

Photodégradation des retardateurs de flamme bromés dans des matériaux textiles et plastiques

Amina Khaled

▶ **To cite this version:**

Amina Khaled. Photodégradation des retardateurs de flamme bromés dans des matériaux textiles et plastiques. Chimie théorique et/ou physique. Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2018. Français. NNT : 2018CLFAC022 . tel-01981939

HAL Id: tel-01981939

https://theses.hal.science/tel-01981939

Submitted on 15 Jan 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ED SF n° d'ordre :

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité :Chimie théorique, physique, analytique

Par **« KHALED Amina »**

Master en Instrumentation et Stratégie d'analyses

Photodégradation des retardateurs de flamme bromés dans des matériaux textiles et plastiques

Soutenue publiquement le « *2 octobre 2018*», devant la commission d'examen.

Alexandra ter Halle (Chargée de Recherche CNRS, IMRCP UMR 5623)	Rapporteur
Xavier Allonas (Professeur, Université de Haute-Alsace, Mulhouse)	Rapporteur
Jean-Marc Chovelon (Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1)	Examinateur
Agnès Rivaton (Directrice de Recherche CNRS, ICCF UMR 6296)	Examinateur
Claire Richard (Directrice de Recherche CNRS, ICCF UMR 6296)	Directrice de thèse
Mohamad Sleiman (Maître de Conférences, SIGMA Clermont)	Co-directeur de thèse

ED SF n° d'ordre :

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité :Chimie théorique, physique, analytique

Par **« KHALED Amina »**

Master en Instrumentation et Stratégie d'analyses

Photodégradation des retardateurs de flamme bromés dans des matériaux textiles et plastiques

Soutenue publiquement le « *2 octobre 2018*», devant la commission d'examen.

Rapporteurs :	Alexandra ter Halle	Chargée de Recherche, CNRS, Toulouse
	Xavier Allonas	Professeur, Mulhouse
Examinateurs :	Jean-Marc Chovelon	Professeur, Lyon
	Agnès Rivaton	Directrice de Recherche, CNRS, Clermont-Fd
	Mohamad Sleiman	Maître de Conférences, SIGMA, Clermont-Fd
	Claire Richard	Directrice de Recherche, CNRS, Clermont-Fd

Remerciements

Ah les remerciements… J'ai bien dû y penser une centaine de fois durant ma thèse. J'avais hâte d'en arriver à ce moment-là et d'écrire les mots justes pour chacun d'entre vous. Et bien finalement, c'est une tâche bien plus difficile à réaliser qu'on ne le croit, aucun article pour s'appuyer, seulement moi et le souvenir de ces trois années de thèse…

J'aimerais en premier lieu remercier mon dieu **Allah** qui m'a donné la volonté et le courage pour la réalisation de ce travail.

Je voudrais remercier grandement ma directrice de thèse, Dr. Claire Richard, pour toute son aide. Merci tout d'abord pour toutes vos qualités personnelles qui ont fait que ce soit un réel plaisir de venir au labo tous les matins, pour votre gentillesse, votre bonne humeur et votre enthousiasme Je suis ravie d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, elle a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse. Je lui suis reconnaissante de m'avoir fait bénéficier tout au long de ce travail de sa grande compétence, de sa rigueur intellectuelle, de son dynamisme, et de son efficacité certaine que je n'oublierai jamais. Soyez assurée de mon attachement et de ma profonde gratitude.

Milles fois merci à mon codirecteur et mon encadrant Dr. Mohamad SLEIMAN qui a su me soutenir, me supporter, m'encourager … pendant ces trois années. L'appui, le soutien et les encouragements qu'il m'a apportés tout au long de mes recherches et de ma formation doctorale, sa détermination, son zèle, son attention aiguë aux tous petits détails, sa stimulation, sa rigueur fort utile mais toujours bien assortie de ses nombreuses autres qualités humaines, ont apporté une plus-value inappréciable et déterminante dans l'achèvement de cette étude. J'aimerais simplement dire que Dr. Sleiman m'a beaucoup donné, bien loin au-delà de ce que je pouvais attendre. Qu'il en soit infiniment remercié !

Ma reconnaissance particulière est adressée à Pr. Farouk JABER pour qui je suis profondément reconnaissante. Je tiens à le remercier d'avoir encouragé mes recherches depuis les études de master et de me permettre de grandir en tant que chercheur, c'est grâce à lui que j'ai mis les premiers pas dans le domaine de recherche. Je voudrais également le remercier pour ses conseils et son soutien continus pendant les trois ans**.**

Je remercie aussi chaleureusement Dr. Agnès Rivaton, j'ai eu la chance de pouvoir travailler avec elle. Sa rigueur, sa capacité d'analyse des problèmes et ses très nombreuses connaissances m'ont permis de progresser et ont répondu à plusieurs de mes préoccupations. C'est également grâce à la collaboration avec elle que j'ai eu la chance de travailler avec deux équipes de recherche, ce qui s'est avéré une expérience très enrichissante. Le proverbe dit l'humour, la joie et l'enthousiasme sont source d'énergie et moi je dis une personne comme Agnès est capable de transmettre à tout le monde une source énorme d'énergie positive !!

Mes remerciements vont aussi aux membres de jury :

Monsieur le Professeur Jean-Marc Chovelon, vous me faites l'honneur de présider ce jury, pour cela mes plus sincères remerciements.

Madame le Docteur. Alexandra Ter-halle et Monsieur le Professeur. Xavier Allonas qui ont accepté d'être rapporteurs et de juger ce travail. Je vous en suis reconnaissante

J'adresse également mes remerciements aux personnels de l'équipe photochimie : thématiques PRE et POPI: Mohamed Sarakha, Marcello Brigante, Gilles Mailhot, Guillaume Voyard, Claire Poncet, David Bourgogne et tous les autres membres du laboratoire.

Mes sincères remerciements s'adressent aussi à l'équipe du Laboratoire d'Analyse des Composés Organiques (LACO) au Liban, merci pour mes collègues et amis proches, Wafaa Halloum, Banane Soukarieh, Inas Abdel Malak ,Mohamad el Houssayni , Zeina Mehyo et Sara Mhanna.

J'adresse mes vifs remerciements à tous mes collègues du laboratoire et celle que j'ai eu l'occasion de le rencontrer à Clermont Ferrand : Soumaya, Davide, Radia, Nicola, paola, Oumaima, Wenyu, Yufang, Xiaoning, Lei, yara, Samar, suzana, Houssem, Saïd et Ibtissem. Je les remercie pour leur bonne humeur, esprit d'équipe et de coopération qu'ils n'ont cessé de manifester à mon égard durant ce travail, sans oublier bien sûr les agréables moments passés ensemble en dehors du labo.

J'exprime aussi mes remerciements à la petite famille de Dr. Sleiman : Amandine Sleiman et la petit Haytham pour leur soutien et les bons moments que j'ai partagés avec eux. Merci !

Merci ma chère **Azza**,

Mon amie de toujours... A tous ces bons moments passés ensemble. Je te souhaite de belles années à venir.

Merci mes deux sœurs d'une autre mère,

Mary et Jowel, Qu'est-ce que j'ai fait pour mériter des amies telle que vous ! Vous êtes incroyables ! Merci pour votre encouragement et votre soutien durant la réalisation de cette thèse, que la grâce de Dieu soit avec vous.

Le deuxième pilier de mon équilibre c'est ma famille

Dédicace

A mon père Abdel Razzak

Merci pour toutes ces années où tu m'as soutenue, sans faille. Pour ton amour, ta présence, ton écoute et bien sûr ta patience ! Tu es l'épaule sur laquelle je m'appuie, tu m'es si précieux… Et pour ne rien gâcher tu es un papa formidable. Merci pour tout, je t'aime.

A ma mère Hayat

Merci pour tes sacrifices et ton soutien inconditionnel tout au long du chemin parcouru, pour être toujours là dans les moments qui comptent pour moi. C'est grâce à toi si j'en suis là aujourd'hui. Merci pour tout. Mon amour pour toi est sans faille.

A mes aimables sœurs

Merci **Nermine,** mes remerciements ne pourront jamais égaler ton grand cœur qui m'a apporté du soutien au moment où j'avais besoin d'aide. Tu es mon ange gardien ! Merci encore **!**

Mes chères Rana, **Nadia** et **Narimane** merci d'être tout le temps à coté de mois pour me supporter, m'épauler, me remonter le moral, avec une patience infinie, pendant ces années pas toujours très faciles, je vous aime trop.

Un remerciement spécial pour ma chère **Ronza**: même si tu n'as pas pu être debout physiquement à côté de moi tu m'as mis sur la route qui m'as dirigée à ce que je suis aujourd'hui: Merci pour ton aide académique durant mon enfance.

A mes Frères

Mahmoud je te suis profondément reconnaissant pour ce que tu as fait pour moi. Une chose est sûre: je n'oublierai jamais. Tu étais toujours mon idole et mon deuxième père.

Ahmad, Amine, Hazem et Bassel, je vous aime et merci pour m'avoir aidée lorsque j'avais besoin d'aide. Vous êtes toujours été un cadeau dans ma vie.

Mon grand-père Ahmad et ma grand-mère Salma

Mon grand-père que de la paix à ton âme précieuse, ma grand-mère que Allah te protège, je vous remercie tous les deux. A tous les deux qui ne comprennent peut être pas tout à fait ce que je fais mais qui sont très fières de moi, merci de votre amour.

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai partagé mes études et notamment ces années de thèse

Merci, Thanks, Gracie, Dankon, Takk ,شكرا

Je vous aime très fort

Amina

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE ***13***

CHAPITRE 1 ***17***

Partie I : Généralités sur les retardateurs de flamme ***17***

1. Principe de fonctionnement et mode d'action des retardateurs de flamme *17*

1.1. Voie physique *17*

1.2. Voie chimique *18*

2. Présentation des retardateurs de flamme *18*

2.1. Les retardateurs de flamme inorganiques *18*

2.2. Les retardateurs de flamme organophosphorés *19*

2.3. Les retardateurs de flamme azotés *20*

2.4. Les retardateurs de flamme halogénés *21*

3. Principaux retardateurs de flamme bromés (RFBs) *24*

3.1. Présentation des RFBs *24*

a) Les polybromodiphényléthers (PBDEs) *24*

b) Hexabromocyclododécane (HBCDD) *25*

c) Les bisphénols A *25*

3.2. Production et utilisation des principaux RFBs *25*

a) Le décabromodiphényléther (BDE-209) *25*

b) Le décabromodiphényléthane (DBDPE) *26*

c) Le tétrabromobisphénol (TBBPA) *26*

d) Le tétrabromobisphénol A bis (allyl éther) (TBBPA-BAE) *26*

e) Le tétrabromobisphenol A 2,3-dibromopropyl éther (TBBPA-DBPE) *27*

f) Le 1,2-bis (2, 4, 6-tribromophenoxy) éthane (BTBPE) *27*

3.3. Réglementation et cycle de vie des RFBs *27*

3.4. Présence et processus de transfert des RFBs dans l'environnement *30*

a) Mer, eau douce et organismes aquatiques *30*

b) Air et poussières *32*

c) Sédiments et sols *34*

3.5. Toxicologie *34*

PARTIE II : Phototransformation des retardateurs de flamme bromés (RFBs) ***36***

1. Principe de la photochimie *36*

1.1. Processus photophysiques *37*

a) Désactivation des états excités *37*

b) Transfert d'énergie *37*

1.2. Processus photochimiques *38*

a) Rendement quantique d'un processus photochimique *39*

b) Vitesse de réaction photochimique *39*

2. Réactivité photochimique des aromatiques bromés *40*

2.1. Généralités *40*

2.2. Absorption des PBDEs et du TBBPA et de ses dérivés *42*

3. Photolyse des PBDEs *45*

3.1. Cinétique en solution *45*

3.2. Cinétique en phase solide *49*

3.3. Cinétique en phase gaz *51*

3.4. Voies de photodégradation et photoproduits 54
a) La débromination réductive 54
b) La débromination avec photocyclisation 54
c) La débromination avec remplacement d'un Br par OH 55
d) La photooxydation 55
e) Autres réactions 55
4. Photolyse du TBBPA 56
4.1. Cinétique de réaction 56
4.2. Voies de dégradation et photoproduits 58
a) La coupure en béta ou clivage entre le groupe isopropyle et l'un des cycles benzéniques 58
b) La débromination réductive 58
5. Photolyse des dérivés du TBBPA: «novel brominated flame retardants» (NBFRs) 60

Partie III. Photochimie des polymères 62
1. Généralité sur les polymères 62
1.1. Le polystyrène 63
1.2. Photooxydation des polymères 65
1.1.1. Photodégradation du polystyrène 66
1. 3. Combustion et ignifugation des polymères 69
1.3.1. Effet des RFBs sur la stabilité photochimique des polymères 69
2. Impact environnemental des plastiques ignifugés 71

CHAPITRE 2 75

MATERIELS ET METHODES 75
1. Réactifs et solvants 75
2. Préparation des échantillons 76
2.1. Solutions 76
2.2. Solides 76
2.2.1. Echantillons de BDE-209 dans du PS choc, du PET, du PVC et de la Cellulose 76
a) Mise en œuvre des mélanges polymère/BDE-209 76
b) Extraction du BDE-209 77
2.2.2. Dopage des textiles et mousses de polyuréthane (PUF) avec du BDE-209 et méthode d'extraction du BDE-209 78
a- Dopage des échantillons : 78
b-Méthode d'extraction: 78
2.2.3. Echantillons des quatre RFBs dans le Polystyrène (PS) 79
a) Mise en œuvre du mélange polymère-RFBs 79
3. Dispositifs d'irradiation 83
3.1. Enceinte délivrant un rayonnement polychromatique (300-450 nm) 83
Figure 28. Schéma de l'enceinte d'irradiation polychromatique et rayonnement émis par les tubes 84
3.2. Banc d'irradiation en lumière parallèle monochromatique 84
3.3. Simulateur solaire 84
4. Irradiations des échantillons 85
4.1. Mesure des rendements quantiques 85
4.2. Cinétiques de dégradation des RBFs dans THF 85
4.3. Cinétiques de dégradation des RFBs dans le PS et le textile 86
4.4. Cinétique de photodégradation des RBFs dans PS immergés dans l'eau 86
4.5. Exposition naturelle 86
5.1. Spectroscopie d'absorption 87

5.1.1. En solution 87
5.1.2. En solide 87
5.2. Spectroscopie infrarouge 88
5.2.1. Spectroscopie infrarouge en mode transmission 88
5.2.2. Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée 89
5.2.3. Micro-spectrophotométrie infrarouge 90
6. Identification des photoproduits d'oxydation 91
6.1. Méthodes de dérivation chimiques 91
6.1.1. Traitements par le tétrafluorure de soufre SF_4 92
6.1.2. Traitements par l'ammoniac NH_3 92
6.1.3. Traitement par méthanol 93
6.1.4. Traitement par l'eau 93
6.2. Traitements physiques 94
6.2.1. Photolyse 94
6.2.2. Thermolyse sous vide 94
6.2.3. Thermooxydation 94
7. Méthodes analytiques 94
7.1. Chromatographie en phase liquide HPLC-DAD 95
7.2. Chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse HPLC-MS 96
7.3. Chromatographie d'exclusion stérique 97
7.4. Analyse des composés volatils 97
7.4.1. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) 97
7.5. Calorimétrie différentielle à balayage DSC 98

CHAPITRE 3 ***101***

CARACTERISATION ET PHOTODEGRADATION DU POLYBROMODIPHENYLETHER (BDE-209) DANS DES TEXTILES COLLECTES DANS DES VEHICULES EN FIN DE VIE ***101***
1. Objectifs du travail 101
2. Méthodologie 102
3. Principaux résultats 103
4. Conclusions 104

CHAPITRE 4 ***139***

ETUDE COMPARATIVE DE LA PHOTODEGRADATION DES RETARDATEURS DE FLAMME BROMES DANS DES MATRICES LIQUIDES ET SOLIDES ***139***
1. Objectifs du travail 139
2. Méthodologie 140
3. Principaux résultats 140
4. Conclusions 141

CHAPITRE 5 ***171***

PHOTOTRANSFORMATION DU PLASTIQUE CONTENANT DES RETARDATEURS DE FLAMME BROMES: FRAGMENTATION ACCELEREE ET MIGRATION DE PHOTOPRODUITS DANS L'EAU ET DANS L'AIR _____ 171

1. Objectifs du travail _____ 171

2. Méthodologie_____ 172

3. Principaux résultats _____ 173

4. Conclusions_____ 175

CONCLUSION GENERALE _____ 209

ANNEXE_____ 213

COMPORTEMENT PHOTOCHIMIQUE DU POLYSTYRENE IGNIFUGE _____ 213

1- Photooxydation du polystyrène ignifugé avec du BDE-209 _____ 213

1.1. Evolution du spectre UV-Visible au cours de la photooxydation _____ 213

1.2. Evolution du spectre IR au cours de la photooxydation_____ 214

1.3. Effet du BDE-209 sur la distribution des produits d'oxydation dans le film irradié : profil d'oxydation et analyse de surface_____ 225

1.4. Irradiation dans l'eau versus irradiation dans l'air _____ 229

2. Photooxydation du polystyrène ignifugé avec les deux autres RFBs : TBBPA et TBBPA-DBPE _____ 232

TABLES DES FIGURES

Figure 1. Formation d'une barrière protectrice à la surface du polymère _____ *18*
Figure 2. Formule chimique de la mélamine _____ *21*
Figure 3. Structure des retardateurs de flamme RFBs anciens et émergents. Les composés entourés sont ceux choisis dans cette étude _____ *22*
Figure 4. Evolution du marché mondial des retardateurs de flamme en millions de dollar14 _____ *22*
Figure 5. Structure des PBDEs _____ *24*
Figure 6. Structure de l'HBCDD _____ *25*
Figure 7. Cycle de vie du BDE-209 _____ *29*
*Figure 8. Concentration en BTBPE (pg/g poids sec) dans des échantillons de mollusques du littoral métropolitain prélevés au mois du novembre 2011 et 2012*_____ *31*
*Figure 9. Concentration en DBDPE (pg/g poids sec) dans des échantillons de mollusques du littoral métropolitain prélevés au mois du novembre 2011 et 2012*_____ *31*
Figure 10. Différentes voies d'exposition de l'homme aux PBDEs dans les environnements intérieurs63 _____ *35*
Figure 11. Diagramme de Perrin-Jablonski _____ *37*
*Figure 12. Illustration du recouvrement spectral entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur*_____ *38*
Figure 13. Spectre UV-Vis de 25 congénères PBDEs mesurées à 25°C dans l'isooctane _____ *43*
Figure 14. Spectre UV-Vis du TBBPA, du TBBPA-DBPE et du TBBPA-BAE dans le THF _____ *44*
Figure 15. Durée de vie atmosphérique des PBDEs en fonction du nombre de brome. Comparaison de la photolyse et de la réaction avec les radicaux HO• _____ *53*
Figure 16. Voies de phototransformation proposées du BDE-47 dans une solution aqueuse contenant des composants photoactifs (Fe (III), acide humique) avec ou sans ions chlorures _____ *55*
*Figure 17. Mécanisme de photodégradation proposé pour le TBBPA dans l'eau*_____ *59*
Figure 18. Spectre UV-Visible de différentes molécules NBFRs dans l'hexane et le méthanol _____ *60*
Figure 19. Unité monomère du polystyrène _____ *64*
*Figure 20. Types d'emballage de polystyrène*_____ *64*
Figure 21. Mécanisme général de photo-oxydation des polymères _____ *65*
*Figure 22. Films de PS avant et après exposition UV*_____ *66*
Figure 23. Echantillons textiles et mousse polyuréthane _____ *76*
Figure 24. Protocole expérimental d'extraction du BDE-209 dans des matériaux polymère _____ *78*
Figure 25. Protocole expérimental d'extraction des PBDEs des différents échantillons textiles et dans du PUF _____ *79*
Figure 26. Schéma récapitulatif de la préparation du polystyrène ignifugée par les différentes molécules RFBs _____ *81*
Figure 27. Protocole expérimentale du préparation de films de PS-TBBPE-BAE par bar-coat _____ *83*
*Figure 28. Schéma de l'enceinted'irradiation polychromatique et rayonnement émis par les tubes*_ *84*
*Figure 29. Dispositif d'irradiation monochromatique Source Xe 1000 W*_____ *84*
Figure 30. Photographie et schéma de l'enceinte Suntest _____ *85*
*Figure 31. Spectromètre d'absorption*_____ *88*
*Figure 32. Spectrophotomètre infrarouge*_____ *89*
Figure 33. Principe de l'ATR et photo de l'appareil153 _____ *90*

Figure 34. Découpe au microtome d'un polymère multicouche pour analyse par microspectrométrie infrarouge _____ *91*
Figure 35. Chromatogramme HPLC-DAD d'une solution BDE-209 (10-4M) _____ *96*
Figure 36 .Photo de la GC-MS _____ *98*
*Figure 37. Exemple de thermogramme de DSC*_____ *99*
*Figure 38 .(a) Evolution du Spectre UV-visible d'un film de PS vierge (100 µm) irradié en SUNTEST entre 0 à 1313 h ; (b) Evolution du spectre UV-visible d'un film de PS/BDE-209 (100 µm) irradié en SUNTEST entre 0 à 200 h*_____ *213*
*Figure 39. Variation de l'absorbance mesurée à 400 nm en fonction de la durée d'irradiation en SUNTEST des films de PS (a) et PS/BDE-209 (b)*_____ *214*
Figure 40. Evolution du spectre IR d'un film de PS vierge (100 µm) irradié en SUNTEST entre 0 à 1313 h _____ *215*
*Figure 41. Evolution du spectre IR d'un film de PS/BDE-209 (100 µm) irradié en SUNTEST entre 0 à 200 h*_____ *215*
Figure 42. Evolution de la zone des hydroxyles (a) et des carbonyles (b) du spectre IR d'un film de PS vierge (100µm) au cours d'une irradiation en SUNTEST entre 0 à 1313 h 1313 h _____ *217*
*Figure 43. Evolution de la zone des hydroxyles (a) et des carbonyles (b) du spectre infrarouge d'un film de PS/BDE-209 (100µm) au cours d'une irradiation en SUNTEST entre 0 et 200 h*_____ *217*
Figure 44. Evolution dans la zone des hydroxyles (a) et des carbonyles (b) du spectre IR d'un film de PS ignifugé (100µm) irradié à l'extérieur (à 45° face au Sud sur le toit du CNEP à Clermont-Ferrand) durant 3 jours (vert) 4 jours (bleu foncé) et 5 jours (bleu) _____ *218*
*Figure 45. Traitement NH3 (a) d'un film de PS vierge photooxydé 1313 h : bleu : photooxydé 1313 h, rouge : traité par NH3 ,et (b) d'un film de PS ignifugé photooxydé 200 h: bleu :photooxydé 200 h, rouge : traité par NH3. En vert : spectre de différence = après*_____ *219*
*Figure 46.(a) Photolyse d'un film de PS vierge photooxydé 1313h. Bleu : photooxydé 1313 h, violet et rouge : photolysé 24 et 88 h. (b) Thermolyse à 100°c d'un film de PS vierge photooxydé 1313 h. Bleu : photooxydé 1313 h, violet et rouge : photolysé 26 et 116 h*_____ *221*
*Figure 47. Evolution de la zone des hydroxyles (a) et des carbonyles (b) du spectre IR d'un film de PS ignifugé photooxydé 100 h. bleu : avant traitement ; violet : après 4 jours de thermolyse ; rouge : après 172 h de photolyse*_____ *221*
Figure 48. (Gauche) Comparaison des spectres IR (différence) de films de PS et PS/BDE-209 au cours de l'irradiation dans le SUNTEST : PS/BDE-209 irradié 7 h (vert) et 200h (magenta) ; PS irradié 541 h. (bleu) et 13013 h (rouge). (Droite) Augmentation de l'absorbance dans le domaine des hydroxyles en fonction de celle dans le domaine des carbonyles dans des films de PS et PS/BDE-209 au cours de l'irradiation en SUNTEST _____ *224*
Figure 49. Distribution des groupes carbonyles (augmentation de l'absorbance mesurée au COmax divisée par l'intensité de la bande à 1495 cm-1) en fonction de la distance depuis la surface exposée d'un film de PS vierge irradié 1313 h et d'un film de PS/BDE-209 irradié 100h _____ *226*
Figure 50. Spectre ATR-IR dans le domaine des carbonyles de la face avant exposée (bleu) et de la face arrière (rouge) (a) d'un film de PS vierge irradié 1313 h, et (b) d'un film de PS/BDE-209 irradié 100 h _____ *227*
Figure 51. Evolution du spectre ATR-IR (face supérieure exposée) d'un film de PS vierge (100µm) irradié en SUNTEST entre 0 et 1313 h _____ *228*
Figure 52. Evolution du spectre ATR-IR (face supérieure exposée) d'un film de PS ignifugé (100µm) irradié entre 0 et 200 h _____ *228*

Figure 53. Evolution du spectre ATR-IR dans le domaine 1900-1600 cm-1 d'un film de PS au cours de la photooxydation entre 0 et 1313 h (a) et d'un film de PS/BDE-209 au cours de la photooxydation entre 0 à 200 h (b) _____ *229*
Figure 54. Evolution de la zone des hydroxyles (a) et des carbonyles (b) du spectre IR d'un film de PS ignifugé irradié dans l'eau _____ *230*
Figure 55. Evolution de la zone des hydroxyles (a) et des carbonyles (b) du spectre IR d'un film de PS ignifugé irradié 87 h à sec en SUNTEST (bleu) et d'un film de PS ignifugé irradié dans l'eau durant 131h _____ *230*
Figure 56. Comparaison de la cinétique d'oxydation du PS ignifugé irradié à sec et dans l'eau. (a) augmentation de la bande d'oxydation à 1690 cm-1 ; (b) augmentation de la bande d'oxydation à 3450 cm-1 ;(c) Diminution de la bande du PS à 3000 cm-1 _____ *231*
Figure 57. Evolution du spectre UV-visible d'un film de PS/TBBPA (a) et du TBBPA-DBPE (b) de 100 µm d'épaisseur irradié en SUNTEST entre 0 à 336 h _____ *233*
Figure 58. Evolution de la zone des hydroxyles (a) et des carbonyles (b) du spectre IR d'un film de PS ignifugé avec du TBBPA-DBPE au cours d'une irradiation en SUNTEST entre 0 et 336h _____ *233*
Figure 59. Evolution de la zone des hydroxyles (a) et des carbonyles (b) du spectre IR d'un film de PS ignifugé avec du TBBPA au cours d'une irradiation en SUNTEST entre 0 et 336h _____ *234*
Figure 60. Evolution de la zone des hydroxyles (a) et des carbonyles (b) du spectre IR d'un film de PS irradié 541 h (vert), d'un film de PS/BDE-209 irradié 7 h (rouge), et d'un film de TBBPA-DBPE irradié 90 h (bleu) _____ *235*
Figure 61. Evaluation par analyse ATR-IR de l'oxydation de surface (face supérieure exposée directement et face inferieure non exposée directement à la lumière) de films de PS vierge et ignifugé avec trois molécules différentes après irradiation dans le SUNTEST. La duréé d'irradiation de chaque échantillon est également rapportée _____ *235*

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1. Acronyme, structure et applications des retardateurs de flamme 20
Tableau 2. Propriétés physicochimiques de quelques RFBs 23
Tableau 3. Distribution typique des homologues des PBDEs dans les produits 24
Tableau 4. Quantité de PBDEs mesurée dans des déchets échantillonnés dans une usine de recyclage Suisse en 2002 28
Tableau 5. Nombre de véhicules hors usage dans les principaux parcs d'automobile d'Europe occidentale en 2004 30
Tableau 6. Concentration des différentes molécules PBDEs retrouvées dans l'air extérieur et intérieur de différents sites 33
Tableau 7. Revue de la littérature concernant la photodégradation des PBDEs en phase liquide 46
Tableau 8. Revue de la littérature concernant la photodégradation du BDE-209 en phase solide 50
Tableau 9. Revue de la littérature concernant la photodégradation des PBDEs en phase gaz 52
Tableau 10. Etudes le plus citées dans la littérature concernant la photodégradation du TBBPA 57
Tableau 11. Structures moléculaires et valeurs des constantes de vitesse de photolyse (k), des rendements quantiques (Φ) de cinq NBFRs 61
Tableau 12. Variation de la température de transition vitreuse (Tg°) mesurée par DSC pour des films de PS PS ignifugé irradiés en SUNTEST 225

Introduction générale

Les retardateurs de flamme bromés (RFBs) sont très largement utilisés dans des objets courants de notre vie de tous les jours. On peut citer les textiles, les mousses de meubles, les tapis, les appareils électriques, les câbles, les matériaux de construction et les isolants dans lesquels ils sont incorporés à des concentrations allant jusqu'à 20% en masse. Les voitures modernes, par exemple, contiennent en moyenne 200 kg de divers polymères ignifugés. Du fait de cette utilisation massive, la demande mondiale en RFBs augmente de 6,1% par an: elle était de 1,7 million de tonnes en 2009 et de 2,2 millions de tonnes en 2014. Ces molécules dont la toxicité est maintenant avérée suscitent de l'inquiétude, d'autant qu'elles sont largement retrouvées dans l'air, le milieu aquatique, les sols, les sédiments et les organismes vivants. En fait ces molécules peuvent être relarguées dans l'environnement dans toutes les étapes de leur cycle de vie: au cours de leur production, de leur utilisation et lors de la mise en décharge ou du recyclage des matériaux en contenant. Un autre problème les concernant est celui de leur devenir et de la formation de certains sous-produits toxiques comme les dioxines et les dibenzofuranes qui sont détectés dans les milieux aquatiques. Parmi les voies de formation de ces composés, on peut citer la photochimie car les RFBs absorbent généralement la lumière solaire. C'est la première raison pour laquelle ces molécules ont suscité notre intérêt.

Les RFBs sont des aromatiques bromés et ils appartiennent donc à une famille de composés sur laquelle le Laboratoire de Photochimie s'est beaucoup investi depuis de nombreuses années. Nous avons en effet déterminé les mécanismes de phototransformation d'un grand nombre de composés aromatiques halogénés, chlorés, bromés ou iodés, dans des milieux modèles, liquide ou solide. C'est la deuxième raison pour laquelle nous avons mis en place cette étude sur les RFBs. L'objectif a été d'étudier leur comportement photochimique dans des conditions représentatives de leurs conditions d'usage, par exemple en particulier dans les textiles de sièges automobiles et les mousses polyuréthanes. Enfin, on peut souligner que l'étude de la phototransformation de RFBs dans des polymères modèles a permis un travail collaboratif avec nos collègues experts dans le domaine du photovieillissement des matériaux polymères et de coupler l'ensemble des savoir-faire du Laboratoire.

L'objectif de ce travail est d'étudier la dégradation photochimique du décabromodiphényléther (BDE-209) appartenant à la famille des polybromodiphényléthers (PBDEs) et de quelques molécules alternatives plus récentes (Novel brominated Flame retardants, NBFRs). Ces NBFRs ont été récemment introduits sur le marché à cause des interdictions strictes qui ont été imposées à l'usage mondial de certains RFBs. Notre étude de la transformation photochimique des RFBs a été réalisée dans des matrices réelles et sous des conditions réalistes afin de mieux comprendre le devenir environnemental ce ces composés.

Nous nous sommes en particulier intéressés aux possibles effets mutuels entre les PBDEs et leurs supports, aux photoproduits formés issues des PBDEs et des supports et au devenir environnementale de ces mélanges.

La thèse est organisée en 5 chapitres:

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique qui est divisée en trois parties. La première partie concerne des généralités sur les retardateurs de flamme, leur utilisation, leur toxicité et leur détection dans les différentes matrices environnementales. Dans la deuxième partie, nous donnons les principes de base de la photochimie des molécules halogénées. Dans la troisième partie, nous faisons le point sur la photochimie des polymères et nous nous intéressons plus particulièrement aux vieillissements photochimiques du polystyrène.

Le deuxième chapitre décrit les différents échantillons étudiés, les méthodes qui ont été optimisées au laboratoire et les différentes techniques expérimentales utilisées.

Le troisième chapitre est consacré au BDE-209 et à l'étude d'échantillons textiles et mousses de polyuréthane (PUF) collectés à partir de voitures hors d'usage (VHU) des années 90. Nous avons caractérisé les PBDEs présents dans ces échantillons et leurs produits de dégradation retrouvés et cherché à savoir si ces produits de dégradation pouvaient être d'origine photochimique.

Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié le BDE-209, le tétrabromobisphénol A et de deux de ses dérivés, molécules récentes considérées comme des NBFRs. L'étude a été réalisée dans des solvants organiques et dans un polymère modèle, le polystyrène. Des études cinétiques et analytiques ont été menées qui ont permis de découvrir un effet réciproque entre les molécules et leur support.

Le chapitre V a été quant à lui consacré à la confirmation de l'existence d'un effet réciproque et à la compréhension de ce dernier à travers l'identification des photoproduits et l'analyse du système en général. Des conséquences importantes de ces réactions photochimiques telles que la migration de petits sous-produits en phase gazeuse, la libération de photoproduits polaires en milieu aqueux et la perte d'intégrité de la matrice polymère ont été examiné.

Une conclusion générale termine le manuscrit.

Chapitre 1

Partie I : Généralités sur les retardateurs de flamme

Les retardateurs de flamme sont des substances chimiques ajoutées lors de la fabrication de la plupart des matériaux qui nous entourent, constituants plastiques des appareils électriques, électroménagers et électroniques (câbles, ordinateurs, télévision), mousses, textiles, vêtements, tapis, tissus d'ameublement, mobiliers, matériaux de rembourrage, isolants, peintures et certains matériaux de construction, etc…, afin réduire leur risque d'incendie par inhibition ou suppression du processus de combustion[1]. Cette étude bibliographique rassemble des informations sur la nature et les propriétés physico-chimiques des différents RFBs et sur leur photochimie dans différentes matrices.

1. Principe de fonctionnement et mode d'action des retardateurs de flamme

La combustion est une réaction chimique d'oxydation d'un combustible (bois, papier, essence, gaz, métaux) par un comburant (oxygène de l'air,..) en présence d'une source de chaleur. Le rôle du retardateur de flamme est d'intervenir durant une des étapes de ce processus afin de ralentir, voire même d'arrêter la réaction. Les retardateurs de flamme peuvent agir soit par voie physique soit par voie chimique.

1.1. Voie physique

Un retardateur de flamme peut intervenir par cette voie de plusieurs manières :

1- Refroidissement de la matière en cours de combustion : l'additif incorporé dans la matière polymère retarde la combustion par décomposition endothermique.

2- Dilution de la phase gaz : ce processus met en jeu la libération des gaz inertes (H_2O, CO_2 ou NH_3) dans la zone de combustion ce qui diminue la température de flamme et provoque l'extinction.

3- Formation d'une couche protectrice (**Figure 1)** : le retardateur de flamme peut aussi contribuer à la formation d'une couche protectrice solide ou gazeuse limitant ainsi le transfert de matière et de chaleur.

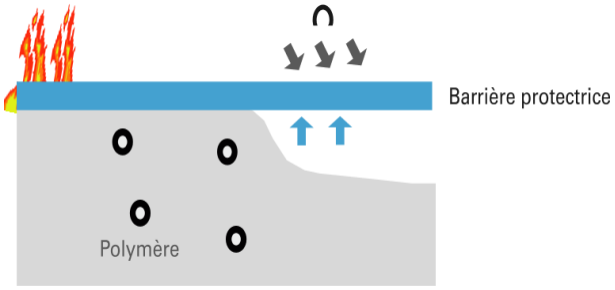


Figure 1. Formation d'une barrière protectrice à la surface du polymère

1.2. Voie chimique

L'action par voie chimique peut avoir lieu en phase gazeuse ou condensée. En phase gaz, la molécule retardatrice de flamme, par exemple les oxydes métalliques, agit en inhibant les réactions radicalaires de propagation de flamme et par conséquent ralentit la réaction de combustion[2]. Les radicaux actifs HO$^{\bullet}$ sont adsorbés à la surface des particules d'oxydes, une partie de l'énergie de collision est alors transférée aux oxydes et il se forme des radicaux HOO$^{\bullet}$ moins réactifs que les radicaux HO$^{\bullet}$ initiaux. Par ailleurs, les radicaux "chauds" HO$^{\bullet}$ et HOO$^{\bullet}$ sont susceptibles de réagir en phase gaz avec d'autres radicaux d'halogènes X$^{\bullet}$, générés par la décomposition des retardateurs de flamme halogénés, le but étant de créer des espèces moins énergétiques[2]. En phase condensée, le retardateur de flamme intervient en formant une couche charbonnée qui va isoler le matériau des flammes et de l'oxygène, et arrêter l'émission des gaz de dégradation du polymère vers l'extérieur[3].

2. Présentation des retardateurs de flamme

Il existe quatre familles principales de retardateurs de flamme[2]:

- Les inorganiques
- Les organophosphorés
- Les azotés
- Les halogénés.

2.1. Les retardateurs de flamme inorganiques

Cette famille de retardateurs de flamme représente 50% en volume de la production mondiale[4]. Ce sont des produits à base d'hydroxydes métalliques (hydroxyde d'aluminium, de magnésium, etc.), de polyphosphates d'ammonium, de sels de bore, d'antimoine inorganique

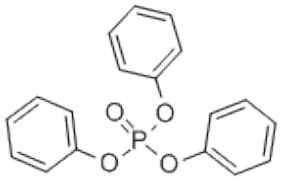
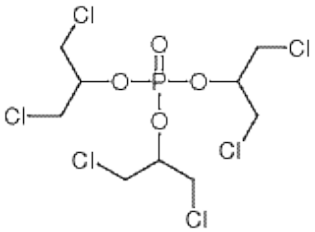
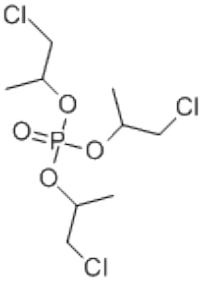
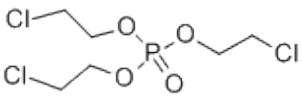
ou de phosphore. Le trioxyde d'antimoine et le borate de zinc sont incorporés principalement comme synergistes en combinaison avec des ignifugeants halogénés.

2.2. Les retardateurs de flamme organophosphorés

Moins utilisés que les inorganiques, les retardateurs de flamme organophosphorés représentent 20% de la production mondiale[4]. Il s'agit principalement des esters phosphoriques. Ils sont fréquemment utilisés comme additifs ignifugeants et plastifiants dans les produits de consommation et les matériaux de construction[5]. Cette famille de retardateurs de flamme comprend les chloro- et non chloro-organophosphorés comme le tris(1,3-dichloro-2-propyl)phosphate, le tris(1-chloro-2-propyl)phosphate, le tris(2-chloroéthyl)phosphate (TCEP), le triphénylphosphate (TPHP), le tricrésylphosphate (TCP), le tributylphosphate (TNBP) et le phosphate de tribenzyle (TBzP) **Tableau 1**[6].

Différents retardateurs de flamme organophosphorés ont été détectés dans les maisons, les bureaux et les bâtiments, c'est-à-dire notre environnement quotidien, par exemple dans la poussière à des concentrations comprises entre 2 et 3760 ng/g [7]. Dans une autre étude, le TDCIPP et le TPHP ont été fréquemment détectés dans les lingettes et les poussières ,les concentrations moyennes dépassant celles des polybromodiphényléthers (PBDEs)[8].

Tableau 1. Acronyme, structure et applications des retardateurs de flamme[9]

Nom chimique	Abréviation	Structure	Applications
Triphenylphosphate	TPHP		Plastifiant, fluides hydrauliques, peinture
Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	TDCIPP		Plastifiant, peinture, colle.
Tris (1-chloro-2 propyl) phosphate	TCIPP		Plastifiant
Tris(2-chloro-ethyl) phosphate	TCEP		Plastifiant, colle, processus industriel

2.3. Les retardateurs de flamme azotés

Il existe peu de retardateurs de flamme azotés utilisés seuls en tant que tels, sauf dans certains polycondensats. Ces retardateurs de flamme azotés classiques sont la mélamine et ses sels. Il est connu que la mélamine et ses sels agissent comme constituants de systèmes retardateurs de flamme intumescents avec formation de produits de dégradation macromoléculaires qui ont comme rôle de protéger le polymère contre l'action des flammes[3]. La structure de la mélamine est présentée dans la **Figure 2.**

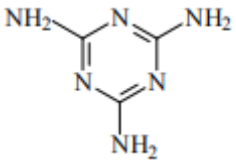


Figure 2. Formule chimique de la mélamine

2.4. Les retardateurs de flamme halogénés

Les retardateurs de flamme halogénés représentent une large part du marché Européen et 30% en volume de la production mondiale[10]. Les produits bromés (RFBs) sont les plus demandés. Il en existe plusieurs types :

- les polybromodiphényléthers (PBDEs),
- l'hexabromocyclododécane (HBCDD),
- le tétrabromobisphénol A (TBBPA) et ses dérivés parmi lesquels on trouve des molécules émergentes. La **Figure 3** présente la structure de quelques RFBs anciens et émergents. En 2000, la production mondiale des RFBs se situait autour de 310 000 tonnes[11]: 50 % sous la forme de TBBPA, 30 % de PBDEs, 5 à 10 % pour l'HBCDD, les 10 à 15 % restant se répartissant entre les autres familles de RFBs. Très souvent, les additifs halogénés sont associés à des oxydes d'antimoine car ils constituent ensemble un mélange synergique très efficace et peu coûteux[12].

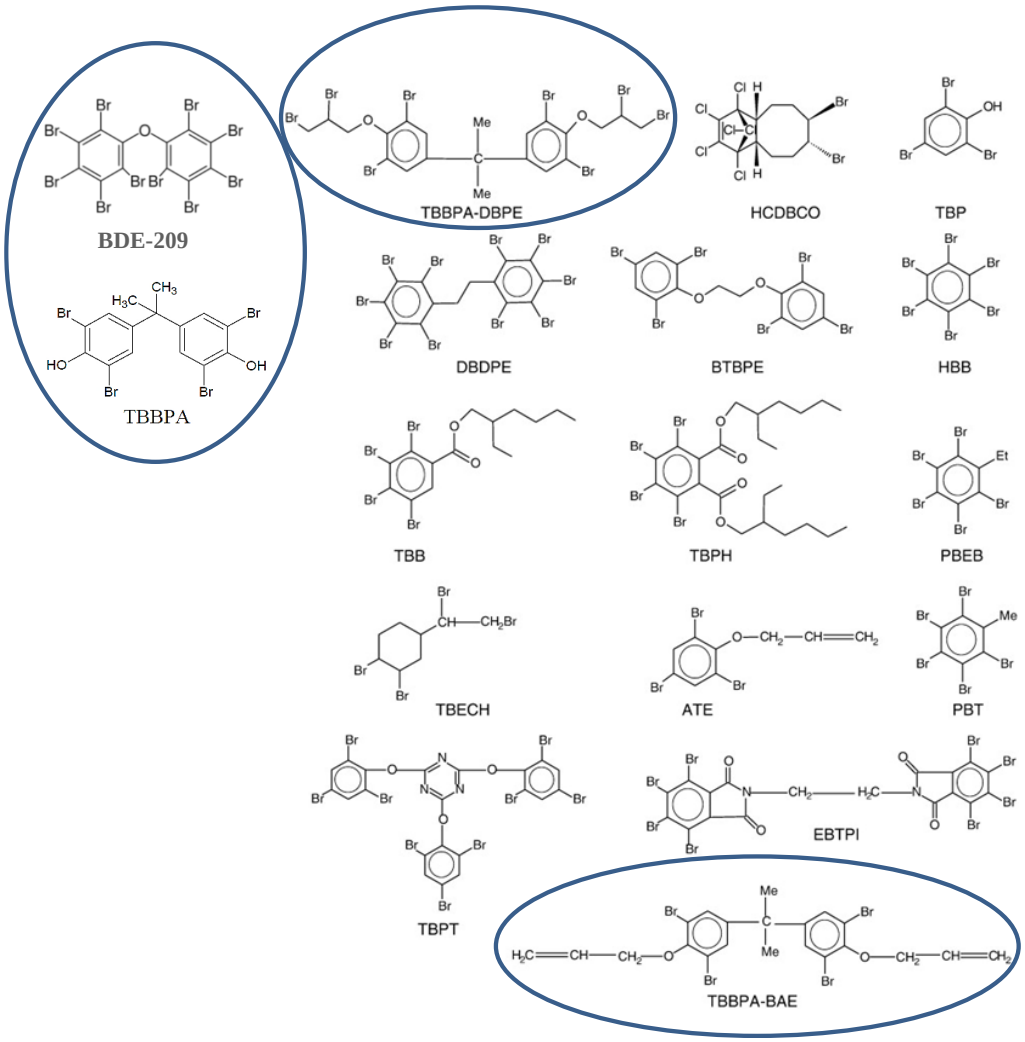


Figure 3. Structure des retardateurs de flamme RFBs anciens et émergents. Les composés entourés sont ceux choisis dans cette étude[13]

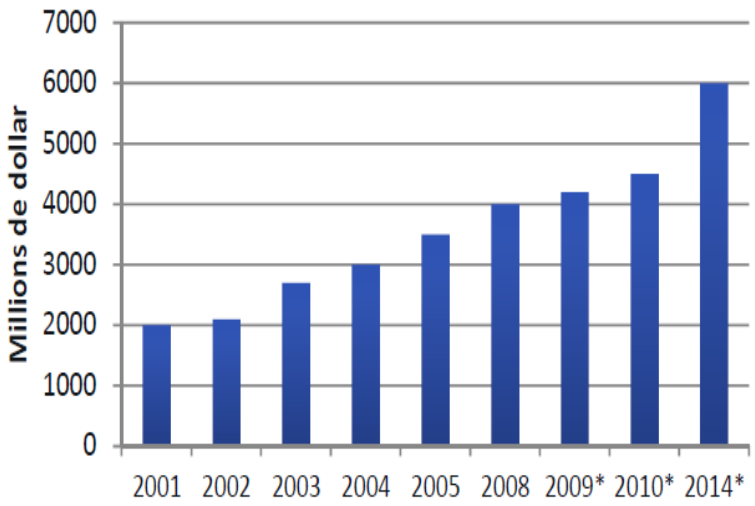


Figure 4. Evolution du marché mondial des retardateurs de flamme en millions de dollar[14]

Dans le **Tableau 2** sont présentées les propriétés physicochimiques de quelques RFBs.

Tableau 2. Propriétés physicochimiques de quelques RFBs[15,16]

Molécules	**Acronyme**	**Formule**	**Masse molaire (g/mol)**	**Solubilité dans l'eau (mg/l) à 25°c**	**Log K_{ow} (coefficient de partage octanol-eau)**
Tétrabromodiphényléther	BDE-47 BDE-77	$C_{12}H_6Br_4O$	485,8	0.014	5,9-6,2
Pentabromodiphényléther	BDE-99 BDE-100	$C_{12}H_5Br_5O$	564,8	$9,4\times10^{-3}$ 4×10^{-2}	6,5-7,0
Hexabromodiphényléther	BDE-153	$C_{12}H_4Br_6O$	643,6	9×10^{-4}	6,9-7,9
Octabromodiphényléther	BDE-205	$C_{12}H_2Br_8O$	801,5	5×10^{-4}	8,4-8,9
Décabromodiphényléther	BDE-209	$C_{14}Br_{10}O$	959,2	$2,8\times10^{-4}$	12,11
Décabromodiphényléthane	DBDPE	$C_{14}H_4Br_{10}$	971,2	$2,1\times10^{-4}$	11,1
Tétrabromobisphénol A	TBBPA	$C_{15}H_{12}Br_4O_2$	543,9	1×10^{-3}	4,5-5,3
1.2-Bis (tribromophénoxyéthane)	BTBPE	$C_{14}H_8Br_6O_2$	678,6	0,019	7,88
Tétrabromobisphénol A diaalyléther	TBBPA-BAE	$C_{21}H_{20}Br_4O_2$	624,0	$1,6\times10^{-2}$	8,54
Tétrabromobiphnol A-bis (2.3-dibromopropyléther)	TBBPA-DBPE	$C_{21}H_{20}Br_8O_2$	943,6	$1,6\times10^{-4}$	10,42

3. Principaux retardateurs de flamme bromés (RFBs)

3.1. Présentation des RFBs

a) Les polybromodiphényléthers (PBDEs)

La famille des PBDEs **Figure 5** se compose de 209 substances, appelées congénères (PBDE = $C_{12}H_{(10-X)}Br_xO$ (x = 1, 2, ..., 10 = m + n). Le nombre d'isomères pour les éthers mono-, di-, tri-, tétra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- et décabromodiphényle est de 3, 12, 24, 42, 46, 42, 24, 12, 3 et 1, respectivement.

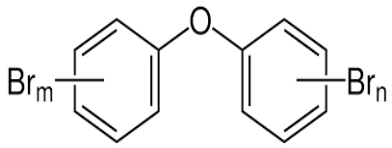


Figure 5. Structure des PBDEs

Les PBDEs commerciaux disponibles ne sont ni des composés uniques ni des congénères simples, mais plutôt des mélanges de congénères[17,18]. Ils sont généralement commercialisés sous trois formes : penta-mix, octa-mix et le déca-mix nommé : BDE-209. La composition de ces différentes formes commerciales est présentée dans le **Tableau 3**[19]**.** Cette famille des PBDEs représente un tiers de la production mondiale des RFBs. La consommation annuelle était de 40 000 tonnes en 1992, parmi lesquelles 30 000 tonnes étaient du déca-mix, 6000 tonnes de l'octa-mix et 4000 tonnes du penta-mix[20,21].

Tableau 3. Distribution typique des homologues des PBDEs dans les produits

Produit commercial	**% de congénère en poids**						
	Tétra-BDE	Penta-BDE	Hexa-BDE	Hepta-BDE	Octa-BDE	Nona-BDE	Déca-BDE
Penta-mix	24-38	50-60	4-8				
Octa-mix			10-12	44	31-35	10-11	<1
Déca-mix						<3	97-89

Ces PBDEs sont utilisés dans une grande variété de produits de consommation tels que les textiles[22], les mousses de polyuréthane, les téléviseurs, les câbles électroniques et les ordinateurs, mais aussi les plastiques de type ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène : dont

l'octa-BDE est le plus utilisé) et HIPS (high impact polystyrène : dont le BDE-209 est le plus utilisé)[23].

b) Hexabromocyclododécane (HBCDD)

L'HBCDD est un RFB ayant des applications similaires à celles des PBDEs. En 2001, la demande du marché mondial en cette molécule était de 16 700 tonnes, dont 9500 tonnes ont été vendues dans l'Union Européenne[24]. Sa forme commerciale est constituée de γ-HBCDD (75-89%) et de α-HBCDD et β-HBCDD qui sont présents à des concentrations mineures (1-13%). L'HBCDD fait partie des RFBs qui ont été inclus dans la convention de Stockholm pour les polluants organiques persistants (POPs)[25]. Sa structure est présentée dans la **Figure 6**.

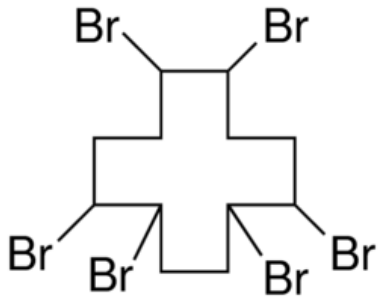


Figure 6. Structure de l'HBCDD

c) Les bisphénols A

La famille des bisphénols A utilisés comme RFBs comprend essentiellement le TBBPA et ses dérivés dont la structure, l'utilisation et la production sont détaillées par la suite.

3.2. Production et utilisation des principaux RFBs

a) Le décabromodiphényléther (BDE-209)

Le décabromodiphényléther est nommé aussi BDE-209 parce qu'il existe sous forme d'un seul isomère ou presque. Sa structure avec dix atomes de brome le rend quasiment insoluble dans l'eau[26]. Dans la plage de température 283-323 °K, c'est dans le tétrahydrofurane (THF) qu'il est le plus soluble[27]**.** Le BDE-209 a été utilisé comme retardateur de flamme depuis 1970 et c'est le principal PBDE produit et utilisé à travers le

monde. Il est utilisé dans l'industrie des matières plastiques servant à la fabrication des télévisions, des équipements électriques et électroniques et notamment les polymères plastiques de type HIPS (high impact polystyrène; 6710 tonnes/an) mais aussi dans l'industrie textile (1500 tonnes/an)[28].

b) Le décabromodiphényléthane (DBDPE)

Le décabromodiphényléthane (DBDPE) est une substance ignifugée bromée qui est utilisée comme substitut du mélange commercial BDE-209. Sa structure est présentée dans la **Figure 3**. Sa similarité avec le BDE-209 lui confère des propriétés physicochimiques comparables à savoir[29]: faible volatilité, faible solubilité dans l'eau et hydrophobicité élevée. Le DBDPE a donc des applications similaires telles que l'utilisation dans les plastiques, les matériaux en caoutchouc, les équipements électriques et électroniques, les adhésifs, les produits d'étanchéité, les résines de polyester, les textiles[30]etc…

A l'échelle internationale, le DBDPE est produit par au moins deux entreprises connues en Chine et est fabriqué ou importé par cinq entreprises aux États-Unis[31]. En revanche, son utilisation en Europe et aux Etats Unis n'est pas aussi large qu'au Japon où sa consommation annuelle avait déjà dépassé celle du BDE-209 à la fin des années 1990[32].

c) Le tétrabromobisphénol (TBBPA)

Le tétrabromobisphénol (TBBPA) est une molécule aromatique halogénée hautement lipophile[33], de formule $C_{15}H_{12}Br_4O_2$, synthétisée par bromation du bisphénol A. Sa consommation annuelle totale s'élève à plus de 200 000 tonnes / an. Le TBBPA est faiblement soluble dans l'eau (0,001 mg/L à 25°C). Son coefficient de partage octanol/eau est relativement élevé (log Kow = 4,5). Il est en revanche plus soluble dans des solvants organiques tels que le méthanol et l'acétonitrile. Cette substance est utilisée en quantité importante dans les équipements électriques et électroniques et également dans la production de l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), un polymère très répandu dans les appareils électroménagers, les jouets ou certaines carrosseries automobiles[34].

d) Le tétrabromobisphénol A bis (allyl éther) (TBBPA-BAE)

Le TBBPA-BAE est un retardateur de flamme produit par plusieurs sociétés chimiques en Chine et utilisé principalement dans les produits plastiques et dans les équipements électroniques. La production américaine en 2006 était inférieure à 4500 tonnes.

Cette molécule a des utilisations similaires à celle du TBBPA. Par comparaison avec la structure d'autres dérivés du TBBPA, le groupe 1-propényle dans le BAE du TBBPA semble être la cause d'effets neurotoxiques puissants dans des échantillons environnementaux[35].

e) Le tétrabromobisphenol A 2,3-dibromopropyl éther (TBBPA-DBPE)

Le TBBPA-DBPE est un retardateur de flamme qui contient dans sa structure des bromes à la fois aromatiques sur les deux cycles et aliphatiques sur les groupes terminaux alkyle. Le TBBPA-DBPE est surtout utilisé dans les résines de polyester et de polyoléfine[36], sa production aux États-Unis en 2006 était inférieure à 4500 tonnes.

f) Le 1,2-bis (2, 4, 6-tribromophenoxy) éthane (BTBPE)

Le BTBPE est un retardateur de flamme utilisé pour remplacer le mélange d'octa-mix; il est largement utilisé dans les plastiques de type ABS, HIPS, dans les résines synthétiques, les thermoplastiques et les revêtements. La production annuelle totale de BTBPE est estimée à environ 5000 tonnes[37]. Les volumes de production aux États-Unis de cette molécule étaient de 4500 à 2200 tonnes / an entre 1986 et 1994, mais ils ont diminué à 450-4500 tonnes / an après 1998[38]. La production/utilisation mondiale était estimée à 16 710 tonnes en 2001[39].

3.3. Réglementation et cycle de vie des RFBs

En raison de la toxicité des RFBs, et surtout de celle des PBDEs, plusieurs gouvernements ont pris des mesures contre la commercialisation et la mise sur le marché de certains de ces composés. La directive européenne RoHS *(Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment)* a imposé depuis le 1er juillet 2006 que les états membres veillent à ce que les nouveaux équipements électriques ne contiennent pas de plomb, de mercure ou de PBDEs, et a fixé une concentration maximale en ces substances bromées à 0,1% du poids total de l'équipement. De plus, à cause de l'augmentation du volume des déchets de ces équipements, plus de 1,5 million de tonnes de déchets d'équipements électriques et électroniques sont générés chaque année par les entreprises et les ménages[40]. La directive européenne a imposé aussi des réglementations sur la collecte, le traitement et le recyclage des matières composant ces déchets[41]. Les fournisseurs d'équipements électriques et électroniques doivent donc se préoccuper de la fin de vie de leurs produits et envisager la création d'une filière de recyclage des plastiques qui composent ces produits pour satisfaire à ces réglementations. Les quantités de PBDEs

mesurées dans des déchets d'équipements électriques et électroniques sont présentées dans le **Tableau 4.**

Tableau 4. Quantité de PBDEs mesurée dans des déchets échantillonnés dans une usine de recyclage Suisse en 2002[42]

Congénère	Boitiers de moniteurs (mg/Kg)	Boitiers de téléviseurs (mg/Kg)	Particules fines (poussières mg/Kg)	Particules de 5-10 mm (mg/Kg)	Cartes circuits imprimés (mg/Kg)
BDE-28	0	0	7	0	1
BDE-47	3	2	39	5	10
BDE-99	7	4	52	8	12
BDE-100	1	0	4	1	1
BDE-153	598	450	31	110	4
BDE-154	66	38	7	12	1
BDE-183	3800	3900	150	690	12
BDE-209	7300	13000	760	2500	89
ΣPBDEs	11774	17395	1050	3326	130

Dans le cadre des restrictions imposées sur les PBDEs, l'octa- et le penta-mix ont été classés sur la liste des substances dangereuses prioritaires et ont été interdits dans l'Union Européenne en 2004 par la directive 72003/11/CE. A son tour, le BDE-209 a été l'objet de restrictions exigeantes le 7 février 2017, date à laquelle la Commission Européenne a publié un nouveau règlement (UE) 2017/227 pour ajouter l'ignifugeant BDE-209 à la liste des substances réglementées de l'Annexe XVII REACH (COMMISSION REGULATION (EU) 2017/227 amending Annex XVII to REACH as regards bis(pentabromophenyl)ether).

Après l'interdiction législative des RFBs les plus largement produits, plusieurs ignifugeants alternatifs ont été utilisés à grande échelle. L'utilisation de ces substances connues sous le terme de «novel brominated flame retardant» (NBFRs), - comme par exemple le BTBPE, le TBBPA-BAE, le TBBPA-DBPE …,- dans les biens de consommation a considérablement augmenté[43]**.** Les PBDEs retirés du marché et interdits (convention de Stockholm) sont considérés comme des polluants organiques persistants (POPs). Le principal défi est l'identification des stocks existants et leur élimination ou leur réutilisation éventuelle. La **Figure 7** présente le cycle de vie d'un de ces POP-PBDEs: le BDE-209.

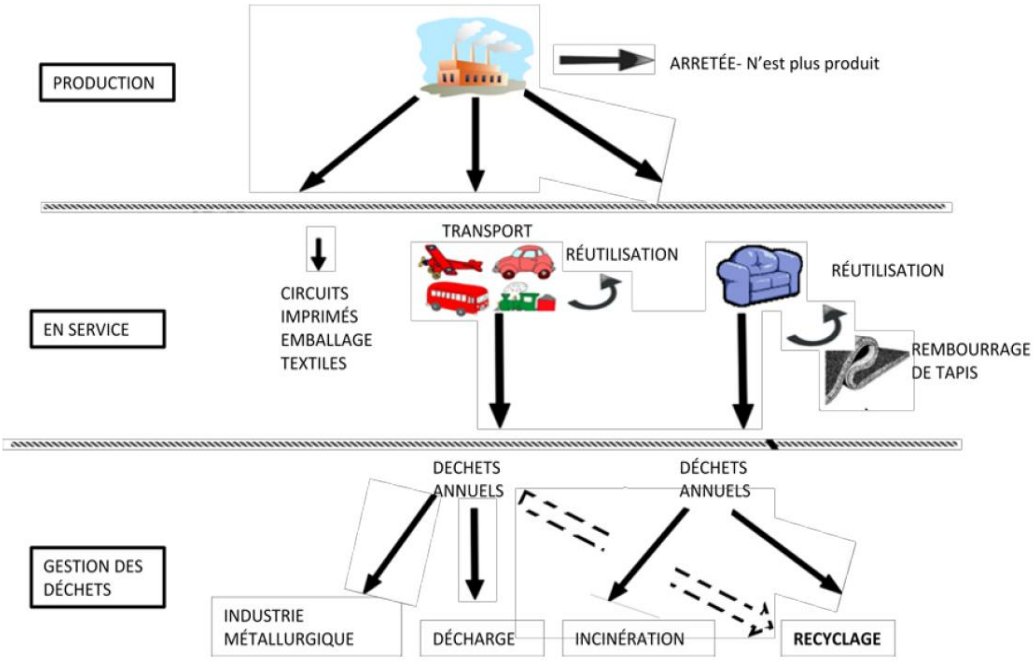


Figure 7. Cycle de vie du BDE-209 extrait de[44]

Le traitement et le recyclage des véhicules en fin de vie, dits véhicules hors usage font partie des sujets de préoccupation importants. En effet, ces véhicules contiennent des quantités très importantes de RFBs, et surtout du BDE-209 qui est le plus utilisé. En Europe, chaque année, quelques 12 millions de voitures arrivent en fin de vie et subissent une mise en pièce et un déchiquetage laissant ainsi des résidus[45]. Avec environ 200 kg de ces résidus par véhicule, c'est environ 3 millions de tonnes / an de déchets en Europe qui sont actuellement déversés dans des décharges[31]. C'est pourquoi une directive de l'Union Européenne sur les véhicules hors usage impose aux états membres d'assurer une réutilisation et un démontage des véhicules plus respectueux de l'environnement. Le **Tableau 5** présente le nombre de véhicules hors usage dans les principaux parcs d'automobile d'Europe occidentale en 2004[46]**.** Une question importante se pose alors : que deviennent les RFBs pendant leur temps de mise en décharge?

Tableau 5. Nombre de véhicules hors usage dans les principaux parcs d'automobile d'Europe occidentale en 2004

Pays	véhicules hors usage traités (unités)
Allemagne	**2.5 millions**
Autriche	**92000**
France	**1.3 millions**
Espagne	**720000**
Belgique	**175000**
Danemark	**86000**
Italie	**2 millions**
Pays Bas	**260000**
Royaume-Uni	**2 millions**
Suède	**280000**
Suisse	**150000**

3.4. Présence et processus de transfert des RFBs dans l'environnement

Les retardateurs de flamme sont émis dans l'environnement tant au cours des périodes de production et de l'utilisation que des phases de recyclage et de stockage dans les décharges et les sites d'enfouissement. Les caractéristiques physicochimiques des RFBs conditionnent leur dissémination dans l'environnement. Les nombreuses sources ponctuelles et diffuses conduisent à la présence de ces molécules dans les différents compartiments environnementaux : air, eau, sols, sédiments. Pour ces raisons, l'impact des retardateurs de flamme sur l'environnement et les risques potentiels sur la santé animale et humaine sont une des préoccupations actuelles des pouvoirs publics, de la communauté scientifique, des consommateurs et des filières de production[47].

a) Mer, eau douce et organismes aquatiques

La contamination de l'eau par les RFBs a fait l'objet de plusieurs études. Le BTBPE et le DBDPE ont été détectés dans des échantillons de mollusques prélevés sur différentes sites (voir **Figures 8 et 9).**

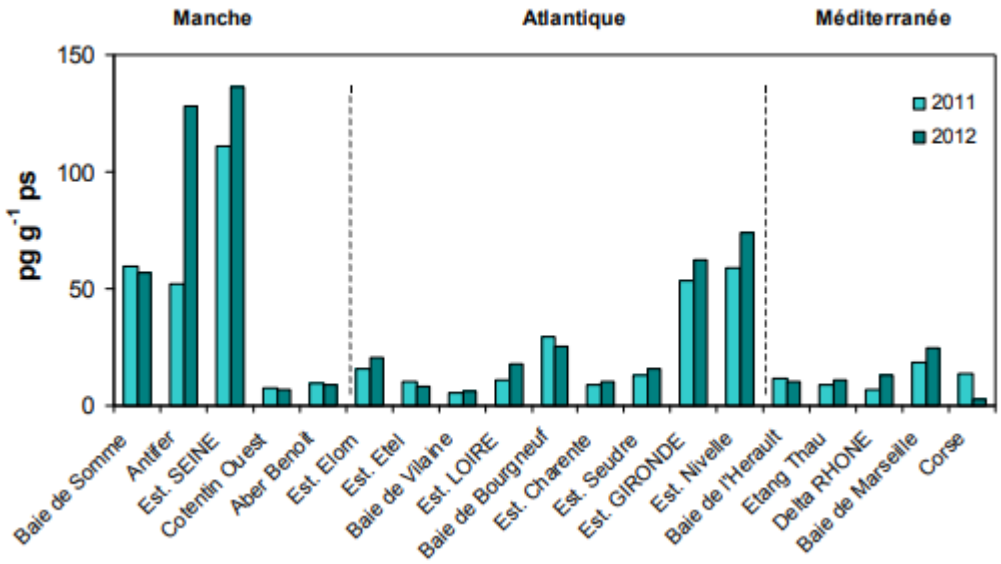


Figure 8. Concentration en BTBPE (pg/g poids sec) dans des échantillons de mollusques du littoral métropolitain prélevés au mois du novembre 2011 et 2012extrait de[48]

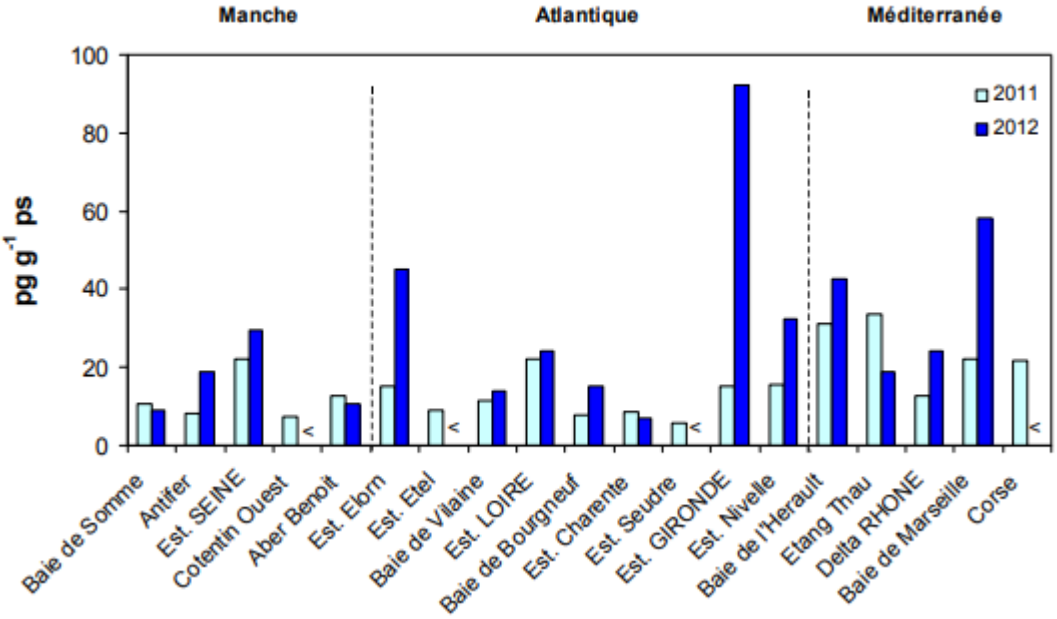


Figure 9. Concentration en DBDPE (pg/g poids sec) dans des échantillons de mollusques du littoral métropolitain prélevés au mois du novembre 2011 et 2012 extrait de[48]

Ces deux mêmes molécules ont aussi été détectées dans la phase dissoute d'eau douce échantillonnées en 2004 dans le bassin sud du lac Winnipeg au Canada à des concentrations de l'ordre du ng/g[49]. Le TBBPA a été détecté à des concentrations de 320 et 63 ng/g associé aux particules en suspension dans les eaux de déchets industriels et dans les effluents de stations d'épuration. Des niveaux significatifs (9800 ng/g) ont aussi été retrouvés dans les sédiments marins et d'eau douce[50]**.** Larson et al (2002) ont analysé l'eau de pluie en Suède et ils ont pu détecter des PBDEs, surtout le BDE-209, à des concentrations de 200 ng/g.

b) Air et poussières

Plusieurs études ont été menées sur la présence et la détection des RFBs dans l'air et les poussières. Malgré leur faible volatilité, les RFBs ont été retrouvés dans l'air à des niveaux significatifs. Le BTBPE par exemple a été détecté dans des particules atmosphériques prélevées en Arkansas (183 ng/m^3). Il a aussi été retrouvé dans des échantillons d'air extérieur dans le centre-est des États-Unis (4-70 pg/m^3), et aussi dans des airs intérieurs provenant de divers sites de démantèlement électronique en Suède (600-67 000 pg/m^3)[51]. Cette molécule a été retrouvée à des concentrations inférieures à celle des PBDEs (0,01ng/kg) dans les poussières domestiques en Belgique et au Royaume-Uni, dans des bureaux, des garderies d'enfants et des écoles. De même, dans une autre étude, les concentrations moyennes de BTBPE dans les poussières se sont révélées être égales à 120 ng/g dans les maisons, 7,2 ng/g dans les bureaux et 7,7 ng/g dans les voitures[52].

