet exemple sont à comparer avec les valeurs proposées par le CENELEC dans la spécification technique TS 50625-3-1 pour la caractérisation des plastiques issus du broyage de DEEE et plus particulièrement pour le petit électroménager en mélange (PAM). Dans le cas où les broyats ont des dimensions supérieures à 50 mm, il est préconisé de réaliser 10 prélèvements d'au moins 10 l, de les rassembler pour, finalement obtenir par quartage 4 échantillons pour laboratoire de 25 l. Dans l'exemple choisi, un échantillon de 25 l comporte environ 800 à 1000 broyats.

Différents constats résultent de ces calculs :

- Comme cela est signalé dans la norme relative à l'échantillonnage des déchets (EN 14899) il est nécessaire d'avoir un minimum de connaissances de la population de déchets que l'on souhaite échantillonner ;
- Lorsque que l'on souhaite caractériser plusieurs propriétés d'une population de déchets il peut être nécessaire de réaliser plusieurs opérations d'échantillonnage ;
- Plus les dimensions des broyats sont grandes plus il sera nécessaire de prélever un volume important ;
- Plus le nombre de broyats de la population présentant la propriété recherchée est petit, plus il faudra prélever de broyats pour évaluer la propriété avec un niveau de confiance donné.

⁸ Annexe C du rapport technique du CEN TR 15310-1

2.3 Mise en œuvre sur le terrain

2.3.1 Matériel mis en œuvre

Le matériel décrit ci-dessous a été utilisé pour réaliser les prélèvements sur les sites étudiés.

2.3.1.1 EPI

Les EPI ont été utilisés en fonction des prescriptions de chacun des sites (chaussures de sécurité, casque, lunettes, bouchons d'oreille, gants, gilet réfléchissant ...)

2.3.1.2 Contenant pour échantillon pour laboratoire

Les contenants utilisés ont permis d'isoler et de transporter chacun des échantillons pour laboratoire. Dans la mesure du possible, la préférence a été donnée à des contenants rigides (seaux de 25 l) sinon des sacs en PE épais ont été utilisés (cf. Tableau 5).

2.3.1.3 Contenant pour prélèvements

Des seaux de 10 l ont été utilisés pour réaliser les prélèvements élémentaires. Le diamètre de l'ouverture de ces seaux est au minimum égale à 3 fois la plus grande dimension (D_{95}) des broyats représentant 95 % du flux à échantillonner. De même le volume de ces contenants est égal à au moins $27 \times D_{95}^3$.

2.3.1.4 Bâche

Des bâches étanches et propres ont été utilisées pour réaliser le mélange de chacun des échantillons composites. Pour certains flux, elles ont aussi été utilisées pour collecter les échantillons au sol.

2.3.1.5 Outillage

Afin de réaliser l'ensemble des opérations (prélèvements, mélanges ...) du petit outillage a été utilisé : pelles, truelles ...

2.3.1.6 Balance

Une balance a été utilisée pour peser chacun des échantillons pour laboratoire. Surtout si tous les échantillons ne sont pas rapatriés dans notre laboratoire.

2.3.2 Mode opératoire

L'annexe B (Protocole d'échantillonnage des matières plastiques) de la spécification technique CLC/TS 50625-3-1 constitue la base du mode opératoire mis en œuvre lors des campagnes.

Dans un premier temps un lot de broyats issus du broyage de DEEE permettant le fonctionnement de l'installation de tri pendant au moins 4 h a été isolé. Ce lot est supposé représentatif de ce qui est habituellement traité par l'installation de tri⁹. La masse du lot a été notée.

Par défaut tous les flux, avant et après tri, ont été échantillonnés. Cela permet de pouvoir faire des investigations complémentaires sur les flux n'ayant pas fait l'objet de caractérisation si cela s'avère nécessaire par la suite.

Dix prélèvements élémentaires ont été réalisés. Le volume minimal de chaque prélèvement correspond au calcul du 2.2.3.1. Par défaut un volume de 10 l a été prélevé¹⁰.

⁹ Dans le cas où l'installation de tri est amenée à traiter différents gisements de DEEE (différentes typologies ou différentes origines ...) il faut que le lot de déchets isolé soit représentatif soit de la typologie concernée (PAM, CRT ...), soit de l'origine des déchets.

¹⁰ Ce volume correspond aux prescriptions du rapport CLC/TS 60525-3-1 et permet selon une première approche visuelle de respecter la condition $V = 27 D_{95}^3$.

2.3.2.1 Prélèvement sur flux

Le temps séparant deux prélèvements successifs a été déterminé. Le calcul peut être fait sur la base de 11 prélèvements dont le premier sera écarté. Cela a permis de vérifier la faisabilité des opérations et de prolonger le temps de traitement pour une installation (Site1).

A l'aide du contenant prévu à cet effet (2.3.1.3) le prélèvement est réalisé en interceptant l'ensemble de la veine de matière à prélever. Si la dispersion des broyats est trop importante pour prélever l'ensemble du flux, une bâche propre a été placée au sol pour récupérer tout le flux puis transférer l'échantillon dans le contenant prévu à cet effet.

Les prélèvements sont déversés sur une bâche propre et protégée.

2.3.2.2 Prélèvement sur tas

Lorsque le tas a une hauteur importante (plus d'1 m) il a été étalé afin de pouvoir accéder facilement à toute la hauteur du tas. Les points de prélèvement ont été équitablement répartis sur l'ensemble de la surface du tas (Figure 2). De même, les prélèvements ont été réalisés à différentes hauteurs dans le tas.

2.3.2.3 Constitution des échantillons pour laboratoire

Les prélèvements élémentaires ont été regroupés sur une bâche propre à l'abri d'éventuelles projections.

L'échantillon ainsi constitué a été homogénéisé par la technique du tas conique comme préconisé dans le rapport CLC/TS 50625-3-1, cette technique n'entraînant pas de ségrégation de broyats (observation visuelle).

La réduction de l'échantillon composite a été réalisée par quartage.

Après pesée et conditionnement, les échantillons de 25 litres ont été envoyés aux différents laboratoires en fonction du programme analytique prévu : un échantillon pour laboratoire est resté sur site, les autres échantillons ont été pris en charge par l'Ineris : un pour caractérisation par XRF, un pour analyses au laboratoire et un témoin.

Il n'y a pas eu de difficulté particulière pour la mise en œuvre de la procédure d'échantillonnage. Cependant, il a été noté que sur l'un des sites, quelques broyats de grande taille (une dimension supérieure à 10 cm) pouvaient être présents dans les flux prélevés alors que dans l'ensemble les broyats de plastique ont une granulométrie dépassant rarement 20 mm.

3. Analyses

3.1 Programme analytique

Compte tenu des objectifs de la campagne de caractérisation, le programme analytique a nécessité, pour chacune des installations étudiées l'utilisation de deux échantillons pour laboratoire :

- Un premier dans lequel des lots de broyats ont été analysés par XRF (fluorescence X) afin de déterminer la concentration en brome, broyat par broyat,
- Le second pour déterminer la concentration moyenne en brome et réaliser le dosage de plusieurs retardateurs de flamme dont les RFB réglementés.

A la suite du dosage du brome broyat par broyat, les broyats dont la concentration en brome est supérieure à 2000 mg/kg ont été isolés afin de faire le dosage du brome par une méthode normalisée et d'y analyser les RFB.

Toutes les analyses ont été réalisées en utilisant des méthodes normalisées :

- NF EN 15309 : Caractérisation des déchets et du sol – détermination de la composition élémentaire par fluorescence X, pour les analyses des broyats par XRF ;
- NF EN 14582 : Caractérisation des déchets - Teneur en halogènes et en soufre - Combustion sous oxygène en systèmes fermés et méthodes de dosage pour la détermination de la concentration en brome ;
- NF EN 16377 : Caractérisation des déchets - Détermination des retardateurs de flamme bromés (BFR) dans les déchets solides comme base du dosage des retardateurs de flamme. La liste des molécules recherchées et dosées dans les échantillons est basée sur les conclusions d'études précédentes de l'Ineris¹¹. La liste détaillée ainsi que les limites de quantification théoriques sont données dans l'annexe 1. Les substances dosées incluent les substances POP et celles dont le classement parmi les POP a été envisagé (PBB, PBDE, HBCDD, TBBPA). A cette liste, des substances citées comme étant des substituts aux substances réglementées au titre du règlement POP sont aussi dosées (DBDPE, BTBPE, esters phosphoriques).

Pour chacune des installations étudiées, tous les flux avant et après tri ont été échantillonnés à titre conservatoire. Seuls les flux avant tri et les flux après tri réputés non bromés ont été analysés pour répondre aux attentes de la campagne de caractérisation.

3.1.1 Caractérisation broyat par broyat

Un des échantillons pour laboratoire est dédié à ces analyses. Le nombre de broyats à caractériser peut-être calculé à l'aide de la formule

$$n = \frac{(1-p)}{(CV)^2 \times p}$$

où :

p est la proportion de broyats présentant la propriété recherchée (ici une concentration en brome supérieure à 2000 ppm)

CV est le coefficient de variation souhaité, dû à l'erreur fondamentale¹².

Conventionnellement, CV est pris égal à 0,1 et p est déterminé sur la base de connaissances préalables de la population à caractériser (données bibliographiques, état de l'art ou essais préalables), p peut aussi être déterminé au travers de la caractérisation d'un nombre arbitraire de broyats. En l'absence de données spécifiques, p a été calculé sur la base de la caractérisation de 200 broyats et, au cas où ce nombre serait insuffisant, par itération et caractérisation successive de lots de 200 broyats.

La caractérisation comprend la pesée, la mesure de l'épaisseur le dosage du brome par XRF de lots de 200 broyats de plastique.

¹¹ Rapport INERIS-DRC-17-164545-09803A – Maitrise des risques dans les filières de recyclage des déchets contenant des substances dangereuses : cas des plastiques des DEEE contenant des retardateurs de flamme bromés.

¹² Annexe C du rapport technique du CEN TR 15310-1

Il faut noter que les valeurs des trois paramètres, nombre broyats, coefficient de variation et résultat de la caractérisation, sont dépendantes. Si le nombre de broyats analysés est réduit alors le coefficient de variation calculé sera élevé et il faudra en tenir compte pour l'interprétation ou l'extrapolation des résultats.

Lors de la préparation des échantillons il a été nécessaire d'écarter certains broyats qui n'étaient pas constitués de plastiques (bois, métaux, tissus) ou non analysables (surface complexe, grille ...).

La réalisation des analyses par XRF nécessite de travailler avec des broyats dont la surface est supérieure à 1 cm x 1 cm, sinon la fenêtre d'analyse de l'appareil n'est pas entièrement couverte et les sécurités de l'appareil ne permettent pas de faire l'analyse. Il a donc été nécessaire de tamiser l'ensemble de l'échantillon à 1 cm (tamis à maille carrée). Dans la mesure où la présence des substances à analyser n'est pas liée à la taille des broyats (ces substances sont supposées uniformément réparties dans la matrice de polymère, il n'y a pas d'agglomérat contenant une concentration différente), il peut être supposé que les compositions des deux fractions soient comparables et que le tamisage n'induit pas de biais pour la détermination des concentrations en brome et RFB.

L'échantillon résultant du tamisage contenant généralement plus de 200 broyats et pour conserver une logique d'échantillonnage probabiliste il a été nécessaire de réduire l'échantillon par quartage pour constituer des sous-échantillons contenant approximativement 200 broyats.

Avant de procéder à la mesure de la concentration en brome par XRF, chacun des broyats a été référencé, pesé et son épaisseur mesurée. La référence est constituée d'un indicateur du site de prélèvement, du flux échantillonné, du lot analysé et d'un numéro d'ordre.

La caractérisation broyat par broyat a été réalisée au fur et à mesure de la réalisation des campagnes d'échantillonnage.

3.1.2 Caractérisation des échantillons moyens

Les analyses à réaliser ne nécessitent qu'une petite quantité de matière finement divisée, généralement moins d'un gramme. Compte tenu de l'hétérogénéité attendue des échantillons, la qualité de la constitution de la prise d'essais est primordiale. Il faut s'assurer que, à chaque étape, le nombre de broyats présents est suffisant pour être représentatif de l'ensemble de la population initiale. L'échantillon pour laboratoire ayant été constitué de façon à contenir un nombre de broyats suffisant pour être représentatif de la population échantillonnée la granulométrie de l'ensemble de l'échantillon pour laboratoire a été réduite avant de commencer les opérations de réduction de la taille de l'échantillon et, lors des réductions ultérieures, il a aussi été procédé de même.

L'étape finale de réduction de la granulométrie a été effectuée à l'aide d'un broyeur cryogénique afin de pouvoir atteindre une granulométrie maximale de 500 µm nécessaire pour la mise en œuvre des normes analytiques.