Une importante contamination de l'air extérieur par le DBDPE a été aussi observée. En effet, cette molécule a été trouvée dans des échantillons d'air prélevés autour des Grands Lacs dans Eagle Harbor en 2005-2006 à des concentrations qui variaient entre 1,0 ± 0,5 et 22 ± 13 pg/m^3 à Cleveland, et une concentration maximale de 120 pg/m^3 mesurée à Chicago[53]. De plus, des quantités de BTBPE, DBDPE et TBBPA-DBPE ont été mesurées dans l'air extérieur dans la ville de Guangzhou en 2007, aux concentrations suivantes: BTBPE (31 pg/m^3) < TBBPA-DBPE (528 pg/m^3) < DBDPE (1916 pg/m^3)[54]. Le TBBPA a aussi été détecté dans les poussières des maisons, des bureaux et des voitures[55]. Plus inquiétant, il a été dosé à 70 pg/m^3 en Arctique en 2000 alors qu'il n'y est ni produit, ni utilisé. De même, l'HBCDD a été dosé à des concentrations de l'ordre du pg/m^3 dans des régions inhabitées au nord des pays Scandinaves ou des Etats-Unis. Ces données démontrent le caractère mobile de ces molécules.

D'autre études ont également mis en évidence la contamination de l'air de pièces contenant des ordinateurs et des équipements électriques par des molécules PBDEs tels que le le BDE-47 et le BDE-99 ce qui confirme le relarguage de ces composés dans l'environnement de travail. De plus, une contamination importante de l'air par les PBDEs a été observée en Grande Bretagne, principalement dans les zones urbaines et dans l'air ambiant des intérieurs de bureaux, de voitures ou de domiciles (respectivement, 0,2, 0,1 et 0,7 ng/m^3)[56]**.**

Dans le **Tableau 6** sont présentées quelques analyses des PBDE dans l'air.

Tableau 6. Concentration des différentes molécules PBDEs retrouvées dans l'air extérieur et intérieur de différents sites[57]

Milieu	Site	Congénère	Concentration (pg/m^3)
Air extérieur	Usine de fabrication de PBB (USA)	Hexa-BB	60-1110
	Usine de recyclage de métal (Japon, Taiwan)	Tri-BDE Tétra-BDE Penta-BDE Hexa-BDE	Japon : 7.1-21 Taiwan : 23-53
	Sites éloignés de sources de contamination en Suède	BDE-47 BDE-99 BDE-100	0.7-6.3 0.4-1.6
	Osaka, Japon	BDE-209	83-3060
	Canada, Sibérie	Tri-BDE Hexa-BDE Penta-BDE	1-28
	Site rural& site semi-rural Angleterre	BDE-47 BDE-99 BDE-100	Site rural : 11-76 Site semi-rural : 7-88
	New-York Michigan Chicago	BDE-47 BDE-99 BDE-100 BDE-153 BDE-154	11.6 6.9-15.5 77.3
	Canada, Sibérie	PBDEs	10-2100
	Régions des grands lacs (USA)	BDE-47 BDE-99 BDE-100	4.4-77
	Ontario, Canada, Site rural	BDE-47 BDE-99	88-1250
	Suède	BDE-47 BDE-99 BDE-100 BDE-209	1250 2600 0.4 nd
Air intérieur	Usine	BDE-47 BDE-99 BDE-209	1250 2600 36500
	Bureau	BDE-47 BDE-209	nd 9
Air extérieur	Extérieur	BDE-47 BDE-99 BDE-209	nd nd nd

c) Sédiments et sols

Les RFBs sont capables de s'adsorber sur les sédiments du fait de leur caractère hydrophobe, ils sont donc retrouvés dans les sols et notamment dans les terres agricoles. En Europe, des concentrations de l'ordre du ng/g de PBDEs ont été détectées. Une étude japonaise sur la contamination de sédiments collectés sur des sites près d'Osaka au Japon révèle que le BDE-209 était le congénère principal retrouvé à des concentrations importantes.

Le BTBPE a été détecté à 466 ng/g dans les sédiments des cours d'eau en Arkansas. Des niveaux significatifs de TBBPA ont été retrouvés dans les sédiments marins et d'eau douce. C'est dans les sédiments d'une rivière située à proximité d'une usine de production de RFBs que les concentrations les plus élevées ont été mesurées (9800 ng/g de poids sec). Dans les sols des terres agricoles, les concentrations maximales étaient de 0,1 ng/g pour BTBPE, 1,36 ng/g de DBDPE et 60 ng/g de TBBPA-DBPE[51].

Au Danemark, la contamination des sédiments par le PBDEs était relativement faible mais reste toujours dominée par la présence du BDE-209. En Chine aussi, des contaminations ont été observé Par exemple, Wang et al 2005[58] ont détecté des concentrations en PBDEs (0,26 à 824 ng/g poids sec) dans échantillons de sédiments prélevés à côté d'un centre de recyclage de déchets électroniques en Chine. Xiang et al 2007[59] ont aussi mesuré des concentrations en BDE-209 variant entre 792 et 4317 ng/g de carbone organique dans des échantillons de sédiments prélevés dans la rivière Pearl en Chine. Cette même molécule a été aussi identifiée comme congénère prédominant (2550 pg/g de poids sec) dans des échantillons de sédiments collectés à proximité de point de rejet des eaux usées en Colombie britanique[60].

3.5. Toxicologie

Certains RFBs sont considérés comme des POPs qui s'accumulent dans les différents compartiments environnementaux, et malgré l'interdiction de plusieurs de ces produits, ils se trouvent de plus en plus présents dans l'environnement[60]. Il existe plusieurs voies d'exposition aux RFBs: l'inhalation, l'ingestion et la voie cutanée (**Figure 10)**. Les RFBs ont été détectés chez les animaux terrestres et dans le lait maternel[61,62]: De nombreuses études effectuées sur des rats ont montré que les PBDEs peuvent avoir deux effets toxicologiques: ils peuvent influencer le développement neurologique et ils peuvent aussi agir en tant que perturbateurs endocriniens.

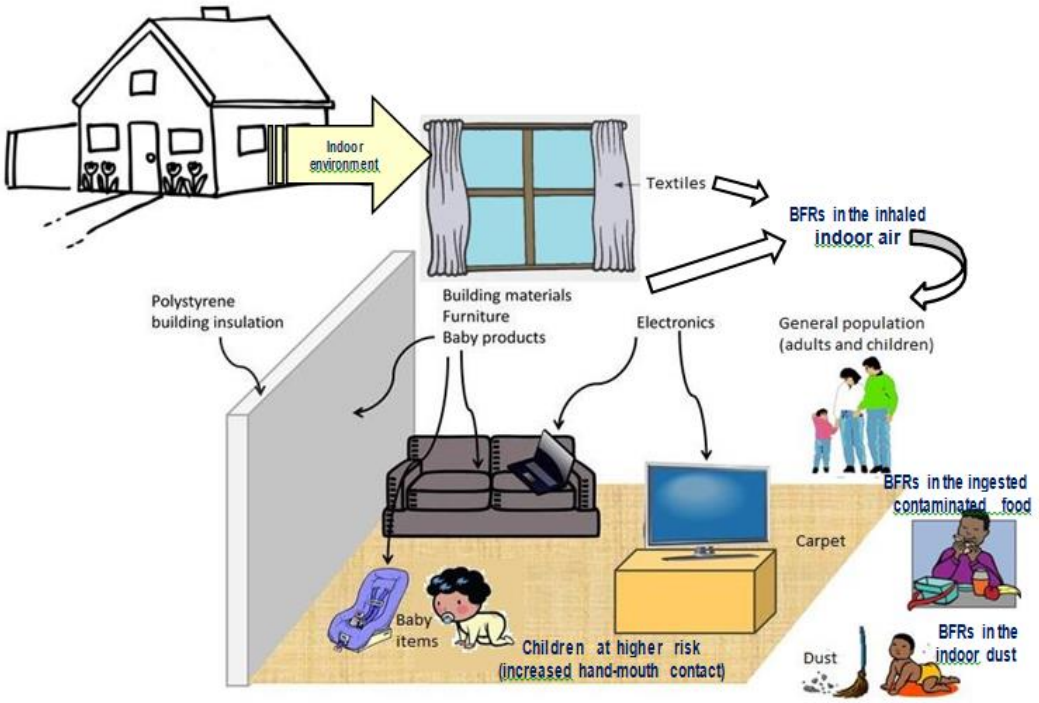


Figure 10. Différentes voies d'exposition de l'homme aux PBDEs dans les environnements intérieurs[63]

Les PBDEs sont retrouvés dans différents aliments tels que les œufs (35-75 pg/g en poids humide), le lait (0,8 pg/g en poids humide) et les matières grasses (350-550 pg/g en poids)[64]. L'exposition aux PBDEs par ingestion des poussières a fait l'objet d'études récentes, et des teneurs de l'ordre du ng/g ont été retrouvées dans les poussières. Ces concentrations sont suffisamment élevées pour provoquer des effets toxiques sur l'homme. D'autres études ont mis en évidence la toxicité par inhalation des PBDEs qui sont effectivement retrouvés dans l'air (voir § précédent).

Outre l'inhalation et l'ingestion, la contamination par adsorption cutanée, c'est-à-dire en contact direct avec tous les matériaux qui nous entourent et contenant ces substances toxiques, représente 10% à 35% des voies de contamination totale aux PBDEs. Une étude sur la toxicité chronique cutanée du TBBPA (C=2500 mg/kg) réalisée sur des lapins montre cependant qu'au bout de 3 semaines seuls quelques érythèmes légers ont été observés[65].

PARTIE II : Phototransformation des retardateurs de flamme bromés (RFBs)

Dans l'environnement, les micropolluants peuvent se dégrader selon plusieurs voies: la biodégradation qui met en jeu les microorganismes[66,67], l'hydrolyse qui correspond à une réaction avec des molécules d'eau et la photodégradation qui est induite par l'absorption de lumière par la molécule elle-même ou par des espèces chromophores présente dans son environnement immédiat[57]. C'est cette dernière voie de photodégradation qui sera détaillée dans la suite du manuscrit.

1. Principe de la photochimie

L'étude des transformations chimiques induites par l'absorption de lumière est la base de la photochimie. Elle regroupe les travaux qui visent à déterminer (i) la nature des états excités réactifs générés après l'absorption du photon, (ii) la nature des nouvelles molécules produites appelées photoproduits et (iii) les mécanismes par lesquels s'opèrent les réarrangements intra- et inter-moléculaires amorcés par l'absorption du rayonnement.

L'absorption d'un photon par une molécule provoque une transition électronique au sein de cette molécule, c'est-à-dire le passage d'un électron dans une autre orbitale non occupée d'énergie supérieure. Cette transition électronique fait passer la molécule de l'état fondamental, stable, à un état excité, instable. A partir de cet état excité plusieurs processus peuvent avoir lieu : conversion interne, retour à l'état fondamental avec ou sans émission de lumière, croisement inter-système, et/ou réactions chimiques. Le diagramme de Perrin-Jablonski (**Figure 11)** résume les nombreux processus susceptibles d'avoir lieu après l'absorption du photon.

1.1. Processus photophysiques

a) Désactivation des états excités

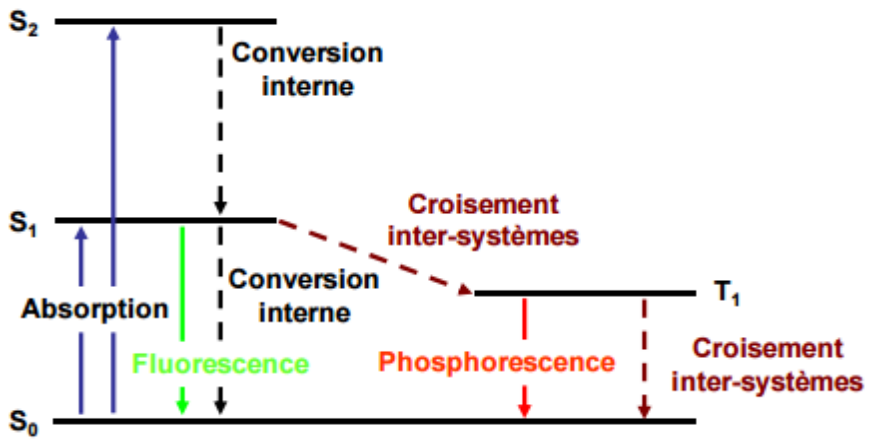


Figure 11. Diagramme de Perrin-Jablonski

Il existe deux types de transitions :

- Les transitions radiatives : la fluorescence qui est une émission de photon lors de la transition électronique entre l'état excité singulet S_1 et l'état fondamental S_0, et la phosphorescence qui correspond à l'émission de photon lors du passage d'un état électronique triplet T_1 vers l'état fondamental S_0.
- Les transitions non radiatives (conversion interne ou croisement inter-système): la conversion interne correspond à une transition électronique vers un niveau inférieur ($S_2 \rightarrow S_1$, $T_2 \rightarrow T_1$, par exemple). La durée de vie de ce processus est très courte, de l'ordre de 10^{-12} s. D'autre part, une molécule dans un niveau excité peut donner lieu à un croisement inter-système où il y a changement de multiplicité ($S_1 \rightarrow T_1$, par exemple).

b) Transfert d'énergie

Sous certaines conditions, un transfert d'énergie peut se produire entre une molécule à l'état excité et une autre à l'état fondamental. Ce transfert d'énergie peut être intramoléculaire s'il a lieu entre des fragments de la même molécule, ou intermoléculaire s'il a lieu entre deux molécules isolées. Le transfert d'énergie peut se produire si le spectre d'émission du donneur recouvre partiellement le spectre d'absorption de l'accepteur comme le montre la **Figure 12.**

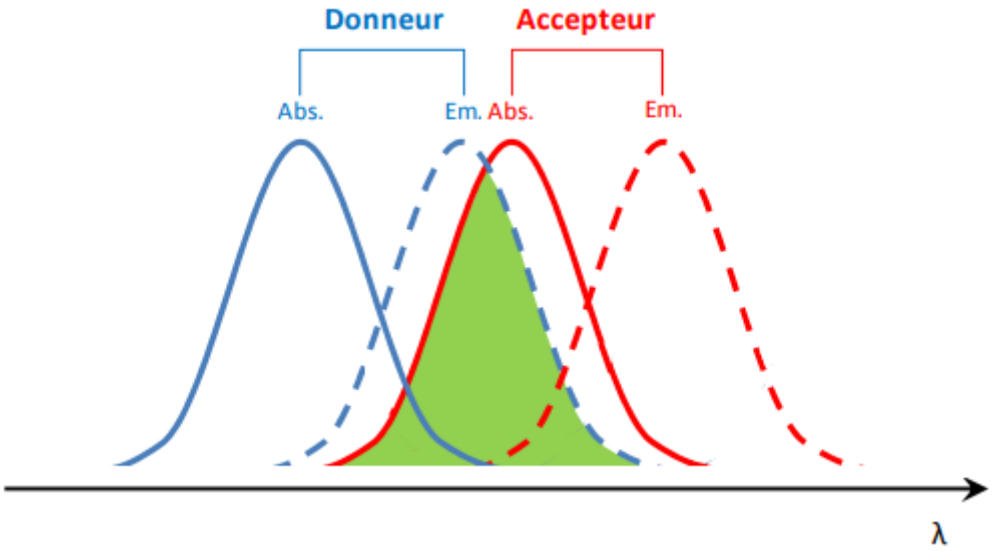


Figure 12. Illustration du recouvrement spectral entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur

1.2. Processus photochimiques

Les réactions photochimiques se produisent à partir des états excités lorsque la configuration électronique de la molécule a changé, que son énergie est beaucoup plus élevée et qu'elle se trouve dans une géométrie moléculaire différente de celle de l'état fondamental. Il existe un grand nombre de réactions possibles qui impliquent initialement la rupture d'une liaison, un transfert d'électron ou une réaction avec l'oxygène, par exemple. Les réactions photochimiques ont fait l'objet d'un très grand nombre de travaux avec pour finalité principale la synthèse de molécules difficiles à obtenir par la synthèse organique traditionnelle ou une meilleure compréhension du devenir des polluants ou des matériaux photosensibles dans l'environnement. Dans le cas des polluants, tous les compartiments environnementaux sont concernés: eau, sol, atmosphère[68].

Ces réactions génèrent de nouvelles molécules, appelées aussi produits de phototransformation ou photoproduits. Le but des études est de caractériser la structure chimique de ces photoproduits et de déterminer la vitesse de disparition de la molécule de départ. Cette vitesse dépend de la quantité de lumière absorbée par la molécule et de la capacité des états excités impliqués à réagir[69].

a) Rendement quantique d'un processus photochimique

La notion de rendement quantique est très importante en photochimie. On définit le rendement quantique, Φ, comme étant le nombre de molécules réagissant selon un processus donné divisé par nombre de photons absorbés par la molécule durant le même temps t :

$$\boldsymbol{\Phi = \frac{nombre\ de\ mol\acute{e}cules\ de\ A\ ayant\ r\acute{e}agi\ pendant\ le\ temps\ t}{nombre\ de\ photons\ absorb\acute{e}s\ par A\ pendant\ le\ temps\ t}}$$

Cette notion de rendement quantique peut être appliquée à tout processus élémentaire : fluorescence, croisement inter-système par exemple. Le nombre total de molécules désactivées par des processus photophysiques et photochimiques devant être égal au nombre d'espèces excitées produites, la somme des rendements quantiques primaires de tous les processus doit être égale à 1. Le rendement quantique est indépendant du flux de photons incident, et souvent indépendant de la longueur d'onde d'excitation car, selon la règle de Kasha, les processus de conversion interne et de relaxation vibrationnelle sont très rapides et ramènent la molécule à son premier état excité quel que soit le niveau d'énergie atteint après l'absorption du photon. Dans le cas de la photodégradation d'un composé, on parle de rendement quantique de disparition ou de phototransformation.

b) Vitesse de réaction photochimique

Considérons le processus suivant au cours duquel la molécule M se transforme en X sous l'effet de la lumière :

$M + h\nu \rightarrow X$

La vitesse de photodégradation de M s'écrit :

$$- d[M]/dt = V = I_a \times \Phi = I_0 (1-10^{-A}) \times \Phi$$

où I_0 est le flux de photons reçu par la molécule, A, son absorbance qui est égale à $\varepsilon \times l \times [M]$, avec $\varepsilon(\lambda)$ est le coefficient d'absorption molaire exprimé en l/mol/cm, l la longueur de la cuve en cm, [M] est la concentration de M en mol/l et Φ, le rendement quantique du processus mis en jeu.

- Si A est très grand, V est approximativement constant et ne dépend pas de la concentration de M : la réaction est d'ordre 0.

- Si A est très petit, le développement limité permet d'écrire $V \sim 2{,}3 \times I_0 \times A$; donc la vitesse est proportionnelle à la concentration de M et la réaction est d'ordre 1.

2. Réactivité photochimique des aromatiques bromés

2.1. Généralités

Les composés aromatiques halogénés sont produits industriellement à grande échelle depuis plusieurs décennies et ont de multiples applications. Ces produits chimiques, sont utilisés comme pesticides en particulier les composés chlorés, par exemple les chlorophénols, mais aussi servent dans d'autres domaines d'applications industrielles[70]: citons par exemple le penta-chlorobenzène utilisé dans les équipements électriques et comme fluide hydraulique. D'autres composés aromatiques bromés sont surtout utilisés comme retardateurs de flamme, alors que les fluorés et iodés sont largement utilisés dans le domaine pharmaceutique : ils sont donc produits et utilisés en très grandes quantités et sont omniprésents dans les différents compartiments environnementaux. Ils peuvent être ingérés d'une manière ou d'une autre par les organismes vivants et entrer dans la chaîne alimentaire. Ils sont également susceptibles de subir des transformations chimiques pas biodégradation, par hydrolyse ou par photodégradation. Du fait de la toxicité aiguë et chronique de ces composés et de leurs produits de transformation, des études détaillées permettant de déterminer les voies de transformation, la nature et les propriétés (réactivité, toxicité) des nouveaux produits générés s'avèrent donc nécessaires.

La phototransformation des halogénoaromatiques a été très étudiée dans la littérature du fait de son importance sur le plan préparatif. Elle met généralement en jeu la liaison C-X, où X représente l'halogène. La force de cette liaison dépend de X : elle est d'autant plus faible que l'halogène est plus lourd. Par exemple dans le cas des halogénobenzènes, l'énergie de dissociation de la liaison C-X est égale à 523, 398, 313 et 268 KJ/mol pour le dérivé fluoro, chloro, bromo et iodo respectivement[71]. Pour le dérivé chloré, cette énergie de 398 KJ/mol correspond à environ 300 nm en utilisant la formule :

$$E\ (KJ/mol) = N \times h \times c/\lambda$$

avec N, le nombre d'Avogadro égal à $6{,}02 \times 10^{23}$, h, la constante de Planck égale à $6{,}626 \times 10^{-34}$ J/s, c, la vitesse de propagation de la lumière égale à 3×10^{8} m/s et λ, la longueur d'onde, exprimée en m. Pour le bromobenzène, elle correspond à 380 nm et pour le fluorobenzène à 230 nm.

La rupture de la liaison C-X peut se faire de façon homolytique ou hétérolytique. Le mécanisme de départ de l'halogène dépend des conditions opératoires. Dans un solvant polaire comme l'eau, la liaison C-X est polarisée car X est plus électronégatif que C ce qui favorise le départ hétérolytique avec substitution de X^- par OH^-

$\phi^{\delta+}\text{-}X^{\delta-} + H_2O \rightarrow \phi\text{-}OH + HX$

Dans un solvant organique, pas ou peu polaire, la déhalogénation peut impliquer plusieurs voies :

De nombreuses études ont été conduites au laboratoire pour comprendre le mécanisme de phototransformation de pesticides halogénés dans l'eau. La substitution de X par OH est le cas le plus fréquemment rencontré mais d'autres types de réactions ont également été mises à jour [72–79].

- Une rupture homolytique simple : $\phi\text{-}X \rightarrow \phi^{\cdot} + X^{\cdot}$

Une simple considération énergétique indique si l'homolyse est possible : l'énergie de l'état excité doit être supérieure à celle de l'énergie de liaison. Si la rupture se fait à partir de l'état excité singulet, les valeurs données ci-dessus permettent de déterminer si la réaction peut avoir lieu. Par contre, si la rupture se fait à partir de l'état excité triplet, il faut au préalable déterminer le niveau d'énergie de cette espèce pour savoir si la réaction peut avoir lieu. Une fois que les radicaux sont formés, ils se peuvent se recombiner ou sortir de la cage de solvant. L'importance de la recombinaison augmente avec la viscosité du solvant[80].

- Une rupture induite par un transfert d'électron préalable entre l'état excité du dérivé halogéné et un donneur d'hydrogène (H) pouvant être le solvant :

$\phi\text{-}X^{*} + R\text{-}H \rightarrow \phi\text{-}X^{\cdot\cdot} + RH^{+\cdot}$

$\phi\text{-}X^{\cdot\cdot} \rightarrow \phi^{\cdot\cdot} + X^-$

Le radical anion donne ensuite naissance au radical phényle et à l'halogénure[81,82]. Ce type de mécanisme est évoqué chaque fois que l'énergie de l'état excité est insuffisante pour produire la rupture de liaison[83,84].

Par ailleurs, la photocyclisation avec élimination de HX est aussi une réaction largement décrite dans la litérature[85].

Dans l'environnement, les phototransformations peuvent être également favorisées par des composés absorbants la lumière solaire et précurseurs d'espèces réactives oxydantes ou réductrices. On peut citer par exemple la matière organique naturelle abondamment présente dans tous les compartiments environnementaux, surtout le sol et l'eau. Les composés bromés peuvent sans doute être oxydés par des espèces très réactives telles que les radicaux hydroxyles[86].

2.2. Absorption des PBDEs et du TBBPA et de ses dérivés

La capacité des PBDEs à se phototransformer dépend en premier lieu de leur aptitude à absorber la lumière. Comme indiqué sur la **Figure 13,** tous les PBDEs absorbent la lumière entre 280 et 400 nm, ce qui montre que les PBDEs peuvent subir une photodégradation directe par exposition à la lumière solaire. Leur absorption molaire dans la région UV-B (280-315 nm) est cependant bien supérieure à celle de la région UV-A (315-400 nm). Les spectres d'absorption du TBBPA et de deux de ses dérivés, le TBBPA-DBPE et TBBPA-BAE, dans le THF sont présentés sur la **Figure 14**. Le TBBPA a une bande d'absorption s'étendant de 260 à 310 avec deux maxima à 283 et 293 nm, alors que le TBBPA-DBPE et le TBBPA-BAE ont une bande d'absorption similaire, mais beaucoup moins intense que le TBBPA et décalée d'environ 10 nm. Néanmoins, l'absorption résiduelle autour de 300 nm rend possible l'absorption des photons solaires (> 290 nm) et confirme leur possible photodégradation lorsqu'ils sont exposés à la lumière solaire.

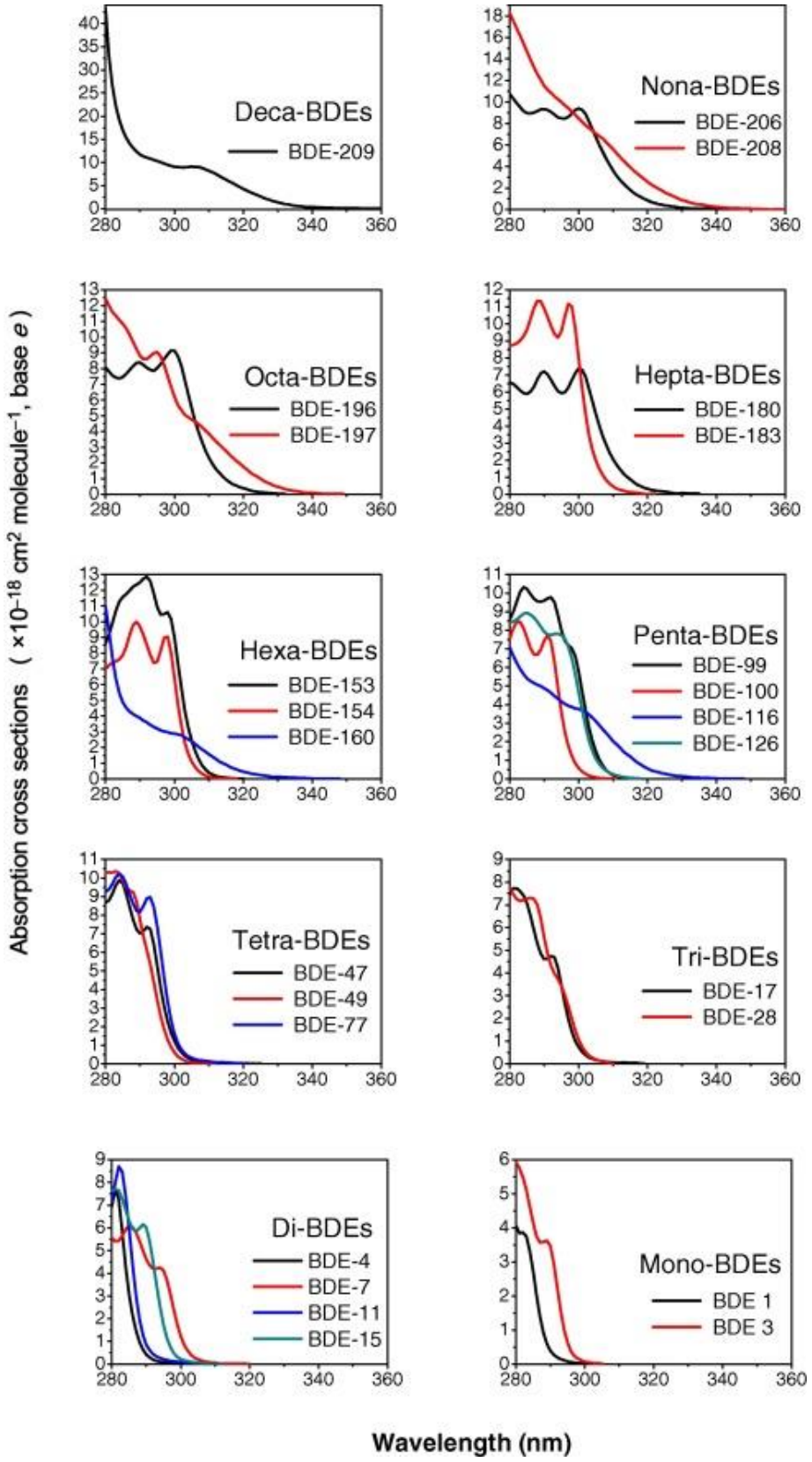


Figure 13. Spectre UV-Vis de 25 congénères PBDEs mesurées à 25°C dans l'isooctane extrait de[13]

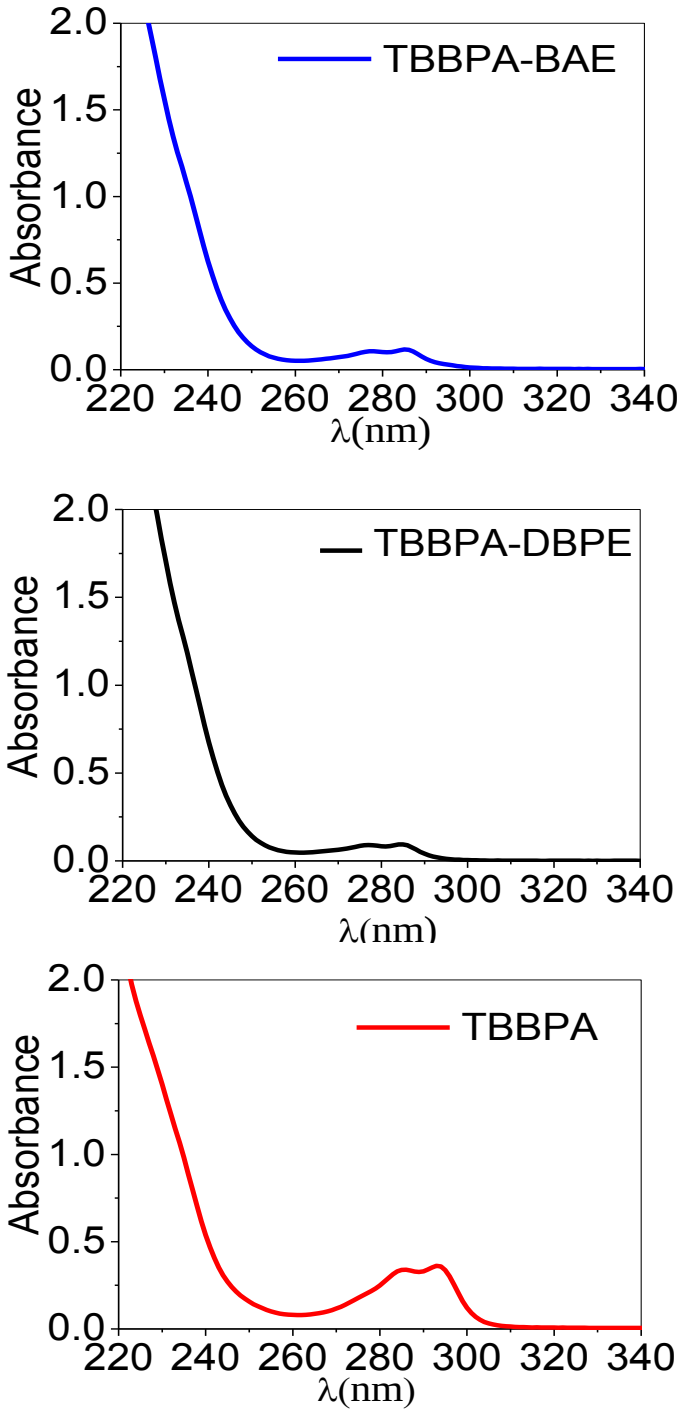


Figure 14. Spectre UV-Vis du TBBPA, du TBBPA-DBPE et du TBBPA-BAE dans le THF

3. Photolyse des PBDEs

De nombreuses études ont été consacrées à la phototransformation des PBDEs. Elles ont été réalisées dans tous les milieux : en solution, en phase solide et en phase gaz.

3.1. Cinétique en solution

Comme on peut le voir dans ce **Tableau 7**, la photodégradation des PBDEs en solution suit une cinétique du premier ordre avec des valeurs de constante de vitesse comprises entre 0,10 et 26 h^{-1}, et des rendements quantiques entre 0,01 et 0,60. La constante de vitesse de photodégradation des PBDEs et le rendement quantique diminuent avec le nombre de substituants bromés dans la molécule[87,88]. Plus le PBDE est bromé et plus il se photodégrade rapidement. Eriksson *et al* 2004[89] ont étudié la dégradation photochimique sous lumière UV de quinze PBDEs individuels substitués par 4 à 10 atomes de brome dans un mélange méthanol/eau (8:2). Neuf d'entre eux ont également été étudiés dans le méthanol pur, et quatre sur les neuf dans le THF. Les résultats indiquent que la réactivité photochimique diminue avec le nombre de substituants bromés dans la molécule ; mais la réaction est aussi influencée par la position des atomes de brome. Fang *et al* 2008[90] ont aussi étudié la photodégradation de six congénères individuels de PBDEs (BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 et BDE-183) dans l'hexane sous lumière UV et ils ont obtenu des résultats similaires.

La capacité du solvant à donner un atome d'hydrogène, le milieu réactionnel, l'intensité et le type de radiation utilisée influencent aussi la réaction[91,92] . Eriksson *et al* 2004[89] ont montré que la vitesse de photodégradation de quinze PBDEs varie dans l'ordre : THF > MeOH > Eau. Ils ont observé que la vitesse de la réaction dans le mélange MeOH-Eau est 1,7 fois plus faible que dans le MeOH pur et 2-3 fois plus faible que dans le THF. Une autre étude réalisée par Stapleton *et al* 2009[93] sur la photolyse directe de différents PBDEs dans un mélange de solvant (Toluène : MeOH :THF) conduit à des résultats similaires. D'autre part, de faibles rendements quantiques et faibles vitesses de photodégradation des PBDEs ont été obtenus dans des solvants ayant une faible capacité à donner un atome d'hydrogène : la constante de vitesse de photolyse pour le BDE-209 est 2 fois plus faible et le rendement quantique est 1,3 fois plus faible dans le MeOH que dans le THF[94].

Tableau 7. Revue de la littérature concernant la photodégradation des PBDEs en phase liquide

PBDEs	Concentration initiale	Solvant	Conditions d'irradiation	Résultats	Références
BDE-153	0,8 µg/l	ACN	UV (302 nm)	**k**=26 h^{-1}	95
BDE-209	2-5 mg/l	Hexane	lumière solaire	**k**=6,70 h^{-1} (juillet 2003), 4,0 h^{-1} (octobre 2003) **Φ**=0,48 (juillet 2003), 0,46 (octobre 2003)	96
BDE-209	250 µg/l	Isooctane	lumière solaire	**Cinétique** : premier ordre $t_{1/2}$=0,6 h	92
BDE-28 **BDE-47** **BDE-99** **BDE-100** **BDE-153** **BDE-183**	10 µg/l	Hexane	Lampe Hg	**k**=0,10 h^{-1} (BDE-100), 0,14 h^{-1} (BDE-28), 0,30 h^{-1} (BDE-47), 1,83 h^{-1} (BDE-99), 2,30 h^{-1} (BDE-153) et 2,64 h^{-1} (BDE-183)	90
BDE-209	100 mg/l	Hexane : Benzène : Acétone	Lampe Hg et lumière solaire	**Cinétique** : premier ordre **Taux de dégradation :** 83% après 24 h (UV), 93% après 24 h (lumière solaire)	97

		(8:1:1, v/v)			
BDE-206 **BDE-207** **BDE-208** **BDE-209**	0,5 mg/l pour BDEs 206, 207 et 208; 0,3 mg/l pour BDE-209	Toluène, MeOH et THF	lumière solaire	$\mathbf{k_{toluène}}$=9,06 h^{-1} (BDE-206), 12,12 h^{-1}(BDE-207), 10,86 h^{-1} (BDE-208) et 6,48 h^{-1} (BDE-209) $\mathbf{k_{MeOH}}$=4,07 h^{-1} (BDE-206), 7,14 h^{-1} (BDE-207), 5,76 h^{-1} (BDE-208) et 3,32 h^{-1} (BDE-209) $\mathbf{k_{THF}}$=1,84 h^{-1} (BDE-206), 3,28 h^{-1}(BDE-207), 2,76 h^{-1} (BDE-208) et 4,51 h^{-1} (BDE-209)	93
BDE-209	1 mg/l	MeOH, THF ou Eau-MeOH (80:20)	UV	$\mathbf{k_{MeOH}}$= 2,34 h^{-1} $\mathbf{k_{THF}}$= 2,99 h^{-1} $\mathbf{k_{MeOH/eau}}$= 1,44 h^{-1}	89
BDE-209 et autre BDE (14)	10,5 mg/l	Toluène	Lampes Hg (1.6 mW/cm^2) et lumière solaire (Umeå-Sweden, Juillet)	**Cinétique :** premier ordre $\mathbf{t_{1/2}}$=<0,25 h	98
BDE-209	5 µg/l	Eau (0.1%) ACN Ethanol	simulateur solaire	**Cinétique :** pseudo-premier ordre $\mathbf{k_{eau}}$=0,6 h^{-1}, $\mathbf{k_{éthanol}}$=12,5 h^{-1}	99

				Φ_{eau}=0,01, $\Phi_{éthanol}$=0,23	
BDE-47 **BDE-99** **BDE-90**	250 µg/l	Isooctane	lumière solaire	**Φ** =0,28 (BDE-209), 0,16 (BDE-99) et 0,22 (BDE-47) $t_{1/2}$ =0,6 h (BDE-209), 34 h (BDE-99), et 204 h (BDE-47)	92
BDE-209	5 mg/l	Ethanol DCM DMSO ACN	365 nm (340 µWcm^{-2})	$k_{éthanol}$=1,184 h^{-1} k_{DCM}=1,103 h^{-1} k_{DMSO}=0,998 h^{-1} k_{ACN}=0,917 h^{-1} $\Phi_{éthanol}$=0,35, Φ_{DCM}=0,27, Φ_{DMSO}=0,60, Φ_{ACN}=0,28	91
BDE-47 **BDE-99** **BDE-100** **BDE-153** **BDE-154**	2 µg/l	Eau (0,1% Acétone)	lumière solaire	**k**=10,02 h^{-1} (BDE-47), 9,0 h^{-1} (BDE-100), 19,02 h^{-1} (BDE-99), 17,28 h^{-1} (BDE-154) et 20,04 h^{-1} (BDE-153).	100

Notes: ACN – acétonitrile; DMSO – diméthylsulfoxyde; DCM – dichlorométhane; MeOH –méthanol ;THF-tétrahydrofurane ; ATE : allyl-2,4,6-tribromophényl éther ; BATE : 2-bromoallyl-2,4,6-tribromophenyl éther ; DPTE-2,3-dibromopropyl-2,4,6-tribromophényl éther ; BTBPE-1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)éthane ; TTBP-TAZ-and 2,4,6-tris(2,4,6-tribromophenoxy)-1,3,5-triazine UV –ultraviolet ; k-constante de vitesse ; Φ :rendement quantique ; $t_{1/2}$-temps de demie vie. La structure de 5 dernières molécules considérées comme novel brominated flame retardant (NBFRs) est présentée dans le **Tableau 11**.

De la même façon, avec d'autres molécules (BDE-47 et BDE-99), la photodégradation est plus lente dans l'eau pure (1,4 à 2,4 fois) que dans une solution aqueuse micellaire contenant des tensioactifs non ioniques. L'accélération de la photodégradation est attribuée à la capacité donneur d'hydrogène des tensioactifs à travers la chaine d'oxyde de polyéthylène. En revanche, Stapleton *et al* 2009[101] ont montré un cas différent: la photoréactivité du BDE-209 et du nona-BDE était d'environ 1,5 fois plus élevée dans le toluène que dans le THF, bien que le THF soit un meilleur donneur d'hydrogène. Les auteurs ont expliqué ce phénomène par le fait que le noyau aromatique du toluène facilite la photodégradation du BDE-209 par effet de pi-stacking.

Cependant, comme déjà mentionné ci-dessus, l'effet donneur H du solvant n'est pas le seul facteur qui influe sur la vitesse de photodégradation des PBDEs. L'effet d'atténuation de la lumière peut aussi intervenir dans la réaction photolytique. Ainsi par exemple, bien que l'acétone soit classé parmi les solvants qui peuvent difficilement agir comme donneur H, la vitesse de photodégradation de BDE-209 lente dans ce solvant a été expliquée par un effet écran par Xie *et al* 2009[102]. La cinétique de la photodégradation du BDE-209 dans l'eau a été étudiée et l'influence de différentes fractions de substances humiques aquatiques a été évaluée[99]. Les auteurs ont pu démontrer que la cinétique de photodégradation du BDE-209 est ralentie en présence d'acides humiques (AH) et fulviques. Ceci a été expliqué par l'effet d'écran des substances humiques et l'association des composés cibles avec le site hydrophobe du matériel humique.

Un quatrième facteur qui peut influencer la réaction est l'interaction avec le milieu réactionnel. Une étude récente[103] a démontré que la formation d'un complexe à base de liaison d'halogène entre le PBDE et une fonction carboxylate présente dans le milieu réactionnel permet l'absorption de la lumière visible (> 420 nm) et donc la photodégradation bien que ni la fonction carboxylate ni le PBDEs absorbent la lumière visible.

3.2. Cinétique en phase solide

Vu que les PBDEs sont incorporés dans des équipements électroniques, des textiles, des plastiques et qu'ils peuvent être transportés sur de longues distances inclus dans des particules fines, il est également nécessaire d'étudier leurs réactions photochimiques en matrices solides. Le **Tableau 8** résume l'ensemble des études réalisées sur la photodégradation du PBDEs, surtout celle du BDE-209, dans différents matériaux.

Tableau 8. Revue de la littérature concernant la photodégradation du BDE-209 en phase solide

Matrice	Conditions d'irradiation	Résultats	Références
Dépôt sur verre, sur particules de silice revêtues ou d'AH	lumière solaire et UV	**Taux de dégradation** =44 à 71% sur une période de 60 à 240h	104
Adsorbé sur aérosols	simulateur solaire	**Taux de dégradation=**6×10^{13} cm^3 $molécules^{-1}$ s^{-1}	105
Adsorbé sur gel de silice, sol ou sédiments	lumière solaire et UV	$\mathbf{t_{1/2\ gel\ de\ silice}}$=15 min ; $\mathbf{t_{1/2\ sable}}$=12-37 h $\mathbf{t_{1/2\ sédiments}}$=30-60 h ; $\mathbf{t_{1/2\ sol}}$=150-200 h	98
Adsorbé sur montmorillonite, kaolinite, sédiments	lumière solaire et UV	$\mathbf{t_{1/2}}$ **(UV)**=36 j (montmorillonite), 44 j (kaolinite), 150 j (sédiments) $\mathbf{t_{1/2}}$ **lumière solaire**=261 j (montmorillonite), 408 j (kaolinite), 990 j (sédiments)	106
Poussière domestique dopée ou non au BDE-209	lumière solaire	**k**=$2.3\text{x}10^{-3}$ h^{-1} et $\mathbf{t_{1/2}}$ =301 h (poussière dopée) **k**=$1.7\text{x}10^{-3}$ h^{-1} et $\mathbf{t_{1/2}}$=408 h (poussière non dopée)	107
Adsorbé sur kaolinite sèche ou hydratées	lumière solaire	$\mathbf{t_{1/2}}$=76 min (sec) et 73 min (hydratée)	108
Polystyrène hydraté ou non et échantillons de caisson de téléviseur	lumière solaire	$\mathbf{t_{1/2}}$=51 j PS non hydraté, sur PS hydraté plus rapide aucune dégradation dans les échantillons de caisson de téléviseur après 224 j	29

Comme on peut le voir, les études de photodégradation des PBDEs, surtout du BDE-209 en phase solide, sont beaucoup moins nombreuses qu'en solution. Les $t_{1/2}$ peuvent aller de quelques minutes à des jours, voire des années. Les vitesses de phototransformation dans l'environnement dépendent fortement des conditions expérimentales ou de terrain. Parmi les facteurs qui peuvent favoriser ou atténuer les taux de photodégradation on trouve : la présence d'une espèce donneur d'hydrogène, la présence de substances atténuant la lumière ou l'épaisseur de la matrice dans laquelle se trouve la molécule, mais aussi la présence de composés organiques, d'eau, de protecteurs UV ou d'additifs. Une étude rapportée par Zeep *et al* 2000[109] démontre que dans le sol la lumière ne pénètre que de quelques millimètres et par conséquent, seules les molécules présentent en surface sont exposées à la lumière et donc susceptibles de se photolyser. De plus, comme en solution, l'interaction entre le BDE-209 et les matrices solides capables de donner des atomes H favorise la débromination et accélère la photodégradation. La présence de composés organiques dans le sol et les sédiments peut aussi diminuer la vitesse de photodégradation du BDE-209, probablement par effet d'écran selon Hua *et al*[104]. Soderstrom *et al* 2004[98] ont trouvé que le $t_{1/2}$ du BDE-209 sur le sable exposé de façon continue aux UV et discontinue à la lumière solaire est de 12 et 37 h respectivement.

D'autres études ont montré que l'intensité de la lumière peut aussi affecter le taux de photodégradation[110]. En accord avec cette hypothèse, le taux de dégradation du BDE-209 varie en fonction de la saison et du lieu d'exposition car l'intensité du rayonnement solaire varie en fonction de l'altitude et de la période de l'année[98]. La présence d'eau peut aussi accélérer la vitesse de photodégradation du BDE-209. Kajiwara *et al* 2008[29] ont démontré que le $t_{1/2}$ du BDE-209 incorporé dans du polystyrène est beaucoup plus rapide lorsque celui-ci est hydraté.

3.3. Cinétique en phase gaz

Les rares études de photodégradation des PBDEs en phase gaz sont présentées dans le **Tableau9**

Tableau 9. Revue de la littérature concernant la photodégradation des PBDEs en phase gaz

Congénères	Matrice	Conditions d'irradiation	Résultats	Références
BDE-47 **BDE-99** **BDE-209**	Lac supérieur, Atmosphère	lumière solaire	**k**=26×10^{-6} s^{-1} (BDE-47), 43×10^{-6} s^{-1} (BDE-99), et $0{,}047\times10^{-6}$ s^{-1} (BDE-209) $\mathbf{k_{HO^{\bullet}}}$=$0{,}81\times10^{-6}$ s^{-1}(BDE-47), $0{,}31\times10^{-6}$ s^{-1} (BDE-99) et 0 (BDE-209)	111
BDE-15	Atmosphère	lumière solaire	$\mathbf{k_{HO^{\bullet}}}$=$7{,}02\times10^{-12}$ cm^3 mol^{-1} s^{-1}	112
BDE-28	Atmosphère	lumière solaire	$\mathbf{k_{HO^{\bullet}}}$=$1{,}79\times10^{-12}$ cm^3 mol^{-1} s^{-1} $\mathbf{t_{1/2}}$=6.7 jours	113
BDE-47	Atmosphère	lumière solaire	$\mathbf{k_{HO^{\bullet}}}$=$0{,}83\times10^{-12}$ cm^3 mol^{-1} s^{-1}	114
BDE-47	Isooctane et Nonane (solution et phase gaz)	UV (30 mW/cm^2)	**Taux de dégradation**=100% Nonane >70% isooctane (24 h)	115

La photodégradation des PBDEs en phase gaz résulte de deux phénomènes : la photodégradation directe et l'oxydation radicalaire par les radicaux HO•. Comme le montre la **Figure 15**, la durée de vie photolytique (τ_{photo}) du PBDE diminue linéairement lorsque le nombre d'atomes de brome sur la molécule augmente. Par conséquent, la molécule se photolyse d'autant plus vite qu'elle contient plus d'atomes de brome, comme cela a été montré dans les autres compartiments. Inversement, la durée de vie radicalaire (τ_{OH}) augmente avec le nombre d'atomes de brome. Par conséquent plus la molécule est bromée moins les HO• l'oxydent facilement. De ce fait, la photodegradation des PBDEs hautement bromés se fait surtout par photolyse directe, seules les molécules contenant 1 ou 2 atomes de brome réagissent plus vite avec les radicaux HO• que par photolyse directe. Zhong *et al* 2013[115]ont étudié la transformation photochimique du BDE-47 dans des vapeurs de n-nonane ou d'isooctane sous irradiation UV (280-400 nm). Ils ont observé que la photodégradation dans l'isooctane était beaucoup plus lente que dans le n-nonane. Ceci est expliqué par une pression de vapeur plus élevée pour l'isooctane qui conduit à une plus grande partition du BDE-47 dans la phase gaz pendant l'irradiation, et donc à une dégradation plus lente. En phase gaz, les radicaux HO• ont été produits par lumière UV, et le BDE-47 a subi une photooxydation relativement lente par rapport à la photolyse directe en phase liquide.

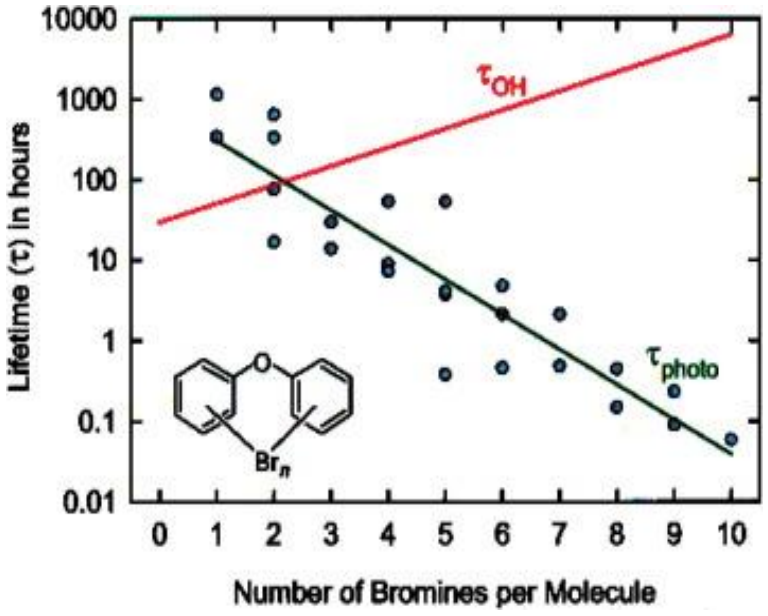


Figure 15. Durée de vie atmosphérique des PBDEs en fonction du nombre de brome. Comparaison de la photolyse et de la réaction avec les radicaux HO• extrait de[111]

3.4. Voies de photodégradation et photoproduits

Plusieurs voies de photodégradation des PBDEs, communes à la phase liquide, solide et gazeuse ont été proposées :

a) La débromination réductive

La plupart des études effectuées sur les PBDEs dans différentes matrices, et notamment pour le BDE-209, démontrent que la débromination réductive est la voie principale qui conduit à la formation des BDEs moins bromés allant du nona-BDE (9 atomes de brome) jusqu'à l'hexa BDE (6 atomes de brome). Kajiwara *et al* 2008[29] ont démontré que la photolyse du BDE-209 inclus dans des matrices polymères entraine la formation des congénères hexa-BDE, hept-BDE, octa-BDE et nona-BDE. Stapelton *et al* 2009[107] ont obtenu des résultats similaires en étudiant la photodégradation du BDE-209 dans les poussières domestiques. Pareillement, les études de photodégradation dans les solvants tels que le THF, l'isooctane, l'hexane donnent des résultats similaires: citons par exemple Kuivikko *et al* 2007[92] , Soderstrom *et al* 2004[98] , Fang *et al* 2007[90] , Cruz et al 2004[96] et Watanbe *et al* 1987[97].

b) La débromination avec photocyclisation

Une autre voie de réaction est la débromination avec cyclisation qui implique intermédiairement l'élimination intramoléculaire de HBr. Les études citées précédemment ont démontré que la débromination réductive n'est pas la seule voie réactionnelle et que des polybromodibenzofuranes (PBDFs) sont aussi formés suite à une photocyclisation. Par exemple Kajiwara *et al* 2007[29] ont constaté une augmentation de la concentration totale en PBDFs (di- à octa-BDF) aux cours de l'exposition du BDE-209 à la lumière solaire, mais que les photoproduits étaient instables et se dégradaient progressivement à leur tour après une semaine d'irradiation. De plus, Prado *et al* 2012[116] ont également conclu que les concentrations en di-BDFs et tri-BDFs produits par photodégradation du BDE-100 dans la glace solide augmentaient rapidement puis subissaient une photoréduction rapide. Bien que la concentration en PBDFs dans les échantillons irradiés soit faible, ces composés méritent d'être suivis en raison de leur forte toxicité pour les humains.

c) La débromination avec remplacement d'un Br par OH

Cette réaction est classiquement décrite dans la littérature pour les aromatiques halogénés comme une photosubstitution nucléophile avec rupture hétérolytique de la liaison C-Br. Cette réaction nécessite donc la présence de l'eau.

d) La photooxydation

Les PBDEs sont très peu oxydables du fait du caractère électro-attracteur des atomes de brome, et la photooxydation se fait sur les photoproduits hydroxylés : c'est donc une réaction secondaire. Elle implique l'arrachement de l'atome d'hydrogène phénolique par HO•. Ceci a été confirmé par Zhou *et al* 2011[112]. De plus, Cao *et al* 2011[114] ont obtenu des résultats similaires en utilisant des méthodes de chimie quantique afin d'étudier le mécanisme d'oxydation amorcé par HO•, de BDE-7, BDE-47 et BDE-28. A leur tour, Zhao *et al* 2015[117] ont détecté la formation de 6-OH-BDE-47 et le 2'-OH-BDE-68 lors de l'irradiation du BDE-47 dans des solutions aqueuses de Fe (III) et / ou d'acide fulvique et dans une eau naturelle prélevée dans un lac, sous irradiation solaire simulée.

e) Autres réactions

La présence de Fe(III) et de Cl^- en phase aqueuse peut aboutir à la formation des photoproduits chlorés, à des PBDEs hydroxylés (OH-PBDEs), et des bromophénols qui peuvent se former en phase liquide et en phase gazeuse. Cependant, la formation des photoproduits chlorés est probablement due à des réactions de radicaux chlorés via la coupure homolytique de la liaison C-Br. Cette explication a été proposée par Zhao *et al* 2014[118], qui ont étudié l'effet des ions chlorures et ferriques sur la transformation photochimique du BDE-47 dans l'eau (**Figure 16).**

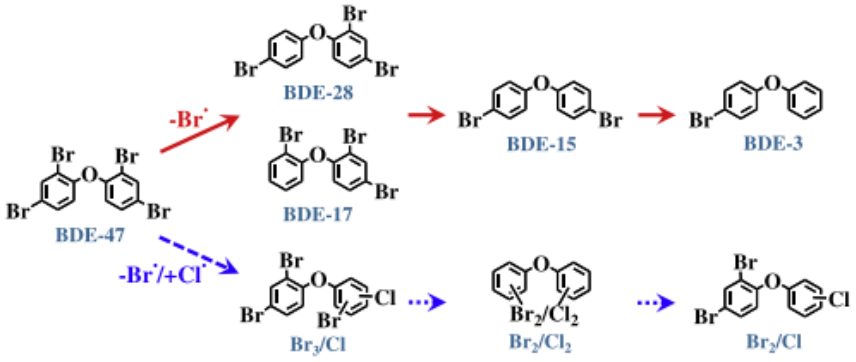


Figure 16. Voies de phototransformation proposées du BDE-47 dans une solution aqueuse contenant des composants photoactifs (Fe (III), acide humique) avec ou sans ions chlorures extrait de[118]

4. Photolyse du TBBPA

4.1. Cinétique de réaction

Le bisphénol A sert également de structure de base aux RFBs. Le **Tableau 10** rassemble les données de la littérature sur cette famille de composés qui concernent le milieu aquatique. Certaines études ont mis en œuvre la phototransformation de TBBPA dans l'eau pure, et dans d'autres dans de l'eau contenant des sensibilisateurs ou des photoinducteurs. Eriksson *et al* 2004[119] ont montré que la photodegradation du TBBPA dépend du pH du milieu, et ils ont obtenu des valeurs de constante de vitesse comprises entre 0,033-0,70x10^3 s^{-1} entre pH 5,5 et 10, et des rendements quantiques entre 0,018 et 0,045. La vitesse de la photodégradation augmentait donc avec le pH du milieu.

Bao *et al* 2015[120] ont trouvé que les constantes de vitesse dépendent de plusieurs paramètres tels que la concentration en TBBPA, la présence des composés organiques, les conditions du milieu réactionnel (pH surtout), l'intensité et le type de radiation utilisée. Ils ont constaté que les constantes de vitesse de photolyse (k) diminuent avec l'augmentation de la concentration du TBBPA , k passant de 3,03 x 10^{-2} à 0,70 x 10^{-2} min^{-1} lorsque les concentrations de TBBPA augmentent de 0,1 à 10 mg/l. De plus, l'augmentation de la concentration en acide humique (AH) entre 0-100 mg/l conduit à une diminution de k de 2,53 × 10^{-2} à 0,39 × 10^{-2} min^{-1}, diminution attribuée à l'absorption compétitive des photons par AH. Ils ont aussi prouvé que la photolyse était plus rapide dans des conditions quasi-neutres (pH = 6 et 7) que dans des conditions acides ou basiques.

Wan *et al* 2015[121] ont comparé les constantes de vitesse de photodégradation du TBBPA irradié seul ou en présence de différents additifs qui peuvent agir comme générateurs ou capteur d'oxygène singulet. Aucun changement significatif dans la réaction a été trouvé en ajoutant du méthanol qui agit en tant que piégeur de radical hydroxyle, et ils ont conclu que les radicaux hydroxyles n'exercent aucun effet significatif sur la transformation de TBBPA. En revanche, la vitesse de photolyse du TBBPA diminue en présence d'alcool furfurylique et d'azoture de sodium qui agissent comme piégeurs d'oxygène singulet. A l'inverse elle est accélérée en présence de rose de Bengale, générateur d'oxygène singulet. Par conséquent TBBPA disparait par réaction avec l'oxygène singulet.

Tableau 10. Etudes le plus citées dans la littérature concernant la photodégradation du TBBPA

Matrice	Conditions d'irradiation	Résultats	Références
Eau	UV	**pH [5,5-10]: k**=[0,033-0.70]×10^3 s^{-1}	119
		$\mathbf{t_{1/2}}$=[350-160 min], **Φ**=[0,018-0.045]	
Eau	UV	**pH =12 : k**=2,67x10^{-2} min^{-1}	122
		$\mathbf{t_{1/2}}$=60 min	
Eau :	Simulateur solaire	**-C_{TBBPA}= [0-10mg/l]: k**= 3,03×10^{-2}/0,7×10^{-2} min^{-1},	120
Effet de C_{TBBPA},		$\mathbf{t_{1/2}}$=99/23 min	
C_{AH}		**-C_{AH}**=[0-100 mg/l] :	
pH		**k**=2,53×10^{-2}/0,39x10^{-2} min^{-1}, $\mathbf{t_{1/2}}$=177/27 min.	
		-pH= [9,7-5] :	
		k=3,03×10^{-2}/0,71×10^{-2} min^{-1}	
		$\mathbf{t_{1/2}}$=98/23 min.	
Eau +photoinducteurs ou photosensibilisateurs	Simulateur solaire	$\mathbf{k_{control}}$=0,0093 min^{-1}	121
		$\mathbf{k_{+FeIII}}$=0,0083 min^{-1}	
		$\mathbf{k_{+MeOH}}$=0,0087 min^{-1}	
		$\mathbf{k_{+Furfurly\ alcohol}}$=0,0041 min^{-1}	
		$\mathbf{k_{+NaN3}}$=0,0042 min^{-1}	
		$\mathbf{k_{+RB}}$=0,0485 min^{-1}	

D'autre part, *Han et al* 2008[123] ont étudié la réactivité du TBBPA avec l'oxygène singulet ($^1O_2$) en produisant ce dernier par excitation du rose de Bengale ou du bleu de méthylène. Ils ont trouvé que le TBBPA réagit avec $^1O_2$ et que la somme des constantes de vitesse de réaction et de quenching ($k_r + k_q$) dépend de l'état d'ionisation du TBBPA (pKa = 7,4). Dans l'acétonitrile, où le TBBPA n'est pas dissocié, la somme est de $6,1 \times 10^5$ M/s pour un monomère de TBBPA et de $2,9 \times 10^4$ M/s pour les dimères/agrégats de TBBPA. En solution aqueuse, la valeur est de $1,44 \times 10^9$ M/s en solution alcaline et de $3,9 \times 10^8$ M/s à pH 7,2. L'anion TBBPA est oxydé.