3.2 Résultats

3.2.1 Caractérisation broyat par broyat par XRF

3.2.1.1 Influence du nombre de broyats analysés

Pour les trois installations, à la suite de l'analyse du premier lot de 200 broyats de chacun des flux, les proportions de broyats dont la concentration en brome est supérieure à 2000 ppm sont souvent inférieures à 3 %. Il en résulte que le nombre de broyats à analyser pour atteindre un coefficient de variation de 10 % est de plusieurs milliers pour chacun des flux. Cela aurait nécessité la prise d'échantillon de taille plus importante (ou d'analyser tous les broyats de l'échantillon gardé en réserve) mais aussi un temps d'analyse extrêmement long (1 à 1,5 jour pour 200 broyats).

Pour l'une des installations, l'évolution des paramètres p , CV, concentration moyenne, médiane et écart type calculé est présentée. Le Tableau 2 regroupe les valeurs de ces paramètres pour un flux sortant d'une installation. Il apparaît que la dispersion (présentée sous la forme du coefficient de variation de la teneur en brome des broyats, $CV = \text{écart-type } \sigma / \text{moyenne}$) des concentrations mesurées varie peu et reste élevée lorsque le nombre de broyats augmente : la distribution observée est peu modifiée. La valeur médiane de la concentration en brome évolue peu est très inférieure à la valeur moyenne qui, quant à elle, diminue quand le nombre de broyats analysés augmente.

Cela est révélateur d'une population contenant un grand nombre de broyats dont la concentration en brome est faible (50 % des broyats ont une concentration inférieure à 5 mg/kg) et quelques broyats ont une concentration élevée en brome qui influence fortement la valeur moyenne de la concentration, surtout quand le nombre de broyats analysés est faible.

Tableau 6 : Evolution des paramètres statistiques en fonction du nombre de broyats analysés

Lot	1	1+2	1+2+3	1+2+3+4
n	200	406	599	821
p (%) (taux de broyats avec une concentration supérieure à 2000 mg/kg)	3,0	2,2	2,0	1,8
CV _p calculé (%)	40,2	33,0	28,6	25,6
Moyenne Br (mg/kg)	280	305	264	249
Médiane Br (mg/kg)	5	4	4	4
σ/μ (%)	584	623	652	684

n : nombre de broyats analysés

s : écart type des mesures de concentration

μ : moyenne calculée des concentrations

Dans le cas présent, l'augmentation du nombre de broyats caractérisés n'améliore pas l'intervalle de confiance.

3.2.1.2 Distribution de la concentration en brome des broyats

La concentration moyenne de brome dans les échantillons pour laboratoire a été calculée sur la base des analyses réalisées sur les lots de broyats. Par ailleurs, la répartition du nombre de broyats en fonction de la concentration en brome a été étudiée.

3.2.1.2.1 Avant tri

Tableau 7 : Distribution de la concentration en brome des broyats dans les flux avant tri

Site	Nombre de broyats	Concentration en brome (mg/kg)					
		< LD	LD et 50	50 et 100	100 et 150	150 et 175	175 et 200
1	400	64,5%	15,5%	3,0%	2,0%	1,3%	0,3%
2	637	48,0%	35,3%	2,2%	0,9%	0,6%	0,3%
3	413	57,6%	27,8%	1,7%	1,7%	0,2%	0,0%

Site	Concentration en brome (mg/kg)						
	200 et 250	250 et 300	300 et 500	500 et 2000	2000 et 20000	20000 et 60000	> 60000
1	1,8%	0,8%	2,0%	2,5%	1,8%	0,5%	4,3%
2	1,4%	0,5%	1,9%	3,6%	2,0%	1,1%	2,0%
3	0,5%	0,2%	1,5%	3,4%	2,4%	1,2%	1,7%

LD : entre 5 et 12 mg/kg selon les propriétés physiques de chaque broyat

Les principales observations concernant les flux avant tri sont :

- La concentration moyenne pondérée en brome des trois lots de déchets plastiques avant tri, calculée sur la base des analyses par XRF est supérieure à 2 000 mg/kg, valeur au-delà de laquelle un lot de déchets plastiques issu du traitement de PAM ne peut pas être directement valorisé.
- Les concentrations moyennes ainsi calculées sont respectivement de 3 000, 3 050 et 2 076 mg/kg pour les sites 1, 2 et 3 ;
- Un taux important de broyats analysés (respectivement 64,5, 48 et 57,6 % pour les trois sites) a une concentration en brome inférieure à la limite de quantification de l'appareil utilisé qui est de 5 mg/kg. Le taux de broyats dont la concentration est inférieure à 50 mg/kg (en incluant les broyats dont la concentration est inférieure à la limite de quantification) est respectivement de 80, 83,3 et 85,4 % ;
- Le nombre de broyats dont la concentration en brome est supérieure à 2.000 mg/kg est limité, respectivement 6,6, 4,1 et 5,3 % pour les sites 1, 2 et 3 ;
- Un très petit nombre de broyats contribue de façon importante à la concentration moyenne de brome dans les échantillons pour laboratoire (flux avant tri). Pour le site 1, 4 % des broyats analysés portent 90 % du brome total du lot. Pour les sites 2 et 3, 3 % des broyats portent 90 % du brome total du lot.

La répartition des broyats en fonction des concentrations en brome des lots avant tri est très similaire pour les sites 2 et 3 et diffère légèrement pour le premier site :

- Pour le site 1, il y a beaucoup de broyats dont la concentration en brome est inférieure à 2.000 mg/kg (ou inférieure à la LQ), peu de broyats entre 2.000 et 60.000 mg/kg, un certain nombre de broyats entre 60.000 et 90.000 mg/kg et un broyat avec une concentration de 139.300 mg/kg ;
- Pour les sites 2 et 3, il y a beaucoup de broyats dont la concentration en brome est inférieure à 2.000 mg/kg (ou inférieure à la LQ), quelques broyats entre 2.000 et 10.000 mg/kg, peu de broyats au-delà et une borne supérieure comprise entre 90.000 et 100.000 mg/kg. La présence de broyats entre 2.000 et 60.000 mg/kg est un peu plus importante que pour le site 1, tout en restant relativement faible.

3.2.1.2.2 Après tri

La stratégie de tri diffère entre les trois sites étudiés, le site 1 n'isole qu'un flux dont la concentration en brome est inférieure à 2000 mg/kg, alors que les sites 2 et 3 isolent deux flux dont la concentration en brome est faible.

La granulométrie des broyats issus du tri sur le site 3 est plus petite (moins de 10 % des broyats ont des dimensions permettant leur analyse par XRF) que pour les deux autres sites, il n'a pas été possible de constituer des lots comportant plus de 200 broyats. Les analyses ont donc porté sur des lots réduits, respectivement de 192 et 56 broyats.

Tableau 8 : Distribution de la concentration en brome des broyats dans les flux après tri dont la concentration en brome est faible

Flux	Nombre de broyats	Concentration en brome (mg/kg)					
		< LD	LD et 50	50 et 100	100 et 150	150 et 175	175 et 200
Site 1	400	74,8%	14,8%	2,0%	1,3%	0,3%	0,5%
Site 2-1	821	65,0%	25,0%	2,7%	1,1%	0,4%	0,4%
Site 2-2	854	66,7%	20,0%	2,7%	1,1%	0,5%	0,7%
Site 3-1	192	80,2%	11,5%	2,1%	1,0%	1,0%	0,5%
Site 3-2	56	78,6%	16,1%	1,8%	-	-	-

Flux	Concentration en brome (mg/kg)						
	200 et 250	250 et 300	300 et 500	500 et 2000	2000 et 20000	20000 et 60000	> 60000
Site 1	1,5%	0,5%	1,5%	1,5%	1,0%	0,5%	-
Site 2-1	0,5%	0,6%	0,6%	1,9%	1,8%	-	-
Site 2-2	0,8%	1,2%	2,1%	2,2%	1,8%	0,2%	-
Site 3-1	-	-	1,6%	1,0%	0,5%	0,5%	-
Site 3-2	-	1,8%	-	1,8%	-	-	-

LD : entre 5 et 12 mg/kg selon les propriétés physiques de chaque broyat

Pour les lots après tri, les concentrations moyennes pondérées calculées sont largement inférieures à 2.000 mg/kg, soit respectivement 215, 235, 215, 110 et 24 mg/kg pour la fraction non bromée du site 1 et les fractions 1 et 2 du site 2 et 3. A l'exception de la seconde fraction non bromée du site 3 dans laquelle tous les broyats de l'échantillon analysé ont une concentration en brome inférieure à 1000 mg/kg (Cette observation est à tempérer par la taille réduite de l'échantillon analysé). Ces valeurs sont atteintes malgré la présence de quelques broyats dont la concentration en brome peut être largement supérieure à 2.000 mg/kg :

- 1 % des broyats pour la fraction non bromée du site 1 (dont 2 à 21.000 mg/kg),
- 2 % des broyats pour les fractions 1 et 2 du site 2, les valeurs maximales mesurées étant respectivement de 17.000 et 22.800 mg/kg ;
- 1 % des broyats de la fraction 1 du site 3, la valeur maximale mesurée étant de 23.414 mg/kg.

La répartition des concentrations en brome des broyats des fractions non bromées est assez comparable à celle observée avant tri, c'est-à-dire un nombre important de broyats dont la concentration en brome est très basse, quelques broyats dont la concentration est inférieure à 2.000 mg/kg, quelques broyats au-delà. La principale différence est un nombre de broyats moindre avec une concentration supérieure à 2.000 mg/kg et une concentration maximale beaucoup plus basse (de l'ordre de 20.000 mg/kg pour les deux sites).

Le tri a donc permis d'extraire du flux de broyats plastiques ceux dont la concentration en brome était particulièrement élevée.

Les graphiques de l'annexe 2 illustrent bien l'efficacité du tri en termes d'élimination des broyats dont la concentration en brome est élevée

3.2.2 Analyses complémentaires broyat par broyat

Sur un nombre limité de broyats (20) pour lesquelles la concentration en brome mesurée par XRF est supérieure à 2000 mg/kg des analyses complémentaires ont été réalisées. Certains broyats des flux avant tri ont aussi été analysés afin d'étendre l'intervalle de concentration en brome étudié. Elles concernent :

- Le dosage du brome par une méthode de référence normalisée
- Le dosage de certains retardateurs de flamme afin de statuer sur la conformité réglementaire vis-à-vis de ces substances pour les broyats dont la concentration en brome dépasse le seuil réglementaire de 2000 mg/kg.

3.2.2.1 Brome

L'objectif de ces analyses est de pouvoir valider les mesures faites par XRF. En effet, bien qu'étant normalisée, la détermination de concentration en éléments par XRF n'est pas une méthode de référence. Dans l'absolu, il est donc nécessaire de rattacher les résultats obtenus par XRF à des résultats obtenus par une méthode reconnue de référence.

De plus, l'étalonnage de l'appareil de mesure XRF n'a été possible qu'avec une gamme d'étalons dont les concentrations sont inférieures à 1000 mg/kg alors que les valeurs mesurées par XRF atteignent plus de 100.000 mg/kg.

Tableau 9 : Comparaison des concentrations déterminées par XRF et par la norme NF EN 14582 (mg/kg)

[Br] _{XRF}	[Br] _{NF EN 14582}		[Br] _{XRF}	[Br] _{NF EN 14582}
2642	2651		15024	17797
2786	2471		15500	17812
5550	5487		15600	19220
7984	8548		17198	19089
8128	8448		21000	24001
10300	12005		21000	20743
10388	11411		21560	22610
11900	14683		63500	33093
12700	15658		80800	33484
12867	15454		139000	62255

Pour des concentrations inférieures à 20.000 mg/kg, l'écart entre les résultats des deux méthodes de mesure est relativement faible. L'écart entre les deux méthodes augmente lorsque les concentrations augmentent au-delà de 20.000 mg/kg. Cela est justifié dans la mesure où la concentration en brome de l'étalon le plus concentré utilisé pour l'étalonnage de la XRF est de 1000 mg/kg, la qualité de l'étalonnage est questionable au-delà de cette valeur, d'autant plus que la concentration mesurée est éloignée de cette valeur. Pour fiabiliser le dosage du brome dans les plastiques issus du traitement des DEEE il serait utile de pouvoir disposer d'étalons de matière plastique dont la concentration en brome est supérieure à 1000 mg/kg.

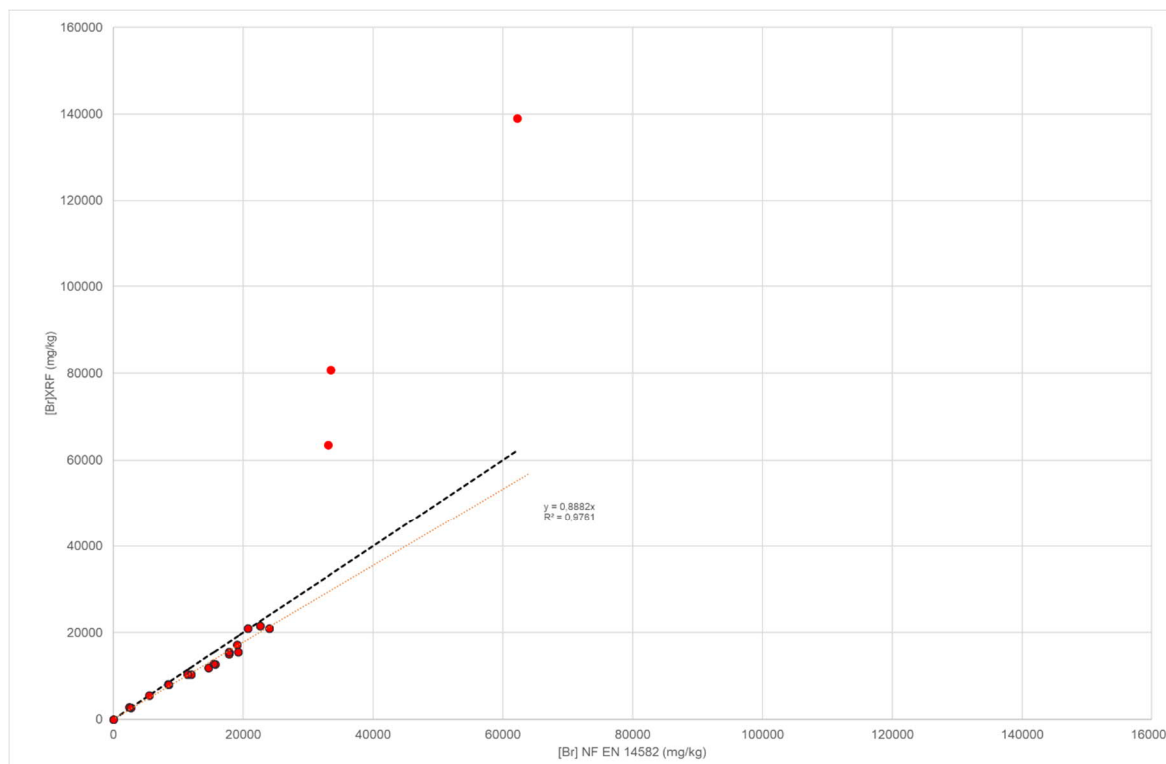


Figure 4 : Comparaison des concentrations déterminées par XRF et par la norme NF EN 14582 (mg/kg)

La corrélation entre les analyses faites par XRF et selon la méthode normalisée est acceptable pour des concentrations inférieures à 20000 mg/kg. Les écarts augmentent pour des concentrations plus élevées mais n'empêchent pas une approche conservatoire lors de la caractérisation par XRF. Cette corrélation pourrait être améliorée par l'utilisation d'étalons dont la concentration en brome serait supérieure à 1000 mg/kg. De tels étalons ne sont pas actuellement disponibles.

3.2.2.2 Retardateurs de flamme Bromés

Les principales constatations pouvant être faites à la suite du dosage (résultats complets en annexe 4) d'une sélection de retardateurs de flamme sont les suivantes :

- Aucun des polybromobiphényles n'est détecté dans les broyats analysés. Ce constat était attendu dans la mesure où ces substances ne sont plus utilisées depuis plus de 30 ans, durée largement supérieure à la durée de vie de la majorité des EEE.
- Les PBDE faiblement bromés ne sont pas détectés dans les broyats. Ce résultat était attendu dans la mesure où les PBDE avec un taux de substitution bas (formulations commerciales de PentaBDE) ont principalement été utilisés pour ignifuger des mousses qui ne sont pas présentes dans les EEE.
- Les PBDE avec un taux de substitution plus élevé sont détectés dans certains broyats, cela correspond à l'usage de formulations commerciales d'octa et déca-BDE. Les concentrations mesurées peuvent être élevées et entraîner le classement en tant que déchets POP pour un broyat (2-151 du flux avant tri du site 1 avec une concentration PBDE POP¹³ de 4633 mg/kg) et pour trois autres broyats des flux après tri en raison de la concentration en déca-BDE (concentrations de 14000, 10100 et 1010 mg/kg pour les broyats 1-152 du flux après tri du site 1, 1-13 et 3-9 du second flux après tri du site 2) récemment ajouté à la liste des POP.

¹³ Dans l'annexe IV du règlement relatif aux Polluants Organiques Persistants, pour le classement d'un déchet, la limite de concentration est fixée pour la somme des concentrations de 5 congénères : tétra-BDE, penta-BDE, hexa-BDE, hepta-BDE et déca-BDE.

- Des concentrations très élevées de TBBPA sont observées dans deux broyats des flux avant tri supérieur au seuil de classement en tant que déchet dangereux au titre de la propriété de danger HP 14. C'est également le cas de deux autres broyats appartenant à des flux sortant mais avec des niveaux de concentration plus bas (Tableau 10).

Tableau 10 : Concentration en TBBPA (mg/kg)

Broyat	Concentration en TBBPA (mg/kg)
Site 1 – flux avant tri – 1-191	89200
Site 1 – flux avant tri – 2-151	65900
Site 1 – flux après tri – 1-172	3400
Site 2 – flux après tri 2 – 1-160	8240

- Parmi les autres retardateurs de flamme analysés, seules deux substances ont été dosées au moins une fois avec une concentration dépassant 1000 mg/kg. Il s'agit du DBDPE et du BTBPE. Ces substances sont souvent citées comme des substituts au PBDE. Actuellement la présence de ces substances à ces niveaux de concentration n'entraîne pas de classement particulier.
- La totalité du brome dosé dans les broyats de plastique ne peut pas être attribuée aux retardateurs de flamme analysés dans le cadre de cette étude. Cette observation apparaît couramment dans la littérature. Pour 8 des broyats analysés la présence de brome à des concentrations pouvant être très élevées (plus de 6,5 %) ne peut pas être associée à l'un des retardateurs de flamme dosé. Les principales hypothèses sont l'utilisation de polystyrène bromé (non extractible à l'analyse de laboratoire) ou de nouvelles molécules bromées.

Tableau 11 : Concentrations efficaces pour l'ignifugation des polymères [17]

Polymère	Taux [%]	Substances
Résine époxyde	0 - 0,1	TBBPA
Mousse de polystyrène	0,8 - 4	HBCD
Polycarbonate	4 - 6	polystyrène bromé
Polyoléfines (PE, PP ...)	5 - 8	Déca-BDE, propylène dibromo styrène
Polytéréphtalate	8 - 11	polystyrène bromé
Polystyrène dense (HIPS)	11 - 15	Déca-BDE, polystyrène bromé
Copolymères du styrène (ABS)	12 - 15	polystyrène bromé
Polyamides	13 - 16	Déca-BDE, polystyrène bromé
Polyesters insaturés	13 - 28	TBBPA

- A l'exception de deux broyats (1-191 et 2-151 issus du flux avant tri du site 1), les niveaux de concentration en retardateurs de flamme bromés observés ne correspondent pas à des ajouts permettant d'atteindre des propriétés ignifugeantes des matières plastiques. Comme par ailleurs certains broyats contiennent plusieurs substances retardatrices de flamme à des concentrations réputées insuffisantes pour avoir des propriétés ignifugeantes satisfaisantes (voir Tableau 11) il est probable que les matières plastiques correspondantes soient issues de recyclage de plastiques ayant été ignifugés avec des RFB.

3.2.3 Echantillons Composites

Les mêmes analyses que pour les 20 broyats sélectionnés ont été réalisées sur un échantillon pour laboratoire préparé pour chacun des flux avant tri et après tri non bromés.

3.2.3.1 Brome

Tableau 12 : Echantillons composites - Concentrations en brome (mg/kg) déterminées NF EN 14582

Site	Avant tri	Après tri	
		Fraction 1	Fraction 2
Site 1	500	130	
Site 2	4520	125	350
Site 3	2755	515	230

Tableau 13 : Echantillons composites - Concentrations en brome (mg/kg) extrapolées à partir des analyses XRF

Site	Avant tri	Après tri	
		Fraction 1	Fraction 2
Site 1	3 000	215	
Site 2	3 050	235	215
Site 3	2 076	110	24

a) Teneur en brome par analyse de laboratoire (EN 14582) et efficacité du tri

A l'instar des résultats par XRF, le dosage du brome dans les échantillons composites prélevés sur les trois installations, montre que les opérations de tri réalisées permettent de réduire sensiblement la concentration en brome des flux de déchets traités.

b) Comparaison entre brome par analyse de laboratoire et brome par XRF

Les valeurs mesurées dans les échantillons composites confirment partiellement les conclusions qui ont pu être avancées à la suite des analyses broyat par broyat par XRF, à l'exception de la valeur pour l'échantillon du flux avant tri du site 1. Pour ce flux, l'écart entre la valeur obtenue par extrapolation des mesures par XRF et la valeur obtenue par le dosage en laboratoire est à rapprocher de l'observation de broyats de grandes tailles faite lors des prélèvements sur le site concerné. Il semblerait donc que la représentativité de l'échantillon composite correspondant ne soit pas acquise et qu'il aurait été nécessaire de prélever un échantillon plus important.

Il faut cependant noter que pour chacun des flux, les écarts relatifs entre les valeurs obtenues par les deux méthodes d'évaluation peuvent paraître importants (jusqu'à 5 fois) sans pour autant remettre en cause les conclusions. Ces écarts sont révélateurs de défauts de représentativité des échantillons du fait d'un nombre de broyats analysés trop limité [18]. Néanmoins, l'augmentation du nombre de broyats caractérisés n'a que peu d'influence sur les valeurs calculées (voir 3.2.1.1.) et compte tenu de la situation actuelle (i.e. gisements caractérisés, valeurs seuils ...) cela n'a pas d'influence sur la conclusion quant à la conformité des lots dans le cadre de cette campagne.

Avec le mode de prélèvement qui a été mis en œuvre, compte tenu des propriétés des gisements caractérisés et des limites réglementaires actuelles, il apparaît que la caractérisation par XRF d'un lot de broyats permet d'avoir une évaluation cohérente de la concentration en brome des flux analysés.

3.2.3.2 Retardateurs de flamme

La Figure 5 et le Tableau 14 permettent de visualiser les quantités de brome portées par les différentes molécules de RFB dosées dans les échantillons composites. Il apparaît que les principaux RFB analysés dans les flux avant et après tri sont le Deca-BDE et le TBBPA. La proportion de DBDPE est aussi très importante dans certains échantillons mais, comme dans le flux après tri de l'installation 1 il faut mettre en regard la concentration relativement basse de brome dans l'échantillon composite considéré (entre 100 et 200 mg/kg).

Tableau 14 : Dosage des RFB dans les échantillons composites – Concentration en mg/kg

	Site 1		Site 2			Site 3		
	Avant tri	Après tri	Avant tri	Après tri 1	Après tri 2	Avant tri	Après tri 1	Après tri 2
Brome EN 14582	500	130	4520	125	350	2755	515	230
Somme polybromodiphenylethers	498	-	552	-	76,2	786	149	70,4
Tetrabromodiphenylethers	-	-	-	-	-	23,1	5,79	-
Pentabromodiphenylethers	-	-	-	-	-	35,6	8,89	-
Hexabromodiphenylethers	-	-	-	-	-	22,6	-	-
Heptabromodiphenylethers	-	-	11,8	-	-	77,9	6,27	-
Octabromodiphenylethers	-	-	10,8	-	-	46,4	5,18	-
Nonabromodiphenylethers	21,6	-	30,3	-	-	36	-	-
Decabromodiphenylethers	476	-	499	-	76,2	544	123	70,4
Decabromodiphenylethane	-	90,3	241	-	-	-	-	-
3,3',5,5' tetrabromobisphenol A	-	-	1370	-	30,6	875	104	-
1.2-bis-(2.4.6-tribromophenoxy)éthane	-	-	8,78	-	-	-	-	-

Comme cela a été vu précédemment, les opérations de tri permettent de réduire de façon importante la concentration en brome dans les flux destinés à la valorisation et elles permettent aussi de réduire sensiblement les quantités de RFB réglementés dans ces flux