4.2. Voies de dégradation et photoproduits

Les mécanismes de réaction cités dans la littérature pour la photodégradation du TBBPA impliquent deux voies de dégradation correspondant aux deux sites possibles : la coupure en béta et la débromination réductive (**Figure 17)**.

a) La coupure en béta ou clivage entre le groupe isopropyle et l'un des cycles benzéniques

Cette voie I commence par une coupure homolytique pour libérer deux radicaux $R_1^\bullet$ et $R_2^\bullet$ (**Figure 17)** ou directement la 2,6-dibromo-4- (propan-2-ylidène) cyclohexa -2,5-diénone si il y a un transfert d'hydrogène de $R_2^\bullet$ vers $R_1^\bullet$. Puis, $R_1^\bullet$ et $R_2^\bullet$ peuvent subir une suite de réactions de dégradation jusqu'à que la minéralisation en CO_2 et H_2O (**Figure 18)**. Des voies similaires ont été aussi proposées par d'autres auteurs, comme par exemple, Eriksson *et al* 2004[119] qui en étudiant la phototransformation du TBBPA dans l'eau, ont prouvé que des photoproduits principaux sont issus de cette voie I.

b) La débromination réductive

Cette voie II est présentée dans la **Figure 17**. Elle conduit à la formation de BPAs moins bromés allant du tri-BBPA jusqu'au mono-BBPA. Comme dans le cas de la coupure en béta, il s'ensuit des réactions de dégradation menant à la minéralisation finale du TBBPA

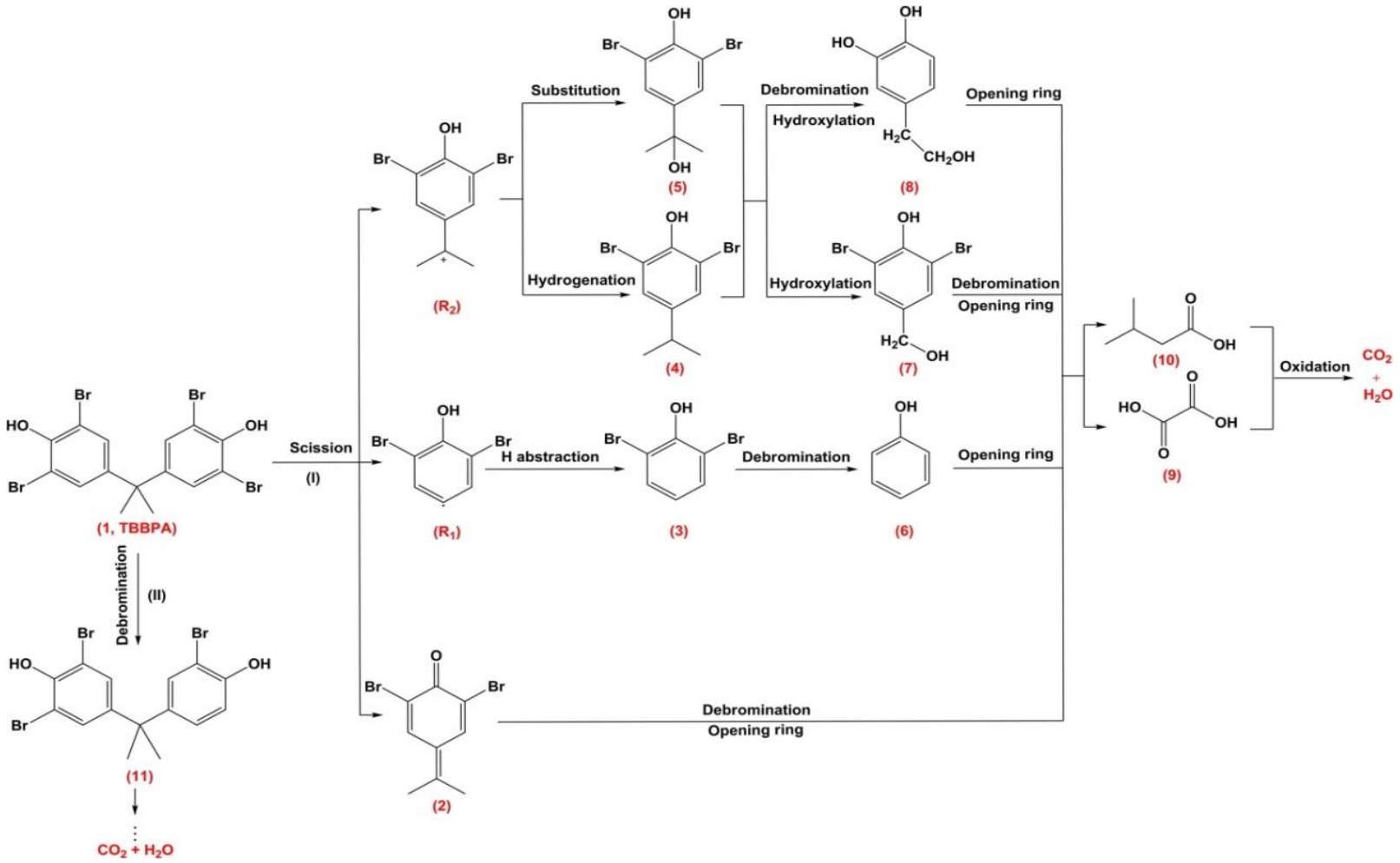


Figure 17. Mécanisme de photodégradation proposé pour le TBBPA dans l'eau extrait de[124]

5. Photolyse des dérivés du TBBPA: «novel brominated flame retardants» (NBFRs)

Le fait que certains PBDEs soient retirés du marché a conduit à l'émergence de nouveaux retardateurs de flamme (NBFRs) comme substituants aux PBDEs. Cependant, rares sont les études qui ont été menées pour comprendre le comportement photochimique et le devenir environnemental de ces NBFRs. Zhang *et al* 2015[125] ont étudié la photodégradation de cinq NBFRs: l'allyl-2,4,6-tribromophenyl éther (ATE), 2-bromoallyl-2,4,6-tribromophényléther (BATE), 2,3-dibromopropyl-2,4,6-tribromophényl éther (DPTE), 1,2-bis(2,4,6-tribromophénoxy)éthane (BTBPE), et 2,4,6-tris(2,4,6-tribromophénoxy)-1,3,5-triazine (TTBP-TAZ) dans l'hexane et le méthanol. Tout comme les PBDEs, ces molécules absorbent la lumière solaire et sont capables de se photodégrader. Leurs spectres d'absorption UV sont présentés sur la **Figure 18.** Les maximums d'absorption se situent entre 287 et 290 nm.

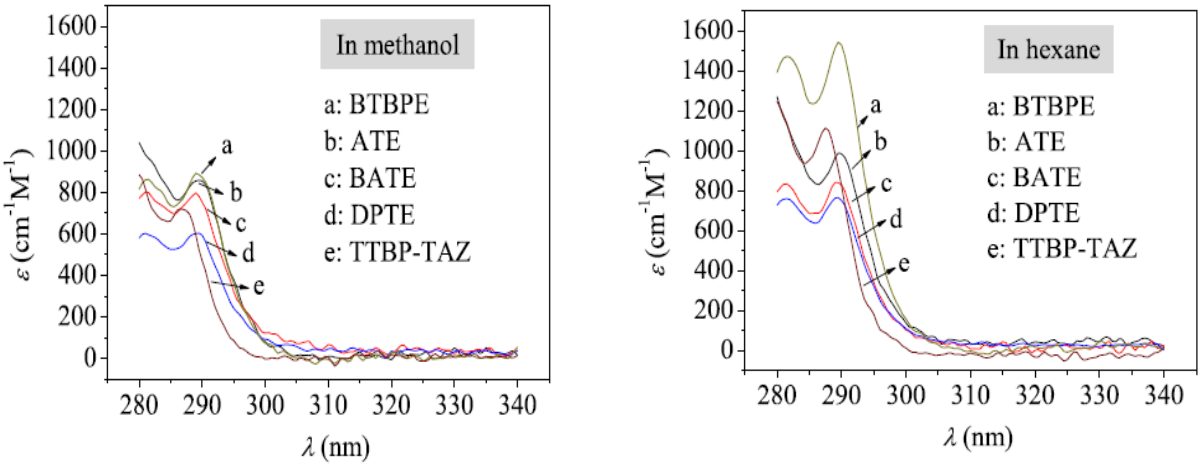
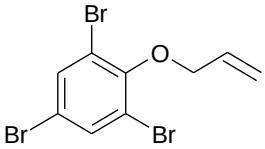
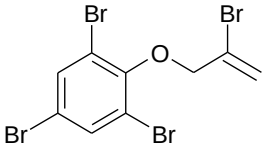
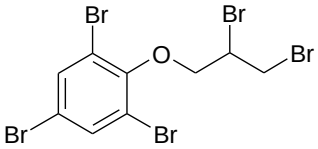
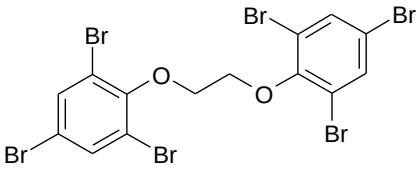
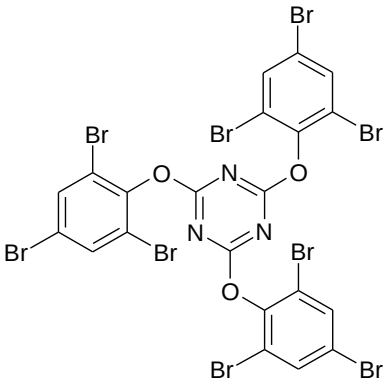


Figure 18. Spectre UV-Visible de différentes molécules NBFRs dans l'hexane et le méthanol extrait de[125]

Tableau 11. Structures moléculaires et valeurs des constantes de vitesse de photolyse (k), des rendements quantiques (Φ) de cinq NBFRs[125]

Molécules	Structure	solvant	k (h^{-1})	Φ
ATE		hexane	0,262	0,032
		méthanol	0,189	0,030
BATE		hexane	0,244	0,036
		méthanol	0,162	0,028
DPTE		hexane	0,139	0,021
		méthanol	0,104	0,018
BTBPE		hexane	0,344	0,064
		méthanol	0,214	0,091
TTBP-TAZ		hexane	0,154	0,012
		méthanol	0,113	0,022

La cinétique de phototransformation de ces différents NBFRs dans les deux solvants est du premier ordre et les valeurs des rendements quantiques sont comprises entre 0,012 et 0,064 dans l'hexane et entre 0,018 et 0,091 dans le méthanol. A notre connaissance, aucune études sur les photoproduits de ces NBFRs a été menée.

Partie III. Photochimie des polymères

Des débris de plastiques, en particulier des microplastiques, ont été trouvés dans le monde entier dans tous les compartiments marins. De nombreuses études ont été menées sur les polluants adsorbés sur ces microplastiques. Les additifs qui sont incorporés dans les plastiques comme par exemple les RFBs peuvent être lessivés et par conséquent représentent ainsi un risque écotoxicologique en raison de leur transfert dans l'environnement. Citons par exemple, la quantité massive de déchets plastiques qui se retrouvent au bord de la mer ou dans les océans, et qui peuvent alors se fragmenter, tout en libérant ces additifs qui peuvent être toxiques aux organismes marins. Et notons que des concentrations non négligeables des molécules RFBs ont été retrouvées dans l'eau et les sédiments marins comme déjà mentionné çi-dessus. De fait, les recherches à venir sur la toxicité des microplastiques devraient inclure ces additifs comme des dangers potentiels pour les organismes marins, et l'environnement.

Par conséquent, une plus grande attention sur le transport et le devenir des additifs utilisés dans les matériaux plastiques, et notamment les RFBs qui ont suscités notre attention dans ce travail de thèse, est indispensable considérant que ces additifs chimiques peuvent facilement être extraits des plastiques. Etant donné que les matériaux sont généralement exposés à la lumière solaire pendant leur utilisation ou durant leur stockage, nous avons focalisé notre attention, dans une deuxième partie de ce travail, sur le devenir et la transformation photochimique de ces additifs incorporés dans des polymères.

1. Généralité sur les polymères

Depuis les années 50, les matériaux polymères sont de plus en plus utilisés dans notre environnement quotidien du fait du large éventail de propriétés d'usage qu'ils autorisent, et de leur aptitude à être mis en œuvre facilement et à faible coût. Ces innombrables qualités sont étroitement liées à leur structure et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent.

Très brièvement, le terme polymère désigne une molécule de masse moléculaire élevée généralement organique ou semi-organique. Un polymère est donc une macromolécule constituée d'un enchaînement d'un grand nombre d'unités de répétition, d'un ou de plusieurs monomères, unis les uns aux autres par des liaisons covalentes. Les polymères peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. Les polymères de synthèse sont devenus l'élément essentiel

d'un nombre très important d'objets de la vie courante, dans lesquels ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Ils sont présents dans de nombreux domaines industriels. Selon leur structure, on peut distinguer les homopolymères formés à partir d'un monomère unique, comme le polystyrène (PS), et les copolymères formés à partir de monomères différents, par exemple polystyrène choc : copolymère séquencé styrène-butadiène.

Sous l'effet de l'oxygène de l'air et l'effet combiné de l'exposition à la lumière solaire, à la chaleur, à des milieux agressifs comme les radiations de haute énergie, les composés organiques subissent des modifications chimiques. Ces réactions qui se produisent au sein des matériaux polymères sont appelés vieillissement ou dégradation, car conduisant à la détérioration et à la perte progressive ou brutale des propriétés initiales du polymère. Dans le cycle de vie du polymère, le processus de dégradation intervient à différents niveaux. Tout d'abord, au cours des opérations de mise en œuvre, le polymère est soumis à l'effet combiné de l'oxygène, la température et le cisaillement. Puis en condition d'utilisation où l'oxygène atmosphérique est presque toujours présent conjugué à des températures élevées (par exemple les équipements des soldats du feu, les revêtement de poêles), et/ou à l'exposition à la lumière solaire (par exemple les chaises des stades, le mobilier de jardin), ou encore à des milieux agressifs (par exemple les câbles sous-marins, l'aéronautique), le vieillissement du matériau intervient provoquant des effets délétères sur les propriétés d'usage inhérentes à l'application[126].

Il est donc indispensable de comprendre le devenir des matériaux polymère sous l'action des contraintes de leur environnement d'usage et d'élucider les mécanismes réactionnels de dégradation mis en jeu afin de proposer des stratégies de stabilisation et prédire la durée de vie sur la base de tests de vieillissement accéléré. Le présent travail a été focalisé sur la photodégradation d'un polymère ignifugé par des retardateurs de flamme bromés, le polystyrène (PS). Ce polymère a été choisi parce que c'est l'un des matériaux les plus importants de l'industrie plastique moderne, utilisé partout dans le monde dans les produits électroniques ignifugés par les retardateurs de flamme. De plus, il possède d'excellentes propriétés physiques et d'indéniables facilités sur le plan analytique, comme par exemple la facilité de mise en œuvre et une bonne solubilité dans les solvants organiques.

1.1. Le polystyrène

Le polystyrène (**Figure 19)** fait partie des plastiques les plus utilisés dans la vie quotidienne. Ce matériau a des nombreuses applications : les emballages alimentaires,

l'optique, l'électronique, le domaine médical, l'automobile... **Figure 20**. Le PS est en effet un thermoplastique clair, amorphe et non polaire, et donc facile à transformer en un grand nombre de produits semi-finis sous forme de mousses, films et feuilles. Le volume de production mondial du PS est de plusieurs millions de tonnes par an.

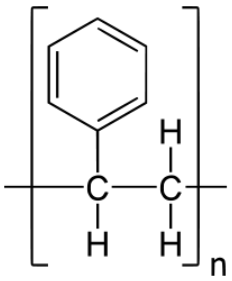


Figure 19. Unité monomère du polystyrène

Il existe trois types de polystyrène :

- le polystyrène "cristal", ainsi appelé en raison de son aspect transparent
- le polystyrène "choc" caractérisé par l'ajout de plastifiants ou de caoutchouc (le butadiène)
- le polystyrène expansé ou PSE.



Figure 20. Types d'emballage de polystyrène extrait de[127]

Les polymères styréniques sont combustibles, ils se décomposent à 300°C en formant du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau. Pour cette raison, et pour améliorer leur résistance au feu, différents types de retardateurs de flamme doivent être rajoutés lors de la fabrication.

1.2. Photooxydation des polymères

Dans une grande majorité des applications, les polymères sont exposés à la lumière solaire en présence de l'oxygène atmosphérique et sont de fait susceptibles de se dégrader par photo-oxydation. Dans ces conditions, la dégradation des matériaux polymères est principalement due à l'action couplée du rayonnement UV (entre 295 et 400nm) et de l'oxygène[128]. La réaction est amorcée par l'absorption des photons par le polymère (le polymère lui-même, les défauts de structure chromophores ou les additifs qu'il contient). Très schématiquement, le rayonnement UV provoque une dégradation photo-oxydante entraînant entre autres la coupure des chaînes macromoléculaires selon un processus d'oxydation radicalaire en chaîne. Des réactions de réticulation peuvent aussi avoir lieu en parallèle. La diminution du poids moléculaire du polymère entraîne une détérioration de ses propriétés mécaniques et d'usage conduisant à des matériaux inutiles puisqu'ayant perdus leurs propriétés initiales.

La photo-oxydation des polymères met en jeu un mécanisme d'oxydation radicalaire en chaîne. Les principaux actes élémentaires mis en jeu - à savoir amorçage (ou initiation), propagation, terminaison, et ramification (branchement) sont schématisés sur la **Figure 21**.

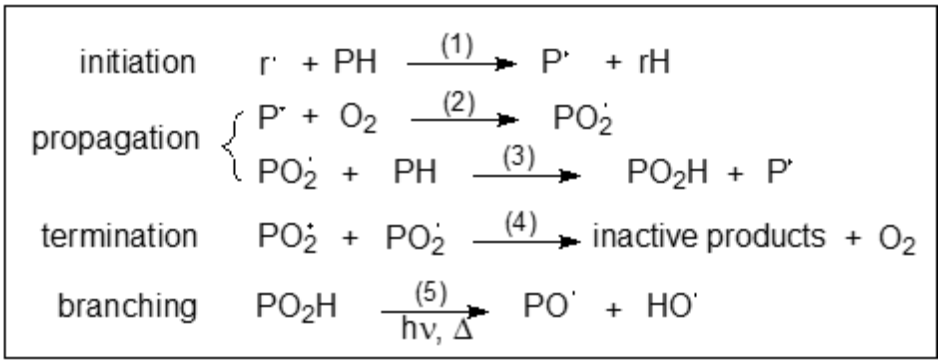


Figure 21. Mécanisme général de photo-oxydation des polymères[129]

Avec PH= polymère, P˙= radical alkyle sur la chaine polymère, PO˙= radical alkoxyle, POO˙= radical peroxyle, POOH=hydroperoxyde, HO˙= radical hydroxyle.

La première étape d'amorçage consiste en l'arrachement d'un atome d'hydrogène labile au polymère par un radical issu de l'homolyse photochimique d'un groupe chromophore susceptible d'absorber la lumière solaire. Ce groupe chromophore est soit une unité de répétition du polymère (cas par exemple des polymères semi-conducteurs utilisés dans le

photovoltaïque organique), soit un défaut de structure du polymère (créé lors de la synthèse, la mise en œuvre ou le stockage du polymère), soit un additif. Le macroradical P$^{\bullet}$ ainsi formé va alors réagir avec l'oxygène présent dans le milieu et une succession de réactions radicalaires d'oxydation vont conduire à la formation d'hydroperoxydes (POOH), produits primaires d'oxydation. Les hydroproxydes sont assez stables dans des conditions d'ambiance "douce" (température peu élevée, faible irradiance), mais peuvent se décomposer sous l'action de la lumière et/ou de la chaleur dès lors que les conditions d'exposition deviennent plus contraignantes. De nouveau radicaux (PO$^{\bullet}$ et HO$^{\bullet}$) sont générés (étape de ramification) qui eux-mêmes vont propager les réactions d'oxydation. Des réactions de terminaison, impliquant la recombinaison des radicaux, peuvent aussi avoir lieu conduisant à la formation de produits d'oxydation stables qui s'accumulent dans la matrice polymère (alcools, acides carboxyliques), ou qui peuvent migrer hors de la matrice polymère si les photoproduits formés sont de bas poids moléculaire[130–133] .

Pour protéger les matériaux des différentes altérations causées par les contraintes environnementales lors de leur utilisation, les fabricants rajoutent aux polymères des additifs pour améliorer leur photostabilité et augmenter ainsi leur durée de vie. Citons quelques additifs comme les anti-oxydants, les réducteurs d'hydroperoxydes, ou bien les absorbeurs UV[134].

1.1.1. Photodégradation du polystyrène

Lorsque un film de PS est exposé à la lumière UV-Visible en présence de l'air ambiant, jaunissement et fragilisation rapide de ce dernier sont observés[135]. A titre d'exemple, la **Figure 22** montre la photo d'un film de PS avant et après exposition UV-Visible.

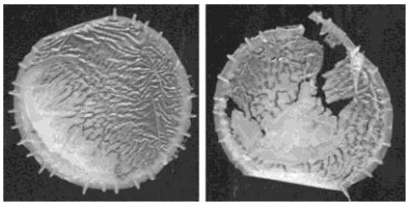
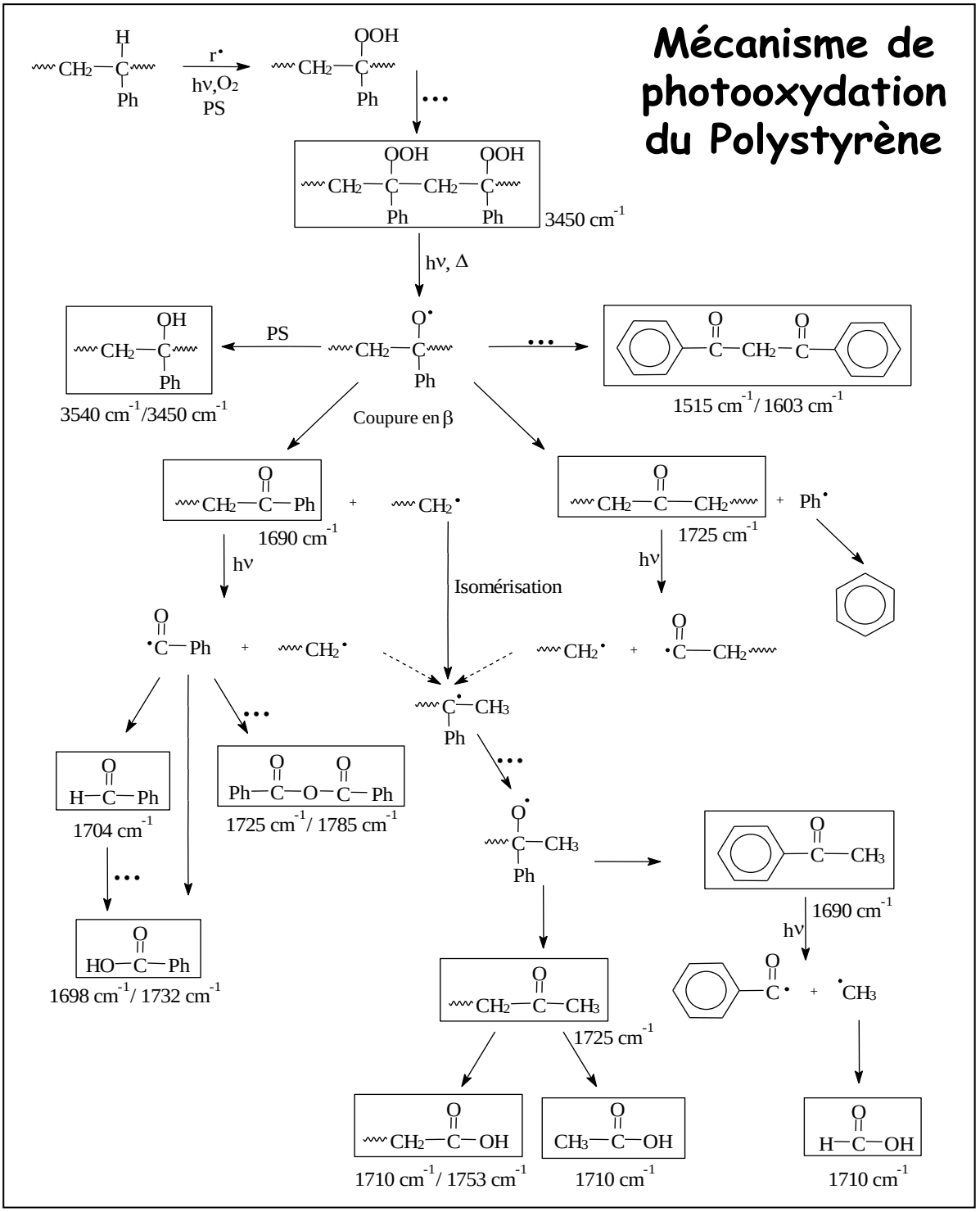


Figure 22. Films de PS avant et après exposition UV extrait de[134]

Différents travaux ont été consacrés à l'élucidation du mécanisme de photooxydation du PS. Une des études les plus complètes est probablement celle de Mailhot *et al*[136] qui décrit de façon exhaustive les réactions mises en jeu lors de la photooxydation du PS. Le mécanisme détaillé est représenté sur le **Schéma 1**. De nombreux photoproduits d'oxydation sont formés, les principaux étant les hydroperoxydes, les photoproduits d'oxydation carbonylés et

hydroxylés[137]. A noter qu'un des points importants de la photooxydation du PS est la formation des nombreux produits d'oxydation de faible masse molaire. Certains de ces produits peuvent migrer hors de la matrice PS et partir en phase gaz. La nature des produits d'oxydation du PS a été déterminée sur la base d'analyses spectroscopiques, de méthodes de dérivation chimique, dosage d'hydroperoxydes, analyses HPLC, spectrométrie de masse, colorimétrie, analyse enthalpique différentielle et spectrométrie RPE[138].

Le mécanisme de photooxydation du polystyrène implique la formation de nombreux produits d'oxydation de faible masse molaire comme le benzaldéhyde, l'acide benzoïque, l'acétophénone, l'acide acétique, l'acide formique et l'anhydride benzoïque. Ces produits peuvent se formés par différents types de réactions successives : arrachement d'un atome d'hydrogène, coupure β, isomérisation, réaction de Norrish …comme présenté dans le **Schéma 1**.



Shéma 1. Mécanisme de photooxydation du polystyrène à courte et à grandes longueurs d'onde extrait de[136]

La photodégradation du PS dépend de la mobilité des radicaux libres dans les films solides, et de leur recombinaison biomoléculaire[139]. La photooxydation du PS dépend aussi de la longueur d'onde d'irradiation. Sous lumière solaire, la photodégradation du PS met en jeu un processus de photooxydation induite par les défauts de structure chromophore contenus dans le polymère, puisque les unités de répétition du PS ne sont pas capables d'absorber

directement les photons de longueur d'onde > 300 nm[137]. Il a aussi été montré que la photooxydation de films de 100-150 µm de PS soumis à un vieillissement artificiel accéléré est homogène dans l'épaisseur du film irradié. Par contre, à plus courtes longueurs d'onde (par exemple 254 nm), non présentes dans le spectre solaire à la surface de la terre, la photochimie du PS est dite directe puisque les unités de répétition du polymère sont alors susceptibles d'absorber le rayonnement incident[140]. La photodégradation est alors superficielle puisqu'elle est limitée par la pénétration du flux incident dans l'épaisseur du matériau irradié.

1. 3. Combustion et ignifugation des polymères

Etant donné que dans la plupart des cas les polymères sont des matériaux combustibles, un des inconvénients de leur utilisation est qu'ils peuvent bruler facilement car ils sont porteurs d'une charge combustible importante. Il est donc nécessaire d'améliorer leur comportement au feu par ajout de composés ignifugeants comme les retardateurs de flammes (*cf* début de ce chapitre).

1.3.1. Effet des RFBs sur la stabilité photochimique des polymères

Dans le but d'améliorer le comportement au feu des polymères, les fabricants rajoutent des additifs anti-feu comme les retardateurs de flammes, à des quantités très élevées (10-20% en poids). Cependant la présence de ces ignifugeants peut modifier la vitesse de photodégradation des polymères et donc éventuellement réduire la photostabilité de ces matériaux[141].

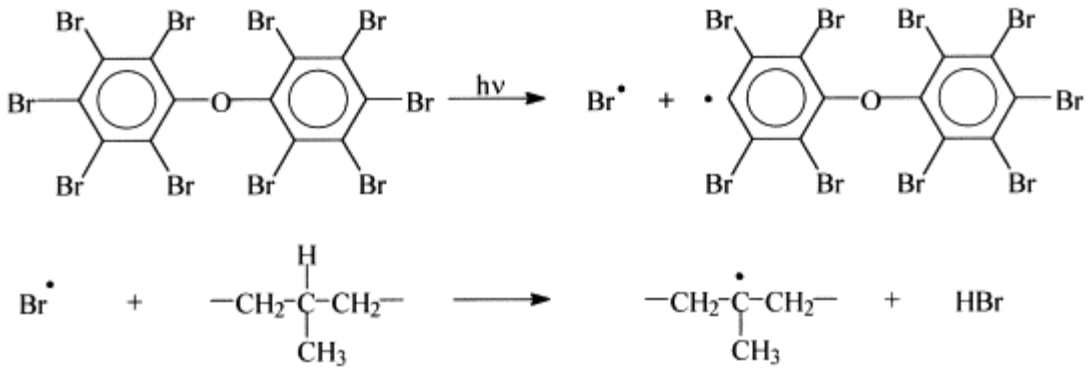
Différentes études ont été réalisées sur le comportement photochimique des polymères ignifugés. Ainsi par exemple Morlat-Therias *et al*[142] ont étudié l'effet d'un retardateur de flamme intumescent non halogéné sur la photooxydation du polypropylène (PP) stabilisé par un antioxydant**.** Il a été montré tout d'abord qu'il n'y a pas d'effet inductif de l'ignifugeant sur la vitesse de photooxydation du PP, et que, de plus, ce système intumescent ne présente aucun antagonisme avec l'antioxydant. Une autre étude a été consacrée à la photooxydation et la photostabilisation du PP ignifugé par des dérivés bromés aromatiques. Sinturel *et al*[138] ont alors montré qu'en présence de ces ignifugeants la vitesse de photooxydation de films épais de PP (> 60 µm) n'est pas affectée, mais que par contre elle est augmentée lorsqu'il s'agit de films minces (10 µm). Il a aussi été montré que la période d'induction observée dans le cas du PP vierge, période liée à la présence d'anti-oxydants de *process* dans le matériau, disparait lorsque celui-ci contient des RFBs. De plus, Sinturel *et al* ont mis en évidence une répartition

hétérogène des photoproduits d'oxydation au sein des films irradiés, se traduisant par la présence de profils d'oxydation. L'effet du BDE-209 sur la photooxydation du PP a été reporté dans deux autres études[143,144]. Des résultats similaires à ceux de Sinturel *et al*[144] ont été obtenus, à savoir une augmentation de la photo-instabilité du PP en présence de l'ignifugeant. Torikai *et al* 1995[141] ont quant à eux étudié la photooxydation du polyéthylène (PE) ignifugé par du BDE-209 ou du TBBPA. Ils ont plus particulièrement étudié l'effet de la longueur d'onde d'irradiation sur l'augmentation de la vitesse de photodégradation du PE, et notamment le processus de coupures de chaînes, en présence de RFBs. Certaines études ont été plus spécifiquement consacrées à la photodégradation du PS ignifugé avec différents RFBs. Torikai *et al* 1995[141] ont étudié l'effet de la longueur d'onde sur la photodégradation du PS ignifugée par neuf retardateurs de flamme. Il a alors été démontré que la photostabilité de PS ignifugé était réduite par rapport à celle du PS vierge, et que la longueur d'onde d'irradiation la plus efficace pour le processus de coupure de la chaîne principale était 280 nm pour huit sur neuf des agents ignifugeants RFBs. De plus, la photostabilité du PS contenant ces ignifugeants semble dépendre de la structure chimique de l'additif. Notons tout de même que 280 nm n'est pas une longueur d'onde présente dans le spectre solaire à la surface de la terre. Pour tenter de mieux comprendre cette influence de la structure chimique du RFB, Torikai *et al* 1997[145] ont consacré une autre étude au PS ignifugé. Ils ont alors démontré que tous les ignifugeants bromés accélèrent la vitesse de photodégradation du PS, et que cette accélération dépend du nombre de Br présents sur les noyaux aromatiques.

L'effet des RFBs sur la thermooxydation du PS a été étudié en 1988 par Dauengauer *et al*[128]. Ils ont montré que la présence des RFBs affecte la cinétique de dégradation thermique du PS, et que cette influence est un processus particulièrement complexe dont les aspects chimiques sont liés à l'inhibition de la réaction en chaîne avec la participation de radicaux libres. Quant aux aspects physiques, ils sont liés à la modification de certaines caractéristiques physicochimiques du polymère à l'état fondu.

En conclusion de cette analyse bibliographique, il apparait clairement que la littérature concernant le comportement photochimique des matériaux polymères ignifugés, et notamment celle du PS, n'est pas très conséquente. De plus, les études sont limitées à l'aspect cinétique de l'oxydation du polymère en présence des ignifugeants et s'accordent sur le rôle de photo-amorceur des RFBs. Le processus en serait le suivant : l'absorption du rayonnement incident par l'ignifugeant provoque une coupure homolytique d'une liaison C-Br conduisant à la

formation de radicaux bromes, amorceurs efficaces de l'oxydation par arrachement d'un atome d'hydrogène labile sur la matrice polymère comme présenté dans le **Schéma 2**.



Shéma 2. Suggestion du mécanisme d'amorçage de la photooxydation du PP par les ignifugeants bromés extrait de[144]

Cette hypothèse est hautement probable, mais il n'y a pas cependant de preuve expérimentale directe à l'appui. Excepté Sinturel *et al*[138] qui ont montré que la nature des produits d'oxydation du PP n'était pas modifiée par la présence de RFBs, aucune étude n'a été faite en ce sens sur d'autres polymères, en particulier dans le cas du PS objet de ce travail de thèse. Plus important peut-être encore, aucune étude holistique n'a été faite sur le comportement photochimique d'un polymère ignifugé décrivant l'effet mutuel de la photodégradation du PS et de celle du RFB, étude qui permettrait alors de proposer un scénario complet de la dégradation du réacteur photochimique qu'est le système polymère/RFB sous lumière solaire.

Nous nous attacherons donc, dans une dernière partie de ce travail de thèse, à étudier ces différents points afin d'être en mesure d'apporter une meilleure compréhension des phénomènes mis en œuvre dans le matériau ignifugé PS-RFBs aux cours de l'irradiation, tant dans un simulateur solaire en laboratoire que sous lumière solaire naturelle.

2. Impact environnemental des plastiques ignifugés

L'un des changements récents parmi les plus omniprésents et les plus durables à la surface de la planète est l'accumulation des déchets plastiques dans l'environnement. Puisque l'utilisation de plastiques continue d'augmenter, la quantité de déchets plastiques polluant les

sols, les rivières et les océans augmente également. Si notre planète croule sous les déchets, c'est parce que réduire / réutiliser / recycler n'est pas une priorité de notre société de consommation.

D'autre part, comme cela vient d'être explicité ci-dessus, l'altération des matériaux plastiques en raison d'une exposition prolongée à la lumière solaire, et à l'abrasion physique[146], génère des microplastiques. La dégradation des matériaux polymères libère aussi les additifs chimiques (ou leurs produits de dégradation) qu'ils contiennent, et produit probablement aussi des fragments nanoplastiques et des molécules chimiques oxydées après des coupures de chaînes et fragmentations multiples du squelette du polymère. Une attention croissante a été accordée à l'identification de la nature des microplastiques ; cependant, les conséquences environnementales de ces débris sont encore mal comprises.

Des études récentes ont été rapportées sur la dégradation des plastiques rejetés dans la nature et se retrouvant ensuite dans l'océan. Citons par exemple les travaux de Ter Halle *et al* 2016 et 2017[147,148] basés notamment sur l'expédition 7ème continent. Il a été montré que le plastique rejeté dans l'océan se retrouve sous forme de microplastique, et pourrait se fractionner aussi en nanoparticules. Ces nanoparticules sont composées d'un mélange de polyéthylène, de polystyrène et de polychlorure de vinyle, c'est-à-dire des plastiques très utilisés dans l'emballage. Etant donné qu'il est impossible de récupérer ces nanoparticules dans la nature, il est indispensable d'agir en amont en mettant en œuvre le triptyque : Réduire / Réutiliser / Recycler**.** On peut aussi citer les travaux de Macleod *et al* 2017 et 2018[149,150] qui se sont intéressés à la dégradation des plastiques rejetés dans l'environnement et se retrouvant en mer. Il a alors été confirmé, ce que l'on savait depuis les premiers travaux de Lemaire *et al* puis de Gardette *et al*[151], que les rayons UV de la lumière solaire en combinaison avec l'oxygène atmosphérique sont les facteurs les plus impactant la dégradation des polymères. Cette dégradation conduit à des fragments des plastiques de bas poids moléculaire, comme les monomères et les oligomères, et à la formation de nouveaux groupes chimiques, en particulier des acides dicarboxyliques.

Alors que l'essentiel de ces études a été dédié à la caractérisation des débris plastiques et leur fragmentation, moins d'attention a été portée à la dégradation et au transfert dans l'environnement des additifs contenus dans les plastiques. Ces additifs sont potentiellement libérés des microplastiques dans l'environnement marin. Une fois libérés dans l'environnement, ces additifs pourraient représenter un risque écotoxicologique croissant pour

les organismes marins par exemple. Une étude réalisée par Hermabesserie *et al* 2017[152] a été consacrée à la présence et aux effets des additifs plastiques sur les environnements et les organismes marins. Il a alors été montré que ce sont des composés comme les polybromodiphényléther (PBDE), les phtalates, les nonylphénols (NP), le bisphénol A (BPA) et les antioxydants qui sont le plus couramment identifiés dans les environnements marins.

Par conséquent, au final, il apparait comme étant indispensable que des recherches à venir se focalisent sur la toxicité des microplastiques contenant des additifs: par exemple le transport et le devenir des additifs qui peuvent être facilement lessivés des plastiques dans l'environnement, ainsi que bien sûr sur la toxicité éventuelle des additifs (ou leur produits de dégradation) sur le monde animal et végétal.

Chapitre 2

Matériels et méthodes

1. Réactifs et solvants

- Retardateurs de flamme
    - Bis (pentabromophényléther) [BDE-209], Aldrich 98%
    - Tétrabromobisphénol A [TBBPA], Tokyo Chemical Industry > 98%
    - 2,2'-Bis [3,5-dibromo-4-(2,3-dibromopropoxy) phényl] propane [TBBPA-DBPE], Tokyo Chemical Industry >90%
    - 2,2'-Bis (4-allyloxy-3,5-dibromophényl) propane [TBBPA-BAE], Tokyo Chemical Industry > 99%
- Standards
    - Polybromodiphényléther mélange standard, Dr.Vogel Gmbh, Accustandard Europe
    - Acide 5-bromosalicylique; Sigma Aldrich > 90%
    - 1-Bromo-octadécane; Fluka-Chemica > 97%
- Solvants
    - Tétrahydrofurane [THF]; Sigma Aldrich 99%
    - Heptane; Sigma Aldrich
    - Toluène, Sigma Aldrich
    - Acétonitrile [ACN], Sigma Aldrich 99.95%
    - Méthanol [MeOH]; Sigma Aldrich
    - Dichlorométhane; Sigma Aldrich
    - Eau ultra-pure obtenue avec un système Millipore Milli-Q system (résistivité 18 MΩ.cm, DOC < 0.1 mg L^{-1}).
- Polymères
    - Polystyrène (PS) choc
    - Cellulose en poudre, Sigma Aldrich
    - Polyéthylene téréphtalate (PET), Sigma Aldrich
    - Polychlorure de vinyle (PVC)

- Echantillons réels

  Neuf échantillons de textile et sept échantillons de mousse polyuréthanne PUF ont été reçus pour la présente étude. Ils ont été collectés par des collègues de l'Université UMEA en Suède. Tous les échantillons sélectionnés pour cette étude ont été prélevés dans des automobiles modèles 1989 à 1998. Ils se présentent sous forme de petites pièces de 1 à 2 cm^2. Voici les photos de deux des échantillons reçus.



Figure 23. Echantillons textiles et mousse polyuréthane

2. Préparation des échantillons

2.1. Solutions

Les solutions mères de BDE-209 et TBBPA-BAE ont été préparées à deux concentrations différentes (10^{-2}M et 10^{-3} M) alors que les solutions de TBBPA et le TBBPA-DBPE ont été préparées seulement à 10^{-3}M. Les solvants sont le THF, l'heptane et le toluène pour le BDE-209, uniquement le THF pour les trois autres RFBs. La solubilisation a été obtenue après agitation durant une nuit, et vérifiée par analyse HPLC et /ou par absorption UV. Les solutions ont été stockées à température ambiante et renouvelées toutes les semaines. A partir de ces solutions, des solutions plus diluées ont été préparées.

2.2. Solides

2.2.1. Echantillons de BDE-209 dans du PS choc, du PET, du PVC et de la Cellulose

a) Mise en œuvre des mélanges polymère/BDE-209

L'incorporation du BDE-209 dans les différents polymères a été réalisée selon le protocole suivant :

-Préparation d'une solution de BDE-209 dans le THF (10^{-3}M)

-Dissolution de 0.8 g de cristaux ou de poudre de polymère dans 20 ml de la solution de BDE-209. Mise sous agitation toute la nuit jusqu'à la dissolution complète du polymère dans la solution

-Dépôt de 2 ml du mélange obtenu, qui présente un aspect gélifié, sur des cristallisoirs en verre

-Séchage sous ventilateur toute la nuit pour s'assurer de l'évaporation complète du THF.

-Une fois la totalité du THF évaporé, lancement des irradiations.

-Après irradiation, extraction du BDE-209 restant par la méthode optimisée après plusieurs tentatives.

b) Extraction du BDE-209

Après plusieurs essais avec différents solvants et différents volumes à savoir : ACN (rendement d'extraction =25%), mélange THF-ACN (20%-80%) (rendement d'extraction = 35%) et THF seul (rendement d'extraction = 100%), et afin de maitriser le problème d'évaporation rapide de ce dernier solvant, les conditions optimales d'extraction suivantes ont été choisies:

L'extraction se fait avec 2 ml de THF en laissant le cristallisoir fermé pendant 30 min et en l'agitant un peu chaque 10 min pour améliorer la solubilisation du BDE-209 dans le volume d'extraction du THF. Dans ces conditions, on arrive à extraire ~ 100% du BDE-209 incorporé initialement dans le support choisi. Avant l'analyse par HPLC, 1 ml du volume extrait est prélevé puis centrifugé 5 min à 13500 rpm pour éliminer les particules de plastique qui peuvent être extraites aussi par le THF, particules qui ont posé beaucoup de problème au début de ce travail.

A noter qu'avant de commencer les irradiations, la précaution a été prise de réaliser au moins trois essais d'extraction du BDE-209 afin de s'assurer du bon rendement d'extraction. Voici un schéma récapitulatif (**Figure 24)** des différentes étapes réalisées depuis le dépôt jusqu'à l'analyse finale des échantillons.

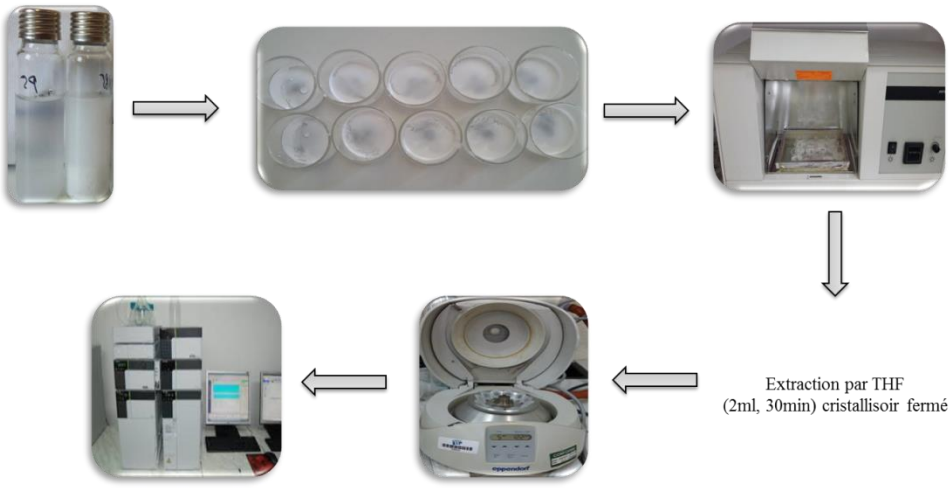


Figure 24. Protocole expérimental d'extraction du BDE-209 dans des matériaux polymère

2.2.2. Dopage des textiles et mousses de polyuréthane (PUF) avec du BDE-209 et méthode d'extraction du BDE-209

a- Dopage des échantillons :

Le dopage des morceaux de textile et du PUF se fait par 100 µl d'une solution de BDE-209 (10^{-2} M) préparé dans le THF. L'ensemble est laissé à sécher toute la nuit sous ventilateur pour s'assurer de l'évaporation complète du THF.

b-Méthode d'extraction:

Après plusieurs essais avec différents type de solvants et différents volumes, nous avons opté pour le protocole suivant:

- **Pour les textiles** :

- Un volume de 12 ml de THF est ajouté à 3 morceaux de textile
- La solution est mise dans une cuve à ultrasons pendant 20 min
- Pour favoriser l'extraction, le mélange est agité par vortex pendant 1 min
- Le volume est transféré dans un autre tube et on note le volume exact (V_2) pour prendre en considération la quantité de solvant absorbée par le textile
- Ce volume V_2 est pré-concentré dans l'évaporateur rotatif pendant 2-3 min jusqu'à obtenir un volume ~ de 1 ml
- Finalement cette solution ~ de 1 ml est centrifugée pendant 5 min à 13500 rpm
- L'analyse par HPLC-DAD est réalisée.

- L'opération est réalisée en triplicat.

➢ **Pour le PUF:**

Le même protocole d'extraction du BDE-209 a été utilisé, mais un seul morceau de PUF est immergé dans 12 ml du THF car ce matériau absorbe beaucoup le solvant. En parallèle, des morceaux de textile et de PUF ont été dopés avec une concentration connue de BDE-209 pour s'assurer du bon rendement d'extraction : le rendement obtenu se situe entre 90 et 110%. Le protocole d'extraction est représenté dans la **Figure 25** ci-dessous:

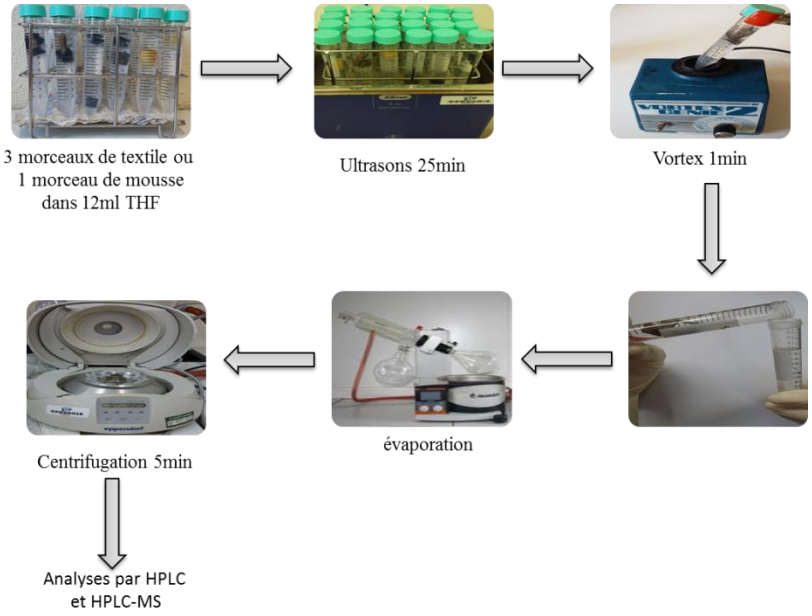


Figure 25. Protocole expérimental d'extraction des PBDEs des différents échantillons textiles et dans du PUF

2.2.3. Echantillons des quatre RFBs dans le Polystyrène (PS)

Le polystyrène (PS) n'était pas stabilisé et ne contenait aucun additif, excepté des traces éventuelles d'anti-oxydant de process résiduelles.

a) Mise en œuvre du mélange polymère-RFBs

Les échantillons de PS+RFBs préparés ont été utilisés pour étudier la cinétique de photodégradation des RFBs, identifier la nature des photoproduits et déterminer les rendements quantiques de photolyse des RFBs. Ce qui diffère dans ces différentes expériences, c'est uniquement le pourcentage de RFB incorporé dans le PS. Il était de 8% pour l'étude cinétique et de 2% pour la détermination du rendement quantique. Nous avons

choisi ce pourcentage pour la détermination du rendement quantique afin d'obtenir une absorbance ~ 0.3.

Extrusion. Le procédé d'extrusion est le plus communément utilisé pour incorporer des additifs dans une matrice polymère, et nous avons donc choisi ce procédé pour la mise en œuvre des échantillons à échelle du laboratoire. L'appareil utilisé est de type Haake miniLab II Micro Compounder, équipé de deux vis coniques interpénétrées placées dans un fourreau chauffé. La capacité de ce *compounder* de laboratoire est de 7 cm^3 maximum. La température est choisie de telle manière que le polymère soit à l'état fondu. Le mélange polymère-RFBs se trouve ainsi dans les conditions optimales d'homogénéisation. Pendant l'opération d'introduction, c'est à l'aide d'un fourreau que le polymère sous forme de granulés et les additifs sont ajoutés dans l'extrudeuse. En tournant, la matière est poussée vers l'aval du fourreau par les vis qui vont jouer le rôle de pompe. L'homogénéisation du mélange est aussi susceptible d'être réalisé grâce à l'utilisation d'un circuit fermé qui permet donc de mener la matière en amont des vis pour qu'elle puisse subir une nouvelle fois l'étape de malaxage. A la fin de cette étape, le mélange polymère fondu sort de la filière sous la forme de bâtonnets.

Voici un récapitulatif du protocole suivi depuis l'incorporation des molécules de RFBs dans les granulés de PS jusqu'à l'obtention d'un film de forme et d'épaisseur bien définies **(Figure 26)**

- Peser 0.4 g du RFB dans 5g du PS à l'aide de la balance (METTLER TOLEDO) pour avoir un pourcentage de 8%, et 0.1 g du RFBs dans 5 g du PS pour avoir un pourcentage de 2%.
- Mélanger bien les deux composants à l'aide d'une spatule pour améliorer l'incorporation de la masse totale du RFB dans le PS
- Extruder le mélange en trois étapes :

1- Régler les paramètres optimaux pour l'extrusion du mélange, paramètres qui dépendent du type de polymère utilisé et de la molécule incorporée. Dans le cas de cette étude, les différents paramètres sont : T=180°C, r=100 tour /min, temps du séjour dans l'extrudeuse=5min. (r: vitesse de rotation des vis)

2- Une fois ces paramètres optimisés, chauffer l'appareil jusqu'à atteindre la température souhaitée

3- Commencer à verser de temps en temps (chaque 30 secondes) un peu de la masse du mélange (PS+RFB) préparé, mélange en fusion qui va alors être tourné entre les deux vis

selon le principe décrit ci-dessus jusqu'à l'obtention de bâtonnets. Il ne faut pas le laisser trop longtemps tourner pour éviter la dégradation du polymère aux températures élevées.

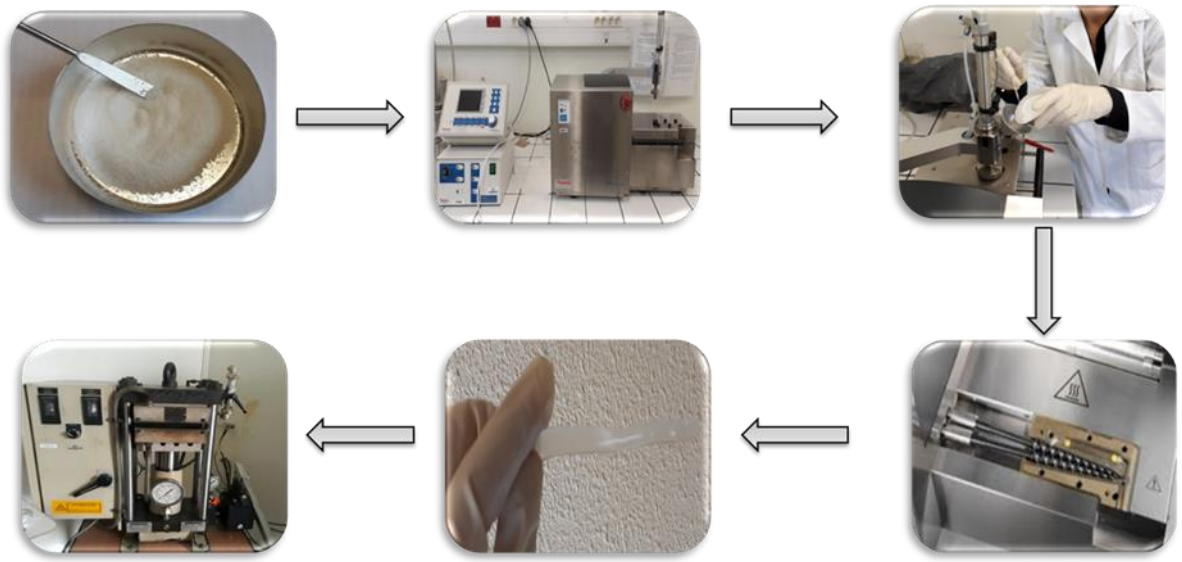


Figure 26. Schéma récapitulatif de la préparation du polystyrène ignifugée par les différentes molécules RFBs

Pressage à chaud. Pour mener à bien les études de photodégradation du PS ignifugé, les échantillons doivent être sous forme de films d'environs 100 µm. Pour cela, le mélange polymère-RFB obtenu après extrusion est placé entre deux feuilles de polymère Téflon. Puis, à l'aide d'une presse hydraulique manuelle, le mélange est pressé sous des conditions de pression, température et temps choisis. Typiquement pour le polystyrène les conditions de pressage sont les suivantes :

- Couper les bâtonnets obtenus en petits morceaux, puis se servir de quelques morceaux en fonction de l'épaisseur qu'on souhaite obtenir.
- La température de pressage entre les deux plaques est de 180°C, la pression de 100 bar pendant 1min30s puis on augmente la pression à 150 bar pendant aussi 1min30s dans le but d'obtenir un film de ~ 100-120 µm d'épaisseur. L'épaisseur est mesurée à l'aide d'un micromètre.

A noter que les différentes molécules BDE-209, TBBPA et TBBPA-DBPE ont été incorporées dans le PS par extrusion. Par contre, le TBBPA-BAE n'a pas pu être préparé par extrusion puisque à la température de préparation des échantillons (180°C) le PS en présence de cette molécule prend un aspect brun et est donc probablement oxydé. De fait, pour cette dernière molécule, un applicateur de film motorisé a été utilisé (Bar-coat).

Utilisation du Bar-coat. Un applicateur de film motorisé est constitué d'une barre de poussée solidaire d'un chariot mobile au-dessus d'un substrat. Il permet d'obtenir, à partir d'un dépôt liquide, des films de polymère avec une bonne uniformité et reproductibilité. Une représentation schématique du protocole utilisé dans le cadre de ce travail est représentée sur la **Figure 27**. Ce protocole comprend les principales étapes suivantes :

- Dissolution de 6.25 g de PS dans 50 ml d'une solution de TBBPA-BAE (10^{-2} M) préparée dans le THF.
- Agitation par vortex pendant 5 min.
- Agitation mécanique toute la nuit pour s'assurer de la dissolution complète des cristaux de PS.
- Obtention d'un film polymère avec le bar-coat. Plusieurs essais sont nécessaires, -en faisant varier différents paramètres (concentration et volume de la solution, vitesse de dépôt, température de la plaque de chauffe, temps de séchage)-, pour trouver les conditions permettant d'obtenir un film homogène d'épaisseur souhaitée. Dans le cadre de ce travail, les paramètres de dépôt optimisés permettant d'obtenir des films de ~100µm sont les suivants : vitesse de déplacement du chariot= 40mm/s, épaisseur de film liquide=500 µm, volume de solution = 40 ml, temps de séchage du film = 1 h

- Mesure de l'épaisseur par micromètre

- Laisser le film sécher dans une étuve à 60°C pendant une semaine afin de permettre l'évaporation complète du THF. L'évaporation du THF est suivie par analyse IR du film en cours de sechage (disparition des bandes IR du THF dont le spectre est enregistré dans la base de données)

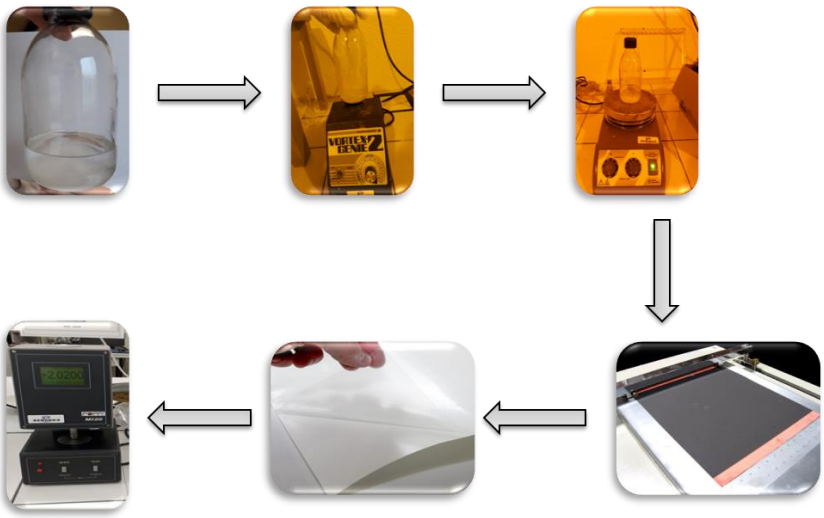


Figure 27. Protocole expérimentale du préparation de films de PS-TBBPE-BAE par bar-coat

3. Dispositifs d'irradiation

Plusieurs systèmes d'irradiation ont été utilisés. Les solutions aqueuses ou organiques ont été irradiées en lumière parallèle monochromatique sur un banc d'irradiation ou dans une enceinte munie de tubes émettant un rayonnement polychromatique (300-450 nm). Les échantillons solides ont été irradiés en lumière parallèle ou dans un simulateur solaire.

3.1. Enceinte délivrant un rayonnement polychromatique (300-450 nm)

Des irradiations polychromatiques ont été réalisées dans une enceinte équipée de six tubes fluorescents F15W/Blacklight 368 (Silvania) présentant une large bande d'émission entre 300 et 450 nm avec un maximum à 365 nm. Les solutions ont été irradiées dans un réacteur en verre Pyrex de forme cylindrique ayant un diamètre interne de 14 mm et une hauteur de 15 cm. Le réacteur est fermé par un bouchon pour éviter l'évaporation du solvant pendant l'irradiation. L'enceinte est équipée d'un ventilateur limitant l'échauffement des solutions pendant les irradiations. Le schéma de l'enceinte et le rayonnement émis par les tubes utilisés dans cette enceinte sont représentés sur la **Figure 28**.

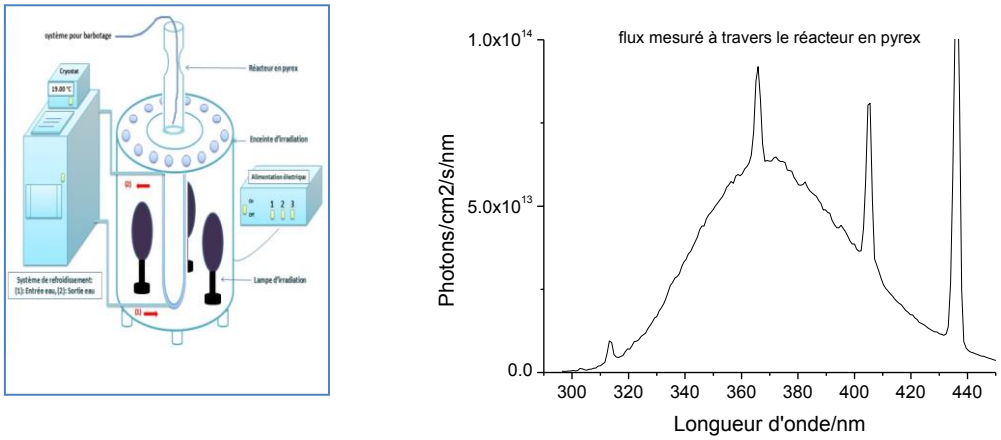


Figure 28. Schéma de l'enceinte d'irradiation polychromatique et rayonnement émis par les tubes

3.2. Banc d'irradiation en lumière parallèle monochromatique

Le dispositif d'irradiation permettant l'obtention d'un faisceau de lumière monochromatique est constitué d'une source à arc Xénon de 1000 W et d'un monochromateur de type Oriel. La lampe est refroidie par une circulation d'eau. Le faisceau est homogène et parallèle, il est focalisé sur l'échantillon grâce à une lentille de focalisation. L'intensité du flux de photon était mesurée à l'aide d'un radiomètre QE 65000 (Ocean optics).

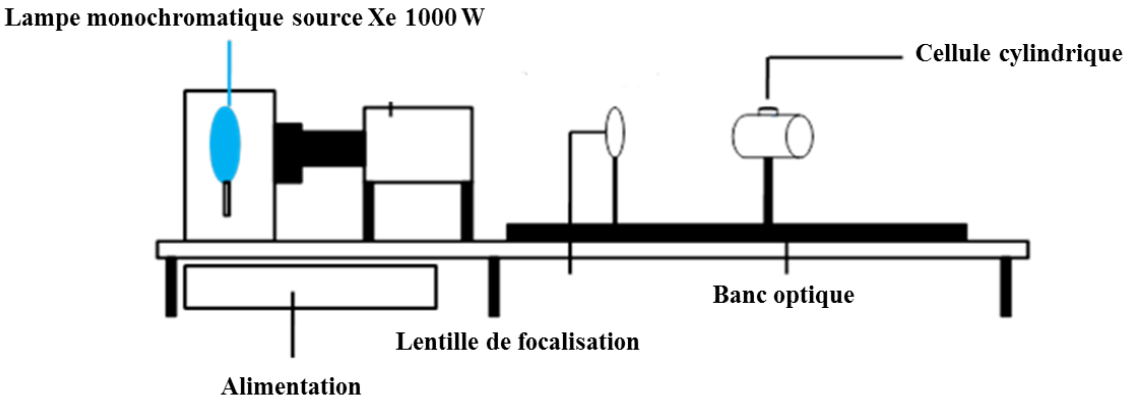


Figure 29. Dispositif d'irradiation monochromatique Source Xe 1000 W

3.3. Simulateur solaire

Le photoréacteur ou simulateur solaire de type Suntest CPS/XLS Atlas est un dispositif d'irradiation conçu pour mimer au plus près les conditions d'irradiation solaire. L'appareil est constitué d'une source à arc Xénon (NXE1700) configurée à 750 w m^{-2} dans le domaine UV-visible et d'un filtre de lumière de jour qui élimine les radiations de longueur

d’onde inférieure à 290 nm (**Figure 30)**. Un potentiomètre situé sur l'appareil permet de régler l'intensité globale émise qui a été fixée dans nos conditions expérimentales à 750 W m^{-2}, et une plaque en Quartz est toujours utilisée pour protéger les échantillons contre les perturbations aérodynamiques. Un cryostat a permis de maintenir la température standard d’un corps noir (BST) à 60 °C, ce qui correspond à environ 35°C dans la chambre d'irradiation.

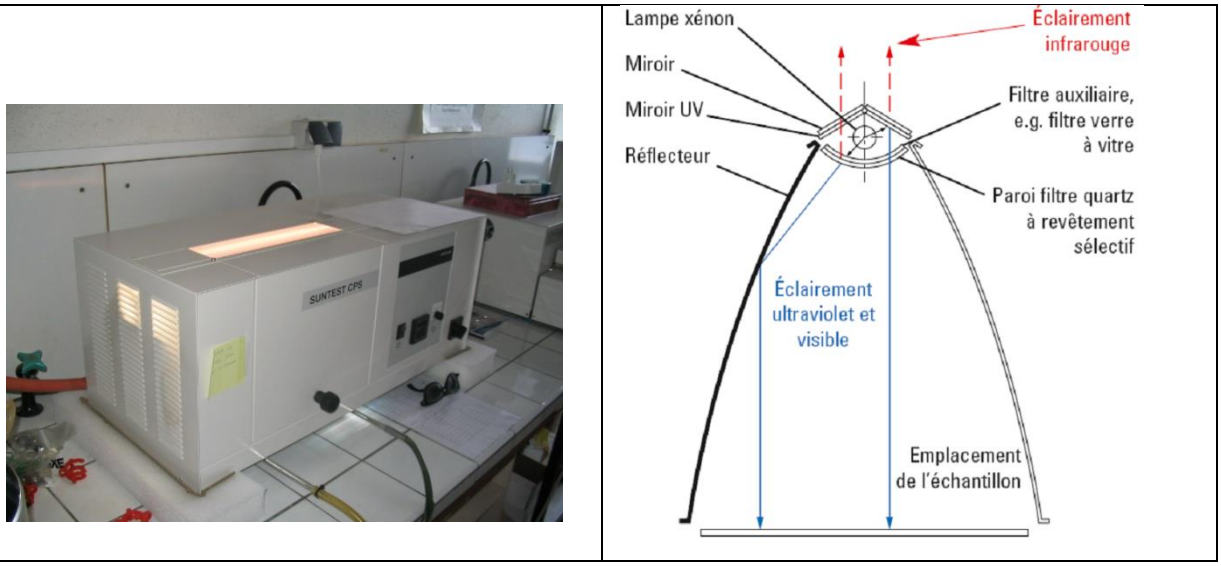


Figure 30. Photographie et schéma de l'enceinte Suntest

4. Irradiations des échantillons

4.1. Mesure des rendements quantiques

Pour la détermination des rendements quantiques des RFBs dans le THF ou dans le PS le dispositif d’irradiation monochromatique a été utilisé. Pour les irradiations dans le THF, celles-ci ont été effectuées dans une cuvette fermée hermétiquement par un bouchon pour éviter les pertes de THF par évaporation. Toutes les expériences de photodégradation ont été réalisées en triplé.

4.2. Cinétiques de dégradation des RBFs dans THF

Pour les études cinétiques des différentes RFBs en solution, les irradiations ont été réalisées dans l’enceinte polychromatique décrites ci-dessus. Toutes les expériences de photodégradation ont été réalisées en triplé.

4.3. Cinétiques de dégradation des RFBs dans le PS et le textile

Dans le cas des échantillons solides, que ce soit dans le textile ou le PS, les irradiations ont été effectuées dans le simulateur solaire et dans les conditions naturelles sous lumière solaire à Clermont-Ferrand.

4.4. Cinétique de photodégradation des RBFs dans PS immergés dans l'eau

Les échantillons irradiés dans l'eau MilliQ (V=100 ml) sont placés sur un support porte-échantillons et disposés d'une façon régulière à l'intérieur d'un réacteur en pyrex. Après irradiation les échantillons sont séchés à température ambiante pendant toute une nuit, puis les spectres IR sont enregistré ultérieurement jusqu'à disparition complète de l'eau absorbée.

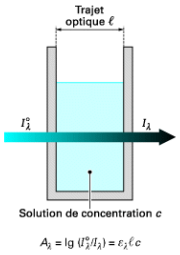
4.5. Exposition naturelle

Dans le cas du vieillissement naturel, les échantillons maintenus sur les porte-échantillons sont positionnés sur des supports orientés à 45°C dans la direction du sud. Ces expositions sont effectuées sur la terrasse du bâtiment du Centre National d'Evaluation de Photoprotection (CNEP) à Clermont Ferrand pendant une semaine d'été sans pluie.

5. Méthodes spectroscopiques

5.1. Spectroscopie d'absorption

La spectroscopie d'absorption permet d'étudier les interactions de la matière et d'un rayonnement électromagnétique. L'absorbance mesurée détermine la capacité d'un milieu a absorbé la lumière qui le traverse. La loi de Beer-Lambert relie l'absorbance avec des valeurs caractéristiques de la substance absorbante : $A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \times l \times c$ où $\varepsilon(\lambda)$ est le coefficient d'absorption molaire exprimé en l/mol/cm, l la longueur de la cuve en cm et C est la concentration de l'échantillon en mol/l.



5.1.1. En solution

Les spectres d'absorption des échantillons en solution sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre Varian Cary 300 à double faisceau parallèle UV/visible, sur une gamme allant de 200 à 800 nm. Les mesures d'absorbance des différentes solutions ont été effectuées dans une cuve en quartz de trajet optique 1 cm. Dans ces conditions, la précision de l'appareil est de ± 0,002 de densité optique.

5.1.2. En solide

Les spectres UV-visible des films ont été enregistrés entre 200 et 800nm avec un spectromètre d'absorption UV-Visible UV2600 équipé d'une sphère d'intégration de Shimadzu. La précision de l'appareil est de ± 0,002 de densité optique **(Figure 31)**. Les films de polymère donnent généralement lieu à une transmission diffuse importante. On doit alors avoir recours à une sphère d'intégration pour pouvoir mesurer la transmission diffuse, et non pas seulement la transmission régulière.

La sphère d'intégration est une sphère creuse dont l'intérieur est revêtu d'une couche d'un composé très réfléchissant dans le domaine de l'UV-visible, généralement de l'oxyde de magnésium ou du sulfate de baryum. Elle est munie d'un détecteur spécifique et peut se placer

dans le compartiment du spectrophotomètre normalement utilisé pour les cuves de référence et de mesure. La source lumineuse est constituée d'une lampe halogène à filament de tungstène dans la partie visible, et dans le domaine UV en-dessous de 350 nm elle est constituée d'une lampe au Deutérium sous moyenne pression dont le spectre d'émission est un continuum entre 160 et 400 nm.

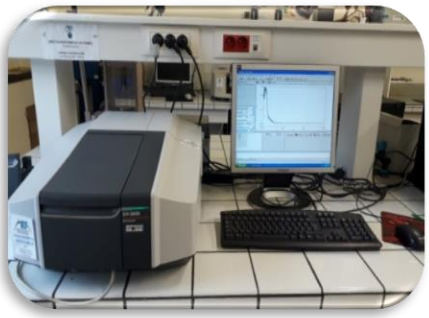


Figure 31. Spectromètre d'absorption

5.2. Spectroscopie infrarouge

5.2.1. Spectroscopie infrarouge en mode transmission

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une méthode analytique qui permet de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule en étudiant ces vibrations lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique de fréquence comprise dans le domaine de l'infrarouge. Cette zone spectrale est divisée en:

-Proche-IR: 13300-4000 cm^{-1}

-IR moyen: 4000-400 cm^{-1}

-IR lointain: 400-10 cm^{-1}

L'appareil utilisé dans cette étude est un spectrophotomètre Nicolet thermo 6700 (résolution: 4 cm^{-1} ; nombre d'acquisitions: 32) **Figure 32**. Avant vieillissement, les échantillons à analyser sont placés dans un support porte–échantillons, puis mis dans le spectrophotomètre de telle façon que le faisceau passe par le milieu de l'échantillon. Il est en effet indispensable de sonder toujours la même zone en cas de plusieurs analyses du même échantillon au cours d'une cinétique de photovieillissement, et s'affranchir d'une potentielle hétérogénéité en épaisseur du film polymère.

La spectroscopie infrarouge permet de déterminer la nature des groupements chimiques à partir des modes de vibration des liaisons présentes dans le matériau étudié: on peut ainsi identifier la nature du polymère et celle de ses produits de dégradation, la présence d'additifs ou de solvant résiduel.

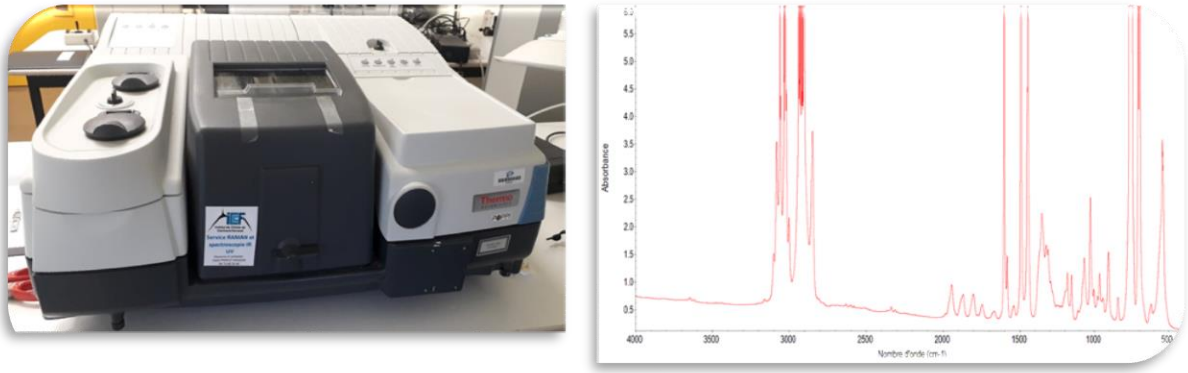


Figure 32. Spectrophotomètre infrarouge

5.2.2. Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée

La technique ATR-IR est un procédé qui permet d'analyser la surface d'un solide puisque la pénétration du faisceau infrarouge dans l'échantillon est limitée aux premiers microns superficiels. Avec un cristal diamant, l'épaisseur d'échantillon analysée est d'environ 3-5 µm. Les principaux avantages sont la simplicité de mesure et la reproductibilité. Le principe de la méthode et une photo de l'appareil utilisé sont présentés sur la **Figure 33.**

Les spectres infrarouges de films de PS, découpés en petits morceaux, ont été enregistrés en utilisant un spectrophotomètre Thermo-Nicolet Nexus 760, équipé d'un détecteur DTGS et d'un cristal ATR diamant, utilisant le logiciel Omnic. Les spectres ont été obtenus par sommation de 32 acquisitions entre 4000 et 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1}. Les valeurs d'absorbance présentées dans ce travail sont une moyenne d'au moins trois mesures.

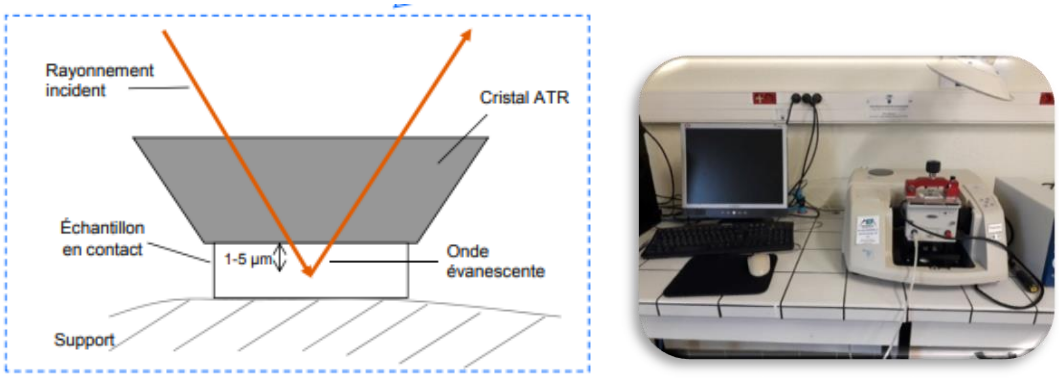


Figure 33. Principe de l'ATR et photo de l'appareil[153]

5.2.3. Micro-spectrophotométrie infrarouge

Dans le cas où l'oxydation du polymère est contrôlée par la diffusion d'oxygène dans l'échantillon et/ou la pénétration de la lumière, il peut en résulter une distribution hétérogène des produits d'oxydation dans le matériau conduisant à un profil d'oxydation au sein du polymère.

La microspectroscopie infrarouge consiste à analyser le polymère selon une direction perpendiculaire à la direction du gradient de distribution des produits d'oxydation. Pour pouvoir effectuer cette analyse, il faut au préalable découper au microtome un échantillon d'épaisseur convenable (50 à 100 µm) dans un plan perpendiculaire aux différentes couches composant le matériau **(Figure 34)**.

Le film ainsi obtenu est disposé sous l'objectif du microscope couplé au spectrophotomètre IR. Des fentes permettent de définir des fenêtres sur la surface de l'échantillon. Ces fenêtres sont successivement analysées en déplaçant l'échantillon sous l'objectif à l'aide de la platine porte-échantillons du microscope pilotée à l'aide d'une table motorisée.

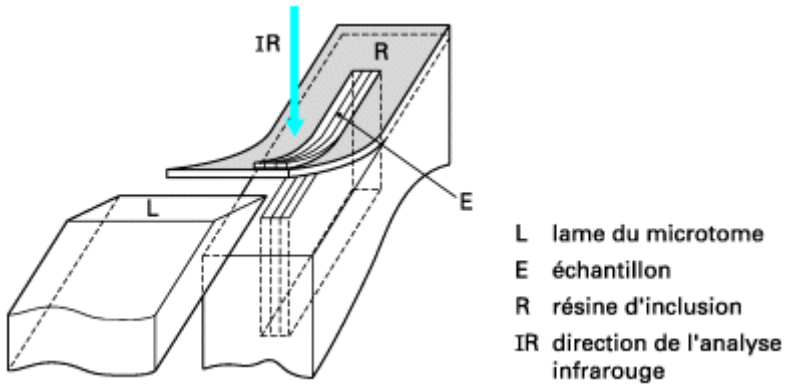


Figure 34. Découpe au microtome d'un polymère multicouche pour analyse par microspectrométrie infrarouge

On peut alors mesurer l'absorbance du produit d'oxydation considéré dans toute l'épaisseur du matériau et déterminer s'il y a un profil d'oxydation au sein du matériau analysé.

Les mesures par microspectrophotométrie IR ont été effectuées avec un spectrophotomètre IRTF NICOLET 6700 couplé à un microscope NICOLET Continium équipé d'une table motorisée. Des fenêtres de 20 µm de largeur ont été analysées

6. Identification des photoproduits d'oxydation

Différents traitements physiques et chimiques sont employés afin de pouvoir identifier la nature des photoproduits d'oxydation du PS dans les zones spectrales suivantes:

- 1900 cm^{-1} - 1500 cm^{-1} : vibrations de valence des liaisons C=O traduisant l'apparition de photoproduits d'oxydation carbonylés.
- 3700 cm^{-1} - 3100 cm^{-1} : vibrations de valence des liaisons O-H traduisant l'apparition de photoproduits hydroxylés
- 1500 cm^{-1} - 700 cm^{-1}: vibrations de déformation de l'ensemble des photoproduits d'oxydation.

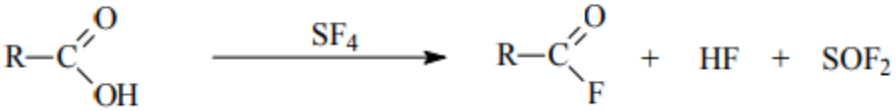
6.1. Méthodes de dérivation chimiques

Les réactions de dérivation chimiques consistent en des traitements chimiques de la matrice polymère par des réactifs susceptibles de modifier la nature de certains produits d'oxydation en modifiant leur fonctionnalité. Ces traitements peuvent être avantageusement associés aux techniques d'analyse par spectrophotométrie infrarouge : la comparaison des spectres IR des films avant et après traitement chimique permet de mettre en évidence les

bandes IR qui ont disparu par réaction avec le réactif gazeux et les bandes de dérivation qui sont apparues.

6.1.1. Traitements par le tétrafluorure de soufre SF_4

Le traitement par SF_4 permet de caractérisé les groupements acides qui sont transformés en fluorures d'acides selon la **Réaction (1)**. A température ambiante, SF_4 réagit avec les acides, les alcools et les hydroperoxydes; par contre il n'est pas capable de réagir avec les cétones, les esters et les γ-lactones[154,155].



IR : R aliphatique : 1710 cm^{-1} R aliphatique : 1840 cm^{-1}

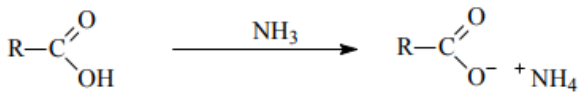
R aromatique : 1689 cm^{-1} R aromatique : 1815 cm^{-1}

Réaction (1). Dérivation chimiques des acides carboxyliques en fluorures d'acide

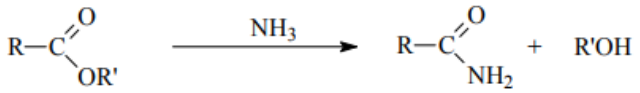
L'échantillon de polymère est placé dans un réacteur de téflon dans lequel on fait circuler SF_4 pendant 2 minutes après avoir purgé le réacteur par passage de courant d'azote pendant 15 minutes. Le réacteur est isolé à la température ambiante pendant une durée déterminée (une semaine dans le cadre de cette étude) puis est purgée à l'aide d'un courant d'azote. L'excès du SF_4 est piégé dans une solution de soude. L'échantillon est ensuite analysé par infrarouge.

6.1.2. Traitements par l'ammoniac NH_3

Le traitement par NH_3 permet de mettre en évidence la présence des fonctions acide et ester. L'ammoniac réagit avec les acides carboxyliques pour donner des sels d'ammonium. Il peut aussi réagir avec les esters et les formiates selon la réaction.



IR: 1560-1580 cm^{-1}



1650-1670 cm^{-1}

Réaction (2). Dérivation chimique des acides carboxyliques et des esters par NH_3.

L'échantillon de polymère est placé dans un réacteur à température ambiante dans lequel on fait circuler un courant d'ammoniac après avoir purgé le réacteur par passage de courant d'azote. On laisse circuler l'ammoniac pendant toute la durée de la réaction (15 minutes) puis on purge le réacteur à l'aide d'un courant d'azote. L'excès de NH_3 est piégé dans une solution de soude. Les sels d'ammonium formés étant particulièrement instables, l'analyse du film doit être effectuée rapidement.

6.1.3. Traitement par méthanol

Le traitement par CH_3OH permet d'extraire des films de PS photooxydé les photoproduits de faible masse molaire qui sont solubles dans le méthanol. Le film de polymère est plongé dans un volume déterminé du méthanol (15ml dans le cas de cette étude) et laissé toute la nuit sous agitation mécanique pour favoriser l'extraction. L'échantillon est ensuite séché à température ambiante puis analysé par spectrométrie IR.

6.1.4. Traitement par l'eau

Afin de se rapprocher au mieux des conditions naturelles, et de pouvoir identifier la présence et la migration des produits d'oxydation des polymères en phase aqueuse, des traitements par extraction dans l'eau sont aussi effectués pour des films oxydés : ce sont des échantillons de textiles et des films de PS irradiés durant 200h au laboratoire en SUNTEST ainsi que des échantillons vieillis naturellement pendant 5 jours ensoleillés (et sans précipitations).

L'échantillon est plongé dans un volume d'eau déterminé (120 ml) et laissé pendant 24h sous agitation à 50°C. Puis l'extraction est réalisée pas SPE (Solid Phase Extraction). Un des avantages de cette technique est sa rapidité et son efficacité ; le principe en est simple: les composés à extraire sont adsorbés sur une phase stationnaire contenue dans une cartouche, phase stationnaire qui est récupérée lors de l'élution ; le lavage permet d'éliminer les composés gênants.

Les différentes étapes de l'extraction SPE sont les suivantes :

- Conditionner la cartouche en faisant percoler un volume donné de solvant ou de plusieurs solvants afin d'activer le support ; dans le cas de cette étude: 3 ml de méthanol puis 3 ml d'eau.
- Déposer l'échantillon goutte à goutte

- Laver la cartouche avec 3 ml d'eau pour éliminer les composés inutiles sans éluer le composé à doser
- Eluer les composés avec un faible volume de solvant approprié: 3ml du mélange 50:50 / ACN : THF.

6.2. Traitements physiques

6.2.1. Photolyse

L'échantillon est placé dans un tube en pyrex: il est dégazé à l'aide d'une pompe à palettes (vide primaire de l'ordre de 10^{-1} mm Hg) puis à l'aide d'une pompe à diffusion de mercure pour atteindre un vide secondaire de l'ordre de 10^{-4} mm Hg. Le tube est alors scellé sous vide et placé dans le dispositif d'irradiation souhaité.

Au cours de la post-photolyse de films de PS photooxydés, différentes réactions permettent de caractériser la présence de cétones aromatiques (réaction Norrish type I et II) et d'hydroperoxydes (homolyse photochimique de la liaison O-O).

6.2.2. Thermolyse sous vide

La thermolyse sous vide de films oxydés permet de dégrader les espèces chimiques instables thermiquement comme les hydroperoxydes selon un phénomène purement homolytique, c'est-à-dire sans intervention de l'oxygène.

L'échantillon de polymère oxydé est placé dans un tube en Pyrex ; le vide est établi dans le tube à l'aide d'une pompe à palettes (vide primaire de l'ordre de 10^{-1} mm Hg) puis à l'aide d'une pompe à diffusion de mercure pour atteindre un vide secondaire de l'ordre de 10^{-4} mm Hg.

Le tube est alors scellé sous vide et placé dans une étuve aérée thermostatée à 100 °C

6.2.3. Thermooxydation

La thermooxydation est réalisée avec des films non oxydés dans une étuve ventilée à 100°C. A la différence de la thermolyse sous vide, la thermooxydation a lieu en présence de l'oxygène atmosphérique.

7. Méthodes analytiques

Il est possible de coupler l'étude de la matrice polymère solide à des techniques analytiques. Celles-ci permettent de mieux comprendre les mécanismes impliqués lors de la

photodégradation du polymère et de détecter et d'identifier la structure des photoproduits formés, même à l'état de trace. Citons la chromatographie en phase liquide à haute performance couplée à un détecteur UV à barrette de diodes (HPLC-DAD), la chromatographie en phase liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse (HPLC-MS), la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Ces différentes techniques analytiques ont été utilisées pour l'analyse des échantillons en solution, des échantillons de textiles, de PUF et de PS.

7.1. Chromatographie en phase liquide HPLC-DAD

Les échantillons irradiés sont analysés par HPLC. Cette technique nécessite une mise au point préalable pour trouver les conditions optimales de séparation du produit initial et de ses photoproduits. Elle comporte deux aspects:

- Un aspect qualitatif qui permet de repérer les photoproduits formés en vue de leur identification (HPLC analytique).
- Un aspect quantitatif qui permet la mesure des concentrations des composés et le suivi de la vitesse de disparition du substrat et de formation des photoproduits.

L'appareil utilisé était une HPLC Nexera XR 63174 équipée d'un détecteur d'absorption UV-visible à barrettes de diodes (DAD, type 998). En ce qui concerne les paramètres chromatographiques, la séparation des produits a été réalisée dans les conditions suivantes:

- Colonne Nucléodur opérant en phase inverse (Macherey-Nagel, 100-5, silice greffée C18 ec, 250 mm x 4,6 mm de granulométrie 5µm).
- Température de la colonne fixée à 40°C.
- Injection de 10 µL d'échantillon
- Programme d'élution isocratique en utilisant comme solvants l'acétonitrile (ACN) à 100% pour le BDE-209, TBBPA-DBPE et TBBPA-BAE et un mélange ACN-Eau (80-20%) pour le TBBPA. Les échantillons ont été prélevés régulièrement au cours de l'irradiation puis analysés par HPLC, directement lorsqu'ils s'agissaient de solutions ou après extraction lorsqu'il s'agissait de solides. Les injections ont été effectuées deux fois pour chaque échantillon afin de vérifier la reproductibilité de l'analyse. La précision de la méthode est évaluée à ± 5%. La détermination des concentrations était basée sur l'aire des pics chromatographiques à l'aide de courbes d'étalonnage externes construites à partir de solutions préparées à des concentrations connues. Un

chromatogramme type d'une solution du BDE-209 (10^{-4} M) est présenté dans la **Figure 35** ci-dessous.

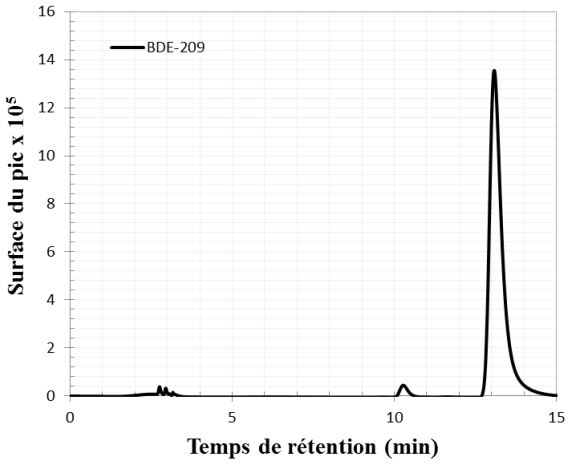


Figure 35. Chromatogramme HPLC-DAD d'une solution BDE-209 (10^{-4}M)

7.2. Chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse HPLC-MS

L'identification des produits formés après les irradiations a été réalisée par analyse HPLC-MS. Le principe de ce couplage consiste à séparer les composants individuels dans un mélange puis à ioniser et séparer les ions formés selon leur rapport masse/charge (m/z). Ensuite, les ions sont dirigés vers un détecteur de type photomultiplicateur ou d'électrons qui permet l'identification et la quantification de chaque ion. Les molécules peuvent être ionisées par APCI (ionisation chimique à pression atmosphérique) ou ESI (ionisation par pulvérisation d'électrons). La source est choisie selon la nature de l'analyte d'intérêt.

L'appareil utilisé est de type HP 3000 RSLC (ThermoScientific), il est équipé d'un analyseur de spectrométrie de masse Orbitrap haute résolution. Les échantillons ont été injectés sur une colonne Kinetex ™ C_{18} LC (100 mm x 2,1 mm de granulométrie 1,7 um). Le système de solvant binaire utilisé était composé d'ACN et d'eau acidifiée avec de l'acide formique à 0,5% en volume / volume. Le programme du gradient était de 5% d'ACN pour les 7 premières minutes, suivi d'une augmentation linéaire jusqu'à 99% en 7,5 minutes et maintenu constant pendant 20 minutes. Le débit a été réglé à 0,45 ml min^{-1} et le volume d'injection était de 5 µl. Le balayage a été effectué de m/z 120 à 1800 amu en mode d'ionisation ESI négatif. Pour identifier les photoproduits inconnus, la précision de la masse a été fixée à <5 ppm. Ainsi, toutes les formules chimiques proposées ont été provisoirement

identifiées en comparant la masse mesurée expérimentalement à la masse théorique (masse exacte) des ions majeurs. De plus, la distribution théorique et expérimentale des isotopes du brome et les profils de masse ont été comparés pour confirmer les formules proposées.

7.3. Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique ou SEC est fondée sur la rétention sélective des molécules de polymères en fonction de leur taille due à leur pénétration dans les pores d'une phase stationnaire. Les molécules les plus volumineux exclues de la totalité ou d'une partie des pores de la phase stationnaire, migrent plus rapidement que les petites molécules qui peuvent pénétrer dans un grand nombre de pores et la séparation est donc uniquement fondée sur la taille des différentes molécules du polymère et non sur les interactions physico-chimiques avec la phase stationnaire. Cette technique permet de déterminer plusieurs types de masses moléculaires dont Mn, masse moléculaire moyenne en nombre, et Mw, masse moléculaire moyenne en poids, ainsi que la polydispersité de l'échantillon considéré. Ces paramètres sont reliés aux variations des propriétés mécaniques et physiques des polymères qui interviennent lors de vieillissements.

Les analyses SEC ont été réalisées sur un appareil (WATERS 600 ALC/SEC) couplé avec un détecteur à double absorption (water 2487) et un détecteur à indice de réfraction (Waters 2410). La colonne utilisée était un gel PL Agilent de 10 µm MIXED-B (7,5 mm x 300 mm). Les volumes injectés sont de 200µl. la température de l'injecteur, du détecteur et de la colonne sont de 145°c. L'élution a été réalisée en utilisant du THF à un débit de 1,0 ml / min. L'appareil a préalablement été étalonné à l'aide d'échantillons standards de polystyrène de différentes masses moléculaires.

7.4. Analyse des composés volatils

7.4.1. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)

Il est possible de compléter l'analyse de la matrice solide (textile et PS) par une analyse de la composition de la phase gaz. Celle-ci a pour but de mettre en évidence la formation éventuelle de photoproduits de faible masse qui migreraient alors depuis la matrice solide vers l'atmosphère environnante et ne seraient donc pas pris en compte par analyse IR). C'est une technique analytique qualitative de choix pour les composés organiques, elle permet de recueillir des informations en vue d'élucider la structure des espèces présentes même en faible quantité dans un échantillon. En général, les analyses se fait par Impact Electronique

(EI), et si nécessaire par Ionisation Chimique (CI) au méthane sur des échantillons extraits de synthèses, dilués dans un solvant léger. Cet appareil peut également analyser des composés peu volatiles par introduction directe au niveau de la source, sans passage par le chromatographe. La comparaison des spectres de masse obtenus avec ceux présents dans une base de données constitue une aide à l'identification des composés[156].

Les différents échantillons (PS et textiles +RFBs) sont coupés puis placés dans un flacon Pyrex de 20 ml. Ces flacons ont été ensuite irradiés dans le simulateur solaire Suntest pendant 200 h. Après irradiation, les flacons ont été analysés en utilisant un appareil à espace de tête couplé à un système GC-MS (HS-20, Shimadzu, Kyoto, Japon). Les flacons ont été chauffés à 50°C et la séparation des matières volatiles désorbées a été réalisée à l'aide d'une colonne Carbowax (25 mx 0,25 mm x 0,25 μm) initialement utilisée à 50°C pendant 1 min, suivie d'une rampe de 20°C min^{-1} pour atteindre 250°C. Les spectres de masse ont été balayés entre m/z 35 et m/z 300 avec la température de la source réglée à 250°C. L'identification était basée sur la correspondance des spectres d'interrogation aux spectres présents dans la bibliothèque de référence (NIST14), avec une mesure de similarité spectrale minimale de 95%.



Figure 36 . Photo de la GC-MS

7.5. Calorimétrie différentielle à balayage DSC

Le principe de la DSC repose sur la mesure des variations d'énergie thermique entre un échantillon et sa référence, pour un même programme de température. Avec cette technique on peut mettre en évidence les transitions ou les réactions chimiques, qui génèrent des phénomènes calorifiques endo-ou exothermiques[157]. Dans le cas des polymères la mesure DSC est utilisée principalement pour obtenir les informations suivantes **(Figure 37)** : la transition vitreuse T_g, la température de fusion T_f, et la température de cristallisation T_c.

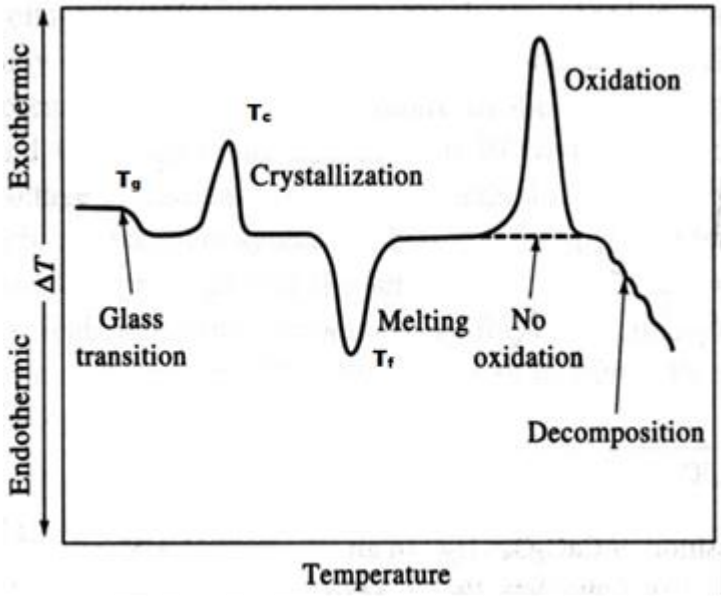


Figure 37. Exemple de thermogramme de DSC

Le thermogramme donne accès à différentes enthalpies ou informations sur la structure, par intégration des pics endo ou exothermiques. Cette technique peut être aussi utilisée pour l'étude cinétique de réactions chimiques telles que l'oxydation et la décomposition des hydroperoxydes.

L'appareil utilisé est le modèle DSC 822 de Mettler Toledo, équipé d'un four muni de deux plots régulés en température pouvant accueillir d'une coté la référence, et de l'autre l'échantillon à analyser. En pratique, l'échantillon d'environs 8 milligrammes est placé dans un creuset en aluminium d'une capacité de 40 µL, couvert et sertie à l'aide d'une presse. Les mesures peuvent être réalisées sous flux d'azote pour éviter l'oxydation à haute température, ou sous flux d'air comprimé. Afin de déterminer les transitions thermiques du PS, le programme classique se divise en trois segments. La première chauffe consiste à appliquer une rampe de température de 25 à 200°C à 10°C/min, puis la température est fixée à 200°C pendant 5min, ensuite la rampe de refroidissement est de 200°C à 25°C à 10°C/min.

Chapitre 3

Caractérisation et photodégradation du polybromodiphényléther (BDE-209) dans des textiles collectés dans des véhicules en fin de vie

1. Objectifs du travail

Les polybromodiphényléthers (PBDEs) sont des produits chimiques synthétiques rajoutés presque à tous les matériaux constituant les automobiles (sièges, les housses de siège, les pare-chocs et les plastiques divers…) à des concentrations allant jusqu'à 20% en poids. Parallèlement, le cap du milliard de voitures dans le monde est franchi, d'où des quantités énormes de PBDEs en cours d'utilisation. Par ailleurs, chaque année 15 millions de voitures atteignent leur fin de vie en Europe et deviennent des véhicules hors usage (VHU) qui sont ensuite recyclés ou stockés dans les décharges. La question du devenir de ces composés se pose donc à différentes échelles et constitue un sujet de préoccupation importante.

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés aux PBDEs contenus dans des échantillons de textiles de sièges de VHU récupérés dans des sites de stockage, avec un double objectif:

1. Savoir si la dégradation photochimique des PBDEs est possible à l'intérieur d'une voiture
2. Si oui quelles sont les molécules formées suite à ces réactions

2. Méthodologie

Nous avons procédé selon les étapes suivantes:

Les PBDEs présents dans les échantillons de textile et de mousse polyuréthanne collectés de véhicules hors usage des années 90 ont été caractérisés après extraction par un procédé optimisé au laboratoire. L'identification est basée sur la comparaison des spectres UV et des temps de rétention avec ceux d'un mélange standard commercial (BDE-CSM) contenant du nona au tri-BDE.

La quantification du BDE-209 a été réalisée à l'aide d'une courbe d'étalonnage, celle du nona et d'octa-BDE en considérant que ces molécules ont le même facteur de réponse que le BDE-209 vue la similitude de leurs spectres UV. Tous les autres ont été quantifiés par calibrage avec le standard BDE-CSM.

Trois types d'échantillons de textile ont été choisis. Les échantillons de type S1 contenaient la concentration la plus élevée en BDE-209 et très peu de produits de dégradation, ceux de type S2 n'en contenaient pas. Ils ont été dopés avec du BDE-209 à 2.5% en poids afin d'être ensuite irradiés comme les échantillons de type S1. Enfin, les échantillons de type S3 contenaient du BDE-209 et beaucoup de produits de dégradation. Ils n'ont donc pas été irradiés. L'objectif de l'étude était de remonter à l'origine des produits de dégradation. Les échantillons S3 ont donc servi de témoin pour la comparaison. Les échantillons de textile S1 contenant à l'origine du BDE-209 et S2 dopés ont été irradiés dans un simulateur solaire et exposés à la lumière solaire sur le toit du CNEP.

Les photoproduits ont été identifiés et comparés aux produits de dégradation présents dans les échantillons vieillis naturellement dans les automobiles (type S3). Nous avons aussi comparé la vitesse de photodégradation du BDE-209 incorporé à 2.5% en poids dans trois types de polymère: PS, PET et cellulose et déterminé s'il y a lieu l'effet de l'eau sur cette vitesse.

3. Principaux résultats

Analyse des PBDEs dans les échantillons reçus:

Dans les échantillons de textile et de PUF vieillis naturellement dans les automobiles, nous avons trouvé des PBDEs avec 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10 atomes de brome. Dans les échantillons de textile la concentration en BDE-209 se situait dans la gamme [8-160µg/g] à l'exception d'un échantillon pour lequel on a trouvé une concentration de 120000µg/g. Les concentrations du nona BDE et octa-BDE étaient les plus élevées : 13-8069 µg/g. Des concentrations faibles d'hepta-BDE et des traces d'hexa-penta et tétra-BDE ont été retrouvées.

Ces résultats prouvent que les échantillons de textile de voiture ont été initialement traités par la formulation BDE-209.

Dans les échantillons de PUF, le BDE-209 a été retrouvé à des concentrations élevées dans certains échantillons [349-5864 µg/g] alors que dans d'autres il a été détecté à des niveaux plus faibles. Pour les autres PBDEs des concentrations élevées ont été détectées dans certains échantillons, l'hexa, le penta et le tétra-BDE étaient les composés dominants.

Ces résultats démontrent que les échantillons de PUF sont initialement traités par la formulation penta-BDE

Analyse des autres produits dans les échantillons reçus : Des PBDEs hydroxylés, des polybromodibenzofuranes et des dioxines ont été retrouvés dans une grande partie des échantillons de textile et de PUF.

Etude cinétique de la phototransformation: Le pourcentage de photodégradation du BDE-209 mesuré dans les échantillons de textile était ~ de 30% après 60 h d'irradiation pour atteindre ensuite un plateau. La constante de vitesse de réaction était de l'ordre de: $k_{BDE-209}$= 0.5-1 $x10^{-3}$/h. En basant sur ces données, le temps de demie-vie du BDE-209 dans le simulateur solaire était entre 30 et 60 jours et sous lumière solaire entre 3 et 6 ans. Des pourcentages équivalents de photodégradation du BDE-209 (~30% pendant 60 h) ont été obtenus pour les échantillons dopés (S2) et non dopés (S1) ce qui confirme la représentativité des expériences réalisées.

Etude analytique de la phototransformation: Plus de 13 photoproduits du BDE-209 ont été identifiés. Ils appartiennent à cinq familles de molécules: les produits de débromination, les

produits hydroxylés, les polybromodibenzofuranes hydroxylés, les dioxines et les bromophénols. Ces même photoproduits ont été détectés dans tous les échantillons dopés (S2) et non dopés (S1), irradiés au laboratoire ou sous lumière solaire ou vieillis naturellement dans les automobiles (S3).

Nous avons aussi suivi la cinétique de formation des photoproduits identifiés dans les échantillons de textile dopés avec du BDE-209. Ces photoproduits atteignent une concentration maximale avant de se photodégradent à leur tour.

Certains de ces photoproduits se sont avérés transférables dans l'eau en particulier les bromophénols et d'autres en phase gazeuse comme le bromométhanol et le 1.2-dibromométhane.

Phototransformation du BDE-209 dans des polymères : La vitesse de photodégradation du BDE-209 dépend de la nature du support, elle est la plus rapide dans le PS (k=0.03/h) suivie du PET (k=0.005/h) puis la cellulose (k=0.003/h). L'effet de l'eau sur la vitesse de photodégradation du BDE-209 a été la plus prononcée avec la cellulose.

4. Conclusions

Lors de cette étude nous avons démontré que le BDE-209 se photodégrade rapidement dans des échantillons de tissus exposés à la lumière solaire. On a estimé par extrapolation que son temps de demi-vie à l'intérieur d'une voiture pourrait être compris entre 3 et 6 ans en prenant en compte l'absorption de la lumière solaire par les vitres de la voiture. Ce calcul montre que les réactions photochimiques sont susceptibles de raccourcir l'efficacité du BDE-209 comme retardateur de flamme.
De plus, nous avons trouvé que les produits de dégradation détectés dans les échantillons issus des véhicules hors usage (VHU) sont similaires aux photoproduits formés sous irradiation dans les échantillons dopés au laboratoire. Cela démontre que la photodégradation du BDE-209 a eu lieu à l'intérieur des voitures aux cours de leur utilisation ou dans les sites de recyclage et de stockage des automobiles hors d'usage. D'autre part, la détection de certains photoproduits dans l'eau comme le bromophénol et en phase gaz comme le bromométhanol pose la question de la contamination des milieux aquatiques entourant les sites de recyclage ainsi que de l'atmosphère environnante.

Enfin, cette étude a révélé que la vitesse de photodégradation du BDE-209 dépend de la nature du support. Elle est la plus rapide dans le PS par comparaison au PET et à la cellulose.

Pour comprendre cet effet, une étude plus détaillée de la photodégradation du BDE-209 et deux autres RFBs dans le polystyrène est présentée dans le chapitre IV.

Ces travaux ont été publiés dans le journal Environnemental science and technology en 2018.

Characterization and photodegradation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in car seat fabrics from end-of-life vehicles

Environmental Science & Technology

Article

Cite This: *Environ. Sci. Technol.* 2018, 52, 1216−1224

pubs.acs.org/est

Characterization and Photodegradation of Polybrominated Diphenyl Ethers in Car Seat Fabrics from End-of-Life Vehicles

Amina Khaled,[†] Claire Richard,[†] Lisa Redin,[‡] Mirva Niinipuu,[‡] Stina Jansson,[‡] Farouk Jaber,[§] and Mohamad Sleiman*[,†]

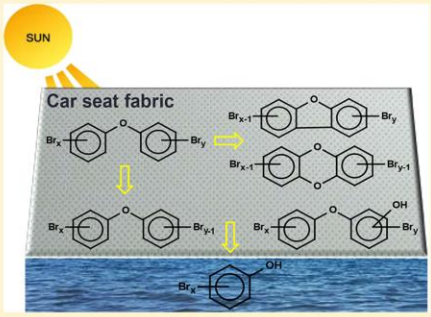
[†]Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, F-63000 Clermont−Ferrand, France

[‡]Umeå University, Department of Chemistry, SE-90187 Umeå, Sweden

[§]Laboratory of Analysis of Organic Compounds (509), Faculty of Sciences I, Lebanese University, Hadath, Beirut Lebanon

Supporting Information

ABSTRACT: In this study, we examined the photodegradation of decabromodiphenyl ether (BDE-209) on the surface of car seat covers from end-of-life vehicles (ELVs). Samples were collected at two car dismantling facilities in Sweden and cover car models from 1989 to 1998. The content of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in nine real samples (fabric and polyurethane foam) was first characterized. Fabric samples that did not contain BDE-209 were then spiked with BDE-209 and irradiated in the laboratory and under sunlight. Photoproducts were identified using high performance liquid chromatography coupled to electrospray ionization mass spectrometer (HPLC-ESI-Orbitrap-MS), whereas volatile products were analyzed by gas chromatography−mass spectrometry (GC-MS). Similar photodegradation rates and oxidation products were observed in fabric samples irradiated in the laboratory and those collected from ELVs. Estimated half-life of BDE-209 on fabric inside vehicles ranged from 3 to 6 years. Thirteen major photoproducts were identified as lower brominated products, hydroxylated BDEs, brominated and hydroxylated dibenzofurans (PBDFs) and dioxins (PBDDs). Furthermore, several photoproducts were found to be transferable into water, particularly bromophenols and hydroxylated BDEs, and others into gas phase, such as bromomethanol and 1,2-dibromoethane. This should be taken into consideration for better estimating exposure to PBDEs and to develop strategies for ELV recycling.



Introduction

Pollution by polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), the popular brominated flame retardants (BFRs) incorporated into flammable materials, is a worldwide environmental problem.[1-7] PBDEs are widely used in electronics, polymers and fabrics as BFRs. In the last two decades, they have attracted special environmental concern because of their persistence, bioaccumulative profile and potential toxicity to humans and wildlife worldwide. [3, 7-12] Furthermore, highly toxic products, such as polybrominated dibenzofurans (PBDFs) and polybrominated dibenzo-*p*-dioxins (PBDDs), might be generated by the combustion of PBDEs.[6, 13-15] Three major PBDEs commercial mixtures have been commonly used: Penta-, Octa-, and DecaBDE. PentaBDE is primarily composed of BDE-47, -99, and -100, with smaller contributions from BDE-153, -154, and -85. OctaBDE contains twelve congeners (BDE-194 to BDE-205) whereas DecaBDE contains BDE-209, with minor nona-BDE and octa-BDE congener impurities.[16,17]

Due to the detrimental environmental properties of several PBDEs congeners, the technical PentaBDE, OctaBDE and more recently DecaBDE mixtures were listed under the Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs).[18] Moreover, the EU POP-regulation (EC 850/2004) have limited their use and regulated the waste management of materials containing PBDEs. In contrast, BDE-209 (DecaBDE) could still be used, although a very recent EU regulation (2017/227) will ban its use, effective from March 2019.[19] Furthermore, in developing countries, PBDEs and their byproducts have been found to leach out from discarded electrical and electronic equipment (e-waste) dumped outside, thus becoming pivotal issues for the international community. [6, 15, 20-22] Because BDE-209 can potentially debrominate to lower, more bioaccumulative PBDEs congeners, assessing the thermal, chemical, and photolytic decomposition of BDE-209 is important to evaluate future human exposure risks from legacy consumer products. Numerous studies have been reported on the

photodegradation of BDE-209 in various solvents, in surface waters, sediments, and dust.[23-30] The results indicated that photoproducts of DecaBDE are lower brominated PBDEs, PBDFs and PBDDs. Nevertheless, information on the photolysis of PBDEs under realistic conditions on the surface of polymeric matrices such as in textiles, electronics or casings are scarce.[31-32]

One important area of concern for PBDEs is their presence in e-waste and the challenges they pose for waste management particularly for end-of-life Vehicles (ELVs). Every year in Europe, some 15 million cars reach the end of their lives and
become ELVs.[33] After dismantling of the vehicle into parts and shredding them, what is left is known as the automotive shredder residue (ASR). With approximately 200 kg of ASR per ELV, about 3 million tonnes/year of waste in Europe is currently mostly being dumped in landfills.[33] The European ELV Directive (2000/53/EC) requires Member States to achieve a reuse and recovery rate of 95% for all ELVs by average weight by 2015. Several previous studies show that PBDEs can be found at concerning levels in car interiors, ASR and electronics of ELVs.[25, 34-37] The aim of this study was to evaluate the concentrations of PBDEs in car seat fabrics collected from ELVs and to better understand the role of photolysis in the formation of brominated byproducts. Real and spiked car seat fabric samples were irradiated in the laboratory and under sunlight. Furthermore, the possibility of transfer of several photoproducts from the fabric into water or into gas phase was also examined.

Materials and methods

Chemicals and reagents

Bis (pentabromophenyl) ether (BDE-209, 98% purity) was purchased from Sigma Aldrich, Germany. A PBDEs standard mixture of eight PBDEs of primary interest (BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-183, BDE-196, BDE-197, and BDE-209) at concentration 20-200 µg mL^{-1} was purchased from Dr. Vogel GmbH, Accustandard Europe (Niederbipp,

Switzerland). Tetrahydrofuran (THF) was of HPLC grade purity (99%) and obtained from Sigma-Aldrich, Germany. Cellulose, Polystyrene Mw 35,000 (PS) and granular Polyethylene terephthalate (PET) were purchased from Sigma Aldrich.

Sample collection from ELVs

Nine fabric samples and seven polyurethane foams (PUF) were received for testing. They were collected within a larger study by Redin et al. on ELVs and scrapped in 2012 at two car dismantling facilities in Sweden [37]. The selection of samples in their study was based on the car association BIL Sweden's sale statistics of the most sold brands and models, manufactured on average 17 years before scrapping. All of the samples selected for this study were taken from 1989-1998s models. Fabric samples represented different kinds of fabrics: velvet, canvas, leather, and in some samples even small amounts of PUF were included but were not possible to remove completely.

After collection, PUF and fabric samples were stored separately before use to avoid cross-contamination. The samples used in this study are listed in Table 1. The samples were anonymized and the individual brands are therefore referred to here as codes: S1, S2, etc. The seven samples of PUF (S3-S9) and fabric samples S3-S9 were taken from the same cars. A total of nine cars was tested and each sample is representative of one vehicle. For analyses and use in irradiation experiments, the size of received pieces was reduced to approximately 1-2 cm^2 squares by cutting the samples with scissors.

Table 1.Description of the samples collected from ELVs

ID	Model year	Fabric type	PUF
S1	1998[a]	Velvet	No
S2	1998[a]	Velvet	No
S3	1989	Velvet	Yes
S4	1995	Velvet	Yes
S5	1992	Velvet	Yes
S6	1990	Velvet	Yes
S7	1997	Leather+thin textile	Yes
S8	1990	Canvas	Yes
S9	1995	Velvet	Yes
[a]: S1 and S2 were taken from different vehicle brands			

Preparation of polymeric materials spiked with BDE-209

To compare photolysis on cellulose, PS and PET, the following sample preparation procedure was used. First, we incorporated approximately 2.5% of BDE-209 by weight, by mixing 0.8g of each polymer with 20ml of BDE-209 (960 μg mL^{-1}) in THF. The 2.5% level was selected because it is comparable to PBDEs concentration used in polymers (around 10%) and it allowed reproducible extraction and quantitative analysis by HPLC. Samples were then let overnight to achieve complete dissolution. Then 2ml of each solution was poured into a glass Petri-dish and placed below a ventilator overnight to evaporate THF and to form a film of about 150-200 microns thickness.

Irradiations

Irradiations were carried out using a Suntest CPS photosimulator from Atlas equipped with a xenon arc lamp and a special glass filter that restricted the transmission of wavelengths below 290 nm. Irradiance was set at 550 W m^{-2}, whereas the emitted wavelengths ranged from 290 to 800 nm. The irradiation periods ranged from 1 to 528h. The temperature within the dishes

did not exceed 25 °C using a water circulation cooling system maintained at 10 °C. Samples were also exposed to sunlight on an exposure rack at 45° angle facing south at the roof of a building during sunny days in May 2017 for periods ranging from hours to 4 days. Non-exposed samples were analysed at the beginning of the photolysis experiment, and for all photolysis experiments, triplicate samples where each sample was composed of 3 pieces of fabric were irradiated. Note that samples were irradiated with the upper fabric surface- where BDE-209 was deposited- facing the direct light inside the Suntest or under natural sunlight.

Sample extraction from fabric and PUF samples

The PBDEs contents of all fabrics and PUF samples were extracted and quantified. These samples were extracted using ultrasounds system in 8ml THF for fabric and 12ml for PUF during 25min, then mixed by vortex for 1min. Then, 1ml of the extracts was centrifuged for 5min at 13500 rpm before analysis. For all samples, a second extraction was performed to assess extraction recoveries. A primary objective of the present study was to investigate photolytic degradation of BDE-209 in both real and spiked fabric samples. For this reason, and based on the results obtained by HPLC-DAD and previously by XRF analysis [37], 2 brands of fabrics samples were selected to conduct the photolytic studies. The first sample, S1 contained the highest concentration of BDE-209, whereas sample S2 showed no traces of BDE-209. This latter was spiked with BDE-209 to prepare an artificial sample for photolytic studies. Each piece of S2 fabric was spiked with 100µl of a solution of BDE-209 in THF (960 $\mu g\ mL^{-1}$). The samples were allowed to air dry all night for evaporation of THF. Before irradiation, three replicates of the spiked fabrics were extracted and analyzed for BDE-209 levels. The irradiation experiment was carried out in the same irradiation system described above, and the period irradiation was 0-528h.

Analyses

LC-DAD Analysis. The fabric and PUF samples were analysed first using a Shimadzu liquid chromatography Nexera X2 equipped with a diode array detector SPD-M20A. A 10µl aliquot was injected in a Marcherey-Nagel Nucleodur column C_8 grafted silica of 250 mm length and of 4.6 of particle mm i.d, at a flow rate of 1ml min^{-1}. The detection wavelength was set at 223 nm and the mobile phase consisted of 100% ACN. The identification of PBDEs was based on comparing retention times and UV spectra of chromatographic peaks with those obtained with the standard mixture (BDE-CSM) purchased from Acustandard and with data reported by Raff and Hites (see Figure S1).[38] Quantification of BDE-209 was made using a calibration curve of BDE-209 in the range 0.96 - 960 µg mL^{-1}. On the other hand, a semi quantitative analysis was made for octa-BDE and nona-BDE assuming a response factor identical to that of BDE-209 given the similarity in their UV spectra (see Figure S1). As for the other PBDEs present in the standard mixture, quantification was based on calibration with the Accustandard PBDEs mixture from Accustandard, with detection wavelength set at 223 nm.

LC-MS Analysis. Photoproducts were identified using an HP 3000 RSLC high performance liquid chromatography system (ThermoScientific) equipped with a high resolution Orbitrap mass spectrometry analyzer. Samples were injected onto a Kinetex™ C_{18} LC column (100 mm × 2.1 mm, 1.7 µm particle sizes). The binary solvent system used was composed of acetonitrile (ACN) and water acidified with 0.5‰ v/v formic acid. The gradient program was 5% ACN for the 7 first min, followed by a linear gradient to 99% in 7.5min and kept constant until 20 min. The flow rate was set at 0.45 mL min^{-1} and injection volume was 5 µL. Scan parameters were set from m/z 120 to 1800 amu in full-scan negative ESI ionization mode. For the purpose of identifying unknown photoproducts, the mass accuracy was set at < 5 ppm. Thus, all proposed chemical formulas were tentatively identified by comparing experimentally measured mass (the accurate mass) and the theoretical mass (the exact mass) of major ions.

Moreover, the theoretical and experimental bromine isotope distribution and mass spec profiles were compared to corroborate proposed formulas.

GC-MS Analysis. To explore the formation of volatile photoproducts during irradiation, two pieces (1 cm^2 each) of fabric samples containing BDE-209 (2.5% wt.) were inserted into 20 mL custom-made Quartz sealed vials. The vials were then irradiated inside a Suntest solar simulator for 4h. After irradiation, analyses of volatile products were conducted using a headspace apparatus coupled with a GC–MS system (HS-20, Shimadzu, Kyoto, Japan). The vials were heated at 50°C and separation of desorbed volatiles was carried out using a DB-5 ms column (25 m × 0.25 mm × 0.25 μm) operated initially at 50 °C over 1 min, followed by a 20 °C min^{-1} ramp to reach 325 °C. Mass spectra were scanned between m/z 50 and m/z 800 with the source temperature set at 250 °C. Blank samples of non-irradiated fabric samples were also analyzed using the same conditions described above. Identification was based on matching query spectra to spectra present in the reference library (NIST14), with a minimum spectral similarity measure of 95%.

UV-VIS Spectrophotometry. UV absorbance spectra of BDE-209 was recorded from 200 to 400 nm using a Cary 3 spectrophotometer (Varian, Netherlands).The accuracy of the apparatus is ± 0.002 absorbance.

Quality control. Extraction and irradiation experiments were performed at least in triplicates, and the maximum standard deviation between replicate samples was generally < 20%. To prevent unintended photolysis, the samples were stored in the dark. Blank samples did not degrade during storage for several weeks.

Results and discussion

Characterisation of PBDEs in fabric and PUF samples from ELVs.

The levels of BDE-209 and other PBDEs in each fabric and PUF sample are illustrated in Table 2. In the case of fabrics, maximum level of BDE-209 was measured in sample S1, reaching 120 mg g^{-1} whereas all other samples contained low levels of BDE-209 ranging from 8 to 1600 µg g^{-1} except S2 where no trace of BDE-209 was detected. It is worthy to note that the analysis of sample S1 showed the presence of a benzotriazole UV absorber (see Fig S2). The detected levels of BDE-209 were in general very low with regard to levels of BFRs in polymeric materials which can vary between 5 and 30 wt%.[7, 39-40] In all samples, the extraction recoveries for BDE-209 were within the acceptable range (90–110%). This was verified by analyzing triplicate samples spiked with BDE-209 and extracted twice using THF. Second extraction samples showed no or negligible levels of BDE-209.

As for the other PBDEs, nona-BDE (BDE-206 and BDE-208) and octa-BDE (BDE-196 and BDE-197) were the most frequently detected with levels ranging from 13 to 8069 µg g^{-1}. Moreover, in samples S5-S9, the total concentration of nona-BDE and octa-BDE exceeded that of BDE-209.

Table 2. Levels of BDE-209 and other PBDEs (µg g^{-1}) in car seat fabrics and in polyurethane foam collected from ELVs. Samples were scrapped in 2012 at two car dismantling facilities in Sweden and they cover car models from the 1989-1998.[37]

ELV sample	BDE-209	Nona-BDE[a]	Octa-BDE	Hepta-BDE	Hexa-BDE	Penta-BDE	Tetra-BDE
			Fabric				
S1	119571	8069	350	5	nd	nd	nd
S2	nd[b]	13	39	90	nd	nd	nd
S3	1603	51	122	269	nd	nd	nd
S4	549	56	23	11	128	71	10
S5	48	232	686	nd	nd	nd	nd
S6	8	205	144	nd	226	23	9
S7	221	461	162	nd	nd	nd	nd
S8	218	174	266	205	nd	nd	nd

S9	145	256	165	69	nd	nd	nd
Polyurethane foam							
S3	5864	445	295	33	nd	nd	nd
S4	724	31	60	436	867	3867	2606
S5	99	30	nd	278	23	21	40
S6	nd	25	7	147	578	1578	1006
S7	98	116	61	147	nd	68	21
S8	349	16	68	158	40	36	15
S9	20	87	49	90	23	399	101

[a]: the nature of PBDE detected is shown in Table S1 ; [b]: not detected

This finding associated with the low level detected of BDE-209 in these samples suggests that BDE-209 has been degraded over the lifetime of the vehicles. Moreover, among other PBDEs, several hydroxylated PBDEs products, and brominated dibenzofurans and brominated dioxins were detected, which is consistent with previously reported data.[37] The chemical structures of these compounds are presented later in Table 3. These findings suggest that chemical transformation occurred to significant extent in some of the fabric samples.

In addition to nona-BDE and octa-BDE, small levels of hepta-BDE were detected whereas traces of tetra-, penta- and hexa-BDE were detected in S4 and S6. Since no other flame retardants were detected, our analysis indicates that these fabric samples could have been treated initially with commercial deca-formulations. In previous studies, either penta-formulations or deca-formulations have been shown to be dominant in cars. [25, 35, 41-42]

In PUF samples, the level of BDE-209 was highest in sample S3 (5.8 mg g^{-1}) followed by S4 (0.7 mg g^{-1}), and S8 (0.3 mg g^{-1}) whereas much lower levels were measured in other samples (e.g. S5-S7 and S9). Given that DecaBDE formulation is not generally compatible with PUF materials, we suspect that the high level of BDE-209 in S4 could be due to a transfer from the associated fabric, or contamination from other parts of the car or movement of dust. As for the other PBDEs, the highest levels were found in S4 (7.7 mg g^{-1}) followed by S6 (3.2 mg g^{-1}) dominated by penta- and tetra-BDE followed by hexa-BDE. This congener pattern indicates

the use of commercial PentaBDE formulations. The concentrations of other PBDEs excluding BDE-209 in our study (0 – 7.7 mg g^{-1}) are in agreement with the concentrations reported recently for samples collected from ELVs (0.000013–1.4 mg g^{-1}).[37] It is also interesting to note that the only fabric samples that contained detectable levels of tetra-BDE and penta-BDE are S4 and S6 which exhibit the highest levels of PBDEs in PUF. This could suggest a possible transfer or migration of tetra- and penta-BDE from PUF to fabric.

Kinetic of photodegradation of BDE-209

Since BDE-209 absorbs light above 300 nm, it can be photodegraded upon exposure to sunlight. Moreover, comparing UV absorption spectra between solid and dissolved BDE-209 shows that solid BDE-209 can absorb light at higher wavelength which could enhance its photodegradability (see Figure S3). At a concentration of 9600 μg mL^{-1} which corresponds to 2.5% in weight of the fabric, BDE-209 can absorb UVA light up to 350 nm with an absorbance of around 1.4 at 335 nm. Figure 1 illustrates the disappearance of BDE-209 on real S1 vs. spiked sample at 2.5% in weight of S2.

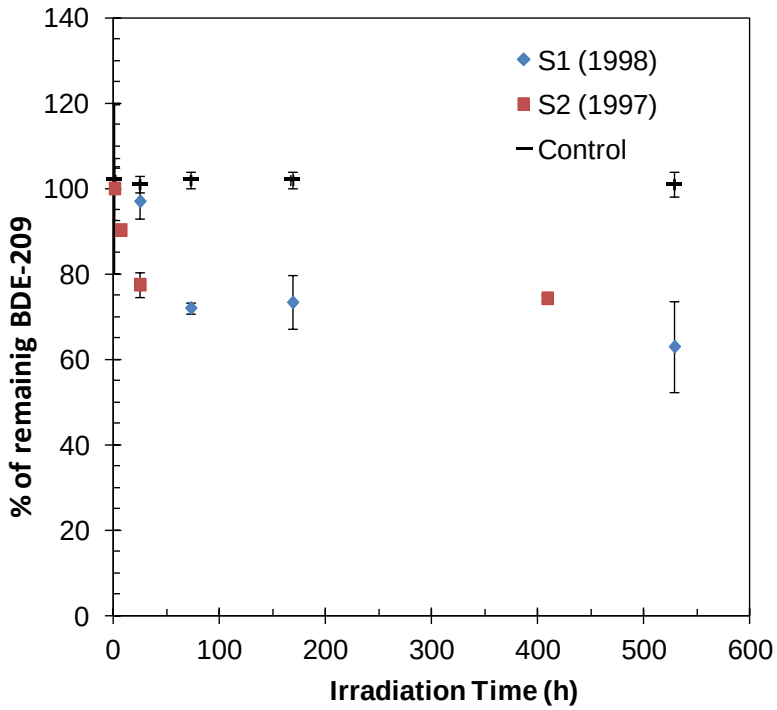


Figure 1. Kinetic profile of BDE-209 degradation during irradiation of fabric samples, real sample (S1) and spiked with BDE-209 (S2) at 2.5% in weight, under irradiation in the Suntest solar simulator (500 W m^{-2}). The Control corresponds to non-irradiated BDE-209 samples. Error bars represent the relative standard deviation (RSD%) obtained from running experiments in triplicates.

No degradation was found in the dark controls throughout the experiment. After around 60 hours of exposure, the concentration of BDE-209 declined to reach approximately 70% of the initial level, indicating prompt initial photodegradation in the fabric matrix. Interestingly, the photodegradation reaches a steady state around 70%. This might be attributed to the fact that a fraction of BDE-209 is protected from light exposure in the samples, where light cannot penetrate. A similar behavior was previously observed by Gerecke et al who reported that photodegradation of PBDEs was limited by the penetration of light into the top few millimeters of soil.[43]. Stapleton et al also reported similar observation during irradiation of BDE-209 in house dust by natural sunlight.[44] Based on our kinetic data, we estimated a first order rate constant of photolysis for BDE-209 in the range of 0.5 x 10^{-3} – 1.0 x 10^{-3} per hour. These values are comparable to those previously reported for the photolysis of BDE-209 on other surfaces such as mineral surfaces and natural dust. As an example, Ahn et al. examined

the photolysis of BDE-209 on mineral surfaces and reported rate constants ranging from 2.9 x 10^{-5} to 1.3 x 10^{-4} per hour following sunlight exposure.[28] On the other hand, Stapleton et al. have found rate constants that vary between 1.7 x 10^{-3} and 2.3 x 10^{-3} and per hour.[44] Based on our estimation, the half-life of BDE-209 in the solar simulator would vary between 30 and 60 days. The sunlight irradiance between 300 and 400 nm in central Europe in summertime conditions averages 22 W m^{-2} over the 24 hours of a day, whereas the tests in the photosimulator are performed at a constant irradiance of 51 W m^{-2} in the region 300-400 nm.[45] We can thus extrapolate the rate constant of photodegradation to outdoor conditions by multiplying by a correction factor of 2. Then, assuming sunlight exposure of 8h every 24h, this leads to BDE-209 half-life of 180 to 360 days. This is in agreement with the estimate of 200 days reported by Stapleton et al. for photolysis of BDE-209 under sunlight exposure.[44]

It is difficult to estimate half-lives of BDE-209 in fabric inside vehicles based on laboratory degradation rates. Nevertheless, approximate estimations are possible. Most vehicle windows filter out a substantial fraction of the shorter wavelengths in the UV-A region of the spectrum where BDE-209 absorbs light. It is estimated that UV wavelengths >335 nm are transmitted through car windows, and that UVB (280-315 nm) transmission of 2% and 16% for UVA (315-400 nm) can occur through side windows whereas UV irradiation >380 nm is transmitted through compound glass windscreens [46-47]. Thus, it is possible that some sunlight radiation will be admitted into interiors of vehicles during opening of windows or even if side windows are closed. Variation of incident light intensity will also affect the half-life of BDE-209. If we assume sunlight exposure per day inside the vehicle at a constant irradiance equal 16% of 22 W.m^{-2}, then the half-life of BDE-209 in fabric inside vehicles would be approximately between 3 and 6 years. This estimate should be taken with precaution given that is includes several assumptions and it was based on a simple extrapolation from

laboratory results on two fabric samples. The variability in the depth of light penetration and presence of UV absorbers could lead to longer lifetime in vehicles.

Given that the photolysis rate of BDE-209 can be influenced by the nature of the support or material used, we also examined the kinetics of BDE-209 in three polymers: cellulose, PS and PET (Figure 2). The results show that photolysis occurs at different rates depending on the nature of the support. BDE photolysis rate is the highest in PS with a rate constant of 0.03 per hour followed by cellulose ($k = 0.003\ h^{-1}$) and PET ($k = 0.005\ h^{-1}$). This difference can be related to the capacity of each material to interact with BDE-209, in particular through their H-donor capacity which can promote debromination and thus accelerate photodegradation.[30, 32] As an example, the C-H bond dissociation energy in PS (ϕ-C-H) is the lowest at 386 kJ mol^{-1}whereas that for cellulose (H-C-O-C-H) is around 389 kJ/mol.[48] The lower dissociation energy of C-H in PS can thus facilitate the debromination and the formation of HBR. However, other factors can play a role such as light penetration depth, the "cage effect", and π stacking between BDE-209 and PS.[28-29, 31, 44, 49-51] Ongoing research is conducted to better understand the high photoreactivity of BDE-209 in PS and its impact on the polymer photoxidation.

The presence of water was also found to accelerate the photodegradation of BDE-209. In fact, hydrated cellulose + BDE-209 showed twice faster degradation than the dry sample, with 50% removal of BDE-209 in 168 hours compared to 28% during the same period under dry conditions (see Figure S4).

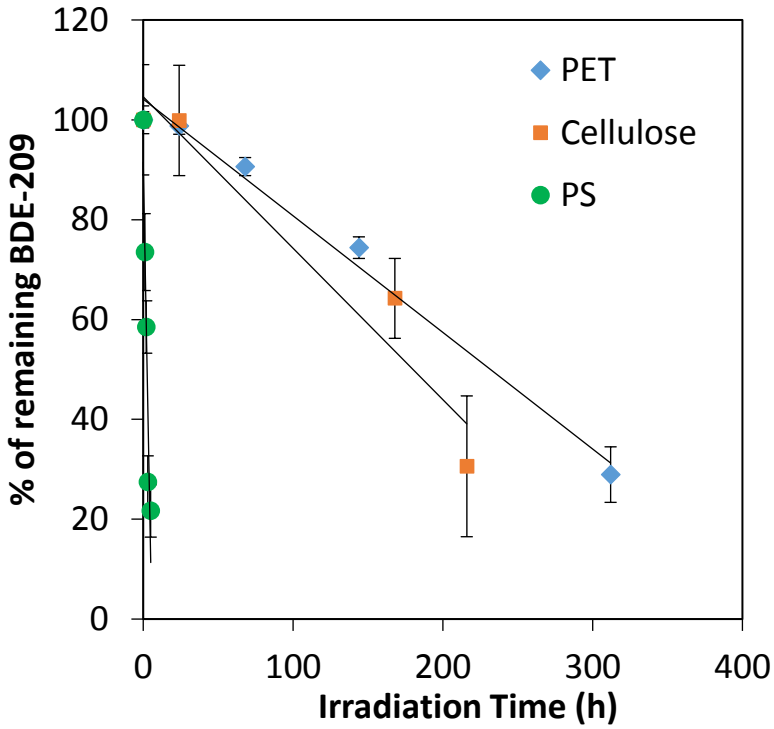


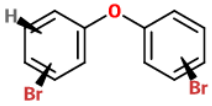
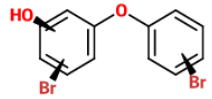
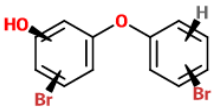
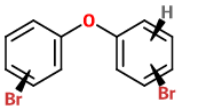
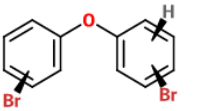
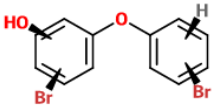
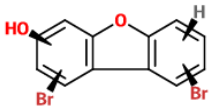
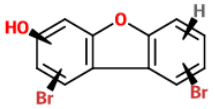
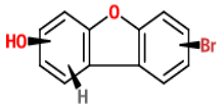
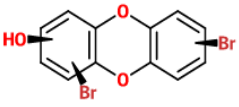
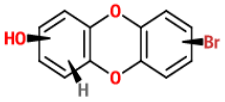
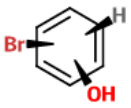
Figure 2. Evolution of BDE-209 remaining concentration under irradiation in the Suntest solar simulator for three spiked polymers: polystyrene (PS), cellulose and polyethylene terephthalate (PET). The initial level of BDE-209 was 2.5% in weight.

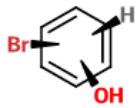
A similar enhancement effect of hydration was also observed for BDE-209 photolysis on PS but the effect was less visible due to the very rapid photolysis of BDE-209.[31] This accelerated degradation might be explained by the H-donor capacity of water which can promote debromination as well as hydroxylation, as shown in scheme 1, pathways B' and E.