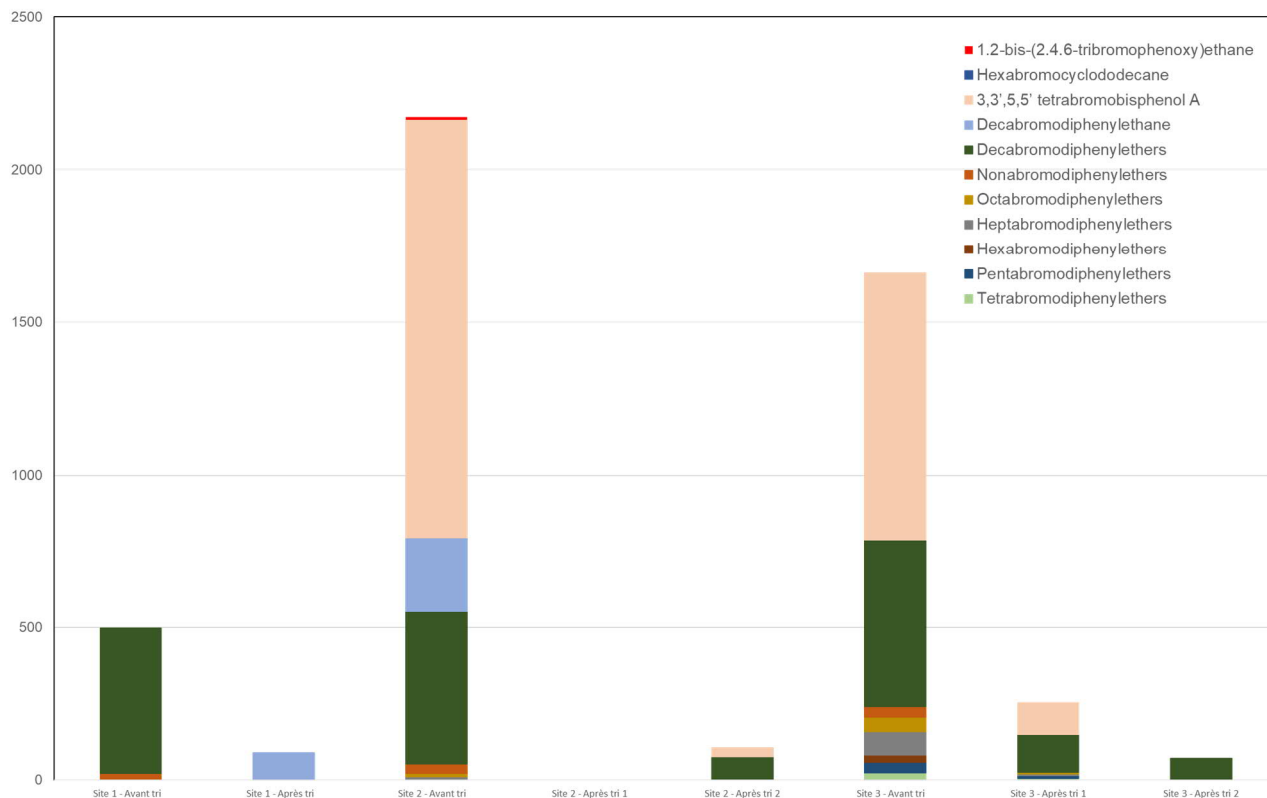


Figure 5 : Dosage des RFB dans les échantillons composites – Concentration en mg/kg

4. Conclusion

La présente étude avait trois objectifs :

- Connaître la distribution en brome total dans les flux avant tri et après tri dont la concentration moyenne en brome est annoncée inférieure à 2.000 mg Br/kg,
- Connaître la teneur moyenne en brome total des échantillons,
- Vérifier, pour quelques broyats contenant plus de 2000 mg/kg de brome qui se trouveraient dans les fractions de concentration moyenne < 2000 mg/kg en brome, si leur teneur en RFB réglementés est inférieure aux limites réglementaires.

Pour cela, l'Ineris a analysé les procédures d'échantillonnage et d'analyse existantes afin de pouvoir mettre en œuvre des procédures tenant compte des forces et des faiblesses de l'existant.

Le choix des installations, fait par les services du ministère chargé de l'environnement a écarté les installations trop spécifiques et celles traitant des gisements appelés à disparaître (CRT). Finalement trois installations, de tailles différentes et traitant des gisements de PAM, mettant en œuvre un procédé de tri densimétrique par flottaison ont été étudiés. Les prélèvements de broyats ont été réalisés entre le mois d'octobre 2018 et le mois de février 2019.

Les objectifs fixés à cette étude sont atteints :

- Dans la configuration actuelle des gisements, il apparaît qu'une part importante des broyats de plastique ne contiennent pas de brome et que seuls quelques broyats (environ 5 à 7 % pour les flux avant tri) avec une concentration élevée en brome influencent fortement la concentration moyenne. La même observation, mais avec une proportion de broyats plus faible, peut être faite pour les flux après tri.
- La concentration moyenne en brome des flux étudiés a pu être déterminée avec un niveau de confiance raisonnable. Il est ainsi possible de confirmer que le tri densimétrique des plastiques provenant du traitement des DEEE permet de réduire la concentration en brome et en RFB réglementés dans les flux destinés à la valorisation.
- Il reste, dans ces flux, quelques broyats dont les concentrations en brome ou en RFB réglementés sont supérieures aux limites réglementaires alors que les échantillons composites/moyens sont, quant à eux, conformes. La proportion de broyats concernés est inférieure à 2 %.

Cette étude a aussi permis de mettre en évidence que la caractérisation par XRF de lots de broyats prélevés en suivant des procédures normalisées permettait d'avoir une évaluation cohérente de la concentration en brome dans les flux avant et après tri de plastiques issus du broyage de DEEE.

De plus, il a été observé que les prescriptions de la norme CENELEC CLC/TS 50625-3-1 pouvaient se révéler insuffisantes pour atteindre un niveau de représentativité satisfaisant pour une caractérisation fine des flux analysés, en particulier pour les flux après tri. Cependant, compte tenu d'une part du contexte de la mise en œuvre de cette norme, pour la caractérisation des flux de plastiques provenant du démantèlement de DEEE, contenant un grand nombre de broyats très peu chargés en brome et un nombre limité de broyats fortement chargés, et d'autre part, de la concentration limite actuelle de 2000 mg Br/kg, entraînant l'élimination d'un lot, les prescriptions de cette norme en ce qui concerne l'échantillonnage ont permis d'arriver à des conclusions robustes dans le cadre de cette campagne.

5. Bibliographie

- [1] Directive 2011/65/UE du Parlement européen et du Conseil du 8 juin 2011 relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques
- [2] Décret n° 2013-988 du 6 novembre 2013 relatif à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques
- [3] Directive déléguée (UE) 2015/863 de la Commission du 31 mars 2015 modifiant l'annexe II de la directive 2011/65/UE du Parlement européen et du Conseil en ce qui concerne la liste des substances soumises à limitations
- [4] Directive 2012/19/UE du Parlement Européen et du Conseil du 4 juillet 2012 relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE)
- [5] Arrêté du 23 novembre 2005 relatif aux modalités de traitement des déchets d'équipements électriques et électroniques prévues à l'article 21 du décret n° 2005-829 du 20 juillet 2005 relatif à la composition des équipements électriques et électroniques et à l'élimination des déchets issus de ces équipements
- [6] CLC/TS 50625-3-1 Janvier 2015, Exigences de collecte, logistique et traitement pour les DEEE - Partie 3-1 : Spécifications relatives à la dépollution – Généralités
- [7] Règlement n°850/2004 du 29/04/04 concernant les polluants organiques persistants et modifiant la directive 79/117/CEE
- [8] Règlement (UE) 2019/1021 du Parlement et du Conseil du 20 juin 2019 concernant les polluants organiques persistants (refonte)
- [9] Directive 2008/98/CE du Parlement Européen et du Conseil du 19 novembre 2008 relative aux déchets et abrogeant certaines directives
- [10] Circulaire du 30 novembre 2012 relative à la gestion des plastiques issus des déchets d'équipements électriques et électroniques
- [11] Courrier de la DGPR du 16 juillet 2014 relatif à la gestion des plastiques issus de DEEE (réf. : BPGD-14-099)
- [12] Avis aux exploitants d'installations de traitement de déchets et aux exploitants d'installations de production utilisant des déchets en substitution de matières premières du 13 janvier 2066.
- [13] Règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement Européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) n°793/93 du Conseil et le règlement (CE) n°1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et 2000/21/CE de la Commission
- [14] Règlement (UE) 2017/997 du Conseil du 8 juin 2017 modifiant l'annexe III de la directive 2008/98/CE du Parlement européen et du Conseil en ce qui concerne la propriété dangereuse HP 14 « Écotoxique »
- [15] Haarman, A., Gasser, M. Managing hazardous additives in WEEE plastic from the Indian informal sector: A study on applicable identification & separation method, Empa, St Gallen, Switzerland (2016).
- [16] NF EN 14899 2006, Caractérisation des déchets - Prélèvement des déchets - Procédure-cadre pour l'élaboration et la mise en œuvre d'un plan d'échantillonnage, AFNOR
- [17] Organization for Economic Cooperation and Development. Risk Reduction Monograph No. 3: Selected Brominated Flame Retardants; OECD Environment Monograph Series 102; OECD: Paris, 1995.
- [18] Hennebert, P. Sorting of waste for circular economy: sampling when (very) few particles have (very) high concentrations of contaminant or valuable element (with bi- or multi-modal distribution). Proceedings of the 17th International Waste Management and Landfill Symposium (Sardinia 2019), 30/09 – 04/10/2019, Cagliari, Italy.

6. Glossaire

ABS	Acrylonitrile butadiène styrène
ADEME	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
BBP	Phtalate de benzyle et de butyle
CFC	Chlorofluorocarbone
CRT	Cathode Ray Tube (tubes cathodiques)
DBDPE	Décabromodiphényléthane
DBP	Phtalate de dibutyle
DD	Déchet dangereux
DécaBDE	Décabromodiphényléther
DEEE	Déchets d'équipements électriques et électroniques
DEHP	Phtalate de bis-(2-éthylhexyle)
DIBP	Phtalate de dibutyle
DND	Déchet non dangereux
EEE	Equipements électriques et électroniques
EFSA	European Food Safety Authority
GEM (F/HF)	Gros appareils électro-ménagers (froids / hors froids)
HBB	Hexabromobiphényle
HBCDD	Hexabromocyclododécane
LQ	Limite de quantification
OctaBDE	Octabromodiphényléther
PAM	Petits appareils en mélange
PBB	Polybromobiphényles
PBDE	Polybromodiphényléther
PBT	Persistant, bioaccumulable et toxique
PE	Polyéthylène
PentaBDE	Pentabromodiphényléther
POP	Polluants organiques persistants
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
REACH	Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals
RFB	Retardateurs de flamme bromés
RoHS	Restriction of hazardous substances
TBBPA	Tétrabromobisphénol

7. Annexes

Liste des annexes :

- Annexe 1 : Liste des retardateurs de flamme recherchés lors des analyses
- Annexe 2 : Graphiques représentant le nombre de broyats en fonction de la concentration en brome (XRF)
- Annexe 3 : Graphiques représentant le nombre de broyats par classes de concentration avant et après tri
- Annexe 4 : Dosage du brome (XRF et NF EN 14582) et d'une sélection de retardateur de flamme dans les broyats
- Annexe 5 : Dosage du brome (XRF et NF EN 14582) et d'une sélection de retardateur de flamme dans les échantillons composites

ANNEXE 1

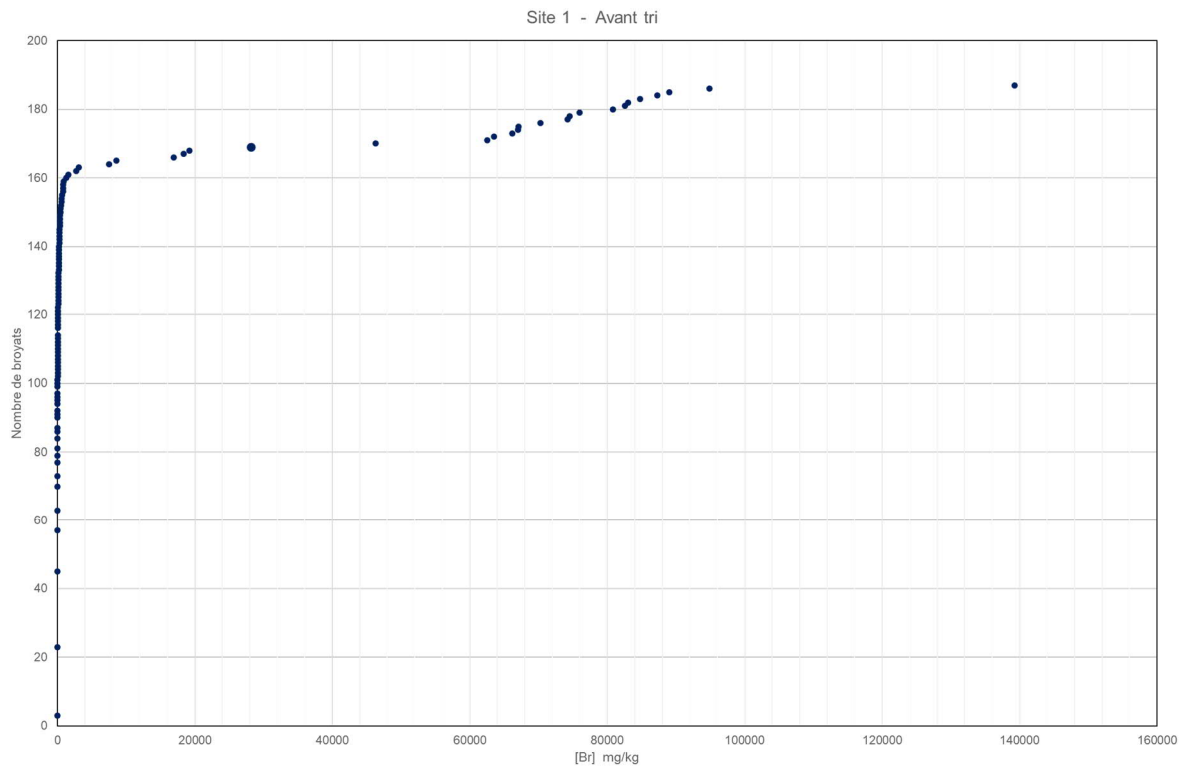
Liste des retardateurs de flamme recherchés lors des analyses

Paramètre	N° CAS	LD théorique (mg/kg)
Brome		20
Somme des polybromobiphényles (PBB)		
Monobromobiphényles (exprimé en BB-2)	2113-57-7	1
Dibromobiphényles (exprimé en BB-15)	92-86-4	1
Tribromobiphényles (exprimé en BB-30)	59080-33-0	1
Tetrabromobiphényles (exprimé en BB-49)	60044-24-8	1
Pentabromobiphényles (exprimé en BB-103)	59080-39-6	1
Hexabromobiphényles (exprimé en BB-153)	59080-40-9	1
Heptabromobiphényles (exprimé en BB-189)	88700-06-5	1
Octabromobiphényles (exprimé en BB-194)	67889-00-3	1
Nonabromobiphényles (exprimé en BB-206)	69278-62-2	2
Decabromobiphényles (DeBB ou BB-209)	13654-09-6	10
Somme polybromodiphényléthers (PBDE)		
Monobromodiphényléthers (exprimé en BDE-3)	101-55-3	1
Dibromodiphényléthers (exprimé en BDE-15)	2050-47-7	1
Tribromodiphényléthers (exprimé en BDE-35)	147217-80-9	1
Tetrabromodiphényléthers (exprimé en BDE-47)	5436-43-1	1
Pentabromodiphényléthers (exprimé en BDE-99)	60348-60-9	1
Hexabromodiphényléthers (exprimé en BDE-153)	68631-49-2	1
Heptabromodiphényléthers (exprimé en BDE-183)	207122-16-5	1
Octabromodiphényléthers (exprimé en BDE-197)	117964-21-3	1
Nonabromodiphényléthers (exprimé en BDE-207)	437701-79-6	2
Decabromodiphényléthers (DeBDE ou BDE-209)	1163-19-5	10
Decabromodiphényléthane (DBDPE)	84852-53-9	1
3,3',5,5' tetrabromobisphénol A (TBBPA)	79-94-7	1
Hexabromocyclododécane (HBCDD)	3194-55-6	10
Tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP)	115-96-8	1
Tris(1-chloro 2-propyl) phosphate (TCPP)	13674-84-5	1
1.2-bis-(2.4.6-tribromophenoxy)éthane (BTBPE)	37853-59-1	1
Tris(1,3-dichloro 2-propyl) phosphate (TDCPP)	13674-87-8	1
Hexabromobenzène (HBB)	87-82-1	1

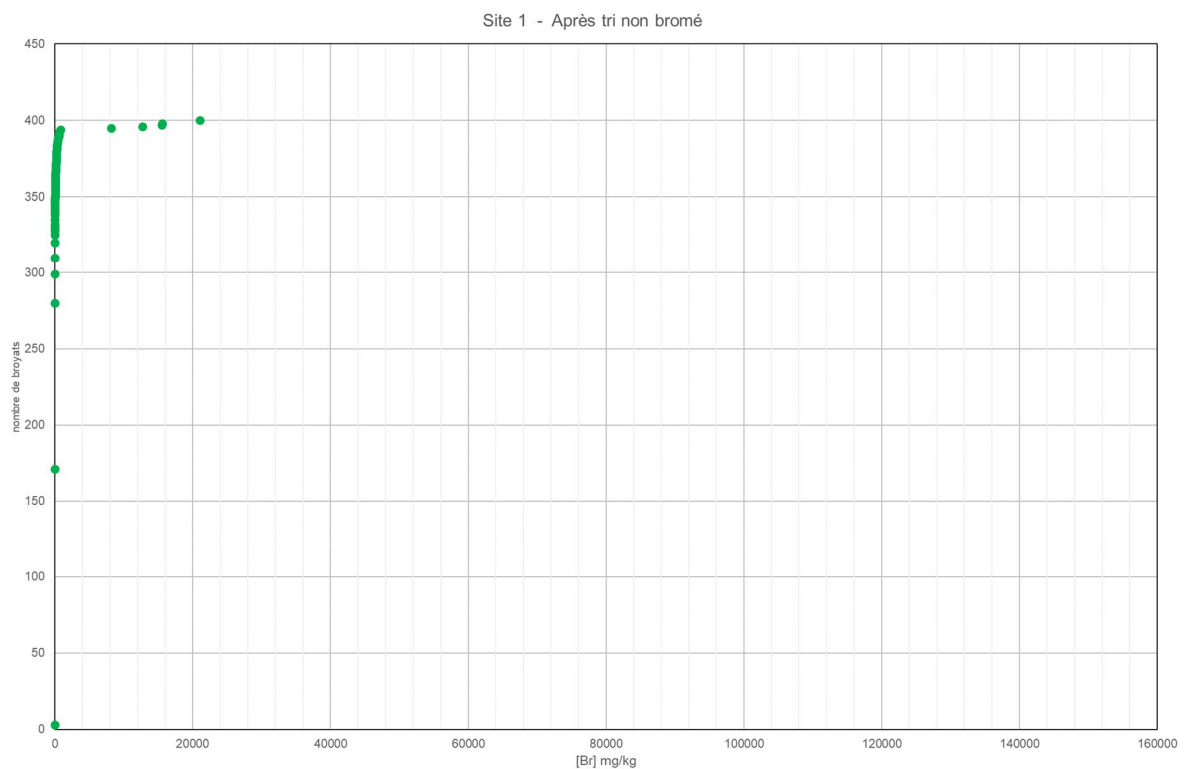
Il s'agit des valeurs théoriques qui peuvent ne pas être atteintes en fonction des propriétés des échantillons.

ANNEXE 2

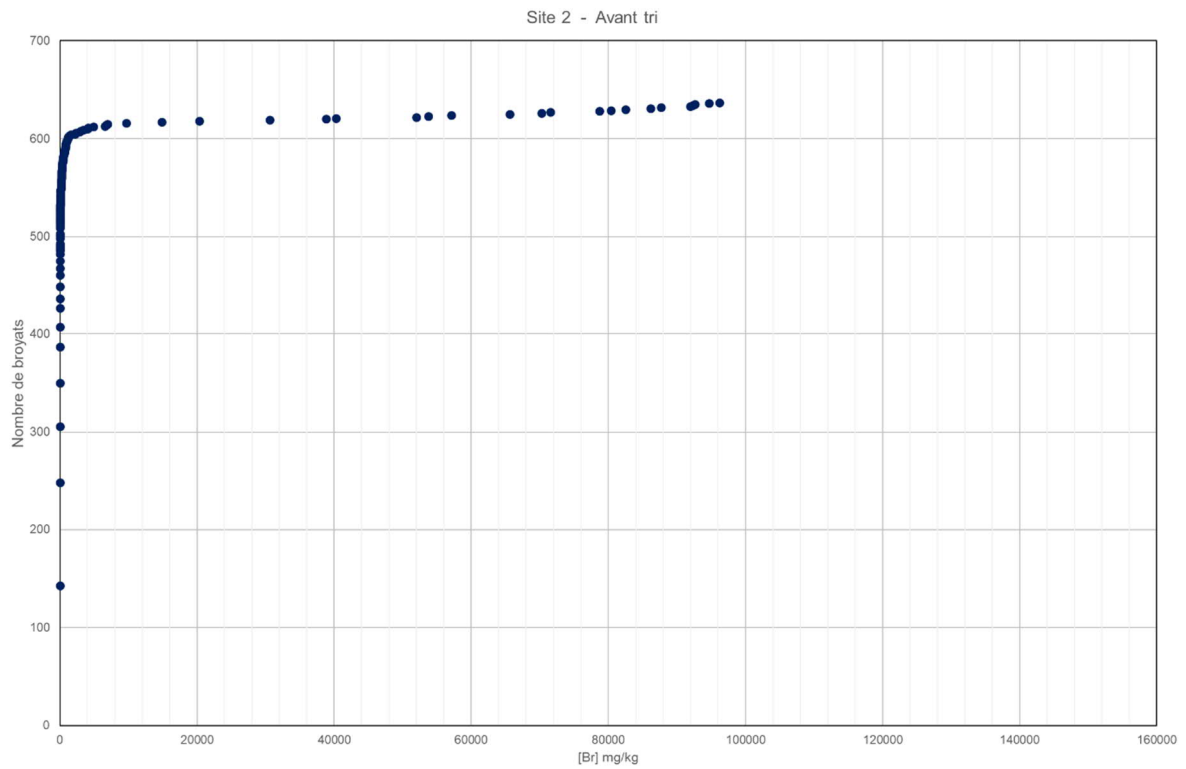
Graphiques représentant le nombre de broyats en fonction de la concentration en brome (XRF)



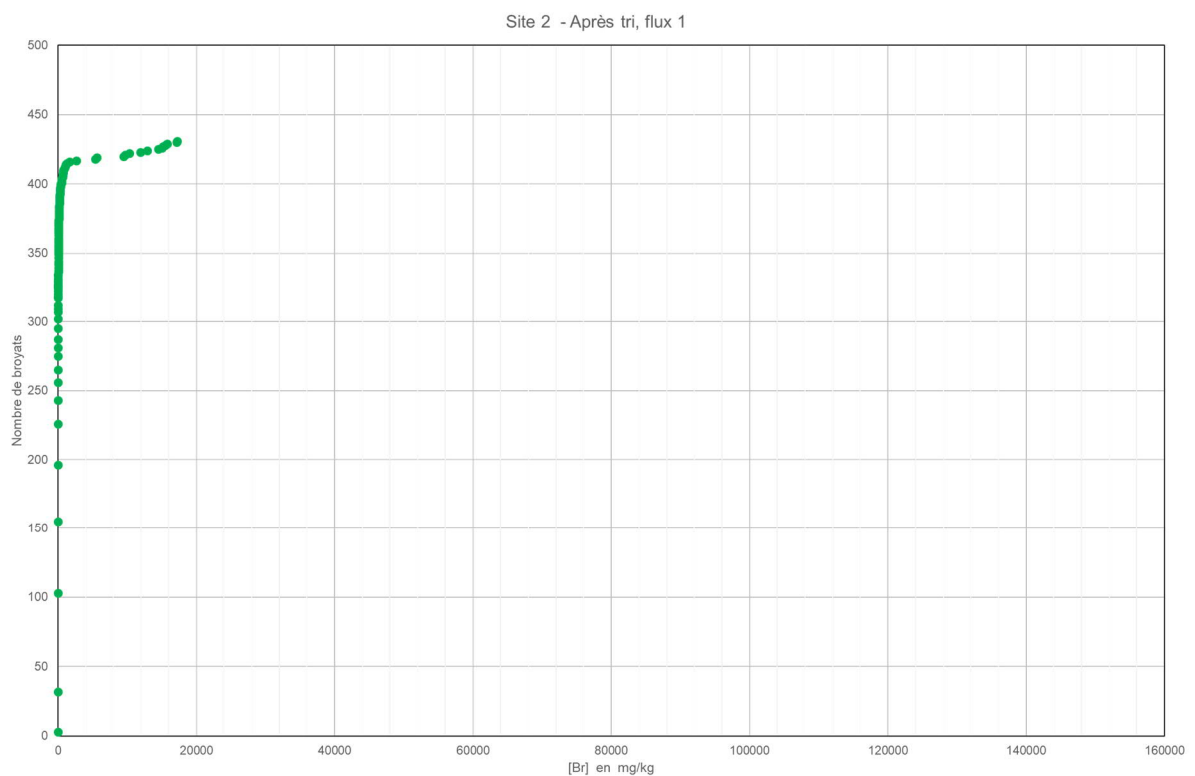
Site 1, flux avant tri : répartition du nombre de broyats en fonction de la concentration en brome