Photoproducts of BDE-209 in real and spiked samples.

Table 3 summarizes the photoproducts detected during photolysis of BDE-209 on car seat fabrics irradiated in the laboratory and under sunlight as well as the degradation products identified in real sample collected from an ELV (S3).

Table 3. Comparison of photoproducts in ELV sample (S3) and during irradiation of ELV sample (S2) spiked with BDE-209 in the lab (Suntest) and outdoors (Sunlight).

P[a]	Chemical formula	m/z predicted	m/z[b] observed	Δppm	ELVs	Car seat fabric		structure
						Suntest	Sunlight	
A1	$C_{12}OH^{79}Br_9$ $C_{12}OH^{79}Br_5{}^{81}Br_4$	874.25588 78.2517	874.2563 878.2556	0.6 4.4	d[c]	d	d	
B1	$C_{12}O_2H^{79}Br_9$ $C_{12}O_2H^{79}Br_4{}^{81}Br_5$	888.25288 94.2466	888.25398 94.2480	1.2 1.5	d	d	d	
B2	$C_{12}O_2H_2{}^{79}Br_8$ $C_{12}O_2H_2{}^{79}Br_5{}^{81}Br_3$	810.34238 16.3361	810.3431 816.3371	1.0 1.2	d	d	d	
A2	$C_{12}OH_2{}^{79}Br_8$ $C_{12}OH_2{}^{79}Br_4{}^{81}Br_4$	794.34738 00.3412	794.3481 800.3421	1.0 1.1	nd[c]	d	d	
A3	$C_{12}OH_3{}^{79}Br_7$ $C_{12}OH_3{}^{79}Br_4{}^{81}Br_3$	716.43687 20.4327	716.4391 720.4351	3.2 3.3	nd	d	d	
B3	$C_{12}O_2H_3{}^{79}Br_7$ $C_{12}O_2H_3{}^{79}Br_4{}^{81}Br_3$	732.43187 36.4277	732.4330 736.4288	1.6 1.5	d	d	d	
C1	$C_{12}O_2H_2{}^{79}Br_6$ $C_{12}O_2H_2{}^{79}Br_3{}^{81}Br_3$	652.50566 56.5015	652.5066 656.5029	1.5 2.1	d	d	d	
C2	$C_{12}O_2H_3{}^{79}Br_5$ $C_{12}O_2H_3{}^{79}Br_2{}^{81}Br_3$	572.5971 576.5930	572.5978 576.5936	1.2 1.0	nd	d	d	
C3	$C_{12}O_2H_4{}^{79}Br_4$ $C_{12}O_2H_4{}^{79}Br_2{}^{81}Br_2$	494.6866 498.6825	494.6884 498.6837	3.6 2.4	d	d	d	
D1	$C_{12}O_3H^{79}Br_7$ $C_{12}O_3H^{79}Br_2{}^{81}Br5$	746.4110 750.4069	746.4117 750.4070	0.9 0.1	nd	nd	d	
D2	$C_{12}O_3H_4{}^{79}Br_6$ $C_{12}O_3H_4{}^{79}Br_3{}^{81}Br_3$	670.5162 674.5121	670.5173 674.5130	1.6 1.3	d	d	nd	
E1	$C_6OH^{79}Br_5$ $C_6OH^{79}Br_3{}^{81}Br_2$	482.5866 486.5825	482.5871 486.5828	1.0 0.6	d	d	d	

E2	$C_6O_2H_2{}^{79}Br_4$ $C_6O_2H_2{}^{79}Br_3{}^{81}Br$	420.6710 424.6669	420.6717 424.6674	1.6 1.1	d	d	nd	
[a] P: product; [b]Only the monoisotopic and most intense m/z are presented; [c] d : detected, nd: not detected;								

To obtain a valid comparison, samples were irradiated for different time periods in order to reach the same level of conversion of BDE-209 at about 30%. Due to the lack of authentic standards and inability to collect enough material for structural identification by NMR, a firm assignment of the position of OH and Br groups could not be made.

Five categories of photoproducts are observed, they are represented by the letters A to E. A summary of photolysis degradation pathways leading to these products is illustrated in Scheme 1. The first category of photoproducts regroups debromination photoproducts such as nona-BDE congeners (A1), octa-BDE congeners (A2) and hepta-BDE congeners (A3) (see Table 3). The first two were detected in all samples whereas A3 was not found in ELV real sample. This may be due to that fact that its concentration was lower than the detection limit or that it was further degraded in the ELV sample to produce other photoproducts. A1-A3 are first generation photoproducts as evidenced by their kinetic profile during irradiation of spiked fabric S2 with BDE-209. They reach their maximum level after 24h of irradiation but then progressively disappear due to photolysis, as seen in Figure 3. The second category of photoproducts B contains three photoproducts B1-B3. These products arise from the debromination followed by the replacement of Br by an OH. These compounds are also first generation photoproducts as revealed by their kinetic formation profile depicted in Figure 3. The formation of these photoproducts can occur either in presence of oxygen (pathway B) or in presence of water (pathway B') as proposed in scheme 1. Nona- and octa-BDE were also observed previously in vehicles. The detection of these photoproducts is in agreement with previous observation by Harrad and Abdallah.[42] They reported higher median levels of BDE-202 (octa-BDE) in cabin (14 ng g^{-1}) compared to trunk dust (0.3 ng g^{-1}).[42]

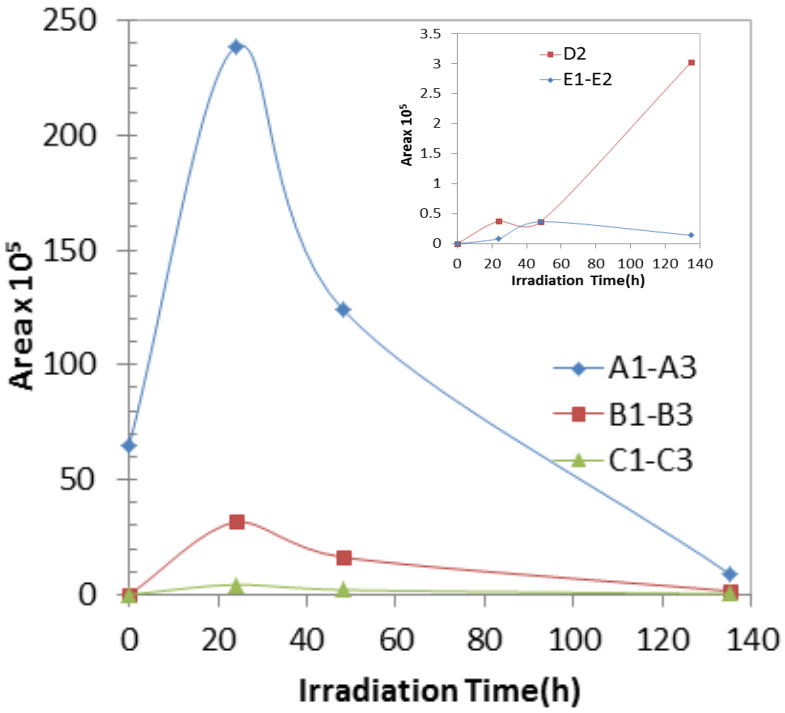
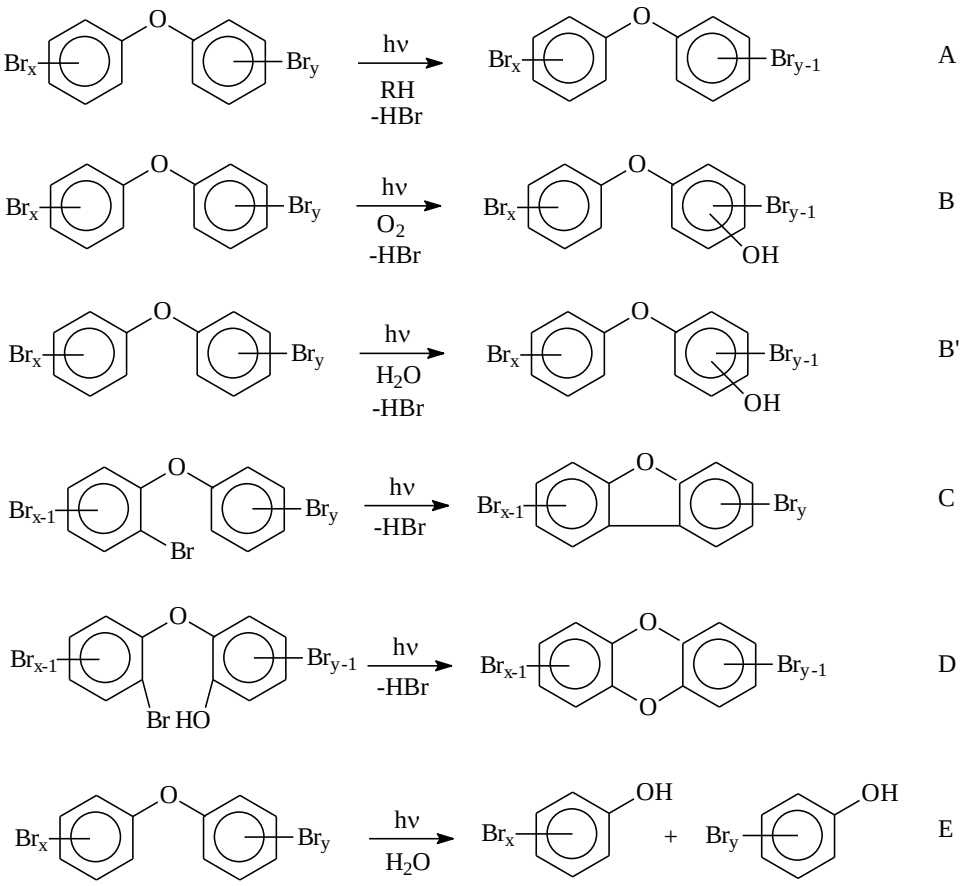


Figure 3. Evolution profiles of BDE-209 photoproducts formed upon irradiation inside a Suntest solar simulator (500 W m^{-2}) of spiked fabric samples containing BDE-209 at an initial level of 2.5% in weight.



Scheme 1. Photodegradation pathways of BDE-209

Since this compound is not present in any commercial formulation, they have assumed that photodegradation may be occurring to a greater extent in the sunlit vehicle cabin compared to the dark vehicle trunk. Our results confirm the photodegradation hypothesis and that it is involved in the formation of this photoproduct as evidenced by its detection in all laboratory irradiated and sunlight exposed samples.

The third group of photoproducts corresponds to hydroxylated polybrominated dibenzofuran (C1-C3). These photoproducts are possibly a second generation group of photoproducts as they most likely have to go through the loss of HBr first before subsequent hydroxylation. This is consistent with their kinetic profile shown in Figure 3 which indicates a slower initial formation rate than for photoproduct groups A and B.

Both groups of photoproducts (B and C) seem to undergo subsequent photodegradation after their formation which means they are not photostable and are intermediates that can undergo subsequent debromination and/or hydroxylation (see Scheme 1).

We also observed the formation of photoproducts with a dioxin moiety (D1 and D2). These photoproducts were detected in the ELV sample (S3) as well during irradiation of spiked fabric sample (S2) in the laboratory and under sunlight exposure on the roof of a building. This indicates that they are clearly photoproducts. We postulate that these compounds arise from the photo-elimination of HBr in ortho position to the ether linkage followed by cyclization (see Scheme 1). These products appear later during irradiation and their levels continue to increase overtime despite their relatively low levels compared to the initial level of BDE-209, suggesting that they are second generation photoproducts.

Assuming similar response factors for products D1-D2 and BDE-209 in HPLC-DAD, we estimate that approximately 1% of BDE-209 is converted after 135 hours on the surface of fabric. PBDFs and PBDDs are priority pollutants that can accumulate in the environment and exhibit relatively high toxicity. Thus the detection of PBDFs and PBDDs photoproducts in both real ELV samples and irradiated fabric samples raises concern about their environmental and health impact during use of fabrics in vehicles but also during waste recycling.

The last category of photoproducts contains two bromophenols: pentabromophenol (E1) and tetrabromophenol (E2). These compounds are generated from the cleavage of the ether linkage. [26] Interestingly, these are the only C-O cleavage products observed above the detection limit. These photoproducts were detected in all samples suggesting that the C-O cleavage also occurs under natural exposure.

When fabric samples spiked with BDE-209 were irradiated in the Suntest for 72 hours and then extracted by 50 mL of pure water, significant levels of both E1 and E2 were detected in

addition to trace levels of B1-B3. The levels of these compounds ranged between 2% and 8% of the levels detected in the fabric upon irradiation. Although no PBDFs or PBDDs were detected, B1-B3 can be potential precursors of PBDFs and PBDDs in water via photolysis. In addition to surface photoproducts, two volatile photoproducts were found to be released during irradiation of spiked with BDE-209: bromomethanol and 1,2-dibromoethane. Unfortunately, quantification of their levels was not possible.

Implications

Our work confirms that photolysis of BDE-209 can occur in sunlit vehicles on the surface of fabric used in car seating fabric as well as possibly upon exposure to sunlight in car dismantling facilities and waste management sites. An estimated half-lifetime of BDE-209 due to photolysis ranged between 1 and 2 years only under natural sunlight exposure and between 3 and 6 years inside vehicles. Nevertheless, we acknowledge that there might be a high uncertainty on this estimate, given that some of the BDE-209 can be applied as "back-coating" in fabric and thus it could be partially protected from direct sunlight, which could result in longer lifetime. Moreover, the nature of polymer treated with BDE-209 was shown to strongly affect its rate of photolysis. Thus, BDE photolysis is much faster in PS than in PET and cellulose. These findings raise the question of the long term efficiency of flame retardant capacity of BDE-209 in materials such as car seat fabrics and outer casings of electronics, respectively.

Analyses of real samples from ELVs revealed that significant degradation have occurred in most cases during use, and that photolysis is responsible for the generation of various products such as hydroxylated- PBDFs and -PBDDs. Due to their persistent properties and potential high toxicity, human exposure to these photoproducts during the long lifetime of car seating in vehicles may be of concern. Furthermore, their presence in the waste collected from ELVs may affect the formation of products of incomplete combustion during waste

management. This should be taken into account in evaluating the efficiency of different waste management strategies for removing these photoproducts and their combustion byproducts.

Another reason of concern is the possible transfer of some water soluble photoproducts into waste water and natural surface water as indicated by the detection of bromophenols in irradiated samples of ELV fabrics after extraction in water. In addition, two volatile photoproducts were found to be formed in the gas phase (bromomethanol and dibromoethane) during irradiation. Their presence in the gas phase might represent a health risk for occupants of old vehicles contaminated with PBDEs.

And last, despite that BDE-209 use is phasing out in many countries, the data generated in this study can provide valuable insights and methodology to study the fate of other flame retardants that are emerging or still in use in many polymeric materials.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Comparison of UV spectra of PBDEs detected by HPLC-DAC in our study and reported by Hites et al (2006). UV spectrum of photoprotector detected in ELV fabric sample S1. Comparison of Suntest Xenon lamp UV-visible emission spectrum and UV-visible absorption spectrum of BDE-209. Effect of hydration on the photodegradation rate of BDE-209. Levels of BDE-209 and other individual PBDEs (μg g^{-1}) in car seat fabrics and in polyurethane foam collected from ELVs.

Acknowledgment.

Amina Khaled thanks the Lebanese Association for Scientific Research (LASeR) for financial support of her Ph.D. The authors thank Martin Leremboure for helping in the identification of PBDEs photoproducts using the LC-ESI-orbitrap mass spectrometry. We also thank Guillaume Voyard for his technical help with the maintenance of the HPLC-DAD apparatus and Anna Henstedt, Bil Sweden AB, for providing the ELV samples and for valuable discussions.

References de l'article

1. Hites, R. A., Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: a meta-analysis of concentrations. *Environ Sci Technol* **2004,** *38*, (4), 945-56.
2. Allen, J. G.; McClean, M. D.; Stapleton, H. M.; Nelson, J. W.; Webster, T. F., Personal exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in residential indoor air. *Environ Sci Technol* **2007,** *41*, (13), 4574-9.
3. Harrad, S.; de Wit, C. A.; Abdallah, M. A.; Bergh, C.; Bjorklund, J. A.; Covaci, A.; Darnerud, P. O.; de Boer, J.; Diamond, M.; Huber, S.; Leonards, P.; Mandalakis, M.; Ostman, C.; Haug, L. S.; Thomsen, C.; Webster, T. F., Indoor contamination with hexabromocyclododecanes, polybrominated diphenyl ethers, and perfluoroalkyl compounds: an important exposure pathway for people? *Environ Sci Technol* **2010,** *44*, (9), 3221-31.
4. Trudel, D.; Scheringer, M.; von Goetz, N.; Hungerbuhler, K., Total consumer exposure to polybrominated diphenyl ethers in North America and Europe. *Environ Sci Technol* **2011,** *45*, (6), 2391-7.
5. Anh, H. Q.; Nam, V. D.; Tri, T. M.; Ha, N. M.; Ngoc, N. T.; Mai, P. T.; Anh, D. H.; Minh, N. H.; Tuan, N. A.; Minh, T. B., Polybrominated diphenyl ethers in plastic products, indoor dust, sediment and fish from informal e-waste recycling sites in Vietnam: a comprehensive assessment of contamination, accumulation pattern, emissions, and human exposure. *Environ Geochem Health* **2016**.
6. Leung, A. O.; Zheng, J.; Yu, C. K.; Liu, W. K.; Wong, C. K.; Cai, Z.; Wong, M. H., Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in surface dust at an E-waste processing site in Southeast China. *Environ Sci Technol* **2011,** *45*, (13), 5775-82.
7. Stapleton, H. M.; Klosterhaus, S.; Keller, A.; Ferguson, P. L.; van Bergen, S.; Cooper, E.; Webster, T. F.; Blum, A., Identification of flame retardants in polyurethane foam collected from baby products. *Environ Sci Technol* **2011,** *45*, (12), 5323-31.
8. Sjodin, A.; Wong, L. Y.; Jones, R. S.; Park, A.; Zhang, Y.; Hodge, C.; Dipietro, E.; McClure, C.; Turner, W.; Needham, L. L.; Patterson, D. G., Jr., Serum concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polybrominated biphenyl (PBB) in the United States population: 2003-2004. *Environ Sci Technol* **2008,** *42*, (4), 1377-84.
9. Qiu, X.; Bigsby, R. M.; Hites, R. A., Hydroxylated metabolites of polybrominated diphenyl ethers in human blood samples from the United States. *Environ Health Perspect* **2009,** *117*, (1), 93-8.
10. Li, F.; Xie, Q.; Li, X.; Li, N.; Chi, P.; Chen, J.; Wang, Z.; Hao, C., Hormone activity of hydroxylated polybrominated diphenyl ethers on human thyroid receptor-beta: in vitro and in silico investigations. *Environ Health Perspect* **2010,** *118*, (5), 602-6.

11. Ji, K.; Choi, K.; Giesy, J. P.; Musarrat, J.; Takeda, S., Genotoxicity of several polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hydroxylated PBDEs, and their mechanisms of toxicity. *Environ Sci Technol* **2011,** *45*, (11), 5003-8.
12. Harrad, S.; Abdallah, M. A., Concentrations of Polybrominated Diphenyl Ethers, Hexabromocyclododecanes and Tetrabromobisphenol-A in Breast Milk from United Kingdom Women Do Not Decrease over Twelve Months of Lactation. *Environ Sci Technol* **2015,** *49*, (23), 13899-903.
13. Farrar, N. J.; Smith, K. E.; Lee, R. G.; Thomas, G. O.; Sweetman, A. J.; Jones, K. C., Atmospheric emissions of polybrominated diphenyl ethers and other persistent organic pollutants during a major anthropogenic combustion event. *Environ Sci Technol* **2004,** *38*, (6), 1681-5.
14. Birla, P.; Kamens, R. M., Effect of Combustion Temperature on the Atmospheric Stability of polybrominated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans. *Environ Sci Technol* **1994,** *28*, (8), 1437-43.
15. Ma, J.; Addink, R.; Yun, S.; Cheng, J.; Wang, W.; Kannan, K., Polybrominated dibenzo-p-dioxins/ dibenzofurans and polybrominated diphenyl ethers in soil, vegetation, workshop-floor dust, and electronic shredder residue from an electronic waste recycling facility and in soils from a chemical industrial complex in eastern China. *Environ Sci Technol* **2009,** *43*, (19), 7350-6.
16. Zota, A. R.; Rudel, R. A.; Morello-Frosch, R. A.; Brody, J. G., Elevated house dust and serum concentrations of PBDEs in California: unintended consequences of furniture flammability standards? *Environ Sci Technol* **2008,** *42*, (21), 8158-64.
17. La, A. G. M. J.; Hale, R. C.; Harvey, E., Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures. *Environ Sci Technol* **2006,** *40*, (20), 6247-54.
18. Sindiku, O.; Babayemi, J.; Osibanjo, O.; Schlummer, M.; Schluep, M.; Watson, A.; Weber, R., Polybrominated diphenyl ethers listed as Stockholm Convention POPs, other brominated flame retardants and heavy metals in e-waste polymers in Nigeria. *Environ Sci Pollut Res Int* **2015,** *22*, (19), 14489-501.
19. The European Commission (9 February 2017). "Commission Regulation (EU) 2017/227". Official Journal of the European Union. L35: 6–9.
20. Labunska, I.; Harrad, S.; Santillo, D.; Johnston, P.; Brigden, K., Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in soil, sediment and dust samples collected from various electronic waste recycling sites within Guiyu town, southern China. *Environ Sci Process Impacts* **2013,** *15*, (2), 503-11.
21. Liu, H.; Zhou, Q.; Wang, Y.; Zhang, Q.; Cai, Z.; Jiang, G., E-waste recycling induced polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-furans pollution in the ambient environment. *Environ Int* **2008,** *34*, (1), 67-72.
22. Odusanya, D. O.; Okonkwo, J. O.; Botha, B., Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in leachates from selected landfill sites in South Africa. *Waste Manag* **2009,** *29*, (1), 96-102.
23. Schenker, U.; Soltermann, F.; Scheringer, M.; Hungerbuhler, K., Modeling the environmental fate of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): the importance of photolysis for the formation of lighter PBDEs. *Environ Sci Technol* **2008,** *42*, (24), 9244-9.
24. Wang, R.; Li, H.; Tao, X.; Tang, T.; Lin, H.; Huang, K.; Zhong, Z.; Yang, X.; Dang, Z.; Yin, H.; Lu, G., Photodebromination behaviors of polybrominated diphenyl ethers in methanol/water systems: Mechanisms and predicting descriptors. *Sci Total Environ* **2017,** *595*, 666-672.
25. Lagalante, A. F.; Shedden, C. S.; Greenbacker, P. W., Levels of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in dust from personal automobiles in conjunction with studies on the photochemical degradation of decabromodiphenyl ether (BDE-209). *Environ Int* **2011,** *37*, (5), 899-906.
26. Zhao, Q.; Zhao, H.; Quan, X.; He, X.; Chen, S., Photochemical Formation of Hydroxylated Polybrominated Diphenyl Ethers (OH-PBDEs) from Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Aqueous Solution under Simulated Solar Light Irradiation. *Environ Sci Technol* **2015,** *49*, (15), 9092-9.
27. Rodenburg, L. A.; Meng, Q.; Yee, D.; Greenfield, B. K., Evidence for photochemical and microbial debromination of polybrominated diphenyl ether flame retardants in San Francisco Bay sediment. *Chemosphere* **2014,** *106*, 36-43.

28. Ahn, M.-Y.; Filley, T. R.; Jafvert, C. T.; Nies, L.; Hua, I.; Bezares-Cruz, J., Photodegradation of Decabromodiphenyl Ether Adsorbed onto Clay Minerals, Metal Oxides, and Sediment. *Environmental Science & Technology* **2006,** *40*, (1), 215-220.
29. Soderstrom, G.; Sellstrom, U.; de Wit, C. A.; Tysklind, M., Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209). *Environ Sci Technol* **2004,** *38*, (1), 127-32.
30. Eriksson, J.; Green, N.; Marsh, G.; Bergman, A., Photochemical decomposition of 15 polybrominated diphenyl ether congeners in methanol/water. *Environ Sci Technol* **2004,** *38*, (11), 3119-25.
31. Kajiwara, N.; Noma, Y.; Takigami, H., Photolysis Studies of Technical Decabromodiphenyl Ether (DecaBDE) and Ethane (DeBDethane) in Plastics under Natural Sunlight. *Environmental Science & Technology* **2008,** *42*, (12), 4404-4409.
32. Antoš, K.; Sedlárˇ, J., Influence of aromatic brominated flame retardants on alkane photo-oxidation: A model and polymer study. *Polymer Degradation and Stability* **2005,** *90*, (1), 180-187.
33. Moleenar, A. PST - Aim to realise 95% ELV-recycling in the Netherlands by means of post shredder technology, LIFE10 ENV/NL/000027. Available from http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=search.dspPage&n_proj_id=4006.
34. Redin, L. A.; Hjelt, M.; Marklund, S., Co-combustion of shredder residues and municipal solid waste in a Swedish municipal solid waste incinerator. *Waste Manag Res* **2001,** *19*, (6), 518-25.
35. Lagalante, A. F.; Oswald, T. D.; Calvosa, F. C., Polybrominated diphenyl ether (PBDE) levels in dust from previously owned automobiles at United States dealerships. *Environ Int* **2009,** *35*, (3), 539-44.
36. Harrad, S.; Hazrati, S.; Ibarra, C., Concentrations of polychlorinated biphenyls in indoor air and polybrominated diphenyl ethers in indoor air and dust in Birmingham, United Kingdom: implications for human exposure. *Environ Sci Technol* **2006,** *40*, (15), 4633-8.
37. Redin, L.; Niinipuu, M.; Jansson, S., Occurrence of brominated diphenyl ethers, dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in foam materials in scrapped car seats from 1985 to 2012. *Waste Manag* **2017,** *61*, 300-306.
38. Raff, J. D.; Hites, R. A., Deposition versus photochemical removal of PBDEs from Lake Superior air. *Environ Sci Technol* **2007,** *41*, (19), 6725-31.
39. Stapleton, H. M.; Sharma, S.; Getzinger, G.; Ferguson, P. L.; Gabriel, M.; Webster, T. F.; Blum, A., Novel and high volume use flame retardants in US couches reflective of the 2005 PentaBDE phase out. *Environ Sci Technol* **2012,** *46*, (24), 13432-9.
40. Gomes, G.; Ward, P.; Lorenzo, A.; Hoffman, K.; Stapleton, H. M., Characterizing Flame Retardant Applications and Potential Human Exposure in Backpacking Tents. *Environ Sci Technol* **2016,** *50*, (10), 5338-45.
41. Cunha, S. C.; Kalachova, K.; Pulkrabova, J.; Fernandes, J. O.; Oliveira, M. B.; Alves, A.; Hajslova, J., Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) contents in house and car dust of Portugal by pressurized liquid extraction (PLE) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). *Chemosphere* **2010,** *78*, (10), 1263-71.
42. Harrad, S.; Abdallah, M. A., Brominated flame retardants in dust from UK cars--within-vehicle spatial variability, evidence for degradation and exposure implications. *Chemosphere* **2011,** *82*, (9), 1240-5.
43. Gerecke, A. C.; Hartmann, P. C.; Heeb, N. V.; Kohler, H. P.; Giger, W.; Schmid, P.; Zennegg, M.; Kohler, M., Anaerobic degradation of decabromodiphenyl ether. *Environ Sci Technol* **2005,** *39*, (4), 1078-83.
44. Stapleton, H. M.; Dodder, N. G., Photodegradation of decabromodiphenyl ether in house dust by natural sunlight. *Environ Toxicol Chem* **2008,** *27*, (2), 306-12.
45. Frank, R.; Klöpffer, W., Spectral solar photon irradiance in Central Europe and the adjacent North Sea. *Chemosphere* **1988,** *17*, (5), 985-994.
46. Moehrle, M.; Soballa, M.; Korn, M., UV exposure in cars. *Photodermatol Photoimmunol Photomed* **2003,** *19*, (4), 175-81.

47. Castanedo-Cazares, J. P.; Ehnis-Perez, A.; Zuniga-Yudiche, M.; Torres-Alvarez, B., [Motor vehicles and ultraviolet exposure in Mexico]. *Rev Invest Clin* **2012,** *64*, (6 Pt 2), 620-4.
48. Murov, S. L., Carmichael, I. Hug, E.L., *Handbook of photochemistry 2nd edition*. NewYork, 1993.
49. Xie, Q.; Chen, J.; Shao, J.; Chen, C. e.; Zhao, H.; Hao, C., Important role of reaction field in photodegradation of deca-bromodiphenyl ether: Theoretical and experimental investigations of solvent effects. *Chemosphere* **2009,** *76*, (11), 1486-1490.
50. Davis, E. F.; Stapleton, H. M., Photodegradation pathways of nonabrominated diphenyl ethers, 2-ethylhexyltetrabromobenzoate and di(2-ethylhexyl)tetrabromophthalate: identifying potential markers of photodegradation. *Environ Sci Technol* **2009,** *43*, (15), 5739-46.
51. Pan, L.; Bian, W.; Zhang, J., The effect of explicit solvent on photodegradation of decabromodiphenyl ether in toluene: insights from theoretical study. *J Phys Chem A* **2013,** *117*, (25), 5291-8.

Supporting Information

Characterization and photodegradation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in car seat fabrics from end-of-life vehicles

Amina Khaled[1], Claire Richard[1], Lisa Redin[2], Mirva Niinipuu[2], Stina Jansson[2], Farouk Jaber[3], Mohamad Sleiman[1*]

[1] Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, F-63000 Clermont–Ferrand, France.

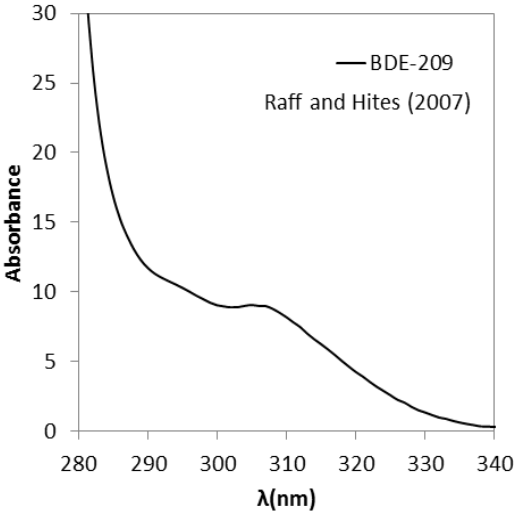
[2] Umeå University, Department of Chemistry, SE-90187 Umeå, Sweden.

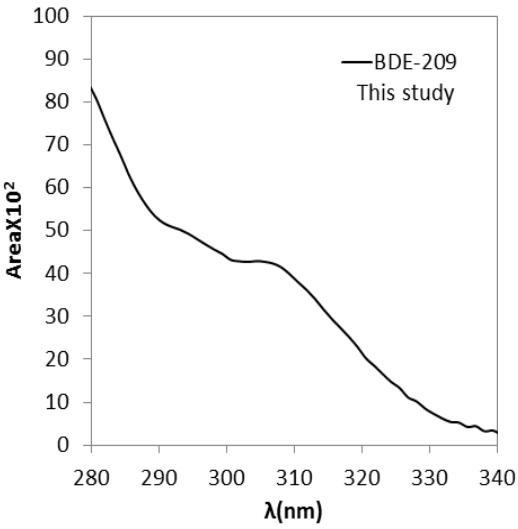
[3] Laboratory of Analysis of Organic Compounds (509), Faculty of Sciences I, Lebanese University, Hadath, Beirut, Lebanon.

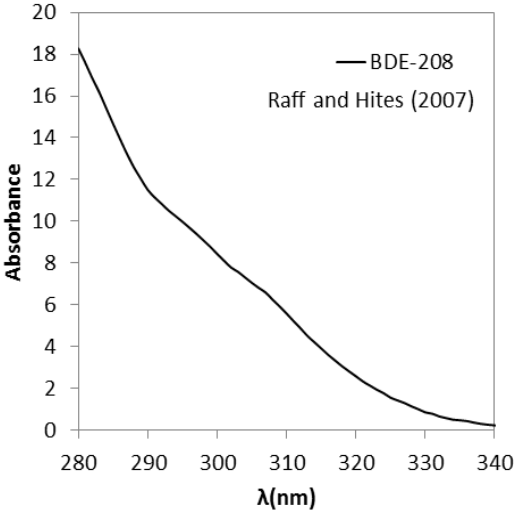
*Corresponding author: M Sleiman

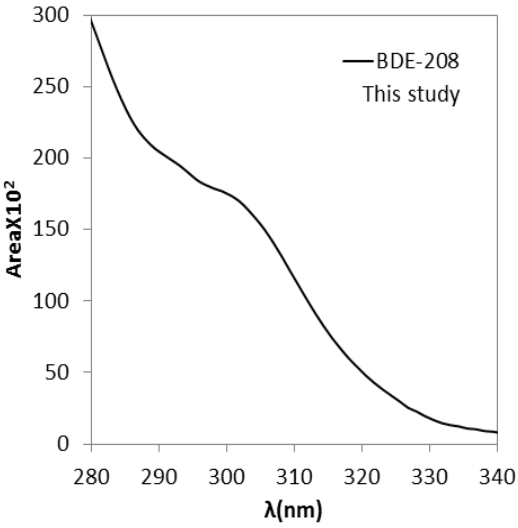
Email: mohamad.sleiman@sigma-clermont.fr

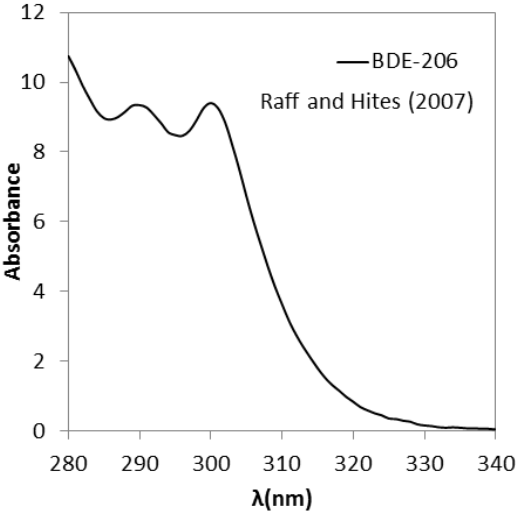
Tel: +33 (0)4 73 40 76 35

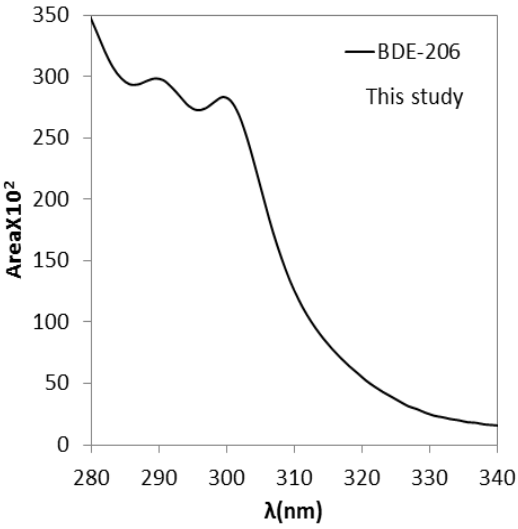

BDE-209
Raff and Hites (2007)
Absorbance
λ(nm)

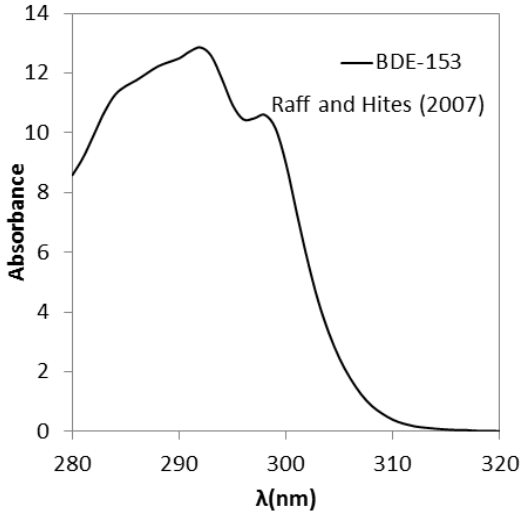

BDE-209
This study
AreaX10²
λ(nm)

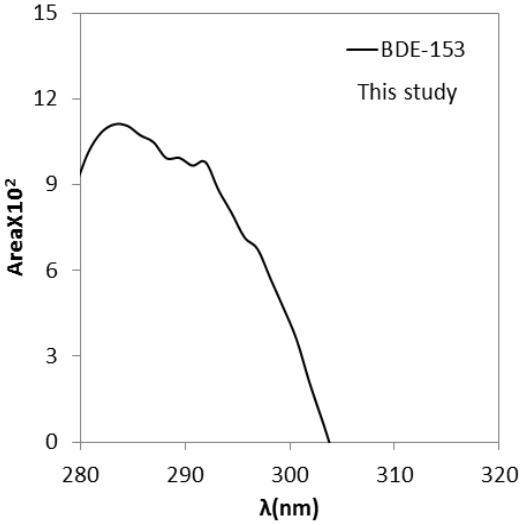

BDE-208
Raff and Hites (2007)
Absorbance
λ(nm)

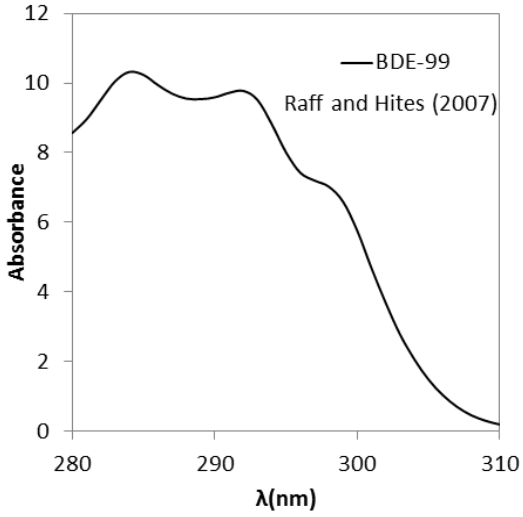

BDE-208
This study
AreaX10²
λ(nm)

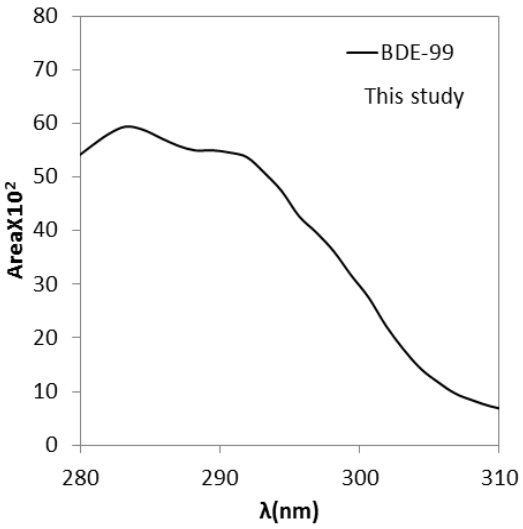

BDE-206
Raff and Hites (2007)
Absorbance
λ(nm)

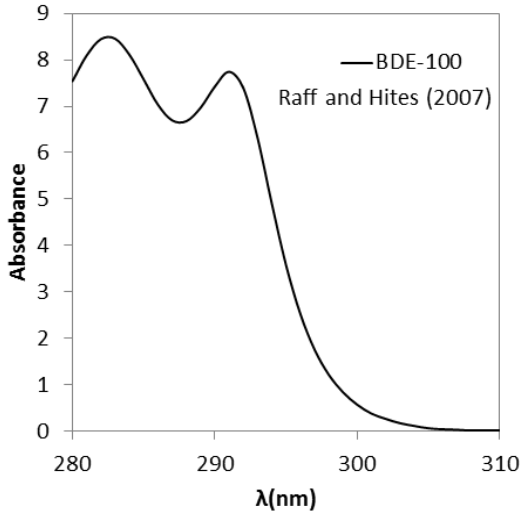

BDE-206
This study
AreaX10²
λ(nm)

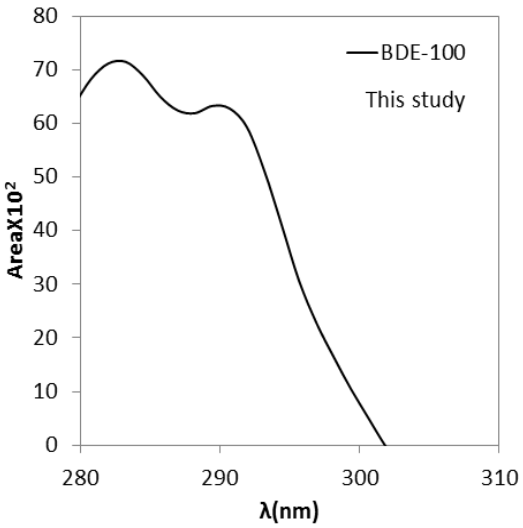

BDE-153
Raff and Hites (2007)
Absorbance
λ(nm)


BDE-153
This study
AreaX10²
λ(nm)


BDE-99
Raff and Hites (2007)
Absorbance
λ(nm)


BDE-99
This study
AreaX10²
λ(nm)


BDE-100
Raff and Hites (2007)
Absorbance
λ(nm)


BDE-100
This study
AreaX10²
λ(nm)

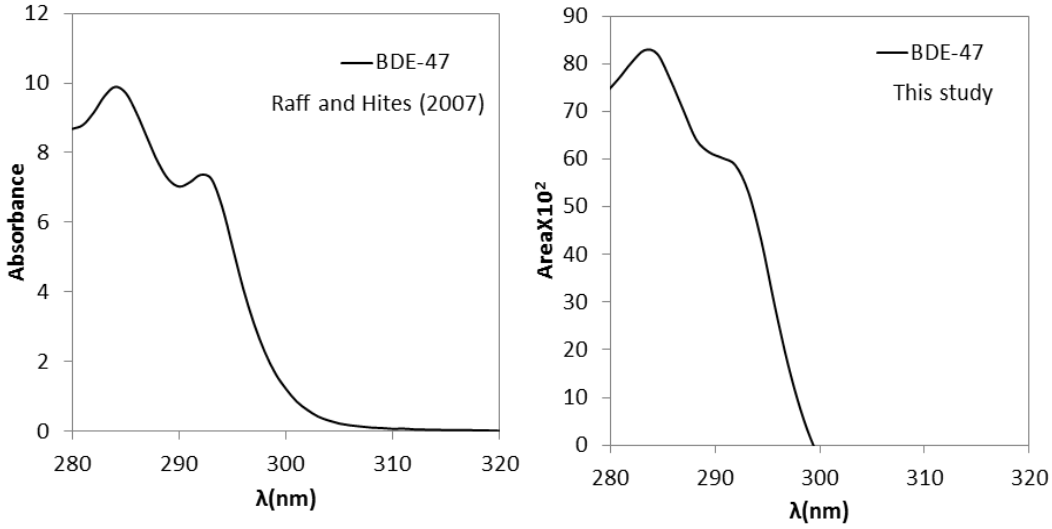


Figure S1. Comparison of UV spectra of PBDEs detected by HPLC-DAC in our study right column) and those reported by Raff and Hites (2007) (link column).

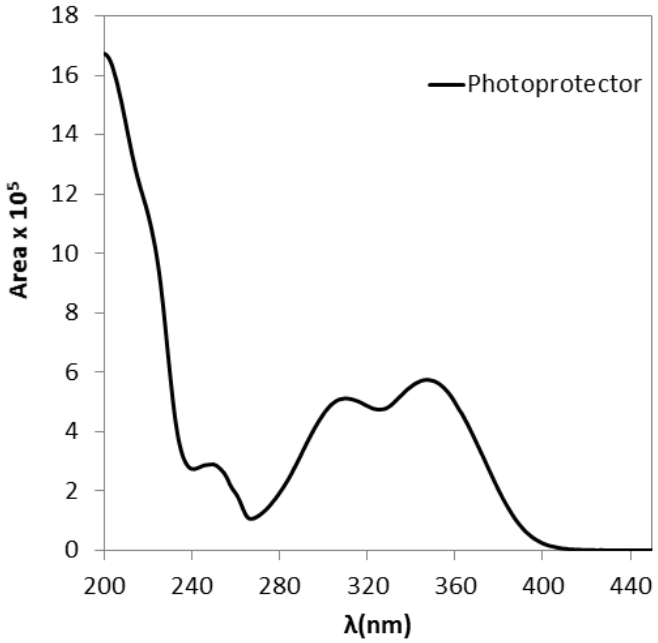


Figure S2. UV spectrum of a benzotriazole UV absorber detected in ELV fabric sample S1.

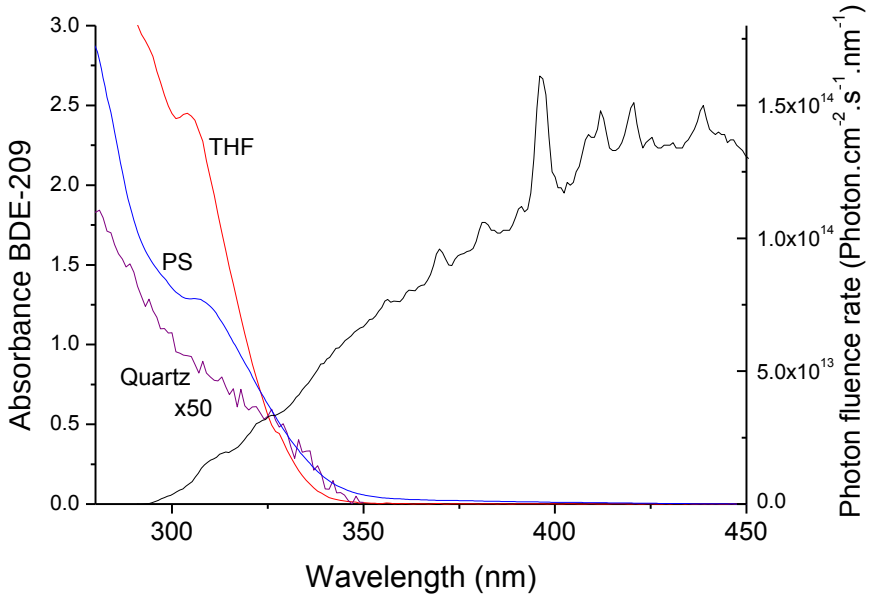


Figure S3. Comparison of Suntest Xenon lamp UV-visible emission spectrum and UV-visible absorption spectrum of BDE-209 at 9600 µg/mL in tetrahydrofuran, in PS (2.5% wt) and as a pure deposit on Quartz.

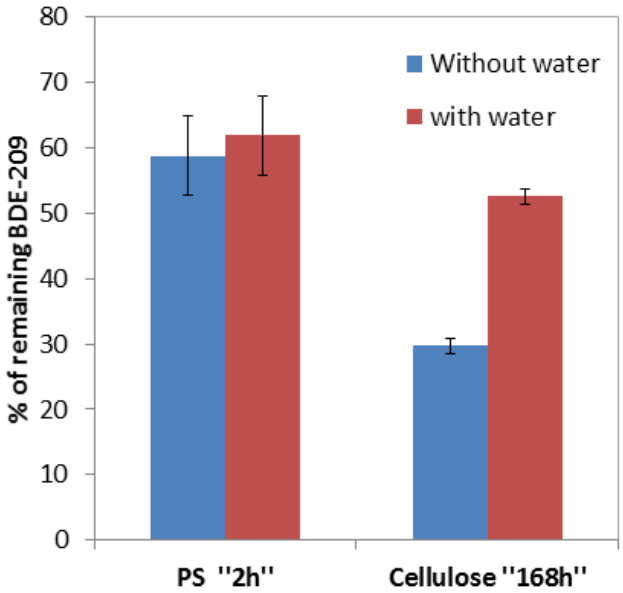


Figure S4. Effect of hydration on the photodegradation rate of BDE-209 impregnated at 2.5% in weight in cellulose and polystyrene films of 200 □m thickness and irradiated in a simulated sunlight exposure chamber (Suntest XPS, Atlas) at 550 W m^{-2}.

Table S1. Levels of BDE-209 and individual PBDEs (μg g^{-1}) in car seat fabrics and in polyurethane foam collected from ELVs.

ELV	BDE-209	BDE-208	BDE-206	BDE-196	BDE-197	BDE-183	BDE-154	BDE-153	BDE-99	BDE-100	BDE-47
					FABRIC						
S1	119571	125	7943	nd	3	5	nd	nd	nd	nd	nd
S2	nd	nd	13	39	nd	90	nd	nd	nd	nd	nd
S3	1603	34	16	nd	122	269	nd	nd	nd	nd	nd
S4	549	46	10	nd	nd	11	14	114	71	nd	10
S5	48	232	nd	416	270	nd	nd	nd	nd	nd	nd
S6	8	205	nd	nd	144	nd	36	190	23	nd	9
S7	221	434	27	51	110	nd	nd	nd	nd	nd	nd
S8	218	171	2	3	262	205	nd	nd	nd	nd	nd
S9	145	256	nd	nd	165	69	nd	nd	nd	nd	nd
					POLYURETHANE FOAM						
S3	5864	63	382	27	267	33	nd	nd	nd	nd	nd
S4	724	14	17	nd	60	436	279	867	2870	717	2606
S5	99	21	9	nd	nd	278	2	21	21	nd	40
S6	nd	19	5	nd	7	147	123	455	1090	363	1006
S7	98	20	95	nd	61	147	nd	nd	68	nd	21
S8	349	nd	16	16	52	158	8	32	36	nd	15
S9	20	nd	87	nd	49	90	8	15	350	49	101

Chapitre 4

Etude comparative de la photodégradation des retardateurs de flamme bromés dans des matrices liquides et solides

1. Objectifs du travail

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré que le BDE-209 se photodégrade lorsqu'il est exposé à la lumière solaire dans les textiles et plus généralement en matrice solide. Cette réaction dépend du milieu, elle est plus rapide dans le polystyrène que dans le polyéthylène téréphtalate ou la cellulose. Pour expliquer ces phénomènes, nous avons entrepris l'étude de la phototransformation du BDE-209 en solvant organique et dans le polystyrène. Nous avons étendu cette étude à d'autres retardateurs de flamme bromés (RFBs) eux-aussi largement utilisés comme additifs dans les plastiques, textiles et matériaux électroniques. Les RFBs choisis sont le tétrabromobisphénol A (TBBPA) et deux de ses dérivés.

L'objectif du travail a été de

1. Comparer la photoréactivité du BDE-209, du TBBPA et des alternatifs plus récents le TBBPA-DBPE et le TBBPA-BAE en solution dans le THF et en solide dans le PS

2. Identifier les photoproduits de ces molécules formées dans les deux milieux et discuter leurs voies de phototransformation

3. Mettre en évidence un éventuel effet réciproque de photodégradation entre les additifs et la matrice.

2. Méthodologie

Les différents RFBs: le BDE-209, le TBBPA, le TBBPA-DBPE et le TBBPA-BAE deux dérivés du TBBPA classés comme Novel Brominated Flamme Retardant ont d'abord été préparés en solution dans le THF à une concentration de 10^{-4}M. Ces mêmes molécules à l'exception du TBBPA-BAE ont également été incorporées dans des films de PS ayant une épaisseur de 80-100 µm. Pour le calcul du rendement quantique, ils étaient à un taux de 2% en poids et pour l'étude cinétique à un taux de 8%. Les spectres UV des différentes molécules dans les deux milieux ont été enregistrés.

Le rendement quantique de ces différentes molécules dans le THF a été déterminé en irradiant les solutions en lumière monochromatique à 290 nm. Pour les irradiations en milieu solide, nous avons choisi la longueur d'irradiation pour avoir une absorbance autour de 0,3.

Des irradiations en lumière polychromatique (enceinte 300-450 nm et simulateur solaire) ont également permis de suivre la cinétique de photodégradation des différentes molécules. Les pourcentages de photodégradation dans le PS ont été déterminés par analyse HPLC après extraction par une méthode optimisée au laboratoire. Des analyses spectroscopiques comme l'IR en transmission et l'IR-ATR ont été réalisées en parallèle.

Les photoproduits de chacune de ces molécules ont été identifiés dans les deux milieux et comparé. L'ensemble de ces résultats a été exploité pour proposer des voies de photodégrradation du TBBPA et TBBPA-DBPE.

3. Principaux résultats

Rendements quantiques:

Dans le THF, les valeurs de rendement quantique sont de 0,27 pour le BDE-209, 0,05 pour le TBBPA, 0,19 pour le TBBPA-DBPE et 0,08 pour le TBBPA-BAE.

Dans le PS, les valeurs sont de 0,89 pour le BDE-209, 0,82 pour le TBBPA et 0,84 pour le TBBPA-DBPE

Les rendements quantiques sont beaucoup plus élevés dans le PS que dans le THF. Cet écart peut être dû à un effet mutuel entre le PS et la molécule RFB comme par exemple le Π stacking ou encore l'effet donneur H élevé du PS qui va alors favoriser la débromination et donc accélérer la photodégradation.

Cinétiques de photodégradation:

Dans le THF, la vitesse de photodégradation est la plus grande pour BDE-209 suivi de TBBPA et de TBBPA-DBPE.

Dans le PS, les cinétiques atteignent un plateau, la détermination de la vitesse de photodégradation dépend donc du temps choisi pour le calcul. Si on considère les 10 premières heures d'irradiation, c'est le BDE-209 qui présente la vitesse de photodégradation la plus élevée comme dans le cas du THF. En revanche si on considère une période plus longue, par exemple > 50 h, ce n'est plus le cas. Le pourcentage de photodégradation mesurée était ~ de 62% pour le TBBPA-DBPE, 45% pour le TBBPA et 30% pour le BDE-209. De plus, durant cette période un jaunissement du PS a eu lieu ce qui est une preuve de la photodégradation de ce dernier.

Etude analytique de la photodégradation:

Les photoproduits du BDE-209 appartiennent à 5 familles différentes: produits de débromination, produits hydroxylés, polybromodibenzofuranes hydroxylés, dioxines et bromophénols ; ce sont les mêmes photoproduits que ceux retrouvés dans le textile (voir chapitre 3).

Pour TBBPA-BAE, 7 produits de photodégradation ont été identifiés dans le THF. Cette molécule on n'a pas pu être préparée dans le PS. Il s'agit principalement de produits de débromination, de produits hydroxylés et de produits de déméthylation.

Pour TBBPA et TBBPA-DBPE, 11 photoproduits ont été identifiés ; ils appartiennent à des familles différentes: produits de débromination, produits hydroxylés, produits d'oxydation, produits de clivage de la liaison C-C et bromophénols.

La comparaison des résultats analytiques dans les deux milieux certains montre qu'il y a un grand nombre de photoproduits communs aux deux milieux. D'autres ont l'air spécifique du PS. Ils pourraient provenir de son oxydation suivie d'une bromation.

4. Conclusions

Dans cette étude, le rendement quantique de phototarnsformation des différents RFBs ont été déterminés dans le THF et dans le PS. Les valeurs sont beaucoup plus élevées dans la matrice polymère qu'en solution ; ceci est dû probablement à l'existence d'un effet mutuel

d’accélération de la photodégradation entre la molécule RFB et le PS. Cette hypothèse est corroborée par le fait que la molécule RFB possédant le rendement quantique le plus élevé induit la photodégradation la plus rapide du PS. Ceci provoque le jaunissement du PS qui à son tour joue le rôle d’effet d’écran sur la photodégradation du RFB et donc ralentit de façon très importante sa vitesse de leur dégradation. La dégradation du RFB atteint alors un plateau.

L’analyse des photoproduits du TBBPA et de ses dérivés dans le THF et le PS a montré l’existence de certains photoproduits communs. D’autres photoproduits ont été uniquement détectés dans les échantillons du PS. La structure de ces photoproduits indique qu’ils peuvent résulter de l’oxydation du PS suivie de leur bromation.

Afin de mieux comprendre le mécanisme d’oxydation du PS et la formation de ses photoproduits en présence des RFBs, une étude plus poussée a été réalisée. Celle-ci est présentée dans le chapitre 5.

Ces travaux ont été publiés dans le journal Chemosphere en 2018.

Photodegradation of brominated flame retardants in polystyrene:

quantum yields, products and influencing factors

Chemosphere 211 (2018) 943–951

Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere

Photodegradation of brominated flame retardants in polystyrene: Quantum yields, products and influencing factors

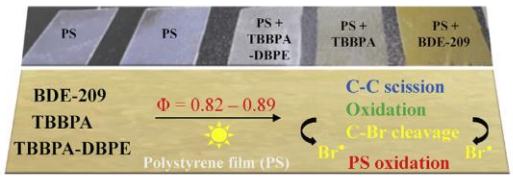
Amina Khaled [a], Claire Richard [a], Agnès Rivaton [a], Farouk Jaber [b], Mohamad Sleiman [a, *]

[a] Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, F-63000 Clermont–Ferrand, France
[b] Laboratory of Analysis of Organic Compounds (509), Faculty of Sciences I, Lebanese University, Hadath, Beirut, Lebanon

HIGHLIGHTS

- Quantum yields of four BFRs were measured in tetrahydrofuran and polystyrene.
- Higher photoreactivity of BFRs was observed in polystyrene.
- Photodegradation of BFRs induced oxidation and yellowing of polystyrene.
- The less absorbing BFR was found to be further degraded during irradiation.
- C7-brominated photoproducts of polystyrene oxidation were detected for the first time.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
Received 18 April 2018
Received in revised form
21 July 2018
Accepted 23 July 2018
Available online 30 July 2018

Handling Editor: J. de Boer

Keywords:
Polybrominated diphenyl ethers
Tetrabromobipsphenol A
Kinetic
Fate

ABSTRACT

Brominated flame retardants (BFRs) are widely used as additives in plastics, textiles and electronics materials. Here, we investigated the photodegradation of four BFRs including decabromobiphenylether (BDE-209), tetrabromobipsphenol A (TBBPA), tetrabromobisphenol A-bis(2,3-dibromopropylether) (TBBPA-DBPE) and tetrabromobisphenol A bis (allyl) ether (TBBPA-BAE). Experiments were carried out in polystyrene (PS) films using monochromatic and polychromatic irradiations. For comparison, irradiations were also carried in a solvent (tetrahydrofuran: THF). Monitoring of BFR degradation was performed using bulk and surface infrared (IR) measurements, as well as by extraction and HPLC-UV. Photoproducts were characterized using HPLC-high resolution electrospray ionization mass spectrometry (HPLC-ESI-Orbitrap-MS).

All four BFRs underwent photochemical transformation in THF at 290 nm with a quantum yield (Φ) ranging from 0.05 for TBBPA to 0.27 for BDE-209, indicating an increase of photoreactivity with the number of Br atoms in BFRs. On the other hand, no major difference in the Φ values was observed when BFRs were embedded in PS films (Φ: 0.82–0.89). The higher photoreactivity in PS appears to be associated with a fast oxidation of PS as revealed by infrared (IR) analysis and yellowing of the films. Interestingly, the faster the yellowing occurred, the faster the BFR degradation was inhibited due to light screening effect. Several major photoproducts were identified for TBBPA and TBBPA-DBPE. Additional photoproducts possibly arising from PS oxidation and bromination by $Br^{\bullet}$ were observed for the first time. This work provides a better understanding of the reactivity and fate of BFRs in polymers allowing for a better assessment of their environmental impacts.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Brominated flame retardants (BFRs) are ubiquitous industrial chemicals that are commonly used in plastics, textiles and electrical /electronic equipment to improve their fire resistance (de Wit, 2002; Birnbaum and Staskal, 2004). BFRs include more than 75 different substances which belong to three main groups: polybrominated diphenyl ethers and biphenyls (PBDEs and PBBs), hexabromocyclododecanes (HBCDs), tetrabromobisphenol A (TBBPA) and derivates (Alaee et al., 2003). Due to their toxicity and environmental persistence, strict bans on the production and use of several PBDEs (penta-, octa-, deca-BDE) have been introduced. Furthermore, these BFRs were listed under the Stockholm convention for persistent organic pollutants (POPs)(Sindiku et al., 2015). Other emerging BFRs, dubbed as novel BFRs (NBFRs) have been introduced into the market as alternatives to banned formulations. Some of the commonly used NBFRs include decabromodiphenyl ethane or 1,2-bis(pentabromodiphenyl)ethane (DBDPE), 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane (BTBPE), 2-ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabromobenzoate (TBB or EHTBB), bis(2-ethylhexyl)-3,4,5,6-tetrabromo-phthalate (TBPH or BEHTBP), tetrabromobisphenol A-bis(2,3-dibromopropylether) (TBBPA-DBPE) and tetrabromobisphenol A bis (allyl) ether (TBBPA-BAE). At present, the most widely used BFR is TBBPA (50% of BFRs currently used) with an estimated annual production volume of 130.000 tons (Han et al., 2016). TBBPA-containing materials are used in the manufacturing of office and home electronic equipment, such as computer printed circuit boards, mobile phones, televisions, washing machines, etc. Due to its extensive use, environmental contamination of TBBPA has been detected in various matrices such as air, water, dust and sediments (Morris et al., 2004; Abdallah et al., 2008; Lin, 2015). Moreover, it has been found in exposed humans and animals and was reported to be neurotoxic

and endocrine disruptor (Jakobsson et al., 2002; Cariou et al., 2008; Van der Ven et al., 2008; Geens et al., 2009; Dourson, 2015; Liu et al., 2016; Gong et al., 2017; Inthavong et al., 2017). Various studies have investigated the transformation pathways of TBBPA in the environment, in particularly photodegradation in surface water (Eriksson et al., 2004b; Wang et al., 2015b; Han et al., 2016). Direct photolysis of TBBPA under solar irradiation was found to occur in aqueous solution and via photosensitized reactions with $OH^{\bullet}$ radicals and singlet oxygen generated by irradiation of humic substances (Eriksson et al., 2004b; Han et al., 2009; Wang et al., 2015b; Han et al., 2016). The major phototransformation pathways included debromination and oxidation (Eriksson et al., 2004b; Wang et al., 2015b; Han et al., 2016). While these studies shed light on the photoreactivity of TBBPA in water, no data is available to date on the kinetics and photoproducts of TBBPA in solid polymer matrices as well as on the photodegradation of some of its NBFR derivatives (TBBPA-DBPE and TBBPA-BAE). This is of great significance since TBBPA and its NBFRs derivatives are incorporated in plastics, and absorb solar radiation (>290 nm) which can induce their degradation during use, recycling in landfills or in microplastics contaminating rivers and oceans (Ballesteros-Gómez et al., 2017). As an example, we have recently demonstrated that BDE-209 can undergo photodegradation in car seat fabrics collected from end of life vehicles, leading to the formation of dibenzofurans and dioxins as well as leachates to air and water (Khaled et al., 2018). In this study, our aim was to investigate the photoreactivity of TBBPA and two of its NBFR derivatives (TBBPA-DBPE and TBBPA-BAE) illustrated in Fig. 1. Experiments were performed in tetrahydrofuran (THF) and in PS films. THF was selected due to the high solubility of BFRs in this solvent and its relative stability under UV irradiation. While not all selected BFRs are used in PS materials, we used

it as a model target plastic material due to its wide use and ease of preparation and analysis. In addition to TBBPA NBFR derivatives, BDE-209 was included in the present study as a reference BFR for comparison. This is the first study to examine photodegradation of TBBPA and its NBFR derivatives in solid matrices. The results will help to better assess the environmental fate and impact of these BFRs.

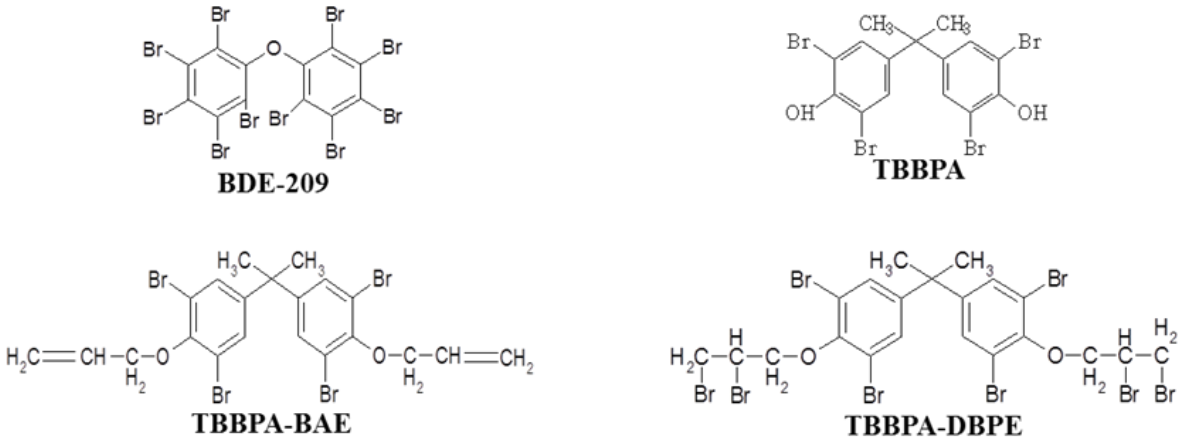


Fig. 38. Structures of studied brominated flame retardants (BFRs).

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Bis (pentabromophenyl) ether (BDE-209, 98% purity) was purchased from Sigma Aldrich, Germany. The three other flame retardants standards such as Tetrabromobisphenol A (TBBPA, >98% purity), 2.2-Bis [3.5-dibromo-4-(2.3-dibromopropoxy) phenyl] propane (TBBPA-DBPE >90% purity), and 2.2-Bis (4-allyloxy-3.5-dibromophenyl) propane (TBBPA-BAE>99% purity) were obtained from Tokyo Chemical Industry (TCI Europe, Belgium). THF and acetonitrile (ACN) were of HPLC grade purity (99%) and obtained from Sigma-Aldrich, Germany. The studied polymer was PS material without additive (Mw=172175 g mol^{-1}) in powder form.

2.2. Samples preparation

- In THF. The solutions of BDE-209, TBBPA, TBBPA-DBPE and TBBPA-BAE were prepared at a concentration of 10^{-4} M. All solutions were stored in the dark at room temperature.

- PS film preparation. It is important to note that the TBBPA-BAE molecule has not been studied in PS because of the difficulties of preparing PS films containing TBBPA-BAE by extrusion at high temperature. The two other brominated additives (TBBPA and TBBPA-DBPE) in an amount of 2% in weight were incorporated into the PS matrix by an extrusion process, using a Haake Minilab twin-screw extruder device. Laboratory experimental conditions were: T=180 °C, with a roller speed of 100 rpm for 5 min. Then films of PS and PS/BFRs (approximately ≈80-85 µm thickness) were prepared by compression molding between PTFE-coated glass cloths at 200 bars in an electrically heated laboratory press at 180 °C for 3 min.

2.3. Extraction of BFRs from PS

The BFRs contents in polystyrene samples were extracted and quantified as follows: 0.01g of PS films was dissolved into 2ml THF then mixed by vortex for 1min. Then, 1ml of the extracts was centrifuged for 5 min at 13500 rpm before analysis. Before irradiation, the recovery efficiency (95±5%) of the extraction procedure was evaluated by the analysis of three blank PS samples spiked with known amounts of BFRs.

2.4. Irradiations

To determine quantum yield of BFRs, solutions were irradiated in a quartz cuvette in a parallel beam using a high pressure mercury arc lamp equipped with an oriel monochromator with a wavelength (λ) fixed at 290nm for all irradiations experiments in THF. The quartz cuvette was hermetically closed by a stopper to avoid THF losses by evaporation. All photodegradation experiments were performed in triplicate. The different irradiation parameters are given in Table 1A. For PS/BFR films, irradiation was carried out using the same irradiation system cited above (monochromator). The different irradiation parameters are given in Table 1.B. The initial and remaining BFRs concentrations in PS films were determined by HPLC analysis after extraction by THF (as described later in section 2.5.2).

The quantum yield values were the average of two independent measurements. The quantum yields (Φ) of photodegradation were calculated based on the following equations:

$$\emptyset = \frac{\Delta n}{\overline{I_a} \times \Delta t}$$

where Δn is the number of photodegraded molecules during Δt, the irradiation time, and $\overline{I_a}$, the average number of absorbed photons during the irradiation time (Δt).

- In THF: Δn=Δc x N where Δc is the concentration decrease expressed in mole/cm^3 measured by HPLC and N the Avogadro number, $\overline{I_a} = \frac{I_a^{t0} + I_a^t}{2}$, where $I_a^{t0} = \frac{Io}{\ell}\left(1 - 10^{-A_{BFR}^{t0}\lambda}\right)$ and $I_a^t = \frac{Io}{\ell}\left(1 - 10^{-A_{BFR}^{t}\lambda}\right)$, where I_o is the photon flux expressed in photon/cm^2/s, $A_{BFR}^{t0}\lambda$ the initial absorption at wavelength λ of BFR, $A_{BFR}^{t}\lambda$ the absorbance of BFR at instant t after irradiation, and ℓ, the path length (1cm) . The contribution of THF to the absorbance of the solution is negligible at the irradiation wavelength (290 nm).

- In PS: Δn is obtained by multiplying n_o, the initial number of molecules in the sample by the percentage of degradation measured by HPLC. n_o was calculated using the volume of the sample (0.0083 cm^3), a density of 1g cm^{-3} and a loading of 2% in weight. Since PS can also contribute to the absorbance of the film PS/BFR, we used the following expressions to calculate I_a^{t0} and I_a^t: $I_a^{t0} = \frac{Io}{\ell}\left(1 - 10^{-A_{BFR}^{t0}\lambda}\right)$ where I_o is the photon flux expressed in photon/cm^2/s, ℓ is the film thickness (80-85 µm) and $A_{BFR}^{t0}\lambda$ is the initial absorbance of BFR (at 2% in weight) in the PS film (for a path length ℓ) corrected by subtracting the contribution of PS initial absorbance at the same λ which was negligible at the selected λ for irradiating the PS/BFR films (as shown later in section 3.1, Figure 2). After irradiation, the contribution of PS to the total absorbance increased due to yellowing (as described later in the results section) and thus a correction of the measured absorbance was performed as follows:

  $I_a^t = \frac{Io}{\ell} * \frac{A_{BFR}^t}{A_{PS+BFR}^t}\left(1 - 10^{-A_{BFR}^t\lambda}\right)$, where A_{PS+BFR}^t represents the total absorbance of irradiated PS/BFR film and A_{BFR}^t is the absorbance of BFR in the PS film after irradiation, as estimated by multiplying the initial absorbance A_{BFR}^{t0} by the percentage of remaining BFR in the PS film after irradiation (by extracting and analyzing BFR using HPLC as described later in section 2.5.2).

For the purpose of photoproducts identification, irradiation of films was carried out using a Suntest CPS photosimulator from Atlas equipped with a Xenon arc lamp and a special glass filter that restricted the transmission of wavelengths below 290 nm. The irradiance was set at 500 Wm^{-2}, whereas the emitted wavelengths ranged from 290 to 800 nm. The temperature within the dishes did not exceed 25 °C thanks to a water circulation cooling system maintained at 10 °C. Irradiation of the samples in THF was carried out using a polychromatic device equipped with six fluorescent

tubes TLAD 15W05 Philips (300-450 nm, emission maximum at 365 nm) at room temperature. A 20 ml capacity Pyrex-glass cylindrical reactor (1.4 cm, i.d.) was used and closed with a stopper to avoid THF evaporation. For all photolysis experiments, duplicate samples were irradiated.

2.5. Analytical methods

2.5.1. Spectroscopic Analyses

Absorption spectra of BFRs solutions in THF were recorded using a Cary 3 UV-Visible spectrometer (Varian) in a quartz cuvette. Solid state UV-Visible spectra were obtained with a UV2600 spectrophotometer equipped with an integrating sphere from Shimadzu. Infrared (IR) spectra of PS films were recorded in transmission mode using a Nicolet 760-FTIR spectrophotometer (nominal resolution of $4cm^{-1}$, 32 scan summations), and also in reflection mode with a Nicolet 380-FTIR spectrophotometer equipped with a Thunderdome-ATR accessory with a diamond crystal ($4\ cm^{-1}$, 32 scans). Note that unlike Transmission IR spectroscopy which probes the entire thickness of the material, ATR-IR technique generates only a few microns depth penetration of the IR beam in the sample thickness. Therefore it is commonly considered that IR spectrum obtained using a diamond ATR crystal provides information regarding the first 3–5 µm superficial layer of solid materials. All absorbance values presented are an average of at least four samples.

2.5.2. HPLC Analysis

All BFRs samples in THF and in PS were analysed using a Shimadzu liquid chromatography type equipped with a UV-visible absorption detector SPD-M20A. A 10 µl aliquot was injected in a Marchery-Nagel Nucleodur column C_8 grafted silica of 250 mm length and of 4.6 of particle mm i.d, at a flow rate of $1ml\ min^{-1}$ and the mobile

phase consisted of 100% ACN for BDE-209, TBBPA-DBPE, and 80% ACN-20% water for TBBPA. The peaks for each compound were identified in the chromatogram by comparing the retention times of the analyte in the liquid sample and in the PS. Photoproducts in THF and PS were identified using an HP 3000 RSLC high performance liquid chromatography system (ThermoScientific) equipped with a high resolution Orbitrap mass spectrometry analyzer. Samples were injected onto a Kinetex™ C_{18} LC column (100 mm × 2.1 mm, 1.7 µm particle sizes). The binary solvent system used was composed of ACN and water acidified with 0.5‰ v/v formic acid. The gradient program was 5% ACN for the 7 first min, followed by a linear gradient to 99% in 7.5min and kept constant until 20 min. The flow rate was set at 0.45 mL min^{-1} and injection volume was 5 µL. Scan parameters were set from m/z 120 to 1800 amu in full-scan negative ESI ionization mode. To identify unknown photoproducts, the mass accuracy was set at <5 ppm. Chemical structures are proposed based on the mass spectra and bromine isotope patterns

3. Results and discussion

3.1. UV-Vis absorption spectra

The absorption spectra of the studied BFRS in THF are presented in Fig. 2A. Compared to BDE-209, TBBPA derivatives absorb at shorter wavelength. TBBPA shows an absorption band extending from 260 to 310 with two maxima at 283-293nm. TBBPA-DBPE and TBBPA-BAE have similar absorption band, but much less intense than TBBPA and shifted to the blue by about 10 nm. Thus, one can assume that the addition of side groups to the TBBPA moiety in TBBPA-DBPE and TBBPA-BAE reduces light absorption and could thus help to reduce photodegradation. Nevertheless, the band edges around 300 nm make possible solar photons

absorption (λ > 290 nm). The absorption of BFRs above 300 nm is more obvious in the PS samples loaded at 2% in weight (Fig. 2B).

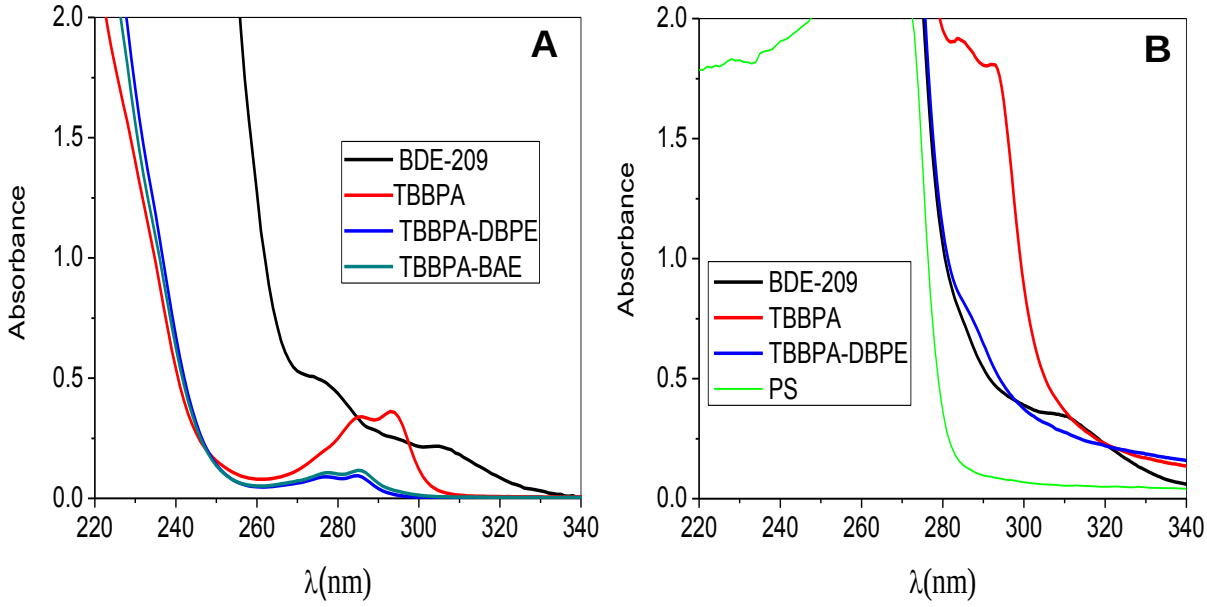


Fig. 39. (A) UV-vis absorption spectra of BFRs in THF; **(B)** UV-vis absorption spectra of BFRs (2% w:w) in PS.

This suggests that photodegradation of incorporated BFRs could take place during UV exposure of PS. The 2% loading was selected because it is comparable to BFRs concentration used in polymers (2-20%) while avoiding to reach absorbance saturation at high percentage. Since PS can absorb light <280nm as shown in Fig. 2B, we choose to irradiate BFRs at higher wavelengths (λ >290nm) to avoid screening effect due to PS light absorption and to mimic solar light.

3.2. Quantum yields of photodegradation

Dark control experiments for each BFR did not show any noticeable degradation (<2%). The quantum yields of BFRs degradation in THF upon monochromatic excitation at 290nm are presented in Table 1A.

Φ values ranged between 0.05 for TBBPA and 0.27 for BDE-209. TBBPA-DBPE (0.190) and TBBPA-BAE (0.08) exhibited in-between values. These values are close to those reported for BDE-209 in water (0.28) and in THF (0.38), and for TBBPA (0.018-0.045) in water depending on pH values (Eriksson et al., 2004b; Kuivikko et al., 2007; Xie et al., 2009). However, this is the first time that quantum yield of photodegradation is reported for TBBPA-DBPE and TBBPA-BAE.

Table 1A. Quantum yields (Φ) of BFRs (10^{-4} M) in THF.

BFR	Concentration (M)	Absorbance at 290 nm	Time (min)	loss (%)	I_0(photon/cm^2/s)	Φ
BDE-209	10^{-4}	0.30	5	14%	$2.2x10^{14}$	0.27±0.03
TBBPA	10^{-4}	0.64	10	14%	$3.6x10^{14}$	0.05±0.02
TBBPA-DBPE	10^{-4}	0.11	5	8%	$3.6x10^{14}$	0.19±0.02
TBBPA-BAE	10^{-4}	0.15	30	26%	$3.6x10^{14}$	0.08±0.01

Table 1B. Quantum yields (Φ) of BFRs (2% in weight) in PS films (80-85µm)

BFR	λ nm	N_0 (mole/cm^3)	Absorbance	Time (h)	loss%	I_a(photon/cm^2/s)	Φ
BDE-209	310	$2.08x10^{-5}$	0.29	2	20%	$3.9x10^{14}$	0.89±0.08
TBBPA	302	$3.6x10^{-5}$	0.29	8	34%	$3.11x10^{14}$	0.82±0.08
TBBPA-DBPE	285	$2.1x10^{-5}$	0.4	7	21%	$1.25x10^{14}$	0.84±0.08

The order of photoreactivity seems to correlate with the number of Br atoms present in the molecules. As an example, TBBPA with 4 Br atoms exhibits the lowest Φ followed by TBBPA-BAE (6Br), TBBPA-BDBPE with 8 Br (Φ = 0.19), whereas for BDE-209 (10 Br) Φ is the highest (0.27).This finding is in agreement with previous

studies showing that the higher brominated diphenylethers photodegrade faster than lower brominated (Eriksson et al., 2004a; Fang et al., 2008; Wang et al., 2015a; Staszowska, 2017). Our study reveals that this correlation can be also verified when comparing brominated flame retardants which do not share the same core structure such as TBBPA and BDE-209. On the other hand, the calculated Φ values for the 3 BFRs in PS vary in a very narrow range (0.82 - 0.89) as shown in Table 1B, indicating that the correlation based on the number of Br is not valid in PS. Surprisingly, these values are much higher than those found in THF. In a previous study, we have shown that BDE-209 exhibits very high photoreactivity in PS compared to other polymers such as PET and cellulose (Khaled et al., 2018). While the reasons for this high photoreactivity in PS are not clear, several assumptions can be postulated:

- a higher hydrogen donor capacity of PS which can promote debromination and thus accelerate photodegradation (Kajiwara et al., 2008; Khaled et al., 2018). This can be explained by the lower C-H bond dissociation energy in PS or Ar-C-H (386 kJ/mol) than in THF (410 kJ/mol) (Agapito et al., 2005). This lower dissociation energy in PS can facilitate the debromination via formation of HBr.

- π- π stacking between PS and BFRs (Pan et al., 2013). A recent study has shown via theoretical calculations that face-to-face π- π stacking interaction plays an important role in the low-lying π→σ* transitions of BDE209−toluene π-stacking complex at around 300 nm in the sunlight region. This leads to notable changes for the πσ* excited states and promotes the breaking of the C−Br bonds. The photodegradation reaction via an intermolecular charge-transfer excited state formed by the electronic transition from a π orbital of toluene to a σ* orbital of BDE209 was thus found to be a dominant mechanism. Given the similarity between toluene and

styrene, we hypothesize that a similar π- π stacking interaction interaction could occur in PS/BFR resulting in a favorable condition for C-Br photolysis. Further investigations are needed to confirm this assumption.

- an auto-acceleration effect due to mutual interaction between the PS and Br radicals released by the photodegradation of BFRs. It is possible that the first Br radicals released by debromination cause change in PS structure and lead to the formation of reactive species which can in turn enhance the degradability of BFRs.

It is important to note that the Φ values were not calculated at the linear initial stage of the reaction due to the difficulty to measure very low conversion extents. Thus, longer irradiation times (2-8 h of exposure compared to 5-30 min of exposure for THF solution) were required, and secondary reactions (e.g. degradation of primary photoproducts, oxidation of PS, formation of adducts, etc.) may have taken place. In particular, a significant yellowing of the films was observed. This yellowing induces a decrease in I_a during irradiation due to the competition of absorbance between BFRs and PS yellowing byproducts which can affect the Φ measurement. The other possible bias is that BFRs concentration measurements were performed after dissolution of the films in THF. The percentage of conversion obtained is thus an averaged value inside the film sample and it does not reflect the potential heterogeneous BFRs photodegradation inside the films due for instance to an oxidation profile as previously suggested (Torikai et al., 1995; Sinturel et al., 1999). To examine the oxidation profile of BFRs in the PS film, ATR-IR measurements were carried out on both sides of the irradiated film (the first 3-5 µm surface layer) in addition to transmission IR analysis (the whole thickness of the film) before film dissolution and HPLC-UV analysis. The photodegradation occurred more significantly at the irradiated face of the PS film. After 2h of irradiating PS containing BDE-209,

the average conversion extent measured by HPLC and IR was around 20% while the measurement by ATR-IR (Fig S1) indicates 33% for the exposed surface (upper) and 23% for the non-exposed surface (lower) as it can be seen in Fig. S1 and Table S2. It can be concluded that the photodegradation of BFRs is indeed heterogeneous in PS and thus data presented in Table 1B are consequently only indicative and must be taken with care.

3.3. Kinetics of BFRs photodegradation

We measured the decay profiles of BFRs in THF (Fig. 3A) and in the PS films under polychromatic irradiation: between 300-450 nm for THF solutions using a photoreactor and between 300-800 nm for PS films using the SUNTEST device (Fig. 3B). In THF, the rate of BFRs photodegradation varied in the order BDE-209 >> TBPPA >> TBPPA-DBPE. The rate is related to the product $I_a\Phi$. The dominant factor here is likely the light absorption that is much more important for BDE-209 and in a minor extent for TBPPA than for the TBBPA-DBPE (see Fig. 2A).

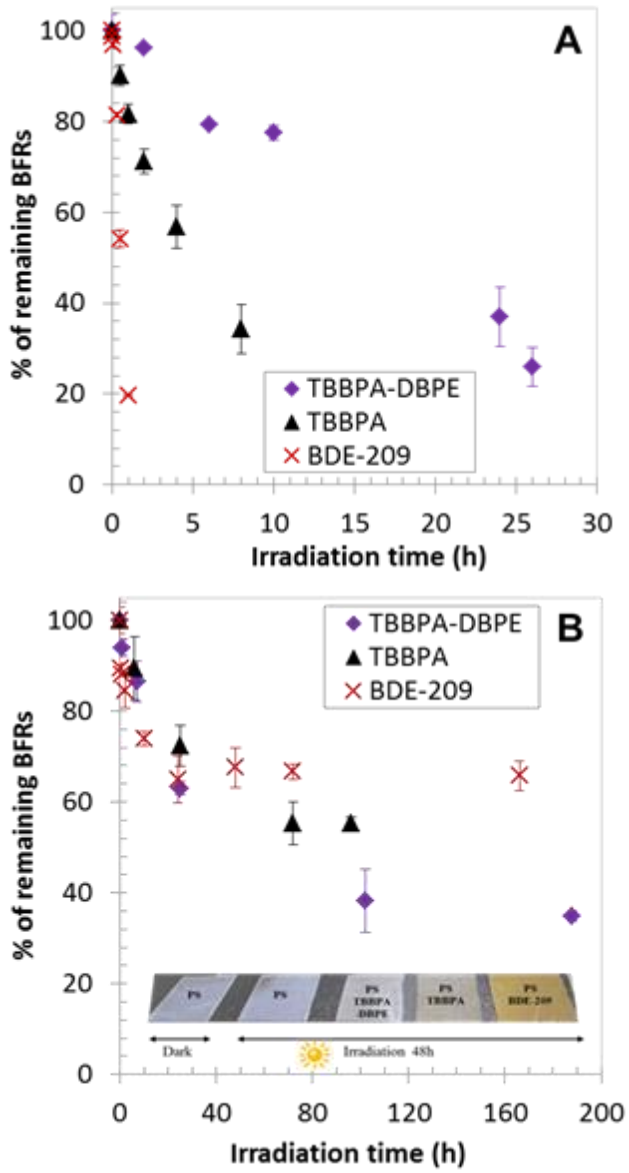


Fig. 40. (A) Decay profiles of BFRs(10^{-4} M) irradiated in THF (300-450 nm). Error bars
represent the relative standard deviation obtained from triplicate measurements. **(B)** Decay profiles of BFRs in PS irradiated in the Suntest solar simulator (300-800 nm, 500 W m^{-2}).

In PS films, when one considers the early stages of the reactions (the first 10h of exposure), the highest rate of photodegradation is observed for BDE-209, which is due to its high absorption in the range 290-365nm. At higher extent of the reaction (> 40h), differences are observed in the plateau values reached. BDE-209 is the BFR

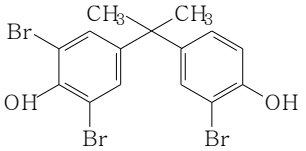
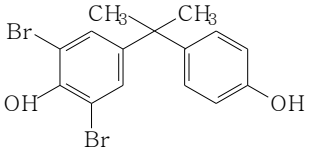
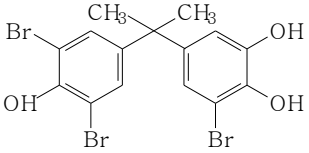
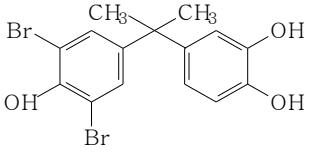
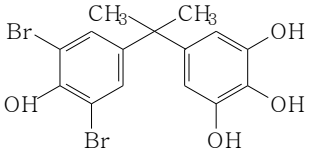
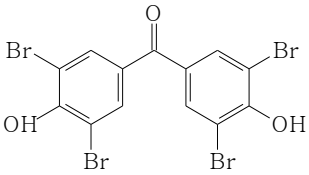
the less photodegraded with a maximum of ~30%. TBPPA reaches 45% of photodegradation, followed by TBPPA-DBPE (62%). This is almost in the opposite order of the rate of photodegradation measured in THF and what is measured during the initial stage of PS films exposure. A plausible explanation is that a low initial rate of BFRs phototransformation induces a low rate of PS degradation, thus a low yellowing (see Fig. 3B inset) and therefore a small impact of the polymer matrix on BFRs photodegradation. On the contrary, a fast rate of BFRs photodegradation results in a fast rate of PS degradation, an intense yellowing (Fig. 3B) and therefore an important inhibiting effect of the degraded polymer matrix on the BFRs photodegradation through a light screening effect. This latter is confirmed by the increase of absorption of PS films at higher wavelengths (> 300 nm) after 24h of irradiation as depicted in Fig. S2 (A,B,C). Consequently, despite a lower light absorption for TBBPA-DBPE than TBBPA, its photodegradation during the lifetime of the polymer will be more extensive than TBBPA. This finding questions the strategy of using less absorbing BFR additives as an efficient solution to avoid or minimize photodegradation. Moreover, it raises the question of the impact of enhanced photodegradation on the long-term efficiency of BFRs and its environmental impacts.

3.4. Photoproducts of TBBPA and TBBPA-DBPE in THF and PS

Tables 2 and 3 summarize the major photoproducts detected during photolysis of TBBPA and TBBPA-DBPE respectively in THF and in PS. To obtain a valid comparison, samples were irradiated for different durations to reach the same level of conversion in both media at about 45 ± 5%. Due to experimental constraints, the photoproducts of TBBPA-BAE were only identified in THF and are presented in Table S1. Overall, eleven major photoproducts for each BFR were identified, assigned as products A1-A11 for TBBPA photoproducts and B1-B11 for TBBPA-DBPE. To our

knowledge this is the first study to report on the products of TBBPA-DBPE and TBBPA-BAE. According to the proposed structures of the photoproducts, products A1 and A2 are formed by debromination of TBBPA, products A3-A5 can result from debromination and replacement of bromine by OH group. With the exception of A5, products A1-A4 were detected in both THF and PS under irradiation. The formation of hydroxyated products of BFRs in PS suggest that oxygen or water vapor present in the air are involved in the photodegradation mechanisms. Moreover, all these products have also been reported in previous studies of TBBPA photolysis in water (Wang et al., 2015b). On the other hand, product A6 appears to be only detected in PS. While it is not clear how A6 might arise from TBBPA, this products is a derivative of benzophenone, a well know photosensitizer , it may therefore contribute to PS oxidation (Lin et al., 1992). A7 has been previously detected during TBBPA photolysis in water (Eriksson et al., 2004a; Eriksson et al., 2004b; Bao and Niu, 2015). It could result from C-C scission, followed by oxidation (Wang et al., 2015b). Further oxidation of A7 could lead to product A8 whereas bromination could lead to tribromophenol (product A9). This latter was commonly detected during TBBPA photolysis (Bao and Niu, 2015; Wang et al., 2015b). Products A10-A11 are only observed in PS and thus are likely to be generated by oxidation of PS and bromination by released $Br^{\bullet}$ radicals. This suggests a new mechanism of degradation of polymers containing BFRs.

Table 2. Identified TBBPA photoproducts at 45±5% degradation in THF and in PS. *THF, $^{+}$PS. [a]Only the monoisotopic and most intense m/z are presented.

Chemical formula	m/z[a]	Structure
A1- $C_{15}H_{13}O_2Br_3^{*+}$ **$C_{15}H_{13}O_2\,^{79}Br_2\,^{81}Br$**	460.8396 462.8374	
A2- $C_{15}H_{14}O_2Br_2^{*+}$ **$C_{15}H_{14}O_2\,^{79}Br\,^{81}Br$**	382.9289 384.9268	
A3- $C_{15}H_{13}O_3Br_3^{*+}$ **$C_{15}H_{14}O_3\,^{79}Br_2\,^{81}Br$**	476.8344 478.8321	
A4- $C_{15}H_{14}O_3Br_2^{*+}$ **$C_{15}H_{14}O_3\,^{79}Br\,^{81}Br$**	398.9237 400.9217	
A5- $C_{15}H_{14}O_4Br_2^{*}$ **$C_{15}H_{14}O_4\,^{79}Br\,^{81}Br$**	414.9189 416.9167	
A6- $C_{13}H_6O_3Br_4^{+}$ **$C_{13}H_6O_3\,^{79}Br_2\,^{81}Br_2$**	528.6942 526.6965	

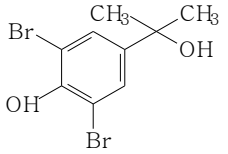
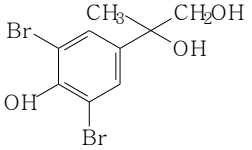
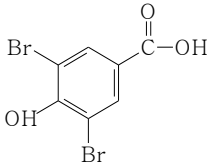
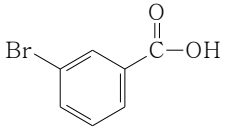
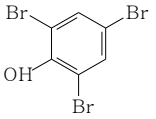
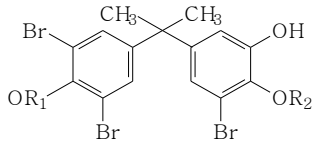
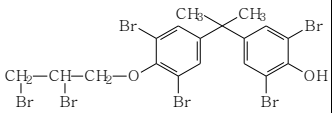
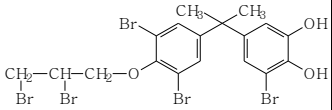
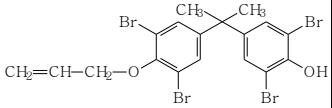
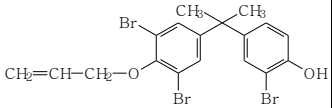
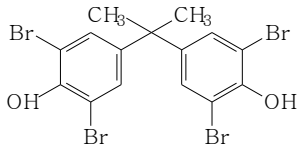
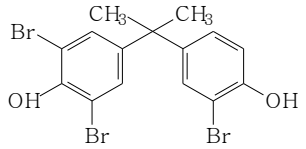
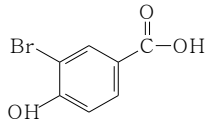
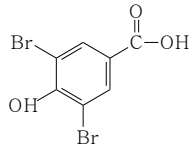
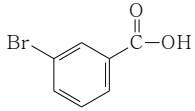
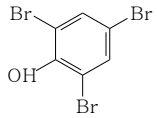
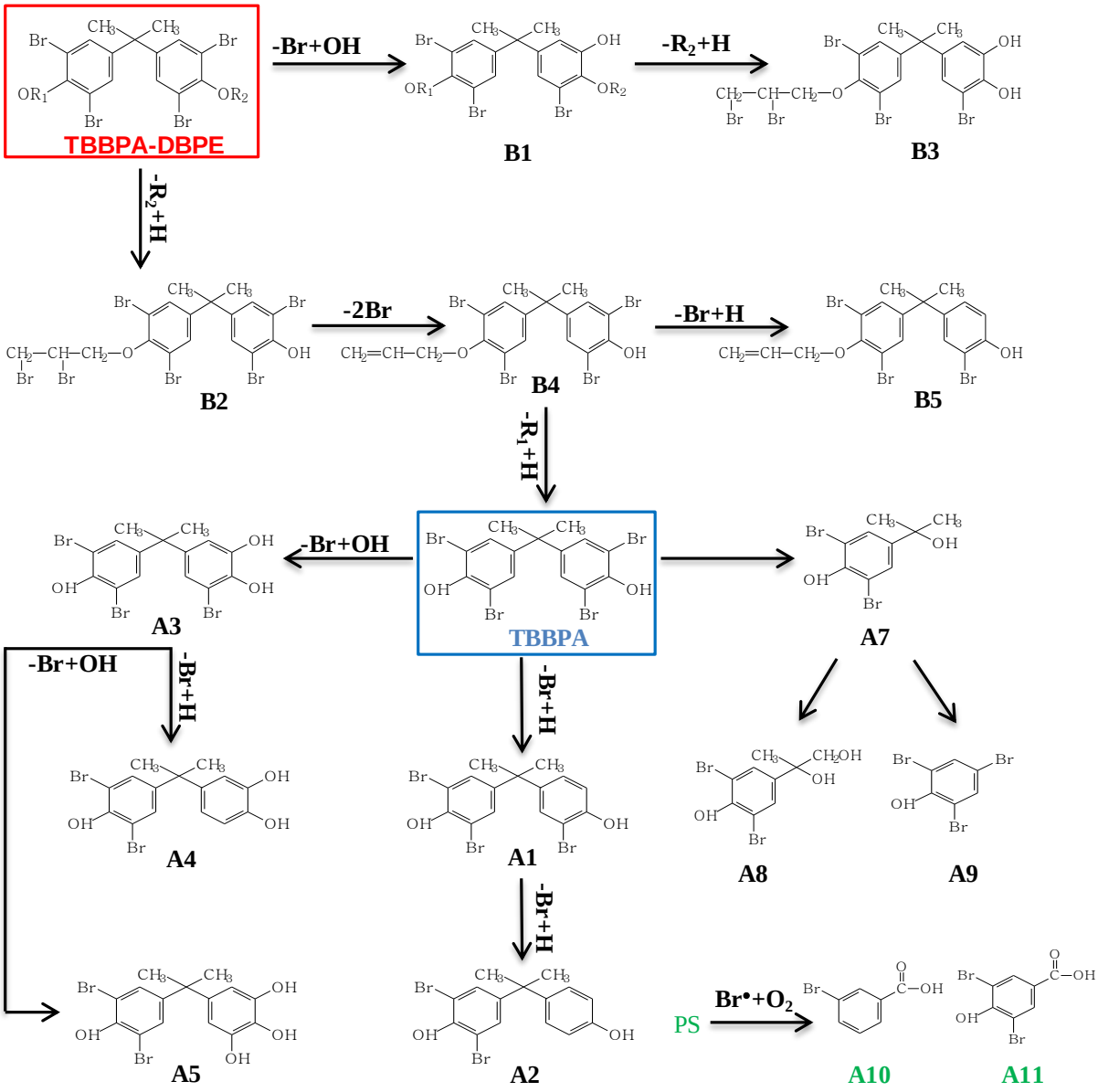
Chemical formula	m/z[a]	Structure
A7- $C_9H_{10}O_2Br_2^{*+}$ **$C_9H_{10}O_2\,^{79}Br\,^{81}Br$**	306.8975 308.8955	
A8- $C_9H_{10}O_3Br_2^{*+}$ **$C_9H_{10}O_3\,^{79}Br\,^{81}Br$**	322.8928 324.8904	
A9- $C_7H_4O_3Br_2^{+}$ **$C_7H_4O_3\,^{79}Br\,^{81}Br$**	294.8434 294.8457	
A10- $C_7H_5O_2Br^{+}$	198.9392 200.9372	
A11- $C_6H_3OBr_3^{*+}$ **$C_6H_3O\,^{79}Br_2\,^{81}Br$**	326.7661 328.7641	

Table 3. Identified TBBPA-DBPE photoproducts at (45±5%) degradation in THF and in PS. *THF, $^{+}$PS. [a]Only the monoisotopic and most intense m/z are presented.

Chemical formula	m/z	Structure
B1- $C_{21}H_{21}O_3Br_7^{*+}$ **$C_{21}H_{21}O_3\,^{79}Br_3\,^{81}Br_4$**	874.5690 878.5642	
B2- $C_{18}H_{16}O_2Br_6^{*+}$ **$C_{18}H_{16}O_2\,^{79}Br_3\,^{81}Br_3$**	738.6168 742.6127	
B3- $C_{18}H_{17}O_3Br_5^{*+}$ **$C_{18}H_{17}O_{43}{}^{79}Br_3{}^{81}Br_2$**	676.6995 678.6975	
B4- $C_{18}H_{16}O_2Br_4^{*+}$ **$C_{18}H_{16}O_2{}^{79}Br_2\,^{81}Br_2$**	578.7817 582.7773	
B5- $C_{18}H_{17}O_2Br_3^{*+}$ **$C_{18}H_{17}O_2\,^{79}Br_2\,^{81}Br$**	500.8712 502.8691	
B6- $C_{15}H_{12}O_2Br_4^{*+}$ **$C_{15}H_{12}O_2\,^{79}Br_2\,^{81}Br_2$**	538.7503 542.7459	
B7- $C_{15}H_{13}O_2Br_3^{*+}$ **$C_{15}H_{13}O_2\,^{79}Br_2\,^{81}Br$**	460.8398 462.8377	
B8- $C_7H_5O_3Br^{+}$	216.9322 214.9342	
B9- $C_7H_4O_3Br_2^{+}$ **$C_7H_4O_3\,^{79}Br\,^{81}Br$**	294.8434 294.8457	
B10- $C_7H_5O_2Br^{+}$	198.9392 200.9372	
B11- $C_6H_3OBr_3^{*+}$ **$C_6H_3O\,^{79}Br_2\,^{81}Br$**	326.7661 328.7641	

For TBBPA-DBPE, the primary intermediates arose from debromination followed by oxidation of the phenyl side to yield the hydroxylated product (B1) and ether bond cleavage (B2). The formation of these products can occur in the presence of water as shown in Scheme 1. The mechanism of debromination on the phenyl side was previously reported during photodegradation of NBFRs such as DPTE (2.3-dibromopropyl-2-4-6-tribromophenylether)(Zhang et al., 2016). These intermediates can further degrade to produce photoroducts B3 and B4. B3 could arise from ether bond cleavage of B1 whereas B4 might be formed by successive debromination and H-abstraction on the alkyl side of B2 yielding a C=C double bond in B4(Liu et al., 2017). A subsequent degradation of B4 through debromination on the phenyl moiety could lead to the formation of B5 or to the generation of B6 (TBBPA) via ether bond cleavage. Other studies have also found that TBBPA can be a major photoproduct of NBFR derivatives of TBBPA (Qu et al., 2013; Liu et al., 2017). The remaining photoproducts (B7-B11) are similar to those found during TBBPA photodegradation, as discussed above. These photoproducts belong to the group of bromophenols and bromobenzoic acid derivatives. In a previous study, we have demonstrated the potential transfer of bromophenols from solid polymeric matrices to water. Hence, further investigation should be performed to assess the toxicity and risk of these photoproducts in water. While the main reaction pathways for TBBPA and TBBPA-DBPE appear to be similar, a competition can occur initially between the reactivity of the brominated side groups (OR1 and OR2) via ether cleavage and the debromination of the tetrabromobisphenol moiety. This competition can reduce the extent of debromination initially as compared to TBBPA and thus a less pronounced bromination and oxidation of PS by released Br. This seems to be consistent with the lower yellowing of PS film observed when TBBPA is replaced by TBBPA-DBPE.



Scheme 1. Proposed TBBPA and TBBPA-DBPE photodegradation pathways in polystyrene (PS).

4. Conclusion

In this study, quantum yields of BFRs photodegradation were determined in solution (THF) and in polymer (PS) under monochromatic irradiation. Overall, higher values of Φ were obtained in PS than in THF and a significant yellowing of the irradiated PS film was observed. This shows the existence of a mutual accelerating effect. At

longer irradiation duration in a solar simulator, the yellowing of PS was found to inhibit BFRs photodegradation via light screening effect, leading to a stationary state within 2-3 days of irradiation. Interestingly, the higher the initial absorbance of BFR above 290 nm, the fastest it degrades initially, causing a yellowing of the PS film which in turn inhibits BFR from being further degraded.

Analysis of TBBPA and TBBPA derivatives showed similar photoproducts in PS and in THF. Nonetheless, some photoproducts, potentially brominated C7 derivatives were only detected in PS, these products might be resulting from PS oxidation. In addition, new BFR photoproducts never reported in the literature were identified for the first time, thus allowing to complete the mechanisms of their photodegradation. Further, investigation should be performed to better understand the mechanism of PS oxidation in the presence of BFRs. Moreover, assessments of environmental exposure and the resulting health impacts of the transformation products of TBBPA derivatives warrant further study.

Acknowledgments

Amina Khaled thank the embassy of France in Lebanon for financial support through the fellowship SAFAR and the Lebanese Association for Scientific Research (LASeR) for its financial support. The authors thank Martin Leremboure for helping in the identification of photoproducts using the LC-ESI-orbitrap mass spectrometry. We also thank Guillaume Voyard for his technical help with the maintenance of the HPLC.

References

Abdallah, M.A., Harrad, S., Covaci, A., 2008. Hexabromocyclododecanes and tetrabromobisphenol-A in indoor air and dust in Birmingham, U.K: implications for human exposure. Environ Sci Technol 42, 6855-6861.

Agapito, F., Cabral, B.J.C., Simões, J.A.M., 2005. Carbon–hydrogen bond dissociation enthalpies in ethers: a theoretical study. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 719, 109-114.

Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A., Bergman, Å., 2003. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. Environment International 29, 683-689.

Ballesteros-Gómez, A., Ballesteros, J., Ortiz, X., Jonker, W., Helmus, R., Jobst, K.J., Parsons, J.R., Reiner, E.J., 2017. Identification of Novel Brominated Compounds in Flame Retarded Plastics Containing TBBPA by Combining Isotope Pattern and Mass Defect Cluster Analysis. Environmental Science & Technology 51, 1518-1526.

Bao, Y., Niu, J., 2015. Photochemical transformation of tetrabromobisphenol A under simulated sunlight irradiation: Kinetics, mechanism and influencing factors. Chemosphere 134, 550-556.

Birnbaum, L.S., Staskal, D.F., 2004. Brominated flame retardants: cause for concern? Environ Health Perspect 112, 9-17.

Cariou, R., Antignac, J.P., Zalko, D., Berrebi, A., Cravedi, J.P., Maume, D., Marchand, P., Monteau, F., Riu, A., Andre, F., Le Bizec, B., 2008. Exposure assessment of French women and their newborns to tetrabromobisphenol-A: occurrence measurements in maternal adipose tissue, serum, breast milk and cord serum. Chemosphere 73, 1036-1041.

de Wit, C.A., 2002. An overview of brominated flame retardants in the environment. Chemosphere 46, 583-624.

Dourson, R.B.C.a.K.b.M., 2015. A reproductive, developmental and neurobehavioral study following oral exposure of tetrabromobisphenol A on Sprague-Dawley rats. 329.

Eriksson, J., Green, N., Marsh, G., Bergman, A., 2004a. Photochemical decomposition of 15 polybrominated diphenyl ether congeners in methanol/water. Environ Sci Technol 38, 3119-3125.

Eriksson, J., Rahm, S., Green, N., Bergman, A., Jakobsson, E., 2004b. Photochemical transformations of tetrabromobisphenol A and related phenols in water. Chemosphere 54, 117-126.

Fang, L., Huang, J., Yu, G., Wang, L., 2008. Photochemical degradation of six polybrominated diphenyl ether congeners under ultraviolet irradiation in hexane. Chemosphere 71, 258-267.

Geens, T., Roosens, L., Neels, H., Covaci, A., 2009. Assessment of human exposure to Bisphenol-A, Triclosan and Tetrabromobisphenol-A through indoor dust intake in Belgium. Chemosphere 76, 755-760.

Gong, W.J., Zhu, L.Y., Jiang, T.T., Han, C., 2017. The occurrence and spatial-temporal distribution of tetrabromobisphenol A in the coastal intertidal zone of Qingdao in China, with a focus on toxicity assessment by biological monitoring. Chemosphere 185, 462-467.

Han, S.K., Sik, R.H., Motten, A.G., Chignell, C.F., Bilski, P.J., 2009. Photosensitized oxidation of tetrabromobisphenol a by humic acid in aqueous solution. Photochem Photobiol 85, 1299-1305.

Han, S.K., Yamasaki, T., Yamada, K., 2016. Photodecomposition of tetrabromobisphenol A in aqueous humic acid suspension by irradiation with light of various wavelengths. Chemosphere 147, 124-130.

Inthavong, C., Hommet, F., Bordet, F., Rigourd, V., Guerin, T., Dragacci, S., 2017. Simultaneous liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of brominated flame retardants (tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane diastereoisomers) in French breast milk. Chemosphere 186, 762-769.

Jakobsson, K., Thuresson, K., Rylander, L., Sjodin, A., Hagmar, L., Bergman, A., 2002. Exposure to polybrominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol A among computer technicians. Chemosphere 46, 709-716.

Kajiwara, N., Noma, Y., Takigami, H., 2008. Photolysis studies of technical decabromodiphenyl ether (DecaBDE) and ethane (DeBDethane) in plastics under natural sunlight. Environ Sci Technol 42, 4404-4409.

Khaled, A., Richard, C., Redin, L., Niinipuu, M., Jansson, S., Jaber, F., Sleiman, M., 2018. Characterization and Photodegradation of Polybrominated Diphenyl Ethers in Car Seat Fabrics from End-of-Life Vehicles. Environ Sci Technol 52, 1216-1224.
Lin, C.S., Liu, W.L., Chiu, Y.S., Ho, S.-Y., 1992. Benzophenone-sensitized photodegradation of polystyrene films under atmospheric conditions. Polymer Degradation and Stability 38, 125-130.
Lin, u.W.L.W.P.F.Z.Z., 2015. Distribution of metals and brominated flame retardants (BFRs) in sediments, soils and plants from an informal e-waste dismantling site, South China. 22.
Liu, A., Shi, J., Qu, G., Hu, L., Ma, Q., Song, M., Jing, C., Jiang, G., 2017. Identification of Emerging Brominated Chemicals as the Transformation Products of Tetrabromobisphenol A (TBBPA) Derivatives in Soil. Environmental Science & Technology 51, 5434-5444.
Liu, Q., Ren, X., Long, Y., Hu, L., Qu, G., Zhou, Q., Jiang, G., 2016. The potential neurotoxicity of emerging tetrabromobisphenol A derivatives based on rat pheochromocytoma cells. Chemosphere 154, 194-203.
Morris, S., Allchin, C.R., Zegers, B.N., Haftka, J.J., Boon, J.P., Belpaire, C., Leonards, P.E., Van Leeuwen, S.P., De Boer, J., 2004. Distribution and fate of HBCD and TBBPA brominated flame retardants in North Sea estuaries and aquatic food webs. Environ Sci Technol 38, 5497-5504.
Pan, L., Bian, W., Zhang, J., 2013. The Effect of Explicit Solvent on Photodegradation of Decabromodiphenyl Ether in Toluene: Insights from Theoretical Study. The Journal of Physical Chemistry A 117, 5291-5298.
Qu, G., Liu, A., Wang, T., Zhang, C., Fu, J., Yu, M., Sun, J., Zhu, N., Li, Z., Wei, G., Du, Y., Shi, J., Liu, S., Jiang, G., 2013. Identification of tetrabromobisphenol A allyl ether and tetrabromobisphenol A 2,3-dibromopropyl ether in the ambient environment near a manufacturing site and in mollusks at a coastal region. Environ Sci Technol 47, 4760-4767.
Sindiku, O., Babayemi, J., Osibanjo, O., Schlummer, M., Schluep, M., Watson, A., Weber, R., 2015. Polybrominated diphenyl ethers listed as Stockholm Convention POPs, other brominated flame retardants and heavy metals in e-waste polymers in Nigeria. Environ Sci Pollut Res Int 22, 14489-14501.
Sinturel, C., Philippart, J.-L., Lemaire, J., Gardette, J.-L., 1999. Photooxidation of fire retarded polypropylene. I. Photoageing in accelerated conditions. European Polymer Journal 35, 1773-1781.
Staszowska, A.B., 2017. Photodegradation of lower polybrominated diphenyl ether congeners in indoor air - model studies. Journal of Ecological Engineering 18, 180-186.
Torikai, A., Kobatake, T., Okisaki, F., Shuyama, H., 1995. Photodegradation of polystyrene containing flame-retardants: wavelength sensitivity and efficiency of degradation. Polymer Degradation and Stability 50, 261-267.
Van der Ven, L.T., Van de Kuil, T., Verhoef, A., Verwer, C.M., Lilienthal, H., Leonards, P.E., Schauer, U.M., Canton, R.F., Litens, S., De Jong, F.H., Visser, T.J., Dekant, W., Stern, N., Hakansson, H., Slob, W., Van den Berg, M., Vos, J.G., Piersma, A.H., 2008. Endocrine effects of tetrabromobisphenol-A (TBBPA) in Wistar rats as tested in a one-generation reproduction study and a subacute toxicity study. Toxicology 245, 76-89.
Wang, M., Wang, H., Zhang, R., Ma, M., Mei, K., Fang, F., Wang, X., 2015a. Photolysis of Low-Brominated Diphenyl Ethers and Their Reactive Oxygen Species-Related Reaction Mechanisms in an Aqueous System. PLoS One 10, e0135400.
Wang, X., Hu, X., Zhang, H., Chang, F., Luo, Y., 2015b. Photolysis Kinetics, Mechanisms, and Pathways of Tetrabromobisphenol A in Water under Simulated Solar Light Irradiation. Environ Sci Technol 49, 6683-6690.
Zhang, Y.N., Chen, J., Xie, Q., Li, Y., Zhou, C., 2016. Photochemical transformation of five novel brominated flame retardants: Kinetics and photoproducts. Chemosphere 150, 453-460.

Supplementary Material

Photodegradation of brominated flame retardants in polystyrene: quantum yields, products and influencing factors

Amina Khaled[1], Claire Richard[1], Agnès Rivaton[1], Farouk Jaber[2], Mohamad Sleiman[1*]

[1] Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, F-63000 Clermont–Ferrand, France.

[2] Laboratory of Analysis of Organic Compounds (509), Faculty of Sciences I, Lebanese University, Hadath, Beirut, Lebanon.

*Corresponding author: M Sleiman

Email: mohamad.sleiman@sigma-clermont.fr

Tel: +33 (0)4 73 40 76 35

Table S1. Identified TBBPA-BAE photoproducts at (45±5%) degradation in THF solvent. [a]Only the monoisotopic and most intense m/z are presented.

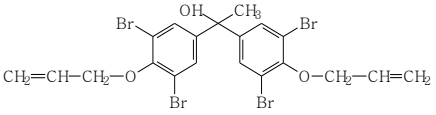
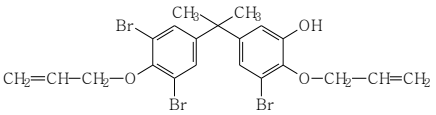
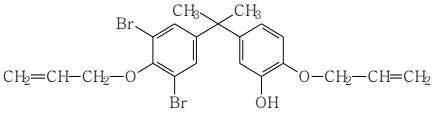
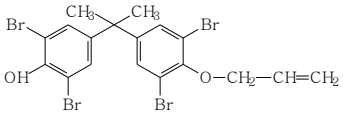
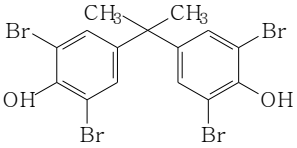
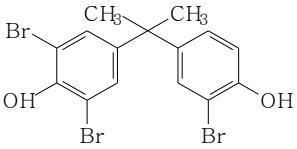
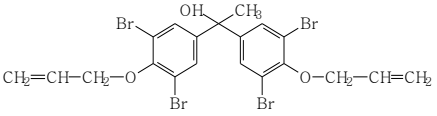
Chemical formula	m/z	Structure
C1- $C_{20}H_{18}O_3Br_4$ **$C_{20}H_{18}O_3\ ^{79}Br_2\ ^{81}Br_2$**	622.7890 624.7870	
C2- $C_{21}H_{21}O_3Br_3$ **$C_{21}H_{21}O_3\ ^{79}Br\ ^{81}Br_2$**	556.8964 558.8951	
C3- $C_{21}H_{21}O_3Br_2$ **$C_{21}H_{21}O_3\ ^{79}Br\ ^{81}Br$**	476.8328 478.9863	
C4-$C_{18}H_{16}O_2Br_4$ **$C_{18}H_{16}O_2\ ^{79}Br_2\ ^{81}Br_2$**	580.7794 582.7773	
C5- $C_{15}H_{12}O_2Br_4$ **$C_{15}H_{12}O_2\ ^{79}Br_2\ ^{81}Br_2$**	538.7503 542.7459	
C6-$C_{15}H_{13}O_2Br_3^{*+}$ **$C_{15}H_{13}O_2\ ^{79}Br_2\ ^{81}Br$**	460.8398 462.8377	
C7- $C_{20}H_{18}O_3Br_4$ **$C_{20}H_{18}O_3{}^{79}Br_2\ ^{81}Br$**	626.7855 628.7830	

Table S2. Degradation percentage of BDE-209 at upper and lower face exposed to light during irradiation.

	Absorbance (1355 cm^{-1})			
	PS	PS+BDE-209	BDE-209	Degradation %
T_0	0.0207	0.0273	0.0066	0%
2h upper side	0.0207	0.0251	0.0044	33%
2h lower side	0.0207	0.0258	0.0051	23%

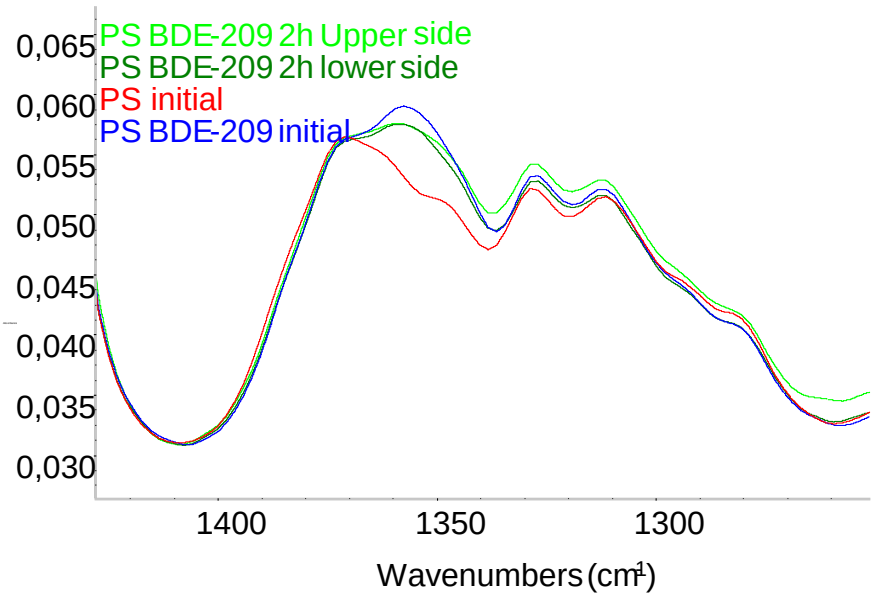


Figure S1: Variation of the absorption band of BDE-209 (1355 cm^{-1}) measured by IR-ATR before and after irradiation in monochromatic device.

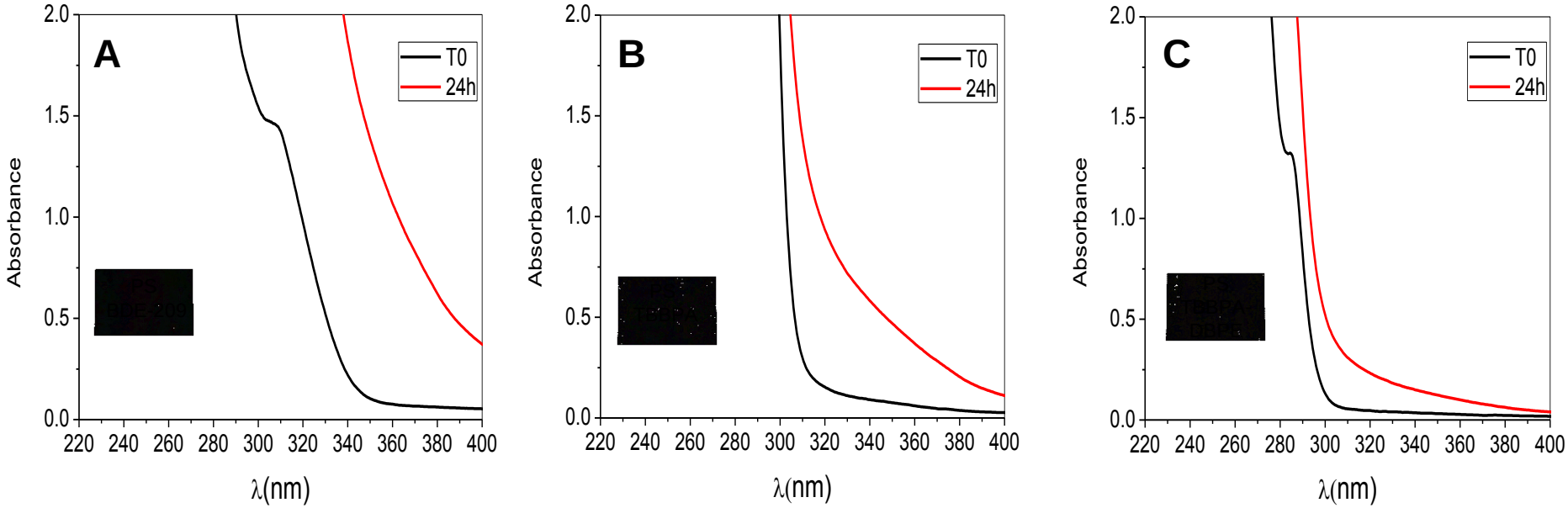


Figure S2. UV-vis absorption spectra of the BDE-209 (A) TBBPA (B) and TBBPA-DBPE (C) in PS before and after 24h of irradiation

Chapitre 5

Phototransformation du plastique contenant des retardateurs de flamme bromés: fragmentation accélérée et migration de photoproduits dans l'eau et dans l'air

1. Objectifs du travail

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré:

(i) qu'il existe un effet réciproque de photodégradation entre les additifs et le polystyrène. Au cours des premières heures d'irradiation, la molécule RFB qui se photodégrade la plus vite provoque un jaunissement rapide du polystyrène. Ce dernier, à son tour, va inhiber la transformation photochimique du RFB par effet d'écran pour des durées d'irradiation plus longues. L'étude précédente a été consacrée à la transformation photochimique des molécules RFBs, pour faire une étude complète de la réaction nous allons détailler le comportement de la matrice polystyrène.

(ii) que des photoproduits bromés de faible masse molaire sont formés. Ces molécules peuvent résulter de l'oxydation du polystyrène ignifugé plutôt que de la photodégradation du RFB. Donc, une étude détaillée de l'effet de la présence des RFBs sur le mécanisme d'oxydation du polystyrène est nécessaire.

L'objectif du travail a été de

1. Etudier l'effet de la présence des différentes molécules RFBs: le BDE-209, le TBBPA et le TBBPA-DBPE sur la vitesse, le mécanisme d'oxydation et la fragmentation du PS.

2. Identifier les photoproduits formés dans les films du PS irradiés et ignifugé par différentes molécules RFBs

3. Examiner la possibilité de migration de ces photoproduits dans différents compartiments environnementaux: phase aqueuse et gazeuse.

2. Méthodologie

Des films de polystyrène vierges d'épaisseur 100µm et d'autre contenant des molécules RFBs : BDE-209, TBBPA et TBBPA-DBPE chargés à 8% en poids ont été préparés par extrusion. Les spectres UV des différents films du PS ont été enregistrés.

Les irradiations de ces différents échantillons ont été réalisées dans un simulateur solaire au laboratoire et aussi en extérieur sous lumière solaire sur le toit du CNEP à Clermont Ferrand pendant des jours ensoleillés. Puis le pourcentage de dégradation du RFBs et du PS, et le suivi de l'évolution des bandes IR du PS en absence et en présence du RFBs ont été déterminés par des analyses IR en transmission et IR-ATR.

Les suivis par analyses spectroscopiques ont été complétés par d'autres méthodes analytiques telles que la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) pour suivre l'évolution des masses macromoléculaires, chromatographie en phase liquide couplée à un détecteur à barre diode (HPLC-DAD) et/ou à la spectrométrie de masse (HPLC-ESI-MS) et la chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse (GC-MS) pour détecter les petites molécules formées. La concentration des molécules RFBs dans les films de PS avant et aprés irradiations a été déterminée par analyse HPLC-DAD après extraction par une méthode optimisée au laboratoire. L'évolution de la masse molaire moyenne et la polydispersité du PS en présence et en absence des RFBs a été déterminée par la SEC. Ensuite, l'identification des photoproduits résultants de la photodégradation du PS a été réalisée par analyse HPLC-MS. Dans l'étude précédente nous avons identifié les photoproduits de chaque molécule RFB dans le PS. Dans cette étude nous nous sommes concentrés sur les photoproduits du PS, dont la nature pourrait être affectée par la présence de molécule RFBs.

D'une part, afin d'identifier si parmi les photoroduits présents dans le polymère irradié certains peuvent migrer dans l'eau, on a irradié immergés dans l'eau des échantillons de PS vierge et ignifugé par différents RFBs. De plus, des analyses GC-MS ont été réalisées pour pouvoir explorer la formation des produits volatils provenant de la photodégradation du PS vierge ou ignifugé irradiés pendant un temps déterminé. Le pourcentage de ces photoproduits capables de migrer dans l'eau a été calculé en analysant le film avant et après

immersion dans l'eau par des analyses IR. Le pourcentage qui migre en phase gaz a été calculé après de traitement par thermolyse des films photooxydés. L'identification de ces photoproduits a été réalisée après irradiation dans le simulateur solaire et sous lumière solaire.

3. Principaux résultats

Effet du RFBs sur la cinétique de photodégradation du PS

L'effet des RFBs sur la vitesse de photodégradation du PS a été déterminé en suivant par IR l'intensité de la bande du PS à 1690 cm^{-1} qui correspond à la formation d'un de ses produits de photodégradation aux cours de l'irradiation. Ceci a été fait pour des films de PS vierge et ignifugé. Ces analyses nous a permis de démontrer que la présence des molécules RFBs accélèrent la photodégradation du PS et supprime la période d'induction observée dans les cas du PS vierge. Les facteurs d'accélération sont : 10 pour le BDE-209 et 7 pour le TBBPA et le TBBPA-DBPE. De plus, nous avons remarqué que cet effet accélérateur est corrélé avec les rendements quantiques de photodégradation des RFBs dans le film de PS qui ont été déterminés dans le chapitre précédent.

Cette accélération de la photodégradation du PS en présence des RFBs est supposée être liée à leur capacité d'absorption de la lumière (Ia) favorisant leur décomposition photochimique. Ceci a été prouvé par une linéarité reliant le taux d'oxydation des films de PS ignifugé et Ia pour chaque molécule RFB dans PS, multiplié par leur rendement quantique déjà déterminé.

Effet du RFBs sur le mécanisme d'oxydation du PS

Pour déterminer l'effet de la molécule RFB sur le mécanisme d'oxydation du PS nous avons choisi la molécule qui possède le facteur d'accélération d'oxydation du PS le plus élevé : le BDE-209. Ceci a été réalisé en suivant les bandes de formation des produits d'oxydation du PS dans le domaine des OH (3800-3200 cm^{-1}) et du C=O (1900-1600 cm^{-1}). Dans les films de PS vierge ou ignifugé les mêmes bandes des produits d'oxydation du PS ont été formées, ce qui diffère entre les deux c'est le rapport de leur vitesse de formation. Donc l'effet du RFBs est de modifier la stœchiométrie de formation des produits de dégradation du PS en favorisant l'accumulation de certains.

D'autre part, l'analyse par ATR-IR nous a permis de déterminer une répartition superficielle hétérogène des produits d'oxydation du PS après irradiation. Cette répartition

était plus prononcée dans le cas du PS ignifugé que celui du PS vierge. De plus, l'analyse des ~ 5 premiers microns du PS vierge et ignifugé sur les deux faces exposées et non exposées à la lumière montre la présence d'un profil d'oxydation: la face exposée à la lumière est beaucoup plus oxydée que celle non exposée et donc ce sont les premières couches qui sont le plus dégradées. A noter aussi que ce profil est plus prononcé en présence des RFBs.

On remarque aussi qu'en suivant par ATR-IR la dégradation du BDE-209 en même temps que l'oxydation du PS ce dernier continu à s'oxyder même quand le BDE-209 disparait totalement en surface.

Effet du RFB sur la fragmentation du PS

On a suivi par SEC l'évolution de la masse moléculaire moyenne du PS vierge et ignifugé après irradiation. Nous avons remarqué que cette masse diminue fortement au bout de 200 h dans le cas du PS ignifugé. En revanche dans le cas du PS vierge il n'y a pas d'effet remarquable au bout de 1313 h. Ceci nous a permis de déduire un effet accélérateur remarquable de la présence du RFB sur la coupure de chaine et la fragmentation du PS.

Caractérisation des photoproduits dans le film de PS, dans l'eau et dans l'air

Deux types de caractérisation ont été mises en œuvre. On a suivi la formation des produits carbonylés et hydroxylés par IR au cours de l'irradiation. Les fonctions chimiques correspondantes ont été identifiées par des traitements chimiques et physiques. Par ailleurs, on a caractérisé les molécules de bas poids moléculaire par HPLC-MS et GC-MS. Ces photoproduits ont été détectés dans les films de PS ignifugé dans le film, dans l'eau ou en phase gaz. Ce sont des molécules hydroxylées et bromées. En parallèle, ces mêmes photoproduits mais non bromés ont été détectés dans les films de PS vierge et après immersion du film dans l'eau. Ceci suggère que $Br^{\bullet}$ libéré par la photolyse des liaisons C-Br des RFBs peut non seulement extraire l'hydrogène de la structure PS mais peut aussi attaquer les noyaux aromatiques de PS riches en électrons. Ceci conduit à un PS bromé et / ou à des sous-produits bromés de bas poids moléculaire.

4. Conclusions

Dans cette étude nous avons démontré que la présence des RFBs accélère la vitesse de la photodégradation du PS et supprime la période d'induction observée dans le cas du PS vierge. Cet effet accélérateur est relié aux rendements quantiques de photodégradation des RFBs et à leur capacité d'absorber la lumière.

Le mécanisme d'oxydation du PS a été modifié en présence du RFB par accumulation d'intermédiaires d'oxydation du PS qui n'ont pas eu le temps de photodégrader comme les hydroperoxydes et les cétones aromatiques. En outre, les analyses de surface révèlent une hétérogénéité dans la répartition des produits d'oxydation du PS traduisant alors un profil d'oxydation.

Une accélération drastique de la scission de chaine du PS aboutissant à leur fragmentation a été révélée dans le cas du PS ignifugé. Cette fragmentation entraine une diminution du poids moléculaire du PS et accélère donc la formation de microplastiques contaminés par ces additifs RFBs.

Par ailleurs, divers photoproduits bromés ont été juste détectés dans les films du PS ignifugés. Ceci a été expliqué par le fait que le $Br^{\bullet}$ libéré par la photolyse de la liaison C-Br de l'ignifugeant bromé va infecter et bromer le PS. De plus, 15% des produits d'oxydation bromés du PS ont été détectés après l'immersion des films irradiés dans l'eau. D'autres produits bromés volatils ont été retrouvés en phase gaz.

Dans cette étude, un accent particulier a été mis sur la formation de photoproduits bromés de faible masse moléculaire et leur migration potentielle dans l'air et la phase aqueuse après irradiation de films de polystyrène contenant différents RFBs. Les résultats indiquent que les plastiques ignifugés peuvent constituer une source importante de contaminants dans l'environnement. Il est important de mieux comprendre le devenir et le transfert de ces plastiques contaminés pour soutenir l'évaluation des risques environnementaux potentiels et des risques pour la santé.

Ces travaux ont été publiés dans le journal Environnemental science and technology en 2018.