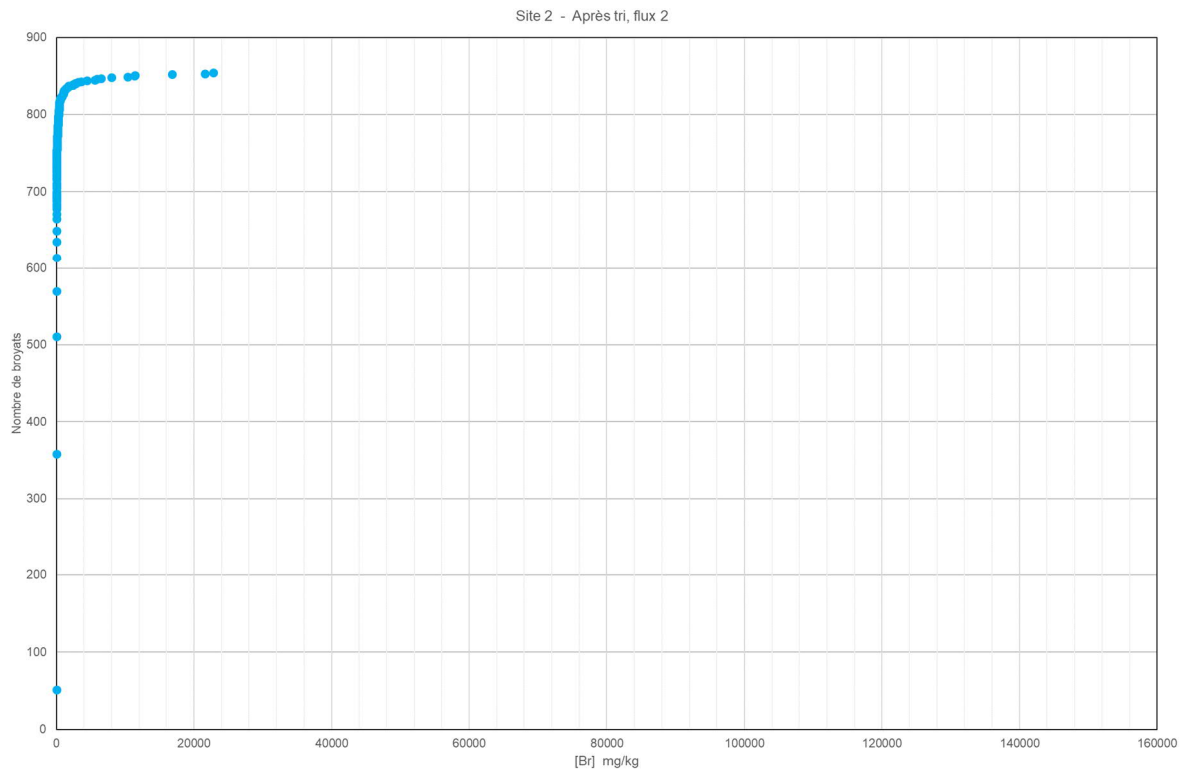
Site 1, flux après tri non bromé : répartition du nombre de broyats en fonction de la concentration en brome



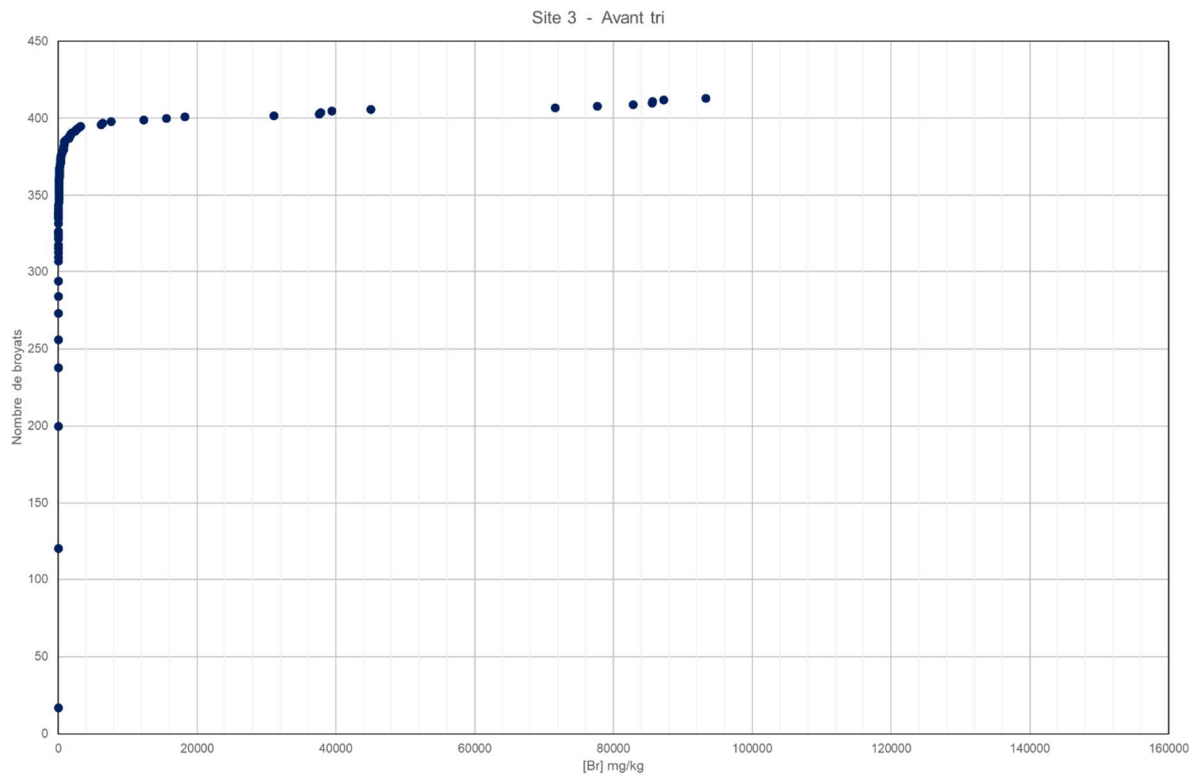
Site 2, flux avant tri : répartition du nombre de broyats en fonction de la concentration en brome



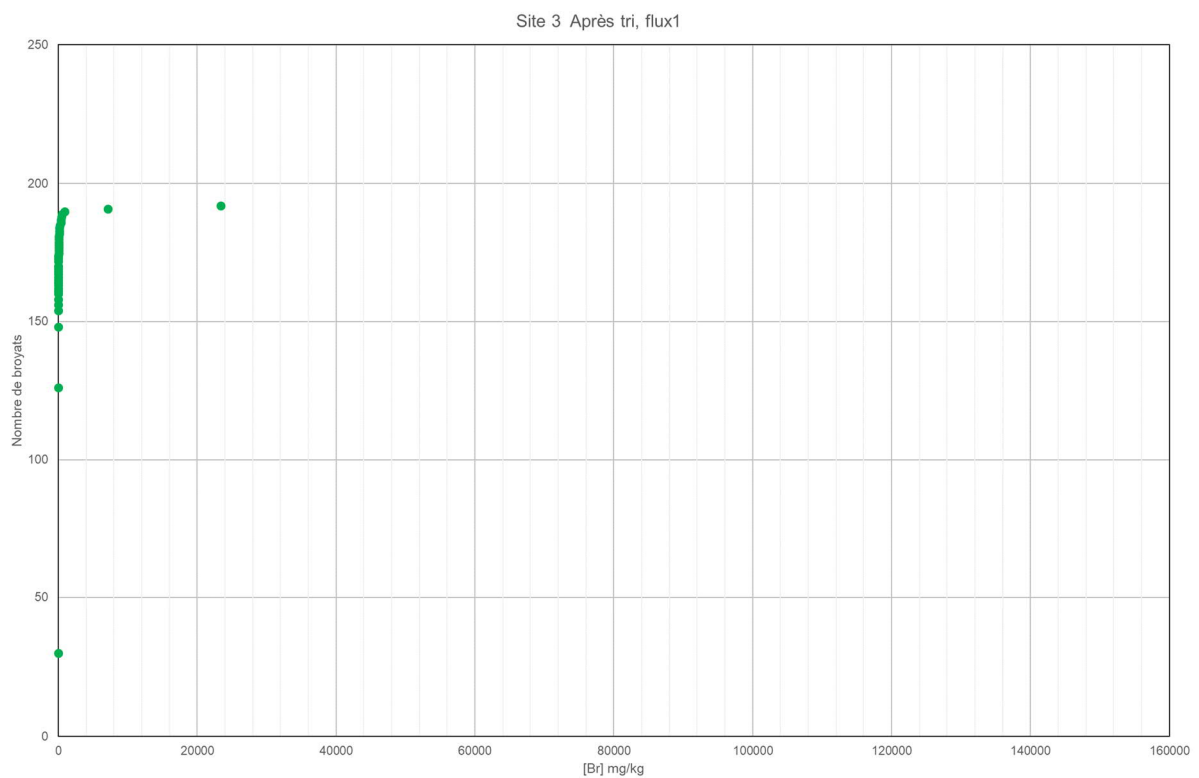
Site 2, flux 1 après tri non bromé : répartition du nombre de broyats en fonction de la concentration en brome



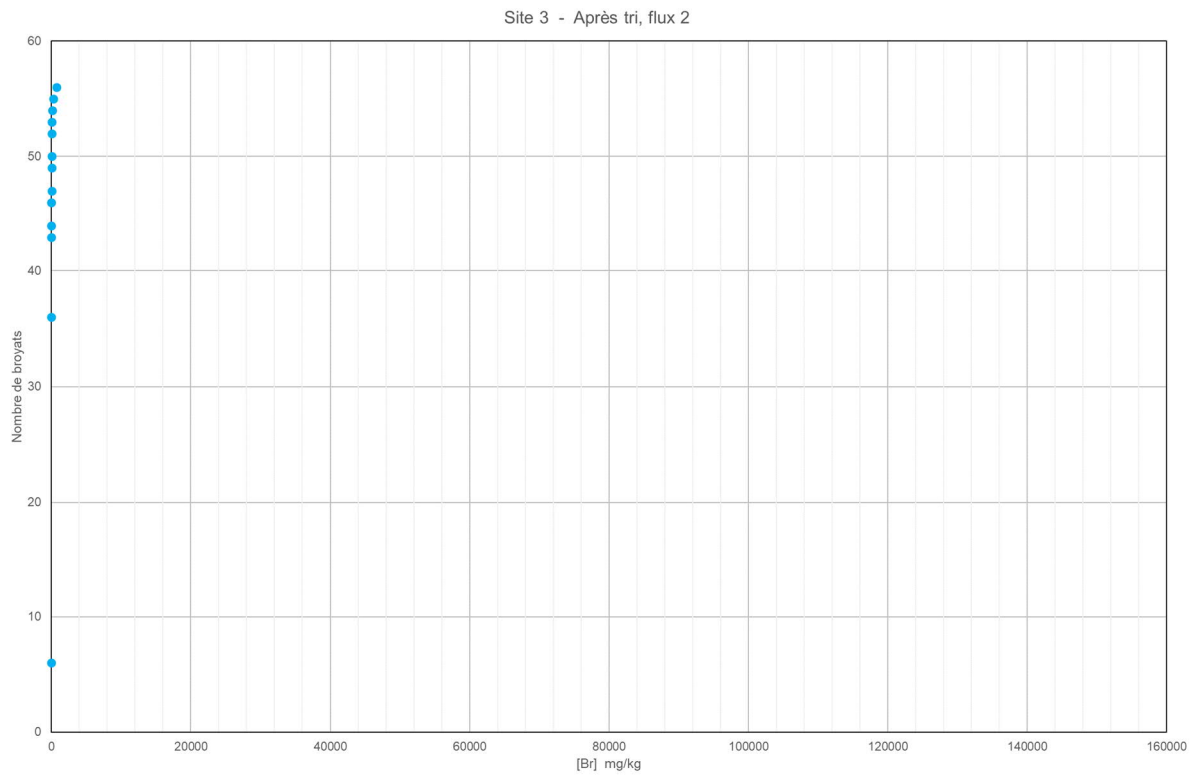
Site 2, flux 2 après tri non bromé : répartition du nombre de broyats en fonction de la concentration en brome



Site 3, flux avant tri : répartition du nombre de broyats en fonction de la concentration en brome



Site 2, flux 1 après tri non bromé : répartition du nombre de broyats en fonction de la concentration en brome

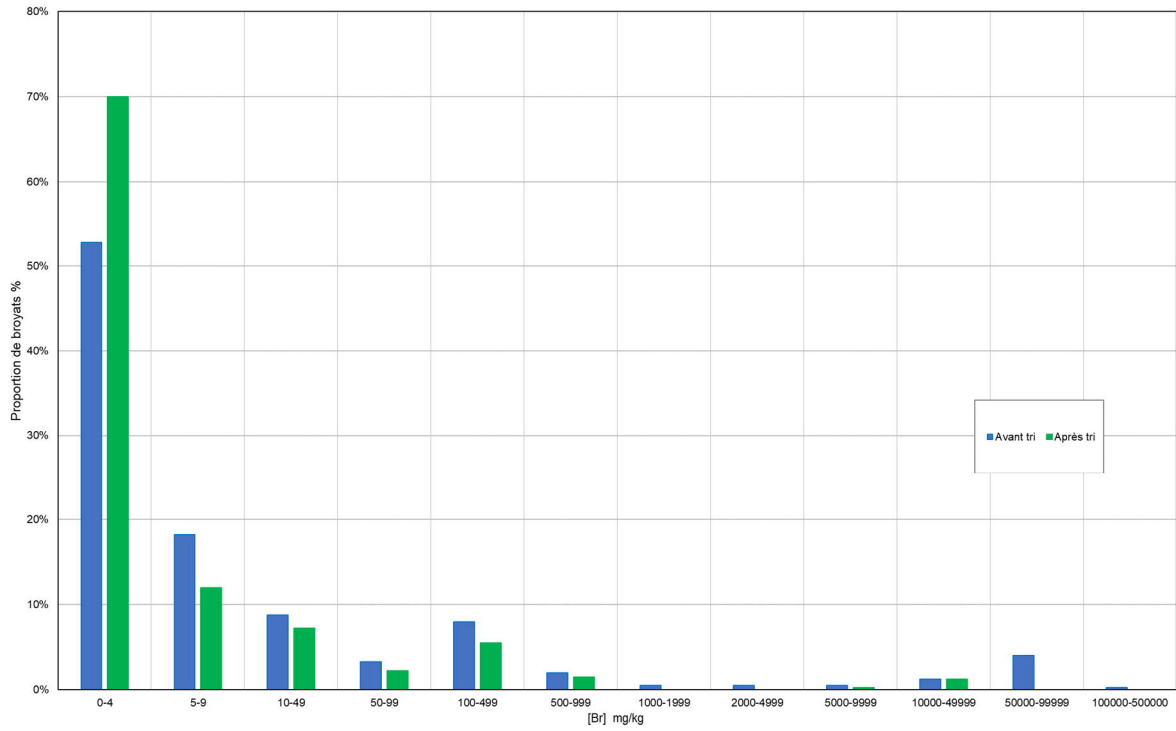


Site 3, flux 2 après tri non bromé : répartition du nombre de broyats en fonction de la concentration en brome

ANNEXE 3

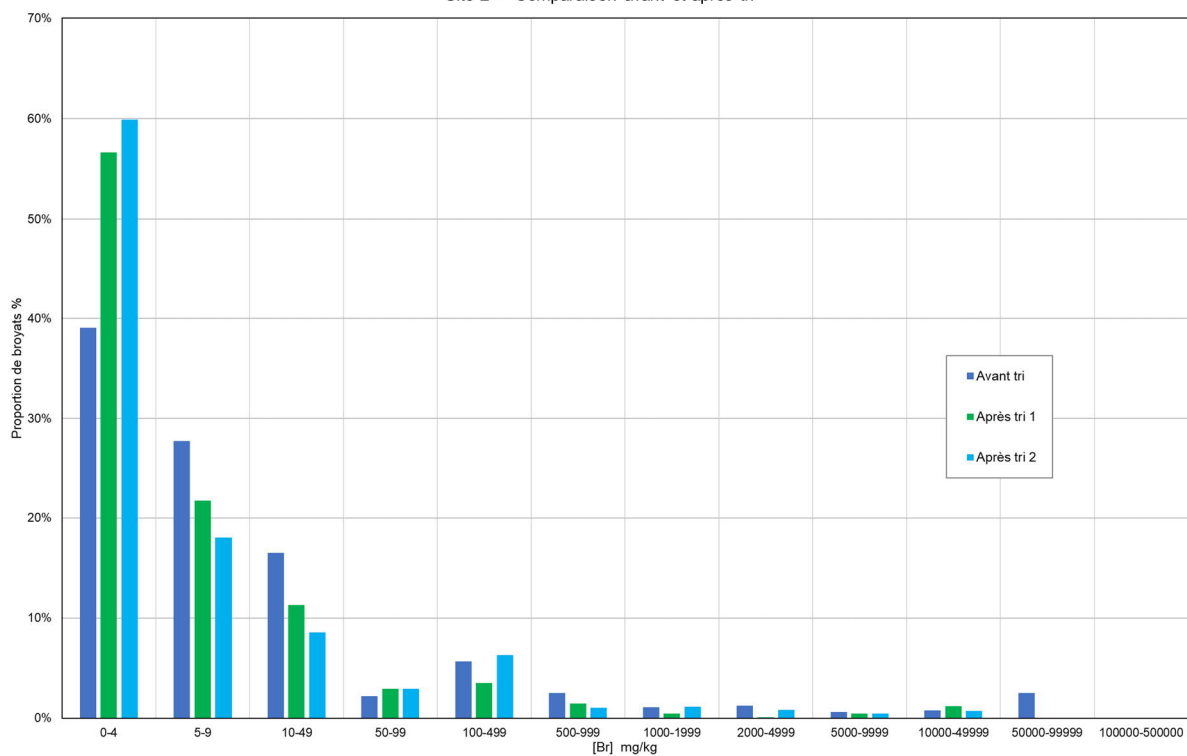
Graphiques représentant le nombre de broyats par classes de concentration avant et après tri

Site 1 - Comparaison avant et après tri



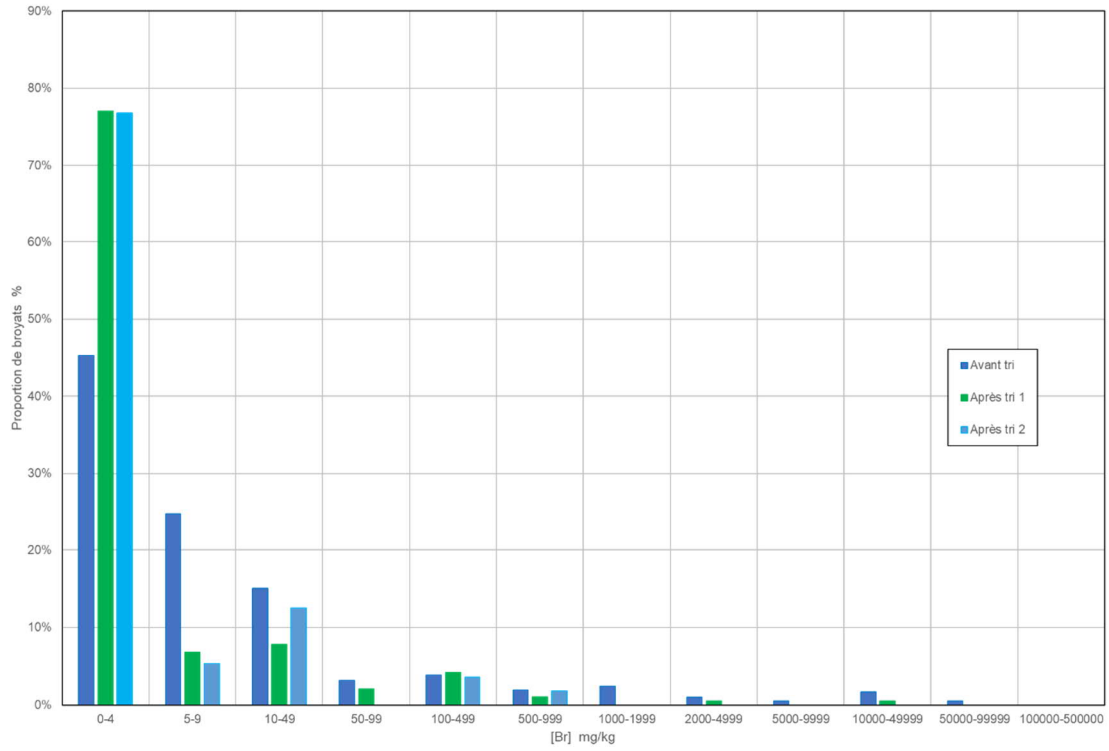
Site 1, comparaison avant et après tri du nombre de broyats par classe de concentration en brome total

Site 2 - Comparaison avant et après tri



Site 2, comparaison avant et après tri du nombre de broyats par classe de concentration en brome total

Site 3 - Comparaison avant et après tri



Site 3, comparaison avant et après du nombre de broyats par classe de concentration en brome total

ANNEXE 4

Dosage du brome (XRF et NF EN 14582) et d'une sélection de retardateur de flamme dans les broyats (mg/kg)

	Site 1 Avant tri 1-180	Site 1 Avant tri 1-191	Site 1 Avant tri 2-151	Site 1 Après tri 1-152	Site 1 Après tri 1-172
Brome XRF	139000	80800	63500	21000	21000
Brome EN 14582	62255	33484	33093	20743	24001
Somme des polybromobiphényles (PBB)	< 100	< 100	< 50	< 50	< 50
Monobromobiphényles (exprimé en BB-2)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Dibromobiphényles (exprimé en BB-15)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Tribromobiphényles (exprimé en BB-30)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Tetrabromobiphényles (exprimé en BB-49)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Pentabromobiphényles (exprimé en BB-103)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Hexabromobiphényles (exprimé en BB-153)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Heptabromobiphényles (exprimé en BB-189)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Octabromobiphényles (exprimé en BB-194)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Nonabromobiphényles (exprimé en BB-206)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Decabromobiphényles (DeBB ou BB-209)	< 100	< 100	< 50	< 50	< 50
Somme polybromodiphényléthers (PBDE)	< 100	< 100	6510	14800	56,5
Monobromodiphényléthers (exprimé en BDE-3)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Dibromodiphényléthers (exprimé en BDE-15)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Tribromodiphényléthers (exprimé en BDE-35)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Tetrabromodiphényléthers (exprimé en BDE-47)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Pentabromodiphényléthers (exprimé en BDE-99)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Hexabromodiphényléthers (exprimé en BDE-153)	< 5	< 5	323	16,7	< 5
Heptabromodiphényléthers (exprimé en BDE-183)	< 5	< 5	1670	98,9	< 5
Octabromodiphényléthers (exprimé en BDE-197)	< 5	< 5	1300	124	< 5
Nonabromodiphényléthers (exprimé en BDE-207)	< 20	< 20	577	572	< 10
Decabromodiphényléthers (DeBDE ou BDE-209)	< 100	< 100	2640	14000	56,5
Decabromodiphényléthane (DBDPE)	< 50	< 50	< 50	< 250	< 250
3,3',5,5' tetrabromobisphénol A (TBBPA)	< 50	89200	65900	< 50	3400
Hexabromocyclododécane (HBCDD)	< 250	< 250	< 250	< 250	< 500
Tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP)	< 25	< 25	< 25	< 25	< 50
Tris(1-chloro 2-propyl) phosphate (TCPP)	< 50	< 50	< 50	< 50	< 100
1.2-bis-(2.4.6-tribromophenoxy)éthane (BTBPE)	< 5	< 5	1050	< 5	< 5
Tris(1,3-dichloro 2-propyl) phosphate (TDCPP)	< 25	< 25	< 25	< 25	< 50
Triphénylphosphate (TPP)	< 25	< 25	96,8	< 25	< 50
Hexabromobenzène (HBB)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5

	Site 1 - Après tri 2-64	Site 1 - Après tri 2-83	Site 1 - Après tri 2-103	Site 1 - Après tri 2-141	Site 2 - Après tri 1 1-128
Brome XRF	15600	15500	12700	8128	10300
Brome EN 14582	19220	17812	15638	8448	1200
Somme des polybromobiphényles (PBB)	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
Monobromobiphényles (exprimé en BB-2)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Dibromobiphényles (exprimé en BB-15)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Tribromobiphényles (exprimé en BB-30)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Tetrabromobiphényles (exprimé en BB-49)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Pentabromobiphényles (exprimé en BB-103)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Hexabromobiphényles (exprimé en BB-153)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Heptabromobiphényles (exprimé en BB-189)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Octabromobiphényles (exprimé en BB-194)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Nonabromobiphényles (exprimé en BB-206)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Decabromobiphényles (DeBB ou BB-209)	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
Somme polybromodiphényléthers (PBDE)	< 50	< 50	< 50	< 50	59,6
Monobromodiphényléthers (exprimé en BDE-3)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Dibromodiphényléthers (exprimé en BDE-15)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Tribromodiphényléthers (exprimé en BDE-35)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Tetrabromodiphényléthers (exprimé en BDE-47)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Pentabromodiphényléthers (exprimé en BDE-99)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Hexabromodiphényléthers (exprimé en BDE-153)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Heptabromodiphényléthers (exprimé en BDE-183)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Octabromodiphényléthers (exprimé en BDE-197)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Nonabromodiphényléthers (exprimé en BDE-207)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Decabromodiphényléthers (DeBDE ou BDE-209)	< 50	< 50	< 50	< 50	59,6
Decabromodiphényléthane (DBDPE)	< 250	< 250	< 250	< 250	413
3,3',5,5' tetrabromobisphénol A (TBBPA)	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
Hexabromocyclododécane (HBCDD)	< 250	< 250	< 250	< 250	< 250
Tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP)	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25
Tris(1-chloro 2-propyl) phosphate (TCPP)	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
1.2-bis-(2.4.6-tribromophenoxy)éthane (BTBPE)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Tris(1,3-dichloro 2-propyl) phosphate (TDCPP)	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25
Triphénylphosphate (TPP)	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25
Hexabromobenzène (HBB)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5