Phototransformation of plastic containing brominated flame retardants: enhanced fragmentation and release of photoproducts to water and air

Environmental Science & Technology

Article

pubs.acs.org/est

Phototransformation of Plastic Containing Brominated Flame Retardants: Enhanced Fragmentation and Release of Photoproducts to Water and Air

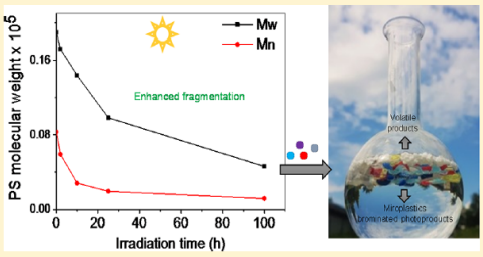
Amina Khaled,[†] Agnès Rivaton,*[,†] Claire Richard,[†] Farouk Jaber,[‡] and Mohamad Sleiman*[,†]

[†]Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, F-63000 Clermont−Ferrand, France

[‡]Laboratory of Analysis of Organic Compounds (509), Faculty of Sciences I, Lebanese University, Hadath, Beirut, Lebanon

Supporting Information

ABSTRACT: Increasing attention is being paid to the environmental fate and impact of plastics and their additives under sunlight exposure. We evaluated the photodegradation of polystyrene (PS) films (~100 μm) containing brominated flame retardants (BFRs): decabromodiphenylether (BDE-209), tetrabromobisphenol A (TBBPA), and tetrabromobisphenol A-bis (2.3-dibromopropylether) (TBBPA-DBPE). Irradiations were performed in a solar simulator and outdoors. Infrared (IR) analyses indicated an acceleration of the photooxidation rate of fire-retarded PS films compared to pure PS with an enhancement factor of 7 for TBBPA-DBPE and TBBPA, and 10 for BDE-209. The accelerating effect was found to be correlated with the quantum yield for BFR photodegradation and its absorbance in the PS films. The presence of BFRs also modified the PS photooxidation mechanism and resulted in the formation of 14 brominated photoproducts via bromination and oxidation of PS. Furthermore, a drastic increase in chain scissions and loss of molecular weight was revealed by size exclusion chromatography. This enhanced degradation of PS led to significant leaching (15%) of oxidation products from PS films after immersion in water, and to the gas-phase emission of several volatile brominated products. Our findings suggest that fire-retarded plastics may be a source of potentially hazardous contaminants when exposed to sunlight.



Introduction

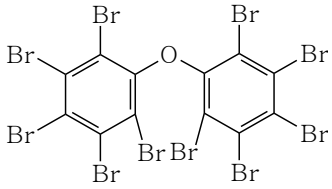
Synthetic polymers, commonly referred to as plastics, are ubiquitous in human society. In 2015, 380 Mton of plastics was produced, of which 93 Mton (24 %) ended up in landfills or the environment instead of being incinerated or recycled [1]. The uncontrolled disposal of plastics and their environmental degradation leading to the pollution of marine ecosystems has received great attention in recent years [2–4]. While studies have focused on the characterization of plastic debris, their fragmentation and their role as vectors for uptake of pollutants [5–8], less attention has been paid to the degradation and transfer of plastic additives to the environment [9–12].

These chemicals include plasticizers, antioxidants, stabilizers and flame retardants [1,10]. The latter comprises mainly brominated flame retardants, of which polybrominated diphenyl ethers (PBDE), hexabromocyclododecane (HBCD) and tetrabromobisphenol A (TBBPA) are the most commonly used [13]. Due to their persistence and toxicity [14,15], several formulations of BFRs were banned and replaced by supposedly less toxic, novel brominated flame retardants (NBFRs) [16] such as tetrabromobisphenol A-bis (2,3-dibromoproyl ether) (TBBPA-DBPE). BFRs are light sensitive and can undergo photodegradation leading to various toxic products such as brominated dibenzofurans and dioxins [17–20]. The rate of photodegradation depends on the BFR chemical structure and the medium [17,21–24].

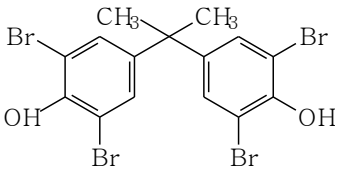
On the other hand, sunlight exposure in particular solar UV radiation in the presence of oxygen is also believed to be essential for degradation of hydrocarbon polymers [3]. This causes the weathering of the materials with changes of their external appearance (e.g. yellowing), modification of their surface, formation of oxidation products and fragmentation [3,25–27]. As a consequence, various chain scission

products, such as low molecular weight polymer fragments with oxidized end groups and carboxylic acids can be released into water during UV irradiation of plastic materials [6,12,28]. The presence of UV-absorbing species such as BFRs in the plastics can accelerate the chain scission process as previously reported for polyethylene (PE), polypropylene (PP), and PS [29–31]. Therefore, it is important to characterize the photoproducts and their transfer to the environment to support assessment of potential environmental hazards and health risks.

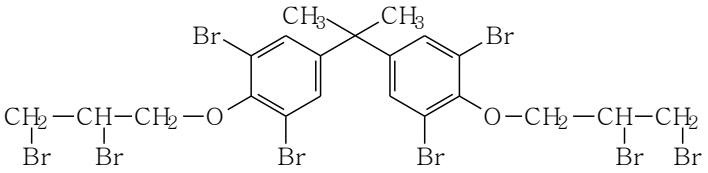
In this study, a special emphasis was given to investigate the formation of low molecular weight photoproducts and their potential migration into air and aqueous phase upon irradiation (simulated solar radiation and outdoors) of Polystyrene (PS) films containing BFRs (BDE-209, TBBPA and TBBPA-DBPE, illustrated in Figure 1). PS was used as a model target plastic material due to its wide use and ease of preparation and analysis. Various analytical techniques such as IR (Infrared) and SEC (Size Exclusion Chromatography) were used to monitor the chemical and structural changes of PS, such as formation and distribution of oxidation products within the films and chain scission/fragmentation processes. Characterization of the photoproducts in the irradiated PS films and after immersion in water was performed using high performance liquid chromatography (HPLC) coupled to high resolution orbitrap electrospray mass spectrometry (ESI-MS), whereas volatile photoproducts were analyzed by headspace gas chromatography coupled to mass spectrometry (HS-GC-MS). The obtained results could be used to increase our understanding of the photoreactivity of flame-retarded plastics in the environment and to highlight the potential pollution caused by the release of newly-formed products into different environmental compartments during use, and after disposal in landfills or in water.



Decabromodiphenylether
(BDE-209)



Tetrabromobisphenol A
(TBBPA)



Tetrabromobisphenol A(2.3-dibromopropylether)
(TBBPA-DBPE)

Figure 1. Chemical structures of studied BFRs.

2. Experimental

2.1. Materials

BDE-209 (98% purity) and 5-bromosalicylic acid (> 90%) were purchased from Sigma Aldrich, Germany. The two other flame retardants standards TBBPA (> 98% purity) and TBBPA-DBPE (> 90% purity) were obtained from Tokyo Chemical Industry (TCI Europe, Belgium). 1-bromooctadecane (> 97% purity) was purchased from Fluka-chemica. Tetrahydrofuran (THF) and acetonitrile (ACN) were of HPLC grade purity (99%) and obtained from Sigma-Aldrich, Germany. The studied polymer was a non-commercial PS material (Mw=172175 g $mole^{-1}$) in powder form without added additive (except processing anti-oxidants). Ultra-pure water was obtained from a Millipore Milli-Q system (resistivity 18 MΩ cm, DOC < 0.1 mg L^{-1}).

2.2. Sample preparation

2.2.1. Processing of thin films. BFRs in an amount of 8% (w:w) were incorporated into the PS matrix by an additive process during extrusion, using a Haake Minilab twin-screw extruder device. Experimental conditions were 180°C, with a roller speed of 100 rpm for 5 min. The polymer mixture was then pressed at 180°C under 200 bar for 3 min into thin films with a thickness of about 100m. The same process was followed to prepare a PS film without brominated additives, to be used as a reference.

2.2.2. Extraction of BFRs from PS. BFRs and photoproducts formed in PS samples were extracted using THF that was able to completely dissolve the matrix. BFRs and photoproducts formed were quantified as follows: 0.01g of PS film was dissolved into 2 ml THF then mixed by vortex for 1 min. Then, 1 ml of the extract was centrifuged for 5 min at 13500 rpm before analysis. Before irradiation, the recovery (95±5%) efficiency of the extraction procedure was evaluated by the analysis of three blank PS samples spiked with known amounts of BFR.

2.2.3. Solid phase extraction (SPE). SPE was used for preconcentration. SPE cartridges Oasis HLB 3cc (Waters) were conditioned sequentially with 3 mL methanol and 3 mL purified water. The samples were loaded onto the cartridges and allowed to drip through without the application of vacuum. The cartridges were then washed with 3 mL purified water. The analytes were eluted using a 3 mL mixture of two solvents (50:50 v/v) ACN:THF. This mixture was found to provide good recoveries (> 90%) of initial BFRs.

2.3. Irradiations

Photodegradation experiments were conducted in a Suntest CPS/XLS Atlas device. A xenon lamp from Atlas (NXE1700) configured at 750 W m^{-2} in the UV-Visible domain was provided with it. The so-called “daylight filter” from Atlas cut off the IR

irradiation and UV photons below 300 nm (not present in sunlight). A cryostat allowed maintaining the Black Standard Temperature (BST) at 60 °C which corresponds to about 35°C in the irradiation chamber. The samples were mounted in an in-lab fabricated "sandwich" sample holder, and all received the same amount of photons. Samples were taken out regularly between 30 min and 1300h of irradiation, for UV and IR analyses. Natural aging experiments were conducted in Clermont-Ferrand (45° North; 3° East) during 5 sunny days without rain. The samples were positioned on south-facing supports with a tilt angle 45° from the vertical in a well-fixed sample holder.

2.4. Analytical methods

2.4.1. UV-visible analyses of PS films. UV-visible spectra were recorded using a UV2600 spectrophotometer equipped with an integrating sphere from Shimadzu (Japan).

2.4.2. Infrared (IR) analyses of PS films. Infrared (IR) spectra were recorded in transmission mode using a Nicolet 760-FTIR spectrophotometer (nominal resolution of 4 cm^{-1}, 32 scan summations) and in reflection mode with a Nicolet 380-FTIR spectrophotometer equipped with a Thunderdome-ATR (Attenuated Total Reflectance) accessory using a diamond crystal (4 cm^{-1}, 32 scans). These analyses provide an overall measurement of the IR absorbing chemical groups over the whole film thickness and a surface analysis (~5 µm), respectively.

2.4.3. Size exclusion chromatography (SEC). The determination of weight-average molar mass (Mw), number-average molar mass (Mn), and polydispersity was obtained by SEC using a Waters 600 HPLC equipped with an UV-Visible absorption detector (Waters 2487) and a refractive index detector (Waters 2410). The column

used was an Agilent PL gel 10 µm MIXED-B (7.5 mmx300 mm). Elution was performed using THF at a flow rate of 1.0 mL min^{-1}.

2.4.4. HPLC Analyses. Monitoring of BFR photodegradation was carried out using a Shimadzu liquid chromatograph equipped with a UV-Visible absorption detector SPD-M20A. A 10 µl aliquot was injected in a Macherey-Nagel Nucleodur column C_8 grafted silica of 250 mm length and of 4.6 of particle mm internal diameter, at a flow rate of 1mL min^{-1} and the mobile phase consisted of 100% ACN for BDE-209 and TBBPA-DBPE, and 80% ACN-20% water for TBBPA. Analysis of BFR was based on comparing their retention times with BFR standards and external calibration.

2.4.5. LC-MS Analyses. Photoproducts were identified using a HP 3000 RSLC HPLC (ThermoScientific) equipped with a high resolution Orbitrap mass spectrometry analyzer. Samples were injected onto a Kinetex™ C_{I8} LC column (100 mm × 2.1 mm, 1.7 µm particle sizes). The binary solvent system used was composed of ACN and water acidified with 0.5‰ v/v formic acid. The gradient program was 5% ACN for the 7 first min, followed by a linear gradient to 99% in 7.5 min and kept constant until 20 min. The flow rate was set at 0.45 mL min^{-1} and injection volume was 5 µL. Scan parameters were set from m/z 120 to 1800 amu in full-scan negative ESI ionization mode. To identify unknown photoproducts, the mass accuracy was set at < 5 ppm. Thus, all proposed chemical formulas were tentatively identified by comparing experimentally measured mass (the accurate mass) and the theoretical mass (the exact mass) of major ions. Moreover, the theoretical and experimental bromine isotope distribution and mass spec profiles were compared to corroborate proposed formulas. Given the lack of MS/MS information and reference standards, the identified photoproducts are only “tentative candidates” according to the confidence levels scale proposed recently by Schymanski et al. [32].

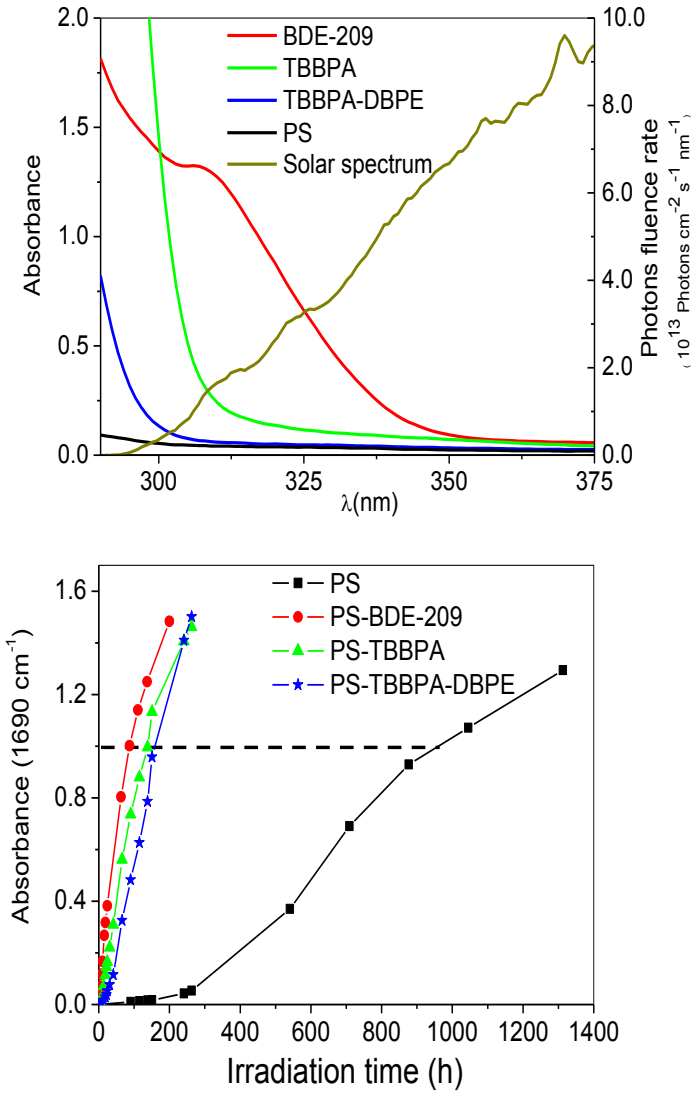
2.4.6. GC-MS Analyses. To explore the formation of volatile by-products during irradiation, one small square piece (1 cm^2, 0.062 g) of each PS sample (PS and PS/BDE-209) was cut and then placed into a headspace (HS) Pyrex 20 ml vial. The vials were then irradiated inside the Suntest solar simulator for 200 h. After irradiation the vials were analyzed using a headspace apparatus coupled with a GC-MS system (HS-20, Shimadzu, Kyoto, Japan). Analyses of volatile products were conducted using a headspace apparatus coupled with a GC−MS system (HS-20, Shimadzu, Kyoto, Japan). The vials were heated at 60°C and separation of desorbed volatiles was carried out using a Carbowax column (25 m×0.25 mm×0.25 µm) operating initially at 50°C over 1 min, followed by a 20°C min^{-1} ramp to reach 250°C. Mass spectra were scanned between m/z 35 and m/z 300 with the source temperature set at 250°C. Identification was based on matching query spectra to spectra present in the reference library (NIST14), with a minimum spectral similarity measure of 95%.

3. Results and discussion

3.1. Effect of BFRs on the photooxidation kinetics of PS

Figure 2A shows the UV-visible spectrum of polystyrene films (100 µm thick), either pure or fire-retarded (8% by weight) with three different fire retardants: BDE-209, TBBPA and TBBPA-DBPE. It is clear that the UV absorption of PS films is drastically increased in the 290-350 region by the presence of BFRs which thus act as chromophores. Since BFRs can be photodegraded in PS via debromination [33], reacting bromine such as Br• radicals can be formed which are susceptible to abstract labile hydrogen atoms on the PS chains thus initiating the chain oxidation process as previously suggested [29,31,34]. To examine the resulting effect on PS

chemical structure, we evaluated the photooxidation rates of PS films by determining the maximal increase of IR absorbance in the carbonyl region (>C=O max) located at 1690 cm^{-1}, often called carbonyl index. The changes in the absorbance at 1690 cm^{-1} as function of UV-Vis exposure are depicted in Figure 2B. As seen in Figure 2B, the presence of aromatic BFRs in PS films appears to (i) drastically accelerate the oxidation kinetics of the polymer and (ii) suppress the pure PS induction period, since oxidation products can be detected as soon as irradiation starts (30 min) in fire-retarded PS films whereas ~100 h were necessary for pure PS. This is consistent with previous observations reported in the case of fire-retarded polypropylene [30,35].



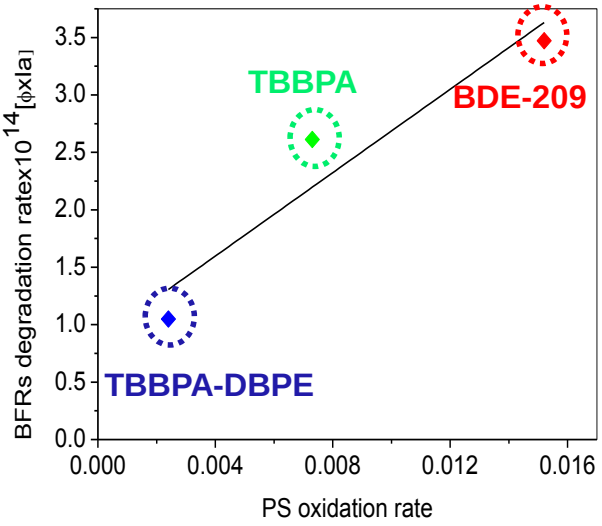


Figure 2. (A) UV-Visible spectra of films of pure PS and fire-retarded PS films (at 8% in weight) and solar spectrum. (B) Influence of UV-Vis exposure on the oxidation rate of pure and fire-retarded PS films (100 µm) evaluated by the increase of absorbance at 1690 cm^{-1}. (C) Oxidation rate of fire-retarded PS films extracted from the linear portion of the curves presented Fig. 2B versus the BFRs phototransformation rate extracted from [33].

Using data from Figure 2B, we calculated the duration necessary for each fire-retarded film to reach the same increase in absorbance (Abs = 1) as pure PS film after irradiation. The results (Figure C) show that BFRs can accelerate the overall oxidation of PS and reduce its lifetime by a factor (f) ranging between 7 (TBBPA and TBBPA-DBPE) and 10 (BDE-209). This means that when ~1000 h of irradiation are necessary for pure PS to reach an absorbance of 1 at 1690 cm^{-1}, PS/BDE-209 requires ~100 h.

The acceleration of the oxidation kinetics of polymer by BFRs is assumed to be related to their ability of light absorption promoting their photochemical decomposition [30,31, 33,35]. To validate this hypothesis, Figure 2C depicts the oxidation rate of doped films extracted from the linear portion of the curves shown in Figure 2B versus $\Phi \times I_a$ for each fire retardants. I_a is the amount of light absorbed by fire-retarded films and Φ is the quantum yield of photochemical decomposition of BFRs in

PS matrix reported in our previous study [33]. The linearity between the two sets of data validates for the first time the often proposed hypothesis. This means that a BFR that absorbs sunlight (I_a) and photodegrades quickly (Φ) like BDE-209, will promote the oxidation of PS faster than a BFR that absorbs less sunlight and photodegrades slowly such as TBBPA-DBPE. This correlation also suggests that by simply determining I_a for a fire-retarded polymer film and knowing the Φ of the BFRs in the polymer, one can predict its impact on the oxidation rate of the polymer.

3.2. Effect of BFRs on the PS oxidation products and mechanisms

To unravel the effect of BFRs photodegradation on the stoichiometry of PS oxidation products, we choose to focus on PS/BDE-209 film, since it is the BFR which exhibited the highest acceleration factor on the oxidation rate of PS. Figure 3 shows the modification in the transmission IR spectra of pure and fire-retarded PS films (100 µm) (8% in weight), upon irradiation in the solar simulator. The evolution of IR spectra at different time intervals under irradiation is shown in Figure S1. We observe the development of a broad band in the hydroxyl domain-OH (3800–3100 cm^{-1}), with maxima at 3250 cm^{-1} and 3450 cm^{-1}, corresponding to the formation of alcohols, carboxylic acids and hydroperoxides [25,37]. The domain of carbonyls >C=O (1900-1600 cm^{-1}) of PS films reveals the presence of different maxima or shoulders at 1785, 1732, 1698, 1690 cm^{-1} which were attributed to the formation of anhydrides, gamma-lactones, ketones and carboxylic acids functions [25,29].

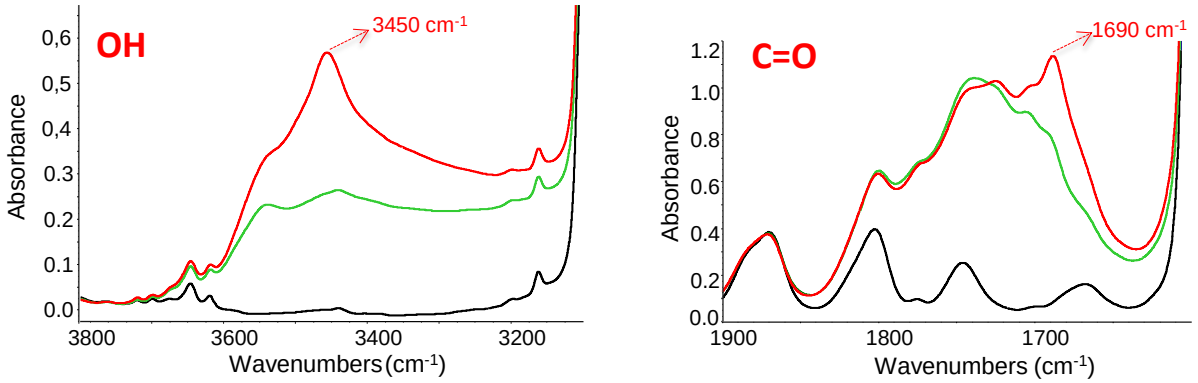


Figure 3 : IR transmission spectra in the hydroxyl (left) and carbonyl region (right) of pristine PS film (black), of PS films irradiated 1313 h (green) and of fire-retarded PS films irradiated 200 h in the solar simulator (red).

The growing of the same absorption bands is observed in fire-retarded films but the ratio between the different absorption bands is different in pure PS compared to fire-retarded PS film. Furthermore, the intensity of the bands at 1690 cm^{-1} and at 3450 cm^{-1} is quite more intense in fire-retarded PS film compared to pure PS film. Thanks to post-derivatization treatments, the band at 3450 cm^{-1} was attributed to hydroperoxides groups , whereas that at 1690 cm^{-1} was found to be associated with aromatic ketones. The accumulation of hydroperoxides and aromatic ketones in fire-retarded PS suggest that their photochemical route of decomposition was prevented by the inner UV-absorbing properties of BDE-209.

The presence of BFRs in the PS films led also to a more superficial and heterogeneous distribution of oxidation products, even greater than in the case of pure PS films. This was corroborated by ATR-IR analysis performed at the surface (upper and lower 3-5 µm superficial layer) of irradiated pure and fire-retarded PS films (Figure S2). As seen in Table 1, in pure PS when the absorbance at the upper surface reaches ~0.30, that on the lower surface is about 0.027 (11 times lower) indicating a profile of oxidation.

Table 1. Changes in absorbance (1690 cm^{-1}) of PS films after irradiation, measured by ATR-IR analysis at the upper and lower surfaces. The irradiation duration necessary to get an increase of absorbance of 0.30 (at 1690 cm^{-1}) at the upper surface of irradiated films is reported in the first column.

Sample	Irradiation duration (h)	Absorbance (upper surface)	Absorbance (lower surface)	Ratio upper/lower
PS	1300	0.30	0.027	11
PS/BDE-209	200	0.30	0.009	33
PS/TBBPA	350	0.29	0.014	21
PS/TBBPA DBPE	350	0.30	0.014	21

However, in fire-retarded PS, the ratio of absorbance between upper and lower surfaces was higher and varied between 21 (for TBBPA and TBBPA-DBPE) and 33 for BDE-209. This finding implies a dual role of BFRs, first as chromophores protecting deeper layers of PS films from oxidation, and as a source of $Br^{\bullet}$ radicals enhancing H-abstraction and PS oxidation at the upper surface of PS films. Furthermore, if we compare the duration for each film to reach an absorbance at the upper surface of 0.30 (at 1690 cm^{-1}) we retrieve the same behavior reported in Figure 2B: 1300 h are needed for the surface of pure PS film to become as oxidized as PS/TBBPA or PS/TBBPA-DBPE irradiated for 350 h, whereas PS/BDE-209 requires only 200 h of irradiation.

ATR-IR analysis also revealed that BDE-209 (IR band at 1355 cm^{-1}) totally disappeared at the surface of films after only 10 h of exposure. However, PS continued to be oxidized without change in oxidation rate (Figure S3 in SI). This suggests that by-products of BDE-209 are as efficient as BDE-209 to initiate the oxidation of PS by generating $Br^{\bullet}$ radicals via debromination.

3.3. Effect of BFR on chain scissions and fragmentation of PS

As a consequence of the oxidation of the chemical structure of polymers, modification of their macromolecular architecture such as chain scissions and/or crosslinking can take place [25]. Change in molecular weight gives direct measurement of such processes. Figure 4 shows the evolution of Mw, Mn and polydispersity of PS/BDE-209 films (100 µm) during the first 100 h of exposure. The decrease of Mw observed in Figure 4 is all the more remarkable taking into account the heterogeneity of oxidation of the 100 µm irradiated films. Such a decrease of the molecular weight indicates that the photooxidation process of PS/BDE-209 is governed by chain scission. In the case of pure PS, a slow decrease of the molecular weight was also monitored (see Fig. S3 in SI), thus confirming that PS photooxidation mainly involves chain scission as previously reported [3,25,37]. When comparing the data obtained for PS and PS/BDE-290 (Fig. S3 in SI), it is clear that the chain scission process in PS is drastically accelerated by the presence of BDE-209. This is in agreement with previous results reported by Torikai *et al.* upon irradiation of PS/BDE-209 at 280 nm (UV photons not present in solar light reaching the earth surface) [38].

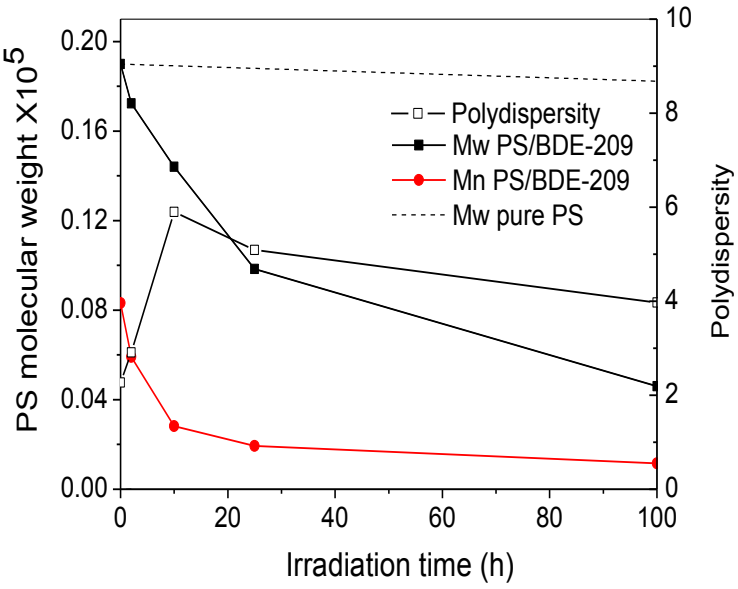


Figure 4. Variation of Mw, Mn and polydispersity of PS-films doped with PS/BDE-209 and only Mw for pure PS film upon irradiation in the solar simulator.

It is interesting to compare the acceleration factor (f) provided by BDE-209 on the PS chain scission (f = 73, see SI Figure S4) with the acceleration factor based on the formation of carbonyl products (f = 10, see Table 1). In the two cases, PS film irradiated for 1313 h was taken as a reference. It is clear that the acceleration factor is quite less important when based on the formation of oxidation products compared to the measurement of the chain scission process. This finding might imply that the main chain scission process is random in fire-retarded PS films due to the homogeneity of distribution of BFRs present at high concentration. In contrast, degradation of pure non-absorbing polymer is reported to be initially localized around chromophore defects present in trace amounts; then oxidation spreads out from that regions shifting from one site to an adjacent site [39], thus with less effect on the molecular weight of the PS main chain compared to fire-retarded PS. It might also be possible that all the oxidation products are not taken into account when analyzing solid films. Indeed, it was previously shown that a noticeable feature in PS photooxidation is that many oxidation products are molecular compounds, especially revealing that fragmentation of (oxidized) pendant phenyl groups is susceptible to occur.

3.4. Characterization of photoproducts and migration into water and air

To analyze low-molecular weight photoproducts of irradiated PS films, a fire retarded film irradiated 200 h and a pure PS film irradiated 1313 h have been immersed into purified water. Spectra obtained for PS/BDE-209 film reported in Figure 5A clearly show that immersion in water (50°C, mechanical agitation) leads to noticeable changes of the IR spectra of the so-treated films. Focusing on the IR transmission spectra, about 20% of the carbonyl products have migrated into water in the case of

fire retarded PS film irradiated 200 h in the solar simulator. A similar behavior was observed when irradiating PS/BDE-209 film outdoors for 120 h (5 full days), since 15% of carbonyl products were lost after immersing the exposed film in water (Figure S5).

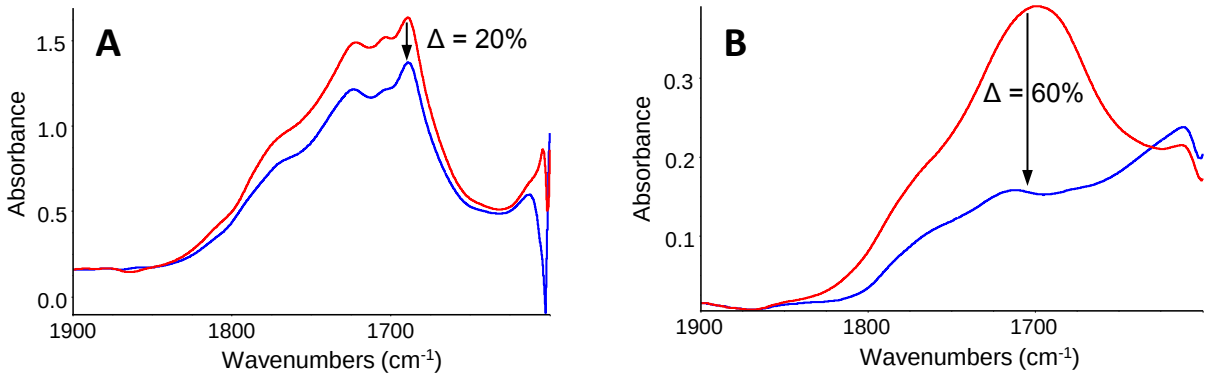


Figure 5. Subtracted (irradiated/immersed – initial) IR transmission spectra (left) and surface ATR-IR spectra (right) in the carbonyl region of PS/BDE-209 irradiated 200 h in the solar simulator before (red) and after water immersion (blue).

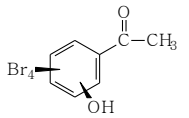
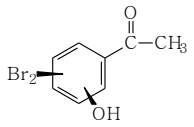
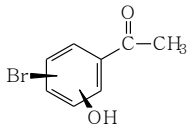
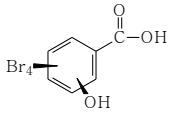
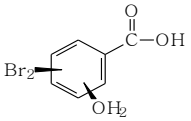
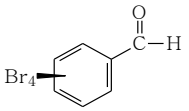
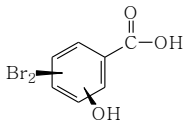
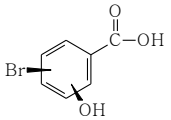
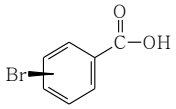
In contrast, no detectable loss of carbonyl products was observed under the same conditions for pure PS irradiated 1313 h in the solar simulator (thus having the same quantity of oxidation products as the PS/BDE-209 film irradiated 200 h). In addition, surface ATR-IR analysis (Figure 5B) revealed that ~ 60% of the oxidation products have been lost after extraction with water of PS/BDE-209 film irradiated 200h in the solar simulator. These results clearly indicate that the presence of BFRs in PS enhance chain scission/fragmentation processes as well as the release of oxidized superficial layer into water. This conclusion is also in good accordance with results presented above showing that the presence of BFR modifies the photodegradation mechanism of PS both at the molecular level (accumulation of intermediate products) and at the macromolecular level (higher extent of chain scission for the same amount of oxidation products detected within the exposed films).

The analyses of photoproducts in fire-retarded PS films irradiated in the solar simulator and under sunlight as well as the products transferred into water, permitted to propose tentative structures of fourteen products, as illustrated in Table 2. A chromatogram depicting the peaks of photoproducts of TBBPA-DBPE is shown in Figure S6. To obtain a valid comparison, fire-retarded PS films with BDE-209, TBBPA and TBBPA-DBPE, were irradiated for different durations to reach a similar BFR conversion extent of about 45±5%. Because of the lack of authentic standards and inability to collect enough material for structural identification by NMR, a firm assignment of the position of OH and Br groups was not possible for the suggested structures. Overall, nine photoproducts were assigned as products A1-A9. All these products exhibit aromatic >C=O function and can be associated with the aromatic carbonyl band observed in IR analysis of irradiated films. Most of these oxidation products are hydroxylated, and their formation can be related with the increase of the absorbance in the hydroxyl region of the IR spectra Moreover, these photoproducts are brominated by-products as they contain 1 to 4 bromine atoms. Most of these products (A1-A2-A6 and A7) were also detected under realistic conditions when the PS/BDE-209 film was irradiated under natural sunlight outdoors for 3 days. Similar photoproducts, but not containing bromine atoms, were reported previously in the case of pure PS films submitted to accelerated artificial ageing, [25,29] and were also detected in this study when pure PS film was irradiated in the solar simulator, as seen in Table S1. This finding suggests that $Br^{\bullet}$ released by the photolysis of C-Br bonds of BFRs can not only abstract hydrogen from the PS structure as previously hypothesized [25] but can also add on the aromatic rings of PS rich in electrons leading to a brominated PS and/or to form low molecular weight brominated by-products[40].

Sequential oxidation reactions of the aliphatic moiety of PS can ultimately lead to the release of aromatic units more or less oxidized and brominated.

To our knowledge, this is the first study to report the formation of brominated PS by-products, suggesting a new mechanism for PS chemical modification under outdoor exposure in the environment. It raises the question of the environmental impact of these brominated PS structures and or brominated by-products during use and after disposal in landfills or marine compartments. The latter is particularly important given that some of these brominated photoproducts are water soluble and can leach into water as indicated by their detection in water extracts of the fire-retarded PS films (Table 2). A semi-quantification of leachates into water using the total area of photoproducts and 5-bromo salicylic acid as a reference standard, indicated that the total amount of leached photoproducts could reach 14% in weight of the irradiated film (Table S2). This value estimated from semi-quantification corroborated the results obtained by IR analysis of the PS film before and after extraction (20% loss for global carbonyl products). This means that a significant fraction of fire-retarded PS can be photochemically converted into brominated contaminants which can contribute to the observed toxicity and harm caused by plastic waste [10,41]. Thus, further research is needed to evaluate the leaching of such chemicals into marine environment and their potential toxicity, taking into consideration other factors such as salinity, temperature, abrasion and turbulence.

Table 2. Photoproducts detected in fire-retarded PS films (PS-BFRs) and in water after irradiation in the laboratory (solar simulator) and outdoors (sunlight).

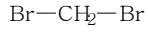
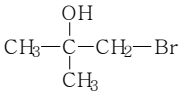
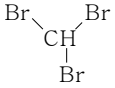
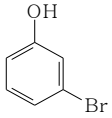
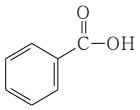
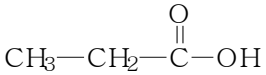
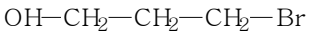
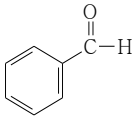
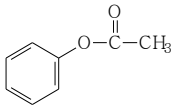
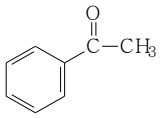
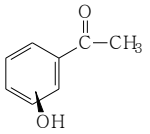
[a]P	Chemical formula	m/z predicted	m/z[b] observed	Δ_{ppm}	PS film+BFRs		[l]Water	Tentative candidates
					Suntest	Sunlight		
A_1	$C_8H_4O_2Br_4$	450.6825 452.6805	450.6829 452.6807	0.88 0.44	d[×•+]	d	nd	
A_2	$C_8H_6O_2Br_2$	290.8656 292.8636	290.8664 292.8643	2.75 2.39	d[×•+]	d	d	
A_3	$C_8H_7O_2Br$	212.9551 214.9530	212.9550 214.9529	-0.46 -0.46	d[×•+]	nd	d	
A_4	$C_7H_2O_3Br_4$	450.6638 452.6618	450.6647 452.6631	1.99 2.87	d[×]	nd	nd	
A_5	$C_7H_4O_4Br_2$	308.8398 310.8377	308.8403 310.8385	1.61 2.57	d[×]	nd	d	
A_6	$C_7H_2OBr_4$	422.6699 424.6679	422.6702 424.6681	0.70 0.47	d[×]	d	nd	
A_7	$C_7H_4O_3Br_2$	294.8428 296.8408	294.8435 296.8407	2.37 -0.33	d[×•+]	d	nd	
A_8	$C_7H_5O_3Br$	214.9344 216.9323	214.9342 216.9321	-0.93 -0.92	d[×•+]	nd	d	
A_9	$C_7H_5O_2Br$	198.9394 200.9374	198.9392 200.9371	-1.00 -1.49	d[×•+]	nd	d	
A_{10}	$C_{15}H_{10}O_3Br_2$	394.8904 396.8911	394.8918 396.8898	3.54 -3.27	d[×•]	d	d	-
A_{11}	$C_{16}H_{12}OBr_4$	540.7482 542.7461	540.7482 542.7473	0 2.21	d[×•+]	nd	d	-
A_{12}	$C_{12}H_{22}Br_6$	644.6682 646.6661	644.6692 646.6662	1.55 0.15	d[×•+]	d	d	-
A_{13}	$C_{17}H_{26}O_4$	293.1753 294.1786	293.1762 294.1791	3.06 1.69	d[•+]	nd	d	-
A_{14}	$C_{15}H_{22}O_2$	233.1541 234.1575	233.1541 234.1573	0 -0.85	d[+]	nd	d	-

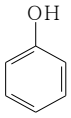
[a]P: product. [b]Only the monoisotopic and most intense m/z are presented. [c]d: detected. nd: Not detected. [×]detected in PS/BDE-209 [•]detected in PS/TBBPA and [+] detected in PS/TBBPA-DBPE .

Volatile products in the gas phase

In addition to monitoring leaching into water, we have carried out additional experiments to test whether some volatile degradation products migrate into gas phase during irradiation of PS. Table 3 presents the gaseous products observed when heating an irradiated PS/BDE-209 film at 60°C for 5 min inside a headspace vial. After 200 h of irradiation, several carboxylic acids were detected by GC-MS such as formic acid, malonic acid and benzoic acid. These products are commonly detected during PS oxidation [3,25,29]. On the other hand, various small brominated molecules were detected only during irradiation of PSBDE-209, such as bromoethane, dibromomethane, bromoform, bromoethanol and bromophenol. These small brominated molecules could arise from ultimate chain scissions in PS and indicate that the Br• released by phototransformation of BFRs is attacking the PS structure particularly aromatic moieties which are electrons rich and terminal groups. Importantly, these species were not identified when BFRs where irradiated in tetrahydrofuran [33], thus highlighting that these by-products are issued from PS degradation. The identification of brominated PS by-products corroborates our hypothesis that Br• cause not only H abstraction as previously suggested, but also addition to PS structure. Assuming similar response factor as the reference standard (1-bromooctadecane), we estimated that the total level of volatile products reaches about 210 µg after 200 h of irradiation. When normalizing by the weight of PS film (0.062 g), the yield (% w:w) of volatile products reaches about 0.34% of the irradiated film. This value does not take into account the CO_2 which can be produced as the final product, and thus it is possible that we are underestimating the overall yield of gaseous products.

Table 3. Photoproducts of PS-BDE-209 in the gas phase.

Compound	m/z	Probable structure
Bromomethane	94-96	
Dibromomethane	172-174-176	
1-bromo-2-methyl-2-propanol	137-139	
Bromoform	252-254-256	
3-Bromophenol	172-174	
Benzoic acid	122	
Propanoic acid	74	
1-Propanol-3-bromo	120-122	
Benzaldehyde	106	
Phenyl acetate	136	
Acetophenone	120	
O-Acetyphenol	136	

Phenol	94	

On the other hand, IR analyses revealed that when an irradiated PS/BDE-209 film (200 h) was heated in rather harsh conditions (100°C for 100 h) about 4% of the carbonyl products were lost, suggesting a possible volatilization from the surface into the gas phase. While the level of gaseous products could be considered a small proportion, it is important to stress out that additional volatile products might have been formed during the 200 h of irradiation in the solar simulator and it is likely that further photochemical degradation of the film will continue to produce gaseous products. In addition, other factors not considered in our study such as wind, mechanical abrasion may enhance the release of volatile products and possibly small particles. Some of these brominated by-products (e.g. dibromomethane, bromoform) are considered very short lived species (VSLS) with lifetimes on the order of weeks, and have been recently found to significantly contribute to stratospheric bromine and the loss of stratospheric ozone [42,43]. Some of these chemicals may also react at the marine boundary (MBL) layer and produce reactive bromine species such as BrO, causing a significant O_3 reduction [44]. Given the large pollution of marine compartments with plastic waste (4.8-12.7 Mton) [2], fire-retarded plastic might thus be a significant source of brominated pollutants into the atmosphere. Thus, future studies are required to better assess the contributions of microplastics with additives as source of atmospheric pollution. Furthermore, our results indicate that the use of UV irradiation for the removal of brominated additives in plastic waste before recycling might be inefficient due to the infection of the polymer by bromination and the oxidation profile which can be a strong limitation. However, additional research is

needed to explore new strategies of combining UV treatment with solvent-based extraction for recycling flame-retarded polymers containing BFRs.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Time evolution of IR spectra of pristine PS and PS/BDE-209 under irradiation. ATR-IR spectra of the upper and lower face of irradiated PS/BDE-209 film. Degradation rate of BDE-209 versus PS oxidation rate as measured by ATR-IR at the upper surface. Acceleration factor provided by BDE-209 in PS films based on SEC analysis. IR transmission spectra of PS/BDE-209 film irradiated outdoors and immersed into water. Identified photoproducts of pure PS in the film, and after immersion in water. Percentage of brominated photoproducts detected in water after extraction from irradiated PS/BDE-209 film.

Acknowledgments

Amina Khaled thank the embassy of France in Lebanon for financial support through the fellowship SAFAR and the Lebanese Association for Scientific Research (LASeR) for its financial support. The authors thank Martin Leremboure for helping in the identification of photoproducts using the LC-ESI-orbitrap mass spectrometry. We also thank Vincent Verney (Institute of Chemistry of Clermont Ferrand) for providing the polystyrene powder and David Bourgogne, Claire Poncet and Guillaume Voyard for their help with the preparation and measurements of the samples.

References

(1) Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made. *Sci Adv* **2017**, *3*, e1700782.

(2) Jambeck, J. R.; Geyer, R.; Wilcox, C.; Siegler, T. R.; Perryman, M.; Andrady, A.; Narayan, R.; Law, K. L. Marine Pollution. Plastic Waste Inputs from Land into the Ocean. *Science (80-.).* **2015**, *347*, 768–771.

(3) Gewert, B.; Plassmann, M. M.; MacLeod, M. Pathways for Degradation of Plastic Polymers Floating in the Marine Environment. *Environ. Sci. Process. Impacts* **2015**, *17* (9), 1513–1521.

(4) Hidalgo-Ruz, V.; Gutow, L.; Thompson, R. C.; Thiel, M. Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Env. Sci Technol* **2012**, *46*, 3060–3075.

(5) Ter Halle, A.; Ladirat, L.; Gendre, X.; Goudouneche, D.; Pusineri, C.; Routaboul, C.; Tenailleau, C.; Duployer, B.; Perez, E. Understanding the Fragmentation Pattern of Marine Plastic Debris. *Env. Sci Technol* **2016**, *50*, 5668–5675.

(6) Ceccarini, A.; Corti, A.; Erba, F.; Modugno, F.; La Nasa, J.; Bianchi, S.; Castelvetro, V. The Hidden Microplastics: New Insights and Figures from the Thorough Separation and Characterization of Microplastics and of Their Degradation Byproducts in Coastal Sediments. *Env. Sci Technol* **2018**, *52* (10), 5634–5643.

(7) Mai, L.; Bao, L. J.; Shi, L.; Wong, C. S.; Zeng, E. Y. A Review of Methods for Measuring Microplastics in Aquatic Environments. *Env. Sci Pollut Res Int* **2018**, *25*, 11319–11332.

(8) Wang, F.; Wong, C. S.; Chen, D.; Lu, X.; Zeng, E. Y. Interaction of Toxic Chemicals with Microplastics: A Critical Review. *Water Res* **2018**, *139*, 208–219.

(9) Rani, M.; Shim, W. J.; Han, G. M.; Jang, M.; Al-Odaini, N. A.; Song, Y. K.; Hong, S. H. Qualitative Analysis of Additives in Plastic Marine Debris and Its New Products. *Arch Env. Contam Toxicol* **2015**, *69*, 352–366.

(10) Hermabessiere, L.; Dehaut, A.; Paul-Pont, I.; Lacroix, C.; Jezequel, R.; Soudant, P.; Duflos, G. Occurrence and Effects of Plastic Additives on Marine Environments and Organisms: A Review. *Chemosphere* **2017**, *182*, 781–793.

(11) Suhrhoff, T. J.; Scholz-Bottcher, B. M. Qualitative Impact of Salinity, UV Radiation and Turbulence on Leaching of Organic Plastic Additives from Four Common Plastics - A Lab Experiment. *Mar Pollut Bull* **2016**, *102*, 84–94.

(12) Koelmans, A. A.; Besseling, E.; Foekema, E. M. Leaching of Plastic Additives to Marine Organisms. *Env. Pollut* **2014**, *187*, 49–54.

(13) de Wit, C. A. An Overview of Brominated Flame Retardants in the Environment. *Chemosphere* **2002**, *46*, 583–624.

(14) Kim, Y. R.; Harden, F. A.; Toms, L. M.; Norman, R. E. Health Consequences of Exposure to Brominated Flame Retardants: A Systematic Review. *Chemosphere* **2014**, *106*, 1–19.

(15) Birnbaum, L. S.; Staskal, D. F. Brominated Flame Retardants: Cause for Concern? *Env. Heal. Perspect* **2004**, *112*, 9–17.

(16) Covaci, A.; Harrad, S.; Abdallah, M. A.; Ali, N.; Law, R. J.; Herzke, D.; de Wit, C. A. Novel

Brominated Flame Retardants: A Review of Their Analysis, Environmental Fate and Behaviour. *Env. Int* **2011**, *37*, 532–556.

(17) Khaled, A.; Richard, C.; Redin, L.; Niinipuu, M.; Jansson, S.; Jaber, F.; Sleiman, M. Characterization and Photodegradation of Polybrominated Diphenyl Ethers in Car Seat Fabrics from End-of-Life Vehicles. *Env. Sci Technol* **2018**, *52*, 1216–1224.

(18) Erickson, P. R.; Grandbois, M.; Arnold, W. A.; McNeill, K. Photochemical Formation of Brominated Dioxins and Other Products of Concern from Hydroxylated Polybrominated Diphenyl Ethers (OH-PBDEs). *Env. Sci Technol* **2012**, *46*, 8174–8180.

(19) Kajiwara, N.; Desborough, J.; Harrad, S.; Takigami, H. Photolysis of Brominated Flame Retardants in Textiles Exposed to Natural Sunlight. *Env. Sci Process Impacts* **2013**, *15*, 653–660.

(20) Eriksson, J.; Rahm, S.; Green, N.; Bergman, A.; Jakobsson, E. Photochemical Transformations of Tetrabromobisphenol A and Related Phenols in Water. *Chemosphere* **2004**, *54*, 117–126.

(21) Ahn, M. Y.; Filley, T. R.; Jafvert, C. T.; Nies, L.; Hua, I.; Bezares-Cruz, J. Photodegradation of Decabromodiphenyl Ether Adsorbed onto Clay Minerals, Metal Oxides, and Sediment. *Env. Sci Technol* **2006**, *40*, 215–220.

(22) Heimstad, E. S.; Bastos, P. M.; Eriksson, J.; Bergman, K.; Harju, M. Quantitative Structure - Photodegradation Relationships of Polybrominated Diphenyl Ethers, Phenoxyphenols and Selected Organochlorines. *Chemosphere* **2009**, *77*, 914–921.

(23) Stapleton, H. M.; Dodder, N. G. Photodegradation of Decabromodiphenyl Ether in House Dust by Natural Sunlight. *Env. Toxicol Chem* **2008**, *27*, 306–312.

(24) Santos, M. S. F.; Alves, A.; Madeira, L. M. Chemical and Photochemical Degradation of Polybrominated Diphenyl Ethers in Liquid Systems - A Review. *Water Res* **2016**, *88*, 39–59.

(25) Yousif, E.; Haddad, R. Photodegradation and Photostabilization of Polymers, Especially Polystyrene: Review. *Springerplus* **2013**, *2* (398), 1–32.

(26) Ellis Smith, R., B. *Polymers: A Property Database, Second Edition, CRC Press*; 2008.

(27) Song, Y. K.; Hong, S. H.; Jang, M.; Han, G. M.; Jung, S. W.; Shim, W. J. Combined Effects of UV Exposure Duration and Mechanical Abrasion on Microplastic Fragmentation by Polymer Type. *Env. Sci Technol* **2017**, *51*, 4368–4376.

(28) Gewert, B.; Plassmann, M.; Sandblom, O.; MacLeod, M. Identification of Chain Scission Products Released to Water by Plastic Exposed to Ultraviolet Light. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2018**, *5*, 272–276.

(29) Mailhot, B.; Gardette, J. L. Polystyrene Photooxidation. 1. Identification of the IR-Absorbing Photoproducts Formed at Short and Long Wavelengths. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4119–4126.

(30) Gardette, J.-L.; Sinturel, C.; Lemaire, J. Photooxidation of Fire Retarded Polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *64*, 411–417.

(31) Ayako, T.; Ko-Ichi, C.; Fumio, O.; Masatoshi, N. Photooxidative Degradation of Polyethylene Containing Flame Retardants by Monochromatic Light. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *58*, 685–690.

(32) Schymanski, E. L.; Jeon, J.; Gulde, R.; Fenner, K.; Ruff, M.; Singer, H. P.; Hollender, J. Identifying

Small Molecules via High Resolution Mass Spectrometry: Communicating Confidence. *Environmental Science and Technology*. 2014, pp 2097–2098.

(33) Khaled, A.; Richard, C.; Rivaton, A.; Jaber, F.; Sleiman, M. Photodegradation of Brominated Flame Retardants in Polystyrene: Quantum Yields, Products and Influencing Factors. *Chemosphere* **2018**, *211*, 943–951.

(34) Mailhot, B.; Gardette, J. L. Polystyrene Photooxidation. 2. A Pseudo Wavelength Effect. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4127–4133.

(35) Sinturel, C.; Lemaire, J.; Gardette, J. L. Photooxidation of Fire Retarded Polypropylene II. Photooxidation Mechanism. *Eur. Polym. J.* **1999**, *35*, 1783–1790.

(36) Torikai, A.; Kobatake, T.; Okisaki, F.; Shuyama, H. Photodegradation of Polystyrene Containing Flame-Retardants: Wavelength Sensitivity and Efficiency of Degradation. *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, *50*, 261–267.

(37) Lucas, P. C.; Porter, R. S. Hydroperoxides from Phenyl Ring Reactions of Photo-Oxidized Polystyrene. *Polym. Degrad. Stab.* **1988**, *22*, 175–184.

(38) Torikai, A.; Kobatake, T.; Okisaki, F. Photodegradation of Polystyrene Containing Flame Retardants: Effect of Chemical Structure of the Additives on the Efficiency of Degradation. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *67* (7), 1293–1300.

(39) Goss, B. G. S.; Barry, M. D.; Birtwhistle, D.; George, G. A. Modelling of Infectious Spreading in Heterogeneous Polymer Oxidation I. Development of a Stochastic Model. *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *74* (2), 271–282.

(40) McMillen, D. W.; Grutzner, J. B. Radical Bromination of Cyclohexene in CCl4 by Bromine: Addition versus Substitution. *J. Org. Chem.* **1994**, *59* (16), 4516–4528.

(41) Jang, M.; Shim, W. J.; Han, G. M.; Rani, M.; Song, Y. K.; Hong, S. H. Styrofoam Debris as a Source of Hazardous Additives for Marine Organisms. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50* (10), 4951–4960.

(42) Krysztofiak, G.; Catoire, V.; Poulet, G.; Marécal, V.; Pirre, M.; Louis, F.; Canneaux, S.; Josse, B. Detailed Modeling of the Atmospheric Degradation Mechanism of Very-Short Lived Brominated Species. *Atmos. Environ.* **2012**, *59*, 514–532.

(43) Falk, S.; Sinnhuber, B. M.; Krysztofiak, G.; Jöckel, P.; Graf, P.; Lennartz, S. T. Brominated VSLS and Their Influence on Ozone under a Changing Climate. *Atmos. Chem. Phys.* **2017**, *17* (18), 11313–11329.

(44) Shechner, M.; Tas, E. Ozone Formation Induced by the Impact of Reactive Bromine and Iodine Species on Photochemistry in a Polluted Marine Environment. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51* (24), 14030–14037.

Supplementary Material

Phototransformation of plastic containing brominated flame retardants: enhanced fragmentation and release of photoproducts to water and air

Amina Khaled[a], Agnès Rivaton*[a], Claire Richard[a], Farouk Jaber[b], Mohamad Sleiman*[a]

[a] Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, F-63000 Clermont–Ferrand, France.

[b] Laboratory of Analysis of Organic Compounds (509), Faculty of Sciences I, Lebanese University, Hadath, Beirut, Lebanon.

*Corresponding authors: M. Sleiman and A. Rivaton

Email: mohamad.sleiman@sigma-clermont.fr ; agnes.rivaton@uca.fr

Tel: +33 (0)4 73 40 76 35

Summary: this document contains 7 pages, 6 Figures (Figures S1 to S6, shown on pages S2 to S5), and 2 Tables (Table S1 on page S6 and Table S2 on page S7).

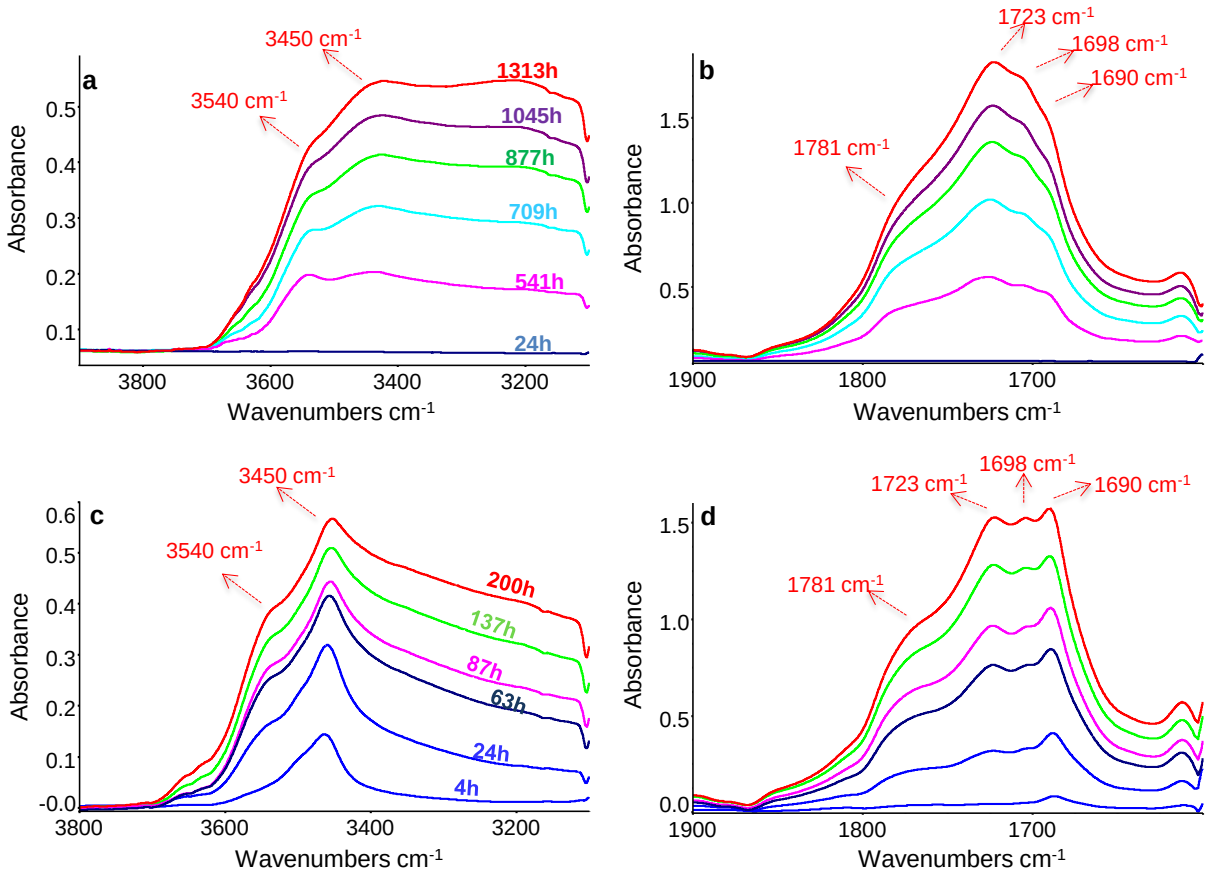


Figure S1. Time evolution of IR spectra for pristine PS (a, b) and PS/BDE-209 films (c, d) in the hydroxyl (right) and carbonyl (left) regions, under irradiation in the solar simulator.

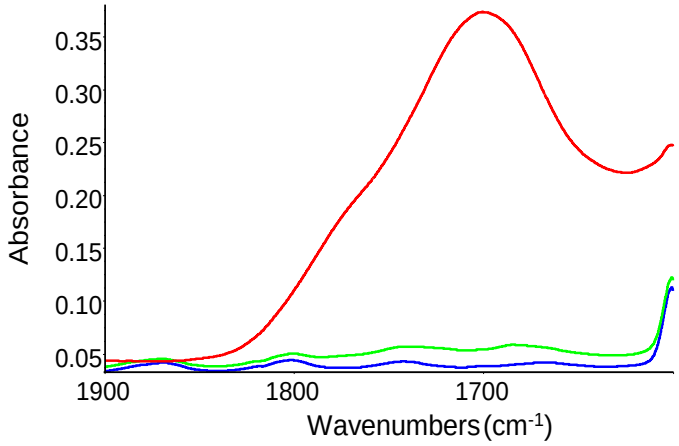


Figure S2. ATR-IR spectra in the carbonyl region of PS/BDE-209 film irradiated 200 h: analysis of the upper surface (red) and lower surface (green) of the exposed film. In blue: before irradiation

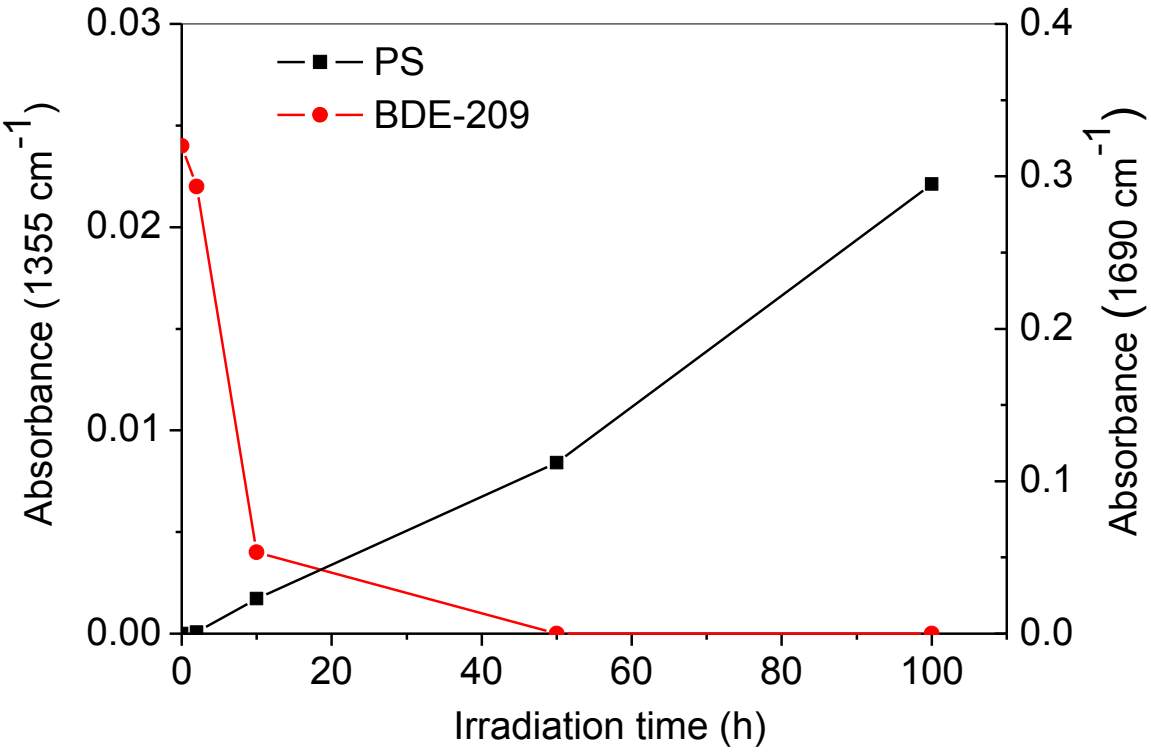


Figure S3. Degradation of BDE-209 (decrease of the initial absorption band of BDE-209 at 1355 cm^{-1}) and PS oxidation (increase of the absorbance at 1690 cm^{-1}) measured by ATR-IR at the upper surface of PS/BDE-209 film versus irradiation time in the solar simulator.

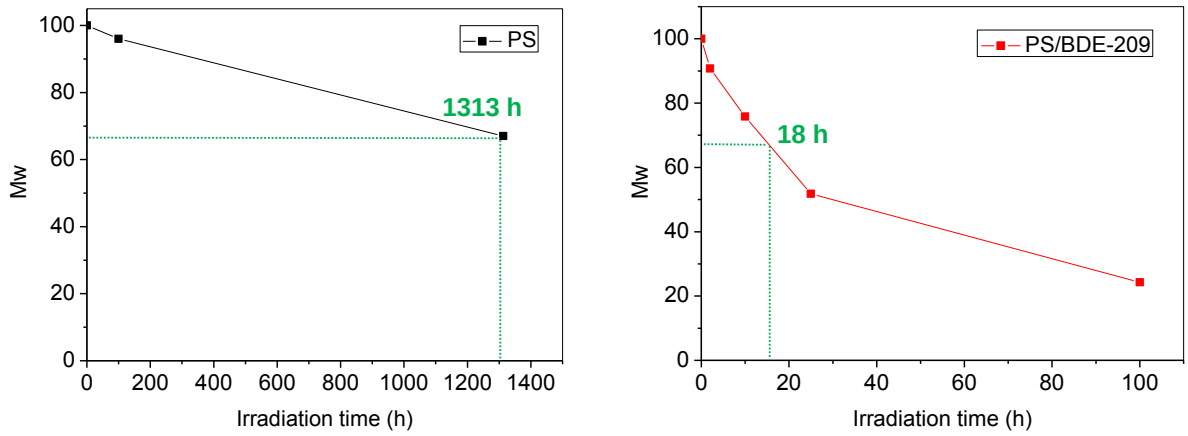


Figure S4. Normalized evolution of Mw of PS (left) and PS/BDE-209 (right) films irradiated in the solar simulator. Determination of the acceleration factor (dashed line) provided by BDE-209 in PS films based on SEC analysis.

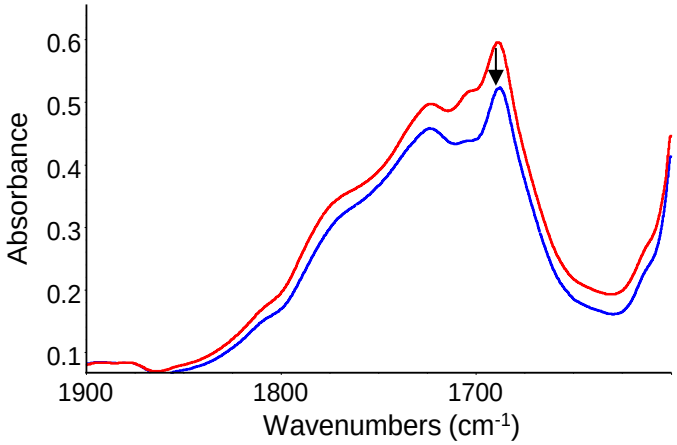


Figure S5. Subtracted (irradiated/immersed) IR transmission spectra in the carbonyl region of PS/BDE-209 outdoor exposed for 120 h (5 full days) before (red) and after water immersion (blue).