	Site 2 - Après tri 1 1-167	Site 2 - Après tri 1 2-141	Site 2 - Après tri 1 2-54	Site 2 - Après tri 1 2-81	Site 2 - Après tri 1 4-202
Brome XRF	11900	12867	2642	17198	15024
Brome EN 14582	14683	15454	2651	19089	17797
Somme des polybromobiphényles (PBB)	< 100	< 50	< 50	< 50	< 50
Monobromobiphényles (exprimé en BB-2)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Dibromobiphényles (exprimé en BB-15)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Tribromobiphényles (exprimé en BB-30)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Tetrabromobiphényles (exprimé en BB-49)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Pentabromobiphényles (exprimé en BB-103)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Hexabromobiphényles (exprimé en BB-153)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Heptabromobiphényles (exprimé en BB-189)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Octabromobiphényles (exprimé en BB-194)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Nonabromobiphényles (exprimé en BB-206)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Decabromobiphényles (DeBB ou BB-209)	< 100	< 50	< 50	< 50	< 50
Somme polybromodiphényléthers (PBDE)	< 100	< 50	< 50	131	< 50
Monobromodiphényléthers (exprimé en BDE-3)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Dibromodiphényléthers (exprimé en BDE-15)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Tribromodiphényléthers (exprimé en BDE-35)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Tetrabromodiphényléthers (exprimé en BDE-47)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Pentabromodiphényléthers (exprimé en BDE-99)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Hexabromodiphényléthers (exprimé en BDE-153)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Heptabromodiphényléthers (exprimé en BDE-183)	< 5	< 5	< 5	7,61	< 5
Octabromodiphényléthers (exprimé en BDE-197)	< 5	< 5	< 5	7,73	< 5
Nonabromodiphényléthers (exprimé en BDE-207)	< 20	< 10	< 10	< 10	< 10
Decabromodiphényléthers (DeBDE ou BDE-209)	< 100	< 50	< 50	115	< 50
Decabromodiphényléthane (DBDPE)	< 50	< 50	1090	< 50	< 50
3,3',5,5' tetrabromobisphénol A (TBBPA)	< 50	< 25	< 25	< 25	< 25
Hexabromocyclododécane (HBCDD)	< 250	< 250	< 250	< 250	< 250
Tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP)	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25
Tris(1-chloro 2-propyl) phosphate (TCPP)	< 50	< 25	< 25	< 25	< 25
1.2-bis-(2.4.6-tribromophenoxy)éthane (BTBPE)	236	< 5	< 5	< 5	< 5
Tris(1,3-dichloro 2-propyl) phosphate (TDCPP)	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25
Triphénylphosphate (TPP)	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25
Hexabromobenzène (HBB)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5

	Site 2 - Après tri 2 1-13	Site 2 - Après tri 2 1-160	Site 2 - Après tri 2 2-11	Site 2 - Après tri 2 3-9	Site 2 - Après tri 2 4-191
Brome XRF	5550	7984	2786	10388	21560
Brome EN 14582	5487	8548	2471	11411	22610
Somme des polybromobiphényles (PBB)	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
Monobromobiphényles (exprimé en BB-2)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Dibromobiphényles (exprimé en BB-15)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Tribromobiphényles (exprimé en BB-30)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Tetrabromobiphényles (exprimé en BB-49)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Pentabromobiphényles (exprimé en BB-103)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Hexabromobiphényles (exprimé en BB-153)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Heptabromobiphényles (exprimé en BB-189)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Octabromobiphényles (exprimé en BB-194)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Nonabromobiphényles (exprimé en BB-206)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Decabromobiphényles (DeBB ou BB-209)	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
Somme polybromodiphényléthers (PBDE)	1200	< 50	303	10500	< 50
Monobromodiphényléthers (exprimé en BDE-3)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Dibromodiphényléthers (exprimé en BDE-15)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Tribromodiphényléthers (exprimé en BDE-35)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Tetrabromodiphényléthers (exprimé en BDE-47)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Pentabromodiphényléthers (exprimé en BDE-99)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Hexabromodiphényléthers (exprimé en BDE-153)	< 5	< 5	< 5	6,02	< 5
Heptabromodiphényléthers (exprimé en BDE-183)	14,8	7,49	< 5	42,2	< 5
Octabromodiphényléthers (exprimé en BDE-197)	14,3	6,27	< 5	41,2	< 5
Nonabromodiphényléthers (exprimé en BDE-207)	71,9	< 10	11,9	325	< 10
Decabromodiphényléthers (DeBDE ou BDE-209)	1100	< 50	292	10100	< 50
Decabromodiphényléthane (DBDPE)	350	< 50	145	1060	< 50
3,3',5,5' tetrabromobisphénol A (TBBPA)	72,3	8240	< 25	623	< 25
Hexabromocyclododécane (HBCDD)	< 250	372	< 250	< 250	< 250
Tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP)	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25
Tris(1-chloro 2-propyl) phosphate (TCPP)	< 50	< 50	< 50	< 50	< 25
1.2-bis-(2.4.6-tribromophenoxy)éthane (BTBPE)	< 20	< 50	< 5	220	< 5
Tris(1,3-dichloro 2-propyl) phosphate (TDCPP)	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25
Triphénylphosphate (TPP)	< 25	291	< 25	64,6	< 25
Hexabromobenzène (HBB)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5

ANNEXE 5

Dosage du brome (XRF et NF EN 14582) et d'une sélection de retardateur de flamme dans les échantillons Composites (mg/kg)

	Site 1 - Avant tri	Site 1 - Après tri
Brome XRF		
Brome EN 14582	500	130
Somme des polybromobiphényles (PBB)	< 50	< 50
Monobromobiphényles (exprimé en BB-2)	< 5	< 5
Dibromobiphényles (exprimé en BB-15)	< 5	< 5
Tribromobiphényles (exprimé en BB-30)	< 5	< 5
Tetrabromobiphényles (exprimé en BB-49)	< 5	< 5
Pentabromobiphényles (exprimé en BB-103)	< 5	< 5
Hexabromobiphényles (exprimé en BB-153)	< 5	< 5
Heptabromobiphényles (exprimé en BB-189)	< 5	< 5
Octabromobiphényles (exprimé en BB-194)	< 5	< 5
Nonabromobiphényles (exprimé en BB-206)	< 10	< 10
Decabromobiphényles (DeBB ou BB-209)	< 50	< 50
Somme polybromodiphényléthers (PBDE)	498	< 50
Monobromodiphényléthers (exprimé en BDE-3)	< 5	< 5
Dibromodiphényléthers (exprimé en BDE-15)	< 5	< 5
Tribromodiphényléthers (exprimé en BDE-35)	< 5	< 5
Tetrabromodiphényléthers (exprimé en BDE-47)	< 5	< 5
Pentabromodiphényléthers (exprimé en BDE-99)	< 5	< 5
Hexabromodiphényléthers (exprimé en BDE-153)	< 5	< 5
Heptabromodiphényléthers (exprimé en BDE-183)	< 5	< 5
Octabromodiphényléthers (exprimé en BDE-197)	< 5	< 5
Nonabromodiphényléthers (exprimé en BDE-207)	21,6	< 10
Decabromodiphényléthers (DeBDE ou BDE-209)	476	< 50
Decabromodiphényléthane (DBDPE)	< 50	90,3
3,3',5,5' tetrabromobisphénol A (TBBPA)	< 25	< 25
Hexabromocyclododécane (HBCDD)	< 250	< 250
Tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP)	< 25	< 25
Tris(1-chloro 2-propyl) phosphate (TCPP)	< 25	< 25
1.2-bis-(2.4.6-tribromophenoxy)éthane (BTBPE)	< 5	< 5
Tris(1,3-dichloro 2-propyl) phosphate (TDCPP)	< 25	< 25
Triphénylphosphate (TPP)	6480	< 25
Hexabromobenzène (HBB)	< 5	< 5

	Site 2 - Avant tri	Site 2 - Après tri 1	Site 2 - Après tri 2
Brome XRF			
Brome EN 14582	4520	125	350
Somme des polybromobiphényles (PBB)	< 50	< 50	< 50
Monobromobiphényles (exprimé en BB-2)	< 5	< 5	< 5
Dibromobiphényles (exprimé en BB-15)	< 5	< 5	< 5
Tribromobiphényles (exprimé en BB-30)	< 5	< 5	< 5
Tetrabromobiphényles (exprimé en BB-49)	< 5	< 5	< 5
Pentabromobiphényles (exprimé en BB-103)	< 5	< 5	< 5
Hexabromobiphényles (exprimé en BB-153)	< 5	< 5	< 5
Heptabromobiphényles (exprimé en BB-189)	< 5	< 5	< 5
Octabromobiphényles (exprimé en BB-194)	< 5	< 5	< 5
Nonabromobiphényles (exprimé en BB-206)	< 10	< 10	< 10
Decabromobiphényles (DeBB ou BB-209)	< 50	< 50	< 50
Somme polybromodiphényléthers (PBDE)	552	< 50	76,2
Monobromodiphényléthers (exprimé en BDE-3)	< 5	< 5	< 5
Dibromodiphényléthers (exprimé en BDE-15)	< 5	< 5	< 5
Tribromodiphényléthers (exprimé en BDE-35)	< 5	< 5	< 5
Tetrabromodiphényléthers (exprimé en BDE-47)	< 5	< 5	< 5
Pentabromodiphényléthers (exprimé en BDE-99)	< 5	< 5	< 5
Hexabromodiphényléthers (exprimé en BDE-153)	< 5	< 5	< 5
Heptabromodiphényléthers (exprimé en BDE-183)	11,8	< 5	< 5
Octabromodiphényléthers (exprimé en BDE-197)	10,8	< 5	< 5
Nonabromodiphényléthers (exprimé en BDE-207)	30,3	< 10	< 10
Decabromodiphényléthers (DeBDE ou BDE-209)	499	< 50	76,2
Decabromodiphényléthane (DBDPE)	241	< 50	< 50
3,3',5,5' tetrabromobisphénol A (TBBPA)	1370	< 25	30,6
Hexabromocyclododécane (HBCDD)	< 250	< 250	< 250
Tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP)	< 25	< 25	< 25
Tris(1-chloro 2-propyl) phosphate (TCPP)	< 25	48,7	< 25
1.2-bis-(2.4.6-tribromophenoxy) éthane (BTBPE)	8,78	< 5	< 5
Tris(1,3-dichloro 2-propyl) phosphate (TDCPP)	< 25	< 25	< 25
Triphénylphosphate (TPP)	400	25,7	< 25
Hexabromobenzène (HBB)	< 5	< 5	< 5

	Site 3 - Avant tri	Site 3 - Après tri 1	Site 3 - Après tri 2
Brome XRF			
Brome EN 14582	2755	515	230
Somme des polybromobiphényles (PBB)	< 50	< 50	< 50
Monobromobiphényles (exprimé en BB-2)	< 5	< 5	< 5
Dibromobiphényles (exprimé en BB-15)	< 5	< 5	< 5
Tribromobiphényles (exprimé en BB-30)	< 5	< 5	< 5
Tetrabromobiphényles (exprimé en BB-49)	< 5	< 5	< 5
Pentabromobiphényles (exprimé en BB-103)	< 5	< 5	< 5
Hexabromobiphényles (exprimé en BB-153)	< 5	< 5	< 5
Heptabromobiphényles (exprimé en BB-189)	< 5	< 5	< 5
Octabromobiphényles (exprimé en BB-194)	< 5	< 5	< 5
Nonabromobiphényles (exprimé en BB-206)	< 10	< 10	< 10
Decabromobiphényles (DeBB ou BB-209)	< 50	< 50	< 50
Somme polybromodiphényléthers (PBDE)	786	149	70,4
Monobromodiphényléthers (exprimé en BDE-3)	< 5	< 5	< 5
Dibromodiphényléthers (exprimé en BDE-15)	< 5	< 5	< 5
Tribromodiphényléthers (exprimé en BDE-35)	< 5	< 5	< 5
Tetrabromodiphényléthers (exprimé en BDE-47)	23,1	5,79	< 5
Pentabromodiphényléthers (exprimé en BDE-99)	35,6	8,89	< 5
Hexabromodiphényléthers (exprimé en BDE-153)	22,6	< 5	< 5
Heptabromodiphényléthers (exprimé en BDE-183)	77,9	6,27	< 5
Octabromodiphényléthers (exprimé en BDE-197)	46,4	5,18	< 5
Nonabromodiphényléthers (exprimé en BDE-207)	36	< 10	< 10
Decabromodiphényléthers (DeBDE ou BDE-209)	544	123	70,4
Decabromodiphényléthane (DBDPE)	< 50	< 50	< 50
3,3',5,5' tetrabromobisphénol A (TBBPA)	875	104	< 25
Hexabromocyclododécane (HBCDD)	< 250	< 250	< 250
Tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP)	< 25	< 25	< 25
Tris(1-chloro 2-propyl) phosphate (TCPP)	< 25	< 25	< 25
1.2-bis-(2.4.6-tribromophenoxy) éthane (BTBPE)	< 5	< 5	< 5
Tris(1,3-dichloro 2-propyl) phosphate (TDCPP)	141	< 25	< 25
Triphénylphosphate (TPP)	617	86,7	< 25
Hexabromobenzène (HBB)	< 5	< 5	< 5