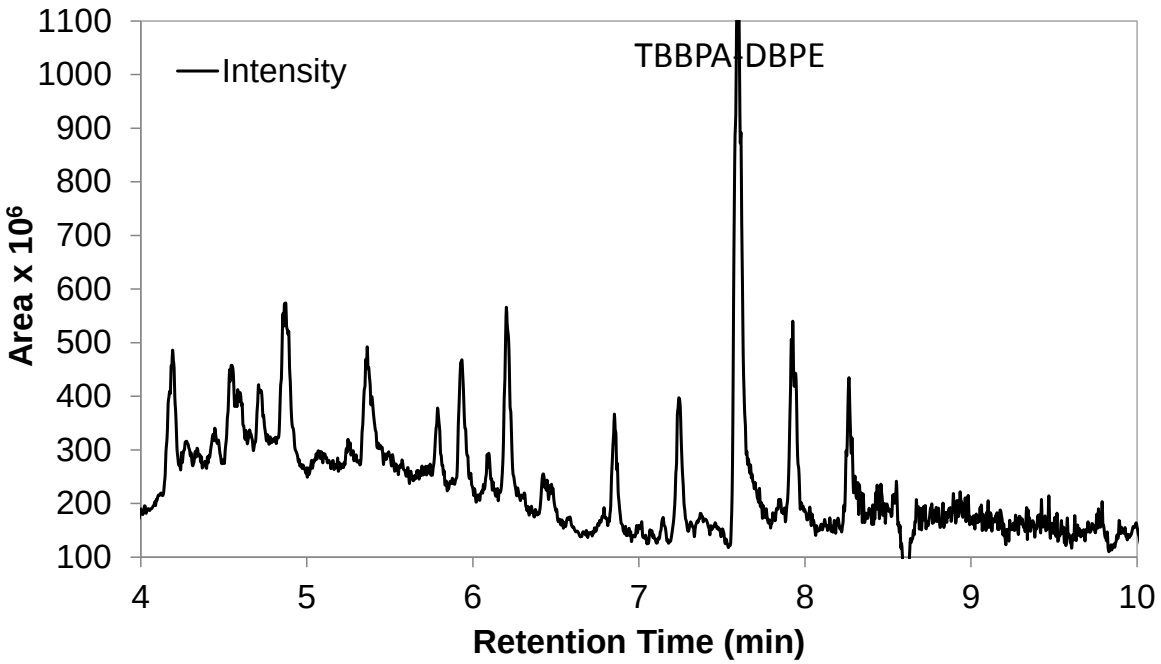


Figure S6. HPLC-ESI-MS chromatogram of PS/TBBPA-DBPE dissolved film, illustrating the formation of photoproducts upon irradiation in the solar simulator.

Table S1. Photoproducts of pure PS identified in the film and extracted by water immersion.

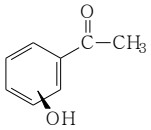
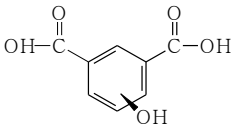
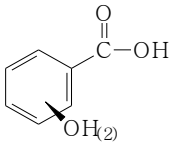
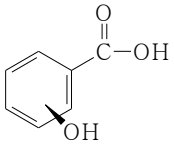
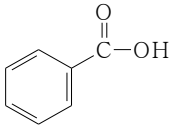
P	Chemical formula	m/z predicted	m/z observed	Δ_{ppm}	PS film	Water	Tentative candidate
P_1	$C_8H_8O_2$	135.0441	135.0438	-2.22	d	d	
P_2	$C_8H_6O_5$	181.0131	181.0134	1.65	d	nd	
P_3	$C_7H_6O_4$	153.0182	153.0182	0.00	d	nd	
P_4	$C_7H_6O_3$	137.0233	137.0229	-2.91	d	d	
P_5	$C_7H_6O_2$	121.0284	121.0284	0.00	d	d	
P_6	$C_{15}H_{12}O_3$	239.0708	239.0712	1.50	d	nd	-
P_7	$C_{17}H_{26}O_4$	293.1753	293.1761	2.72	d	d	-

Table S2. Percentage of brominated photoproducts detected into water after extraction from PS-BDE-209 films irradiated 200h.

Compounds	mass (µg)	%
$C_8H_6O_2Br_2$	10.66	0.04
$C_8H_7O_2Br$	38.03	0.14
$C_7H_4O_4Br_2$	9.37	0.03
$C_7H_5O_3Br$	29.75	0.11
$C_7H_5O_2Br$	11.41	0.04
$C_{15}H_{10}O_3Br_2$	578.75	2.26
$C_{16}H_{12}OBr_4$	197.29	0.77
$C_{12}H_{22}Br_6$	1633.97	6.40
$C_{17}H_{26}O_4$	897.58	3.51
$C_{15}H_{22}O_2$	243.54	0.95

Conclusion générale

Cette étude a eu pour objectif de mieux comprendre le comportement sous irradiation solaire, réelle ou simulée, de retardateurs de flamme bromés dans des matériaux polymères.

La première partie de cette étude nous a permis de mettre en évidence la photolyse de PBDEs, plus particulièrement du BDE-209, sous conditions réelles dans des échantillons de textiles collectés à partir de véhicules hors usage (VHU) des années 90 et qui pose un problème lors du recyclage. Plus de 13 produits de dégradation ont été identifiés par LC-HR-MS y compris des dioxines et des dibenzofuranes. Ces mêmes sous-produits ont été également détectés lors de la photodégradation d'échantillons dopés et irradiés au laboratoire et d'autre non dopés et vieillis naturellement. Ceci démontre que **des réactions photochimiques sont possibles à l'intérieur des voitures aux cours de leur utilisation et dans les sites de stockage et du recyclage des VHU**, conduisant à la formation de produits indésirables voire toxiques. Le temps de demi-vie du BDE-209 dans les voitures a été estimé, il pourrait être compris entre 3 et 6 ans.

Dans cette même première partie, nous avons déterminé si la nature du polymère pouvait avoir un effet sur la vitesse de photodégradation du BDE-209. Par comparaison de la réactivité du BDE-209 dans trois types de polymères (PS, PET et cellulose) on a vu que celle-ci est la plus rapide dans le PS. Ces résultats nous ont amené à faire des études plus détaillées pour comprendre cette réactivité dans le PS. Egalement dans ces mêmes types de polymère l'effet de la présence de l'eau sur la vitesse de photodégradation du BDE-209 a été étudié: l'eau a uniquement un effet accélérateur sur la photodégradation du BDE-209 dans la cellulose, sa vitesse est multipliée par deux dans la cellulose hydratée.

La deuxième partie de ce travail a porté sur l'étude de la photoréactivité du BDE-209, du TBBPA et de deux de ses dérivés NBFRs : le TBBPA-DBPE et le TBBPA-BAE, en solution dans le THF et dans le PS. En comparant les rendements quantiques de phototransformation de ces différentes molécules dans les deux milieux on constate une photoréactivité beaucoup plus rapide dans le PS. Ceci confirme les résultats obtenus dans le chapitre précédent. On a démontré **qu'il existe un effet mutuel d'accélération de la photodégradation entre le PS et les différentes molécules RFBs**. Au début de l'irradiation

c'est la molécule qui se photodégrade la plus vite qui entraine le jaunissement le plus rapide du PS. A ce stade, le PS jauni va exercer une action dans le sens contraire par effet d'écran : les produits jaunissants vont absorber la lumière et empêcher l'absorption de cette dernière par la molécule bromée ce qui amène à la fin à un état stationnaire de photodégradation de la molécule RFB. Paradoxalement, les NBFRs qui absorbent moins que le BDE-209, se photolysent moins vite mais peuvent atteindre des taux de photodégradation plus élevés. En effet le polymère jaunit vite et exerce un effet d'écran plus faible. De ce fait l'efficacité ignifugeante des NBFRs pose question.

De plus, on a identifié par LC-HR-MS les photoproduits formés par photodégradation des différentes molécules RFBs dans le THF et PS. Les mêmes photoproduits ont été détectés dans les deux milieux sauf des produits de photodégradation bromés de faible masse molaire. Ces photoproduits étant détectés uniquement dans le PS, nous avons émis l'hypothèse qu'ils provenaient du PS lui-même.

La troisième et dernière partie de ce travail avait pour objectif de mieux comprendre les modifications du comportement photochimique du PS en présence de trois molécules RFBs : le BDE-209, le TBBPA et le TBBPA-DBPE.

Nous avons démontré que la présence de ces RFBs accélère la vitesse de photodégradation du PS et modifie la stœchiométrie de formation de ses produits de photodégradation. Ceci est dû à l'accumulation de certains photoproduits dans le cas du PS ignifugé comme les hydroperoxydes qui n'ont pas le temps de se décomposer. L'analyse par micro-spectrophotométrie IRTF de la distribution des photoproduits d'oxydation montre une forte hétérogénéité de leur répartition au sein des films irradiés. Nous mettons en évidence des profils d'oxydation plus marqués dans le cas du PS ignifugé que celui du PS vierge ce qui traduit une oxydation des couches superficielles plus importante que celle du cœur du matériau. De plus, on a observé par analyse SEC une fragmentation accélérée du PS ignifugé sous irradiation qui **provoque la formation de microplastiques contaminés par ces additifs RFBs.**

Un point très important de cette partie est qu'on a pu démontrer par le couplage de différentes techniques spectroscopiques et chromatographiques que des photoproduits bromés de faible masse molaire sont formés. Le $Br^{\bullet}$ généré par la photodégradation des RFBs vient non seulement arracher un H labile du PS comme indiqué dans la littérature mais aussi il va attaquer la structure de PS. Ce dernier va alors se photodégrader en formant des produits

d’oxydation bromés de faible masse molaire. Un autre résultat important a été de montrer que **des photoproduits peuvent migrer dans les différents compartiments environnementaux.** Quinze pourcents de ces photoproduits bromés peuvent migrer dans l’eau et d’autres peuvent aussi être libérés en phase gaz. Cette étude démontre que la photodégradation des RFBs génère des molécules bromées toxiques susceptibles de contaminer l'eau et l'air. Ces résultats montrent que les plastiques ignifugés constituent une source potentielle de contamination de l’environnement par des molécules bromées. Ce phénomène concerne tant les automobiles que dans les matériaux plastiques. Une évaluation des différentes stratégies de gestion des déchets et plus généralement des sites de stockage est donc nécessaire.

Ce travail peut contribuer à une meilleure compréhension des impacts des additifs ignifugeants, en particulier des bromés, sur la formation et le devenir des microplastiques, autre type de contaminants potentiellement dangereux dans l'environnement. Plus de recherches sont nécessaires pour étudier le devenir des RFBs, d’autre additives des polymères afin de mieux évaluer leurs impacts sur l’environnement (migration de produits dans l’eau, formation des microplastiques).

Ces études ont été réalisées sur des ignifugeants anciens et parfois retirés du marché selon la convention de Stockholm (2008). Mais ces composés sont encore extrêmement présents dans des produits fabriqués avant la convention, dans les sites de stockage et sont parfois contenus dans des objets produits à partir de matériaux recyclés. Par ailleurs, les retardateurs de flamme récemment introduits sur le marché qui doivent venir remplacé ceux retirés du marché n’ont-ils pas les mêmes effets toxiques sanitaires et environnementaux?

Annexe

Comportement photochimique du polystyrène ignifugé

Cette annexe vient en complément des résultats présentés dans le Chapitre 5 (publication 3).

1- Photooxydation du polystyrène ignifugé avec du BDE-209

1.1. Evolution du spectre UV-Visible au cours de la photooxydation

Avant irradiation, le spectre d'absorption UV-visible du PS/BDE-209 présente une bande d'absorption dont le maximum à 308 nm est caractéristique de la présence du BDE-209. Le pied de bande de cette absorption est 350 nm ce qui rend possible l'absorption des photons UV du spectre solaire. Par contre le PS n'absorbe pas les photons supérieurs à 290 nm. L'irradiation des films de PS et PS/BDE-209 entraine une augmentation de l'absorbance (**Figure 38**). Cette augmentation se traduit par un jaunissement des deux films. La mesure de la variation de l'absorbance à 400 nm en fonction de la durée d'irradiation reportée sur la **Figure 39** permet d'aboutir aux mêmes conclusions que celles obtenues par spectroscopie IR (*cf.* manuscrit) : une période d'induction observée uniquement pour le PS.

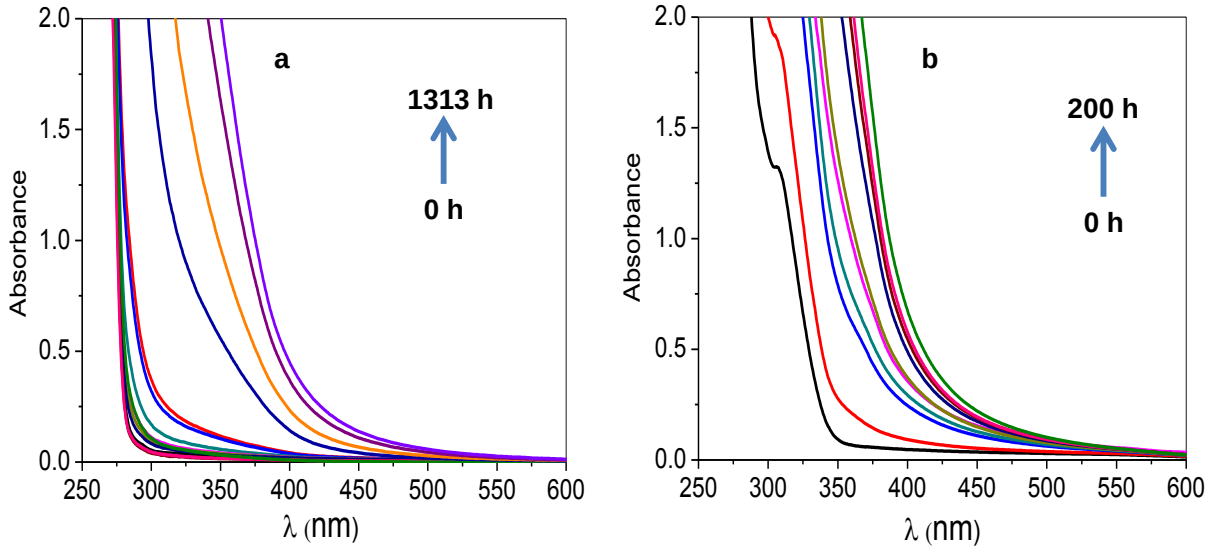


Figure 41 .(a) Evolution du Spectre UV-visible d'un film de PS vierge (100 µm) irradié en SUNTEST entre 0 à 1313 h ; (b) Evolution du spectre UV-visible d'un film de PS/BDE-209 (100 µm) irradié en SUNTEST entre 0 à 200 h

D'un point de vue quantitatif, la vitesse de jaunissement du PS/BDE-209 est nettement supérieure à celle du PS. Ainsi par exemple, pour obtenir le même jaunissement que celui d'un film de PS irradié 1313 h, il ne faut que 80 h pour un film de PS/BDE-209 ce qui correspond à un facteur d'accélération d'environ 17. Cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenu sur la base de la formation des produits d'oxydation carbonylés, à savoir 10-11 (*cf*. manuscrit). L'ignifugeant a donc pour effet de favoriser le jaunissement du PS, accentuant le caractère superficiel de la dégradation du matériau. Les produits jaunissants sont des chromophores très conjugués, sans bande d'absorption spécifique ce qui rend particulièrement l'attribution à une structure chimique particulière.

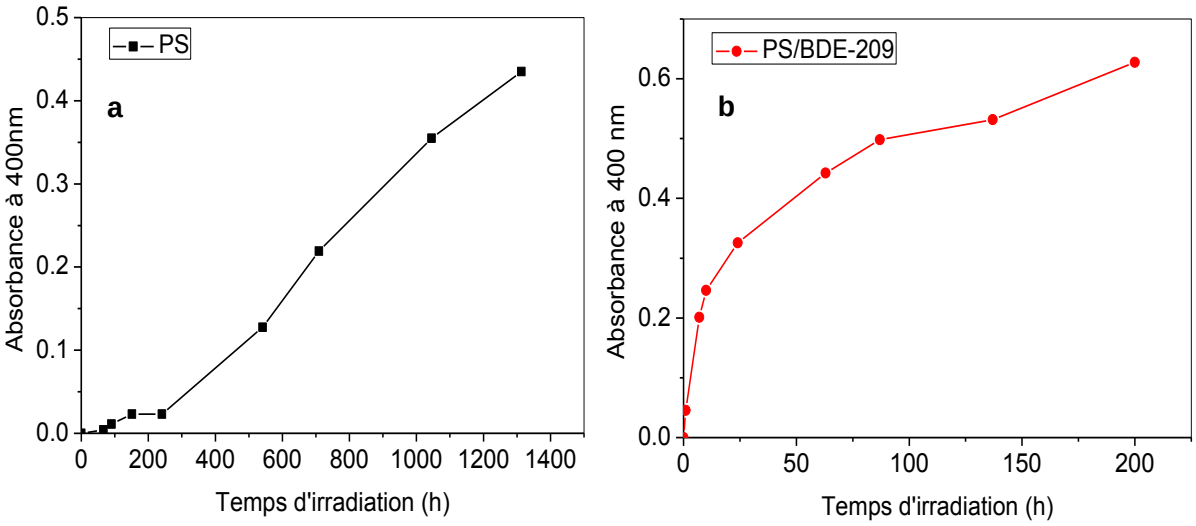


Figure 42. Variation de l'absorbance mesurée à 400 nm en fonction de la durée d'irradiation en SUNTEST des films de PS (a) et PS/BDE-209 (b)

1.2. Evolution du spectre IR au cours de la photooxydation

La photooxydation du PS, vierge ou ignifugé, conduit à de très importants changements structuraux. Les spectres IR révèlent en effet la diminution progressive de différentes fonctions chimiques du PS (chaîne aliphatique et substituant aromatique) et/ou du dérivé bromé. Parallèlement, de nouvelles bandes apparaissent dans les zones spectrales suivantes :

- Entre 1900-1600 cm^{-1} : vibrations de valence des liaisons C=O, traduisant l'apparition de photoproduits d'oxydation carbonylés,

- Entre 3800 et 3100 cm^{-1} : vibrations de valence des liaisons OH, traduisant l'apparition de photoproduits hydroxylés,
- Entre 1300 et 1000 cm^{-1}, région de « l'empreinte digitale »

Les modifications du spectre IR du PS vierge et ignifugé sont présentées respectivement dans les **Figures 40 et 41**. Ces évolutions ont été enregistrées au cours d'une irradiation en SUNTEST allant jusqu'à 1313 h dans le cas du PS vierge, alors que la période d'irradiation n'était que de 200 h dans le cas du PS ignifugé. Cette différence est révélatrice de l'effet de la présence de l'ignifugeant bromé sur la vitesse d'oxydation du PS.

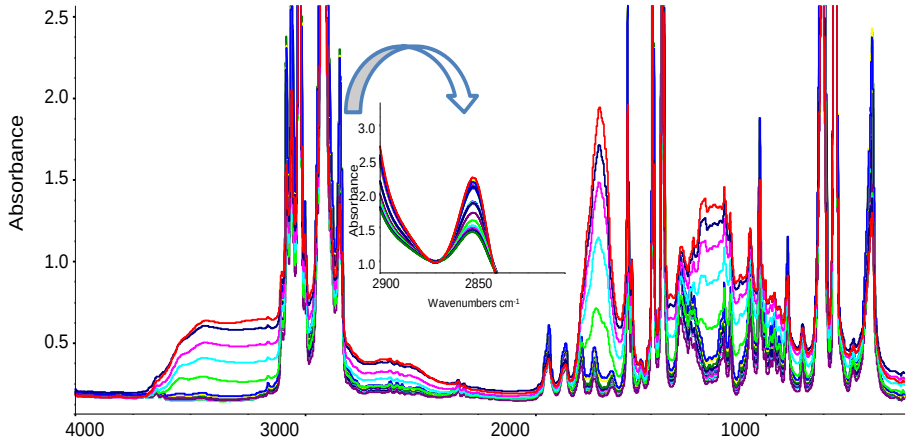


Figure 43. Evolution du spectre IR d'un film de PS vierge (100 µm) irradié en SUNTEST entre 0 à 1313 h

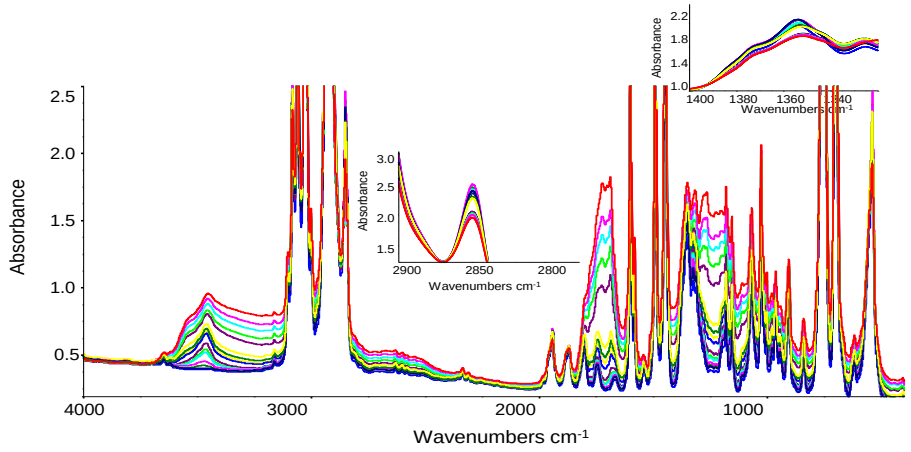


Figure 44. Evolution du spectre IR d'un film de PS/BDE-209 (100 µm) irradié en SUNTEST entre 0 à 200 h

Sur les **Figures 40 et 41** est ajouté en insert un zoom sur la diminution de la chaîne alkyle (νCH_2 à 2850 cm^{-1}) aux cours de l'irradiation; est ajouté de plus sur la **Figure 41**, dans

le cas du PS ignifugé, un zoom sur la diminution d'une bande caractéristique du BDE-209 à 1355 cm^{-1}.

Outre l'aspect cinétique quantifié dans le manuscrit et sur lequel nous ne reviendrons que brièvement dans la présente annexe, il est intéressant de comparer d'un point de vue stœchiométrique la nature des produits d'oxydation du PS dans les deux films soumis à irradiation. Afin de faciliter la caractérisation de ces évolutions, les spectres présentés par la suite sont obtenus par soustraction entre les spectres de l'échantillon irradié et le spectre initial. Les **Figures 42 et 43** présentent l'évolution du spectre IR dans le domaine des carbonyles et des hydroxyles, respectivement pour un PS vierge et pour un PS ignifugé. Dans les deux cas il s'agit d'une évolution obtenue au cours de l'irradiation en SUNTEST de films de 100µm d'épaisseur, le PS ignifugé contenant 8% en poids du BDE-209.

Comme le montrent les Figures **42 et 43**, on observe l'apparition de massifs contenant trois et quatre signaux dans le domaine des hydroxyles et des carbonyles respectivement. Les maximums se situent vers 3540 cm^{-1}, 3450 cm^{-1} et 3200 cm^{-1}, un épaulement vers 1781 cm^{-1}, et des maxima à 1723 cm^{-1}, 1704 cm^{-1} et 1690 cm^{-1}. Ces maxima et épaulements résultent de la superposition d'un certain nombre de bandes correspondant à la formation des photoproduits.

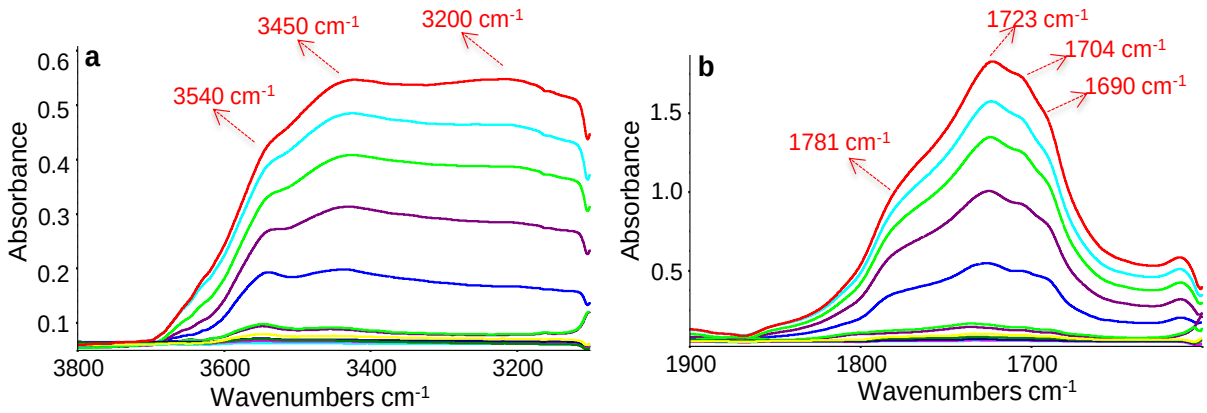


Figure 45. Evolution de la zone des hydroxyles (a) et des carbonyles (b) du spectre IR d'un film de PS vierge (100µm) au cours d'une irradiation en SUNTEST entre 0 à 1313 h 1313 h

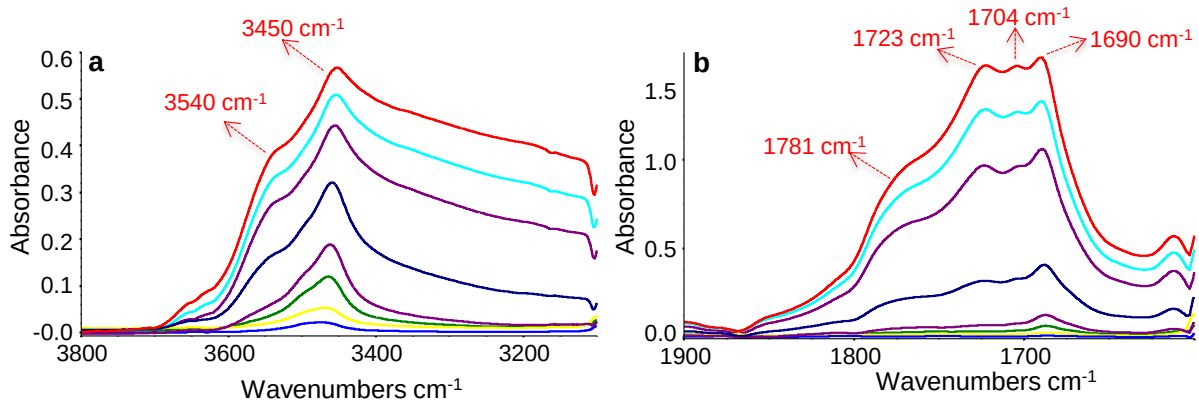


Figure 46. Evolution de la zone des hydroxyles (a) et des carbonyles (b) du spectre infrarouge d'un film de PS/BDE-209 (100µm) au cours d'une irradiation en SUNTEST entre 0 et 200 h

Première conclusion importante, il apparait très clairement que même si le spectre IR du PS ignifugé semble présenter les mêmes maxima que ceux observés dans le cas du PS vierge, l'allure des spectres est cependant très différente. En effet les produits d'oxydation majoritaires dans le PS/BDE-209 sont caractérisés par des bandes à 3450 et 1690 cm^{-1}, et ce dès le début de l'irradiation. Dans le cas du PS, c'est 1723 cm^{-1} dès le début de l'irradiation en ce qui concerne le domaine des carbonyles, 3540cm^{-1} dans le domaine des hydroxyles. Si de plus on reprend des travaux précédemment consacrés au polypropylène (PP) ignifugé lui aussi avec du BDE-209, l'allure des spectres obtenus pour des films (60 µm) de PP vierge et de PP ignifugé était rigoureusement analogue[144]. Mais le vieillissement avait été réalisé dans une enceinte de vieillissement artificiel accéléré, et dans ces conditions-là et pour ce polymère-là, la présence du BDE-209 n'avait aucun effet sur la vitesse d'oxydation du PP lorsqu'il était question de films de 60 µm d'épaisseur (un effet avait cependant été observé pour des films de 10 µm). Et nous verrons effectivement par la suite que l'effet cinétique joue un rôle important sur la stoechiometrie.

Remarque complémentaire, l'allure du spectre du PS vierge irradié sous simulateur solaire dans le présent travail (répartition spectrale analogue à la lumière solaire et température dans l'enceinte d'environ 35°C) n'est pas rigoureusement analogue à celle observée lors d'un travail de thèse antérieur au laboratoire[136] lors d'une irradiation dans des conditions de vieillissement artificiel accéléré (source très riche en photons UV par rapport au spectre solaire et température du film d'environ 60°C).

Il nous est donc paru indispensable de vérifier au préalable que les irradiations faites en simulateur solaire au laboratoire sont bien représentatives des conditions extérieures. Pour ce faire, des films de PS ignifugés ont été irradiés à Clermont-Ferrand en extérieur sur des

supports orientés à 45° face au Sud pendant cinq jours d'été, ensoleillés et sans précipitation. L'évolution des spectres obtenus est représentée sur la **Figure 44**. Sur cette figure a été ajouté le spectre IR d'un film de PS/BDE-209 irradié 24h en en SUNTEST.

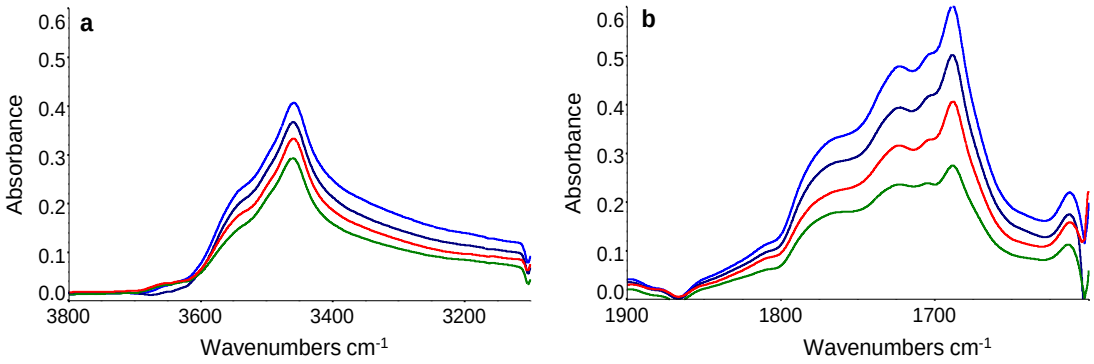


Figure 47. Evolution dans la zone des hydroxyles (a) et des carbonyles (b) du spectre IR d'un film de PS ignifugé (100µm) irradié à l'extérieur (à 45° face au Sud sur le toit du CNEP à Clermont-Ferrand) durant 3 jours (vert) 4 jours (bleu foncé) et 5 jours (bleu)

Les spectres reportés sur la **Figure 44** montrent une forte analogie dans les deux conditions de vieillissement, le spectre obtenu en simulateur solaire s'insérant parfaitement entre ceux enregistrés au cours d'un vieillissement à l'extérieur. Les bandes principales sont dans les deux cas celles à 3450 et 1690 cm^{-1}. Il est donc possible de conclure que le vieillissement en laboratoire mis en œuvre dans le cas du présent travail (SUNTEST, 35°C, 750 W m^{-2}) est bien représentatif du vieillissement naturel en extérieur.

Comme indiqué précédemment, les maximums observés lors de la photooxydation du PS le sont également lors de photooxydation du PS/BDE-209. Les produits d'oxydation formés au cours du vieillissement des deux matériaux seraient donc identiques. Cependant les produits détectés à 3450 et 1690 cm^{-1} s'accumulent dans le PS/BDE-209 ce qui n'est pas le cas du PS. Cela pourrait signifier que ces produits sont stables uniquement dans le premier du fait de la présence du BDE-209. La connaissance de la structure chimique des produits d'oxydation associés à ces vibrations s'avère indispensable pour comprendre cet effet de l'ignifugeant.

A cette fin, rappelons que la combinaison des analyses par spectroscopie IR et des traitements physicochimiques, chimiques ou physiques, est particulièrement efficace pour

identifier les fonctions chimiques des produits d'oxydation formés au cours du vieillissement des polymères.

Les réactions de dérivation chimique consistent à traiter le polymère oxydé par des réactifs susceptibles de réagir sélectivement avec certains produits présents au sein de l'échantillon. Ces réactions conduisent à la formation de nouveaux produits dits de dérivation, identifiables par IR

Ainsi, la présence d'acides carboxyliques, d'esters et d'anhydrides au sein d'un échantillon oxydé peut être révélée par un traitement NH_3. La **Figure 45** présente les spectres IR (soustraction par rapport à t0) de films de PS et PS/BDE-209 photo-oxydés avant et après traitement NH_3. La soustraction des deux spectres (après moins avant traitement NH_3) est également montrée. On observe ainsi que le traitement NH_3 pour les deux échantillons entraîne :

- une augmentation de l'absorption à 1660 et 1555 cm^{-1} ;

- une diminution de l'absorption et notamment de l'intensité des bandes vers 1781 cm^{-1} et à 1723 et 1704 cm^{-1}: cette dernière bande a pratiquement disparu après traitement NH_3.

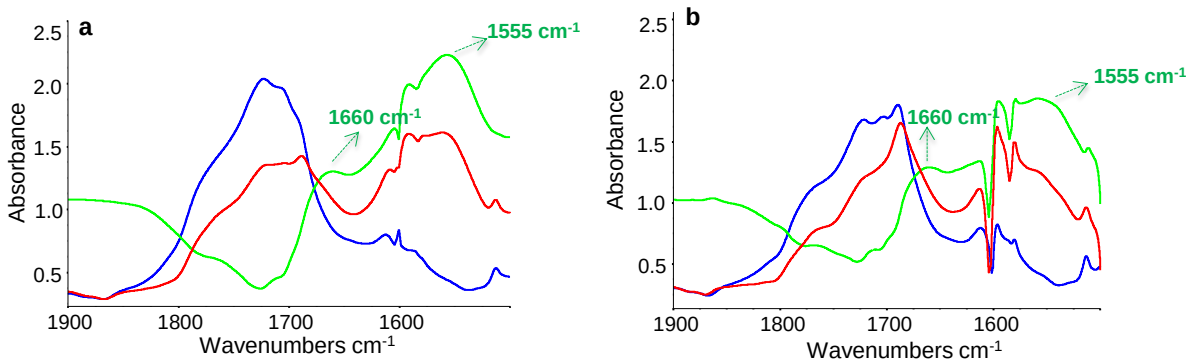


Figure 48. Traitement NH3 (a) d'un film de PS vierge photooxydé 1313 h : bleu : photooxydé 1313 h, rouge : traité par NH3 ,et (b) d'un film de PS ignifugé photooxydé 200 h: bleu :photooxydé 200 h, rouge : traité par NH3. En vert : spectre de différence = après

D'après la valeur de la fréquence, la bande qui se développe vers 1555 cm^{-1} peut être attribuée à des carboxylates d'ammonium après réaction d'acides carboxyliques avec NH_3. Quant à la bande formée vers 1660 cm^{-1}, elle est caractéristique des fonctions amides résultant de la réaction des fonctions ester et anhydride avec l'ammoniac. Le traitement NH_3 confirme donc la présence des mêmes produits d'oxydation dans les deux échantillons. Ils ont été préalablement identifiés[186] comme étant notamment : des extrémités de type acide benzoïque

(1732/1698 cm^{-1}) et acide aliphatique (1753/1710 cm^{-1}) dont la formation est associée aux coupures de chaînes mises en évidence par SEC (*cf.* manuscrit). Sont aussi formés des anhydrides (1785/1725 cm^{-1}), esters cycliques (1732 cm^{-1}) et aldéhydes aromatiques (1704 cm^{-1}).

La **Figure 45** montre aussi clairement que le PS réagit plus avec NH_3 : plus de produits d'oxydation ont réagi et plus de carboxylates ont été formés. Cela signifie que pour un index carbonyle équivalent, il y a plus de produits d'oxydation finaux que sont les acides carboxyliques dans le PS que dans le PS/BDE-209.

A la suite du traitement, plusieurs bandes sont toujours visibles, notamment celle à 1690 cm^{-1} qui nous intéresse tout particulièrement. La bande à 1690 cm^{-1} est même plus visible dans le cas du PS après traitement NH_3 puisque les produits d'oxydation masquant sa présence (notamment la fonction acide benzoïque) ont réagi avec NH_3 et ont de fait été transformés. N'ayant pas réagi avec NH_3, il est donc tout à fait probable que la bande à 1690 cm^{-1} corresponde à une cétone aromatique comme précédemment suggéré dans le cas du PS[136].

Afin d'identifier le produit d'oxydation correspondant à la bande à 1690 cm^{-1}, de même que celui correspondant à la bande à 3450 cm^{-1}, des échantillons photooxydés ont été soumis à des traitements physiques.

Les traitements physiques, réalisés sous vide afin d'éviter la formation d'espèces oxydées supplémentaires au cours de l'expérience, reposent sur l'instabilité thermique et / ou photochimique de certains produits d'oxydation.

Après respectivement soit 200 h soit 1313 h de photovieillissement en présence d'oxygène, des films de PS et PS/BDE-209 ont été insérés dans des tubes scellés sous vide secondaire et traités soit photochimiquement ou thermiquement (PS, **Figure 46**), soit successivement thermiquement (100°C) puis photochimiquement (PS/BDE-209, **Figure 47**).

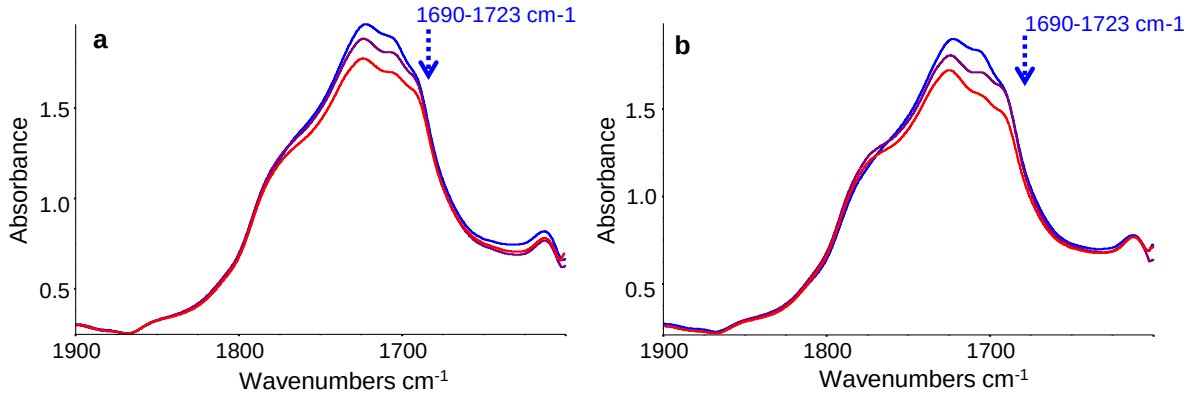


Figure 49.(a) Photolyse d'un film de PS vierge photooxydé 1313h. Bleu : photooxydé 1313 h, violet et rouge : photolysé 24 et 88 h. (b) Thermolyse à 100°c d'un film de PS vierge photooxydé 1313 h. Bleu : photooxydé 1313 h, violet et rouge : photolysé 26 et 116 h

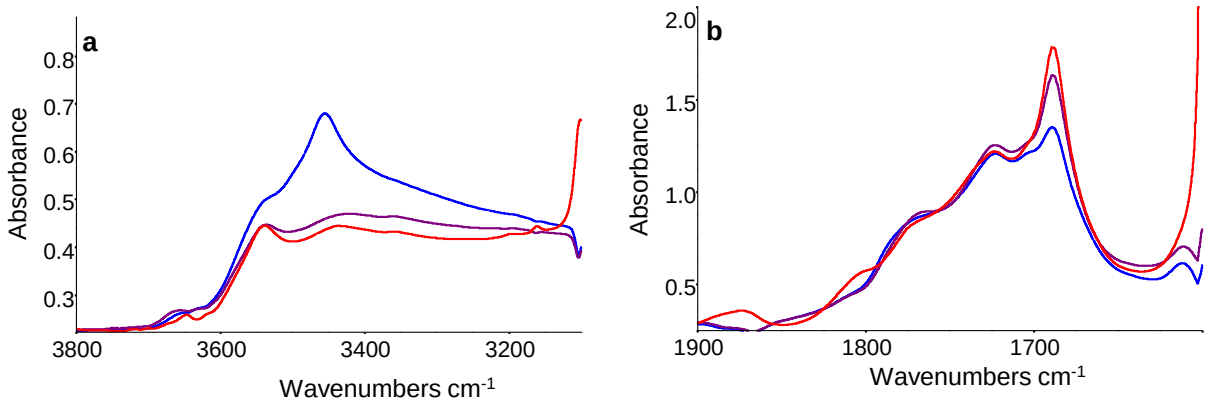
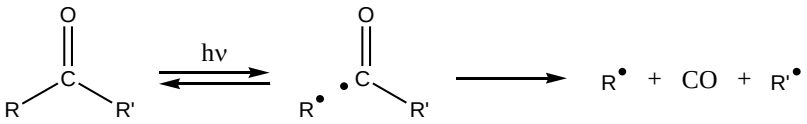


Figure 50. Evolution de la zone des hydroxyles (a) et des carbonyles (b) du spectre IR d'un film de PS ignifugé photooxydé 100 h. bleu : avant traitement ; violet : après 4 jours de thermolyse ; rouge : après 172 h de photolyse

Dans le cas du PS, thermolyse et photolyse provoquent une décroissance de l'ensemble du massif des dérivés carbonylés (**Figure 46**) et hydroxylés. Cette perte d'absorbance est en grande partie attribuée à la migration hors de l'échantillon de composés de bas poids moléculaire formés lors de la photo-oxydation du PS et qui ont été identifiés dans la phase gaz (*cf.* manuscrit). *A priori*, on s'attendait aussi à disparition de la bande à 1690 cm^{-1}, précédemment observée dans une étude précédente, ce qui avait permis d'attribuer cette bande à une cétone aromatique, susceptible de se photodégrader via une réaction de Norrish type I (**Schéma 3**). Cette réaction est généralement rendue possible car les cétones absorbent dans le proche UV.

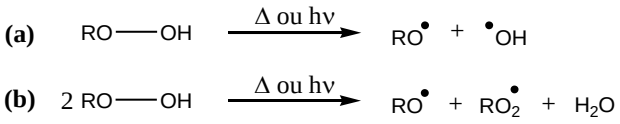


Shéma 3 . Décomposition des cétones par réaction de Norrish type I

Dans le cas de la présente étude, cette réaction n'est pas observée probablement du fait du jaunissement important du film de PS observé (**Figure 38a**).

Dans le cas du PS/BDE-209, l'évolution est totalement différente et les deux modifications les plus notables sont la disparition au cours des traitements de la bande à 3450 cm^{-1} et l'augmentation concomitante de la bande à 1690 cm^{-1}.

Il est bien connu que dans le domaine des hydroxyles, thermolyse et photolyse permettent de révéler la présence des hydroperoxides, espèces thermiquement et photochimiquement instables. En effet, ils peuvent se décomposer sous l'effet de la température et ou de la lumière selon (**Schéma 4**) :



Shéma 4. Décomposition homolytique des hydroperoxydes :(a) Réaction unimoléculaire; (b) Réaction bimoléculaire

L'homolyse des hydroperoxydes conduit à la formation d'un macroradical alkoxy qui peut évoluer soit par arrachement d'un atome d'hydrogène au polymère pour conduire à la formation d'alcool, soit par réaction de coupure en β pour conduire à la formation d'une cétone aliphatique de chaîne (sans coupure de la chaîne principale) ou bien à une cétone aromatique avec coupure de la chaine principale. Il est clair que c'est cette troisième voie qui est majoritairement observée dans le PS/BDE-209 puisque la disparition des hydroperoxydes est accompagnée par l'augmentation de la bande à 1690 cm^{-1} attribuée à une extrémité de chaîne de type acétophénone. Les deux autres voies ne sont que minoritaires, si elles existent, puisqu'on n'observe pas d'augmentation de la bande à 3540 cm^{-1} (alcools) ni d'une bande à 1725 cm^{-1} correspondant à une cétone aliphatique. Cela permettrait d'expliquer en partie pourquoi le facteur d'accélération (F) lié à la présence du BDE-209 dans le PS est beaucoup plus important quand il est basé sur des analyses SEC que lorsqu'il est mesuré par

l'augmentation de l'absorbance dans le domaine des carbonyles (par SEC F=73, par IR F= 10-11). C'est que la voie majeure de décomposition des hydroperoxydes implique la coupure de la chaîne principale quand le PS est dopé avec du BDE-209.

Enfin, comme dans le cas du PS, on ne voit ne pas disparaitre la bande de la cétone aromatique à 1690 cm^{-1} lorsque la thermolyse n'entraine plus de modification du spectre IR et que l'échantillon est alors soumis à une photolyse. Cela est dû au fort jaunissement du film (**Figure 38b**), les groupes chromophores correspondants empêchant l'absorption de la lumière par les extrémités de type acétophénone et donc leur décomposition photochimique (réaction de Norrish, cf. **Schéma 3**).

En conclusion, outre l'effet cinétique déjà commenté dans le manuscrit, ces résultats mettent en évidence l'effet de l'ignifugeant sur la stœchiométrie des produits d'oxydation du PS. D'une part l'ignifugeant bromé ne modifie pas la nature des produits d'oxydation du PS. Cela est dû au fait que l'ignifugeant joue le rôle d'amorceur de l'oxydation du PS. L'homolyse de l'ignifugeant libère des $Br^{\bullet}$ qui vont arracher un H labile au polymère en générant HBr, mais sans trace chimique sur le polymère si ce n'est bien sur la formation d'un macroradical sur la chaîne polymère. La conséquence est donc un effet cinétique sur l'acte d'amorçage du processus d'oxydation radicalaire en chaîne du PS. Mais nous avons aussi montré que les radicaux $Br^{\bullet}$ sont susceptibles de substituer les noyaux aromatiques du PS, du moins ceux de ses produits d'oxydation (*cf* manuscrit). Cette substitution n'a pas ou peu d'effet sur la vibration IR du groupe carbonyle ce qui explique que les mêmes maximas soient observés sur les spectres IR du PS et du PS/BDE-209.

Par contre, du fait de l'effet d'écran qu'il provoque, l'ignifugeant bromé modifie les concentrations respectives des différents produits d'oxydation. En effet, les produits primaires et secondaires que sont les hydroperoxydes et les cétones aromatiques s'accumulent dans le PS/BDE-209, leur voie de disparition par homolyse photochimique étant inhibée, alors que dans le cas du PS l'oxydation va jusqu'au stade ultime avec formation des produits finaux d'oxydation que sont les acides carboxyliques.

Pour les hydroperoxydes, un deuxième effet, lié à la vitesse d'oxydation du PS est mis en jeu. En effet, la concentration des hydroperoxydes dans le film de PS est la résultante entre leur vitesse de formation et leur vitesse de décomposition. Dans le cas du PS/BDE-209, leur vitesse de formation est très importante, du fait des $Br^{\bullet}$ qui amorcent l'oxydation, au regard de leur décomposition thermique peu favorable à 35°C (simulateur solaire) ou en vieillissement naturel. Ils s'accumulent donc dans le PS/BDE-209 contrairement au PS vierge où l'étape

d'amorçage n'est pas favorisée et où la vitesse lente d'oxydation du PS leur laisse le temps de se décomposer au regard de leur vitesse de formation. Les résultats précédemment obtenus pour des films de PP confirment cet effet cinétique sur l'accumulation des produits d'oxydation : la vitesse d'oxydation était identique pour des films de PP ignifugés ou non, et l'évolution des spectres IR des deux films étaient aussi identique.

Pour conclure cette partie, les spectres IR ainsi que la cinétique d'oxydation, basée sur la formation respective des produits hydroxylés et carbonylés, reportés sur la **Figure 48** ci-dessous illustrent particulièrement bien l'effet de l'ignifugeant bromé sur l'oxydation du PS.

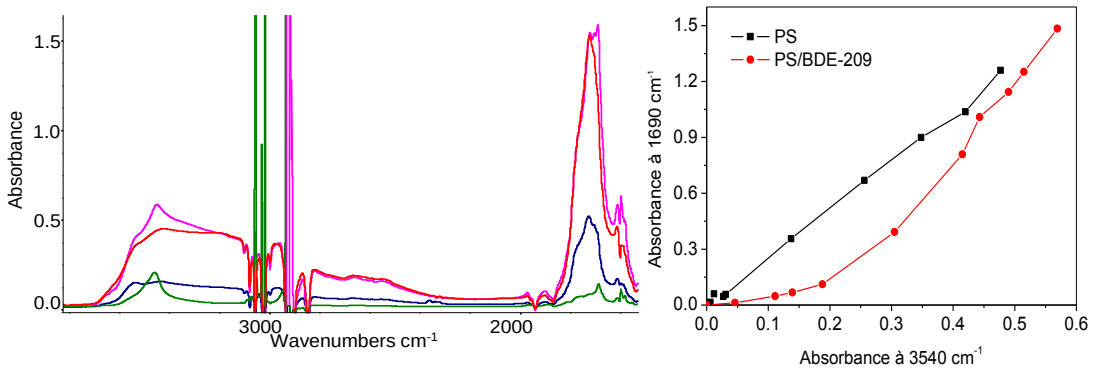


Figure 51. (Gauche) Comparaison des spectres IR (différence) de films de PS et PS/BDE-209 au cours de l'irradiation dans le SUNTEST : PS/BDE-209 irradié 7 h (vert) et 200h (magenta) ; PS irradié 541 h. (bleu) et 13013 h (rouge). (Droite) Augmentation de l'absorbance dans le domaine des hydroxyles en fonction de celle dans le domaine des carbonyles dans des films de PS et PS/BDE-209 au cours de l'irradiation en SUNTEST

La **Figure 48** (gauche) compare les spectres IR du PS et du PS/BDE-209 irradiés pendant des durées générant approximativement la même augmentation de l'absorbance dans le domaine des hydroxyles, et ce à faible et à fort degré d'avancement. Ainsi par exemple, à faible degré d'avancement (augmentation de l'absorbance d'environ 0.2 dans le domaine des hydroxyles), on observe uniquement une bande fine à 3450 cm^{-1} dans le cas du PS/BDE-209 (irradié 7h), et les hydroperoxydes correspondant ne se sont pratiquement pas encore décomposés en produits carbonylés : une bande fine de faible intensité (environ 0.1) est essentiellement observée à 1690 cm^{-1} (acétophénone). Par contre, pour le PS qui a dû être irradié 541 h, la bande dans le domaine des hydroxyles est large avec plusieurs maximas révélateurs de la présence d'alcools et d'acides carboxyliques ; parallèlement, l'absorbance dans les carbonyles est importante (environ 0.5) et plusieurs maximas sont observés attribués à des groupes de type anhydride, ester, acide carboxylique et cétone. A plus fort degré d'avancement, (augmentation de l'absorbance d'environ 0.5 dans le domaine des hydroxyles) si la même quantité de produits d'oxydation est alors présente dans le film de PS/BDE-209

irradié 200 h et dans le film de PS irradié 1313 h, l'allure des spectres tant dans le domaine des carbonyles que celui des hydroxyles reste différente. Les courbes cinétiques de formation des hydroxyles versus celle des carbonyles (**Figure 48**, droite) dans les deux films confirment les conséquences sur la stœchiométrie de l'effet cinétique lié à la présence de l'ignifugeant : en ce qui concerne le PS/BDE-209, le changement de pente est observé lorsque l'intensité de la bande des hydroperoxydes est d'environ 0.2, valeur au-delà de laquelle leur décomposition en groupes carbonylés est plus efficace.

Pour compléter l'effet du vieillissement sur les propriétés physicochimiques du PS, des films de PS et PS/BDE-209 ont été analysés par DSC afin de suivre l'évolution de leur température de transition vitreuse (Tg).

Tableau 12. Variation de la température de transition vitreuse (Tg°) mesurée par DSC pour des films de PS PS ignifugé irradiés en SUNTEST

PS		PS/BDE-209	
Tirradiation (h)	Tg	Tirradiation (h)	Tg
0	105	0	105
1313	104	2	105
		25	104
		50	94
		100	93

Les résultats reportés dans le **Tableau 12** ne révèlent pas d'évolution notable de la Tg du PS après 1313 h d'irradiation alors qu'une nette diminution est observée dans le cas du PS/BDE-209, corroborant ainsi les évolutions de Mw et Mn observées par SEC, et ce en accord avec la relation de Flory-Fox.

1.3. Effet du BDE-209 sur la distribution des produits d'oxydation dans le film irradié : profil d'oxydation et analyse de surface

Des films de PS et PS/BDE-209, irradiés pendant respectivement 1313 et 100 h en simulateur solaire, ont été inclus dans une résine époxy puis découpés au microtome (épaisseur de coupe de 100 µm) dans le but de déterminer par microspectrométrie IR la répartition des produits d'oxydation dans l'épaisseur des films irradiés (largeur analysée égale à 20 µm). La **Figure 49** montre la distribution des groupes carbonyles (variation de

l'absorbance mesurée à 1690 cm^{-1}) en fonction de la distance de la surface exposée. L'absorbance à 1690 cm^{-1} a été divisée par l'absorbance d'une bande propre au PS, en l'occurrence la bande à 1495 cm^{-1}, afin de se reporter à la même quantité de PS dans les deux cas et s'affranchir d'une éventuelle hétérogénéité en épaisseur.

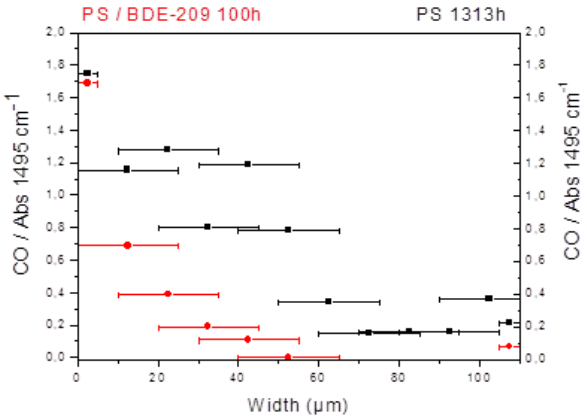


Figure 52. Distribution des groupes carbonyles (augmentation de l'absorbance mesurée au COmax divisée par l'intensité de la bande à 1495 cm-1) en fonction de la distance depuis la surface exposée d'un film de PS vierge irradié 1313 h et d'un film de PS/BDE-209 irradié 100h

Dans les deux cas, le PS et le PS/BDE-209 photooxydés en SUNTEST présentent un profil d'oxydation : le cœur du film n'est pratiquement pas oxydé contrairement au bord supérieur soumis à irradiation. La **Figure 49** montre donc une distribution hétérogène des produits d'oxydation dans le PS/BDE-209, encore plus prononcée que dans le cas du film de PS vierge. De part son effet d'écran, c'est à dire la limitation de la pénétration de la lumière dans l'épaisseur du film, l'ignifugeant augmente donc le caractère superficiel de la photodégradation des films de PS. Comme expliqué précédemment, les produits jaunissants participent au caractère superficiel de la dégradation du PS.

Dans une étude précédente consacrée au PS vierge, il avait été montré au contraire que les produits d'oxydation étaient repartis de façon homogène dans l'épaisseur d'un film de PS soumis à vieillissement artificiel accéléré[140]. Pour valider nos résultats, nous avons analysé les premiers microns (~5 µm) des films irradiés (face avant et face arrière) par des mesures ATR-IR. Contrairement à la profilométrie IR, les analyses ATR-IR sont directes, ne demandant aucun traitement préalable des films irradiés. Nous avons reporté sur la **Figure 50**. Le spectre ATR-IR dans le domaine des carbonyles de la face supérieure et de la face inferieure d'un film de PS irradié 1313 h et d'un film de PS-BDE-209 irradié 100h.

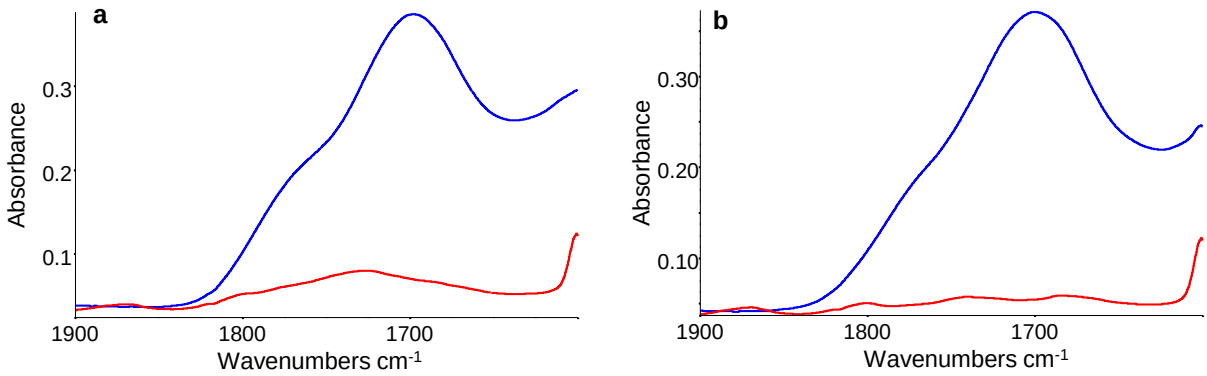


Figure 53. Spectre ATR-IR dans le domaine des carbonyles de la face avant exposée (bleu) et de la face arrière (rouge) (a) d'un film de PS vierge irradié 1313 h, et (b) d'un film de PS/BDE-209 irradié 100 h

Les spectres reportés sur la **Figure 50** confirment sans ambigüité aucune les résultats obtenus par profilometrie IR : la face arrière des deux films n'est pratiquement pas oxydée, révélateur d'une dégradation hétérogène, et cet effet est plus marqué dans le cas du PS/BDE-209 que dans celui du PS. Pour expliquer la différence de résultat par rapport à l'étude précédente, on peut citer la géométrie de l'enceinte de vieillissement accéléré utilisée (SEPAP 12.24) et la source d'irradiation. Dans celle-ci, la face arrière peut être irradiée (un tiers des photons par rapport à la face avant) si on ne prend pas la précaution de la masquer avec un cache ; quant à la source de l'enceinte SEPAP 12.24, elle est très riche en photons UV par rapport à la lumière solaire et donc aussi par rapport à la source utilisée dans le SUNTEST. Nous avons vu précédemment qu'une des conséquences est un jaunissement plus important du PS en lumière solaire, et ces produits jaunissants vont limiter la pénétration de la lumière incidente dans le film irradié.

Finalement, pour compléter ces analyses de surface, nous avons reporté ci-dessous l'évolution du spectre ATR-IR, de la face avant uniquement, de films de PS (**Figure 51**) et PS/BDE-209 (**Figure 52**) au cours de l'irradiation dans le SUNTEST

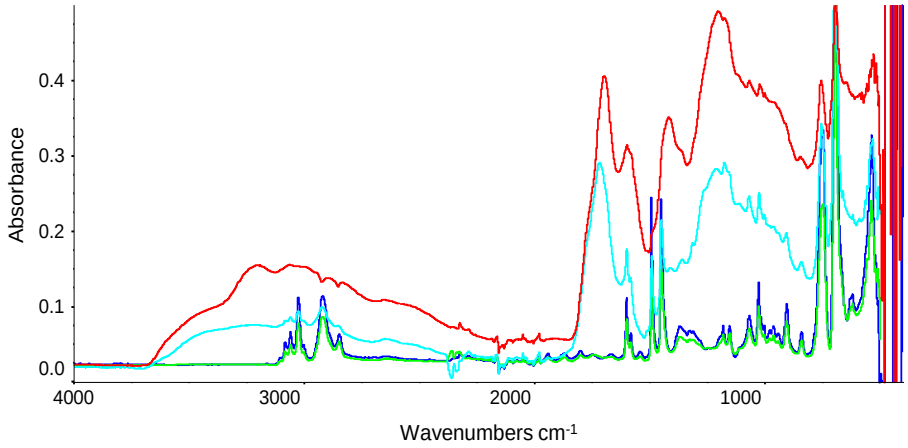


Figure 54. Evolution du spectre ATR-IR (face supérieure exposée) d'un film de PS vierge (100µm) irradié en SUNTEST entre 0 et 1313 h

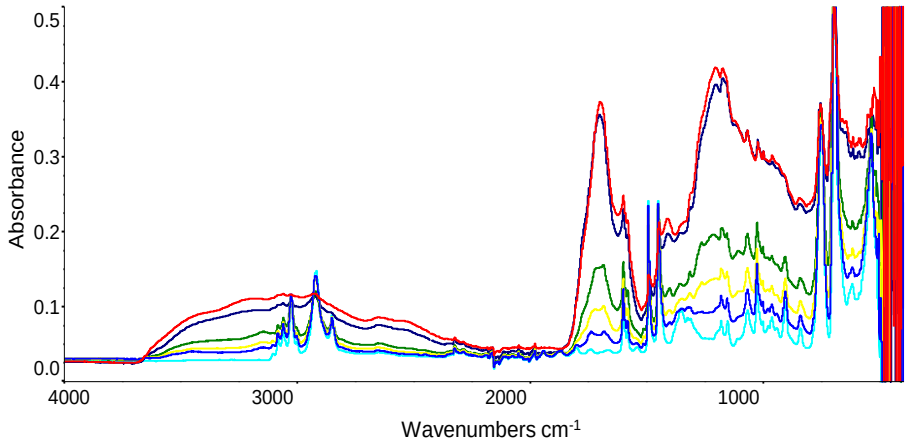


Figure 55. Evolution du spectre ATR-IR (face supérieure exposée) d'un film de PS ignifugé (100µm) irradié entre 0 et 200 h

On constate que parallèlement à la formation des produits d'oxydation (domaine des hydroxyles, des carbonyles et celui de l'empreinte digitale) les bandes initiales du PS, par exemple celles des groupes aliphatiques entre 3000 et 2800 cm^{-1} et celles du noyau aromatique à 1583 et 1600 cm^{-1}, disparaissent progressivement au cours de l'irradiation. Elles ne sont mêmes pratiquement plus visibles après respectivement 1313 h et 200 h d'irradiation du PS et du PS/BDE-209. On peut donc en conclure que la surface du film est particulièrement dégradée, la structure du PS tel qu'il était initialement étant totalement oxydée. Ce résultat permet de comprendre pourquoi l'immersion dans l'eau de films oxydés a permis d'extraire une forte concentration de produits d'oxydation : 20% sur la base d'une analyse IR transmission prenant en compte toute l'épaisseur du film, et surtout 60% sur la base d'une analyse de surface par ATR-IR.

Dans le domaine des hydroxyles, (**Figure 40 et 41** versus **Figures 51 et 52**), les bandes attribuées aux alcools libres à 3540 cm^{-1} et aux hydroperoxydes à 3450 cm^{-1} ne sont pratiquement pas visible sur les spectres ATR-IR. Par contre on observe sur ces spectres le développement d'une bande centrée vers 3200 cm^{-1} attribuée aux groupements OH liés et notamment aux acides carboxyliques qui sont les produits finaux de l'oxydation des polymères. Les surfaces des deux films sont donc oxydées jusqu'au stade ultime de l'oxydation et de la fragmentation en oligomères et produits moléculaires susceptibles d'être extraits dans l'eau ou de migrer en phase gaz.

La conclusion est identique quant au domaine des carbonyles reporté sur la **Figure 53.** Au fur et à mesure de l'irradiation, on observe par exemple que la bande attribuée à la cétone aromatique à 1690 cm^{-1} disparait progressivement au profit d'une bande centrée à 1700 cm^{-1} correspondant notamment à des acides carboxyliques saturés. Cela peut s'expliquer soit par une oxydation et ouverture des cycles aromatiques[191], soit par la migration des composés aromatiques dans la phase gaz, composés que nous avons effectivement identifiés [*cf.* manuscrit].

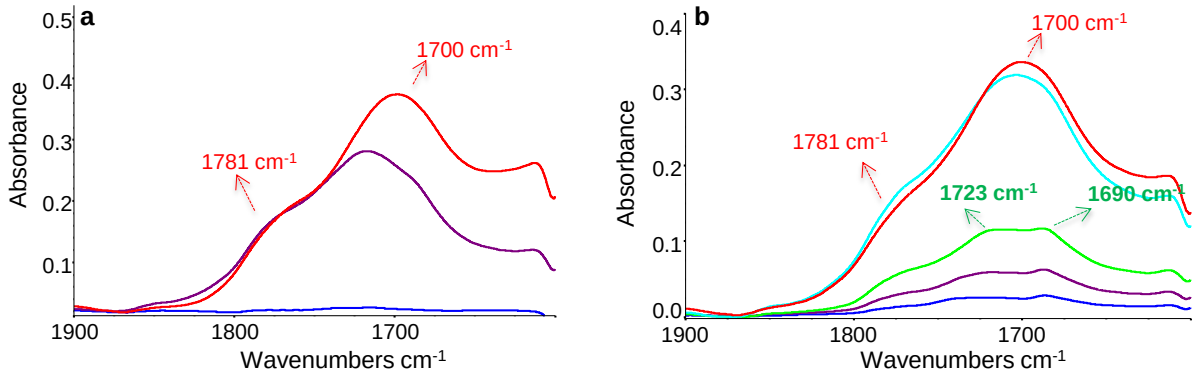


Figure 56. Evolution du spectre ATR-IR dans le domaine 1900-1600 cm-1 d'un film de PS au cours de la photooxydation entre 0 et 1313 h (a) et d'un film de PS/BDE-209 au cours de la photooxydation entre 0 à 200 h (b)

En conclusion, PS et PS/BDE-209 sont des réacteurs hétérogènes, et de leur surface très oxydée vont pouvoir migrer des produits d'oxydation polluant tant la phase aqueuse que la phase gaz. Les matériaux vont ainsi s'oxyder progressivement couche après couche.

1.4. Irradiation dans l'eau versus irradiation dans l'air

Nous avons décrit, dans le manuscrit soumis, que l'immersion dans l'eau d'un film irradié provoquait l'élimination du film de la surface oxydée, plus particulièrement de produits d'oxydation carbonylés. Il était intéressant de voir ce qui pouvait se passer si le film de PS

ignifugé était irradié dans l'eau, cas de figure qui peut se retrouver dans l'environnement. Nous avons alors comparé l'oxydation du PS ignifugé à sec et dans l'eau d'un point de vue stœchiométrique et cinétique.

D'un point de vue stœchiométrique, l'évolution du spectre IR d'un film de PS ignifugé irradié dans l'eau est reportée sur la **Figure 54**. Pour faciliter la comparaison entre irradiation à sec et dans l'eau, nous avons aussi reporté sur la **Figure 55** l'évolution du spectre IR d'un film de PS ignifugé irradié à sec 87 h et celle d'un film irradié dans l'eau durant 1313 h ; ces durées ont été choisies car elles génèrent approximativement le même développement de la bande à 1690 cm^{-1}.

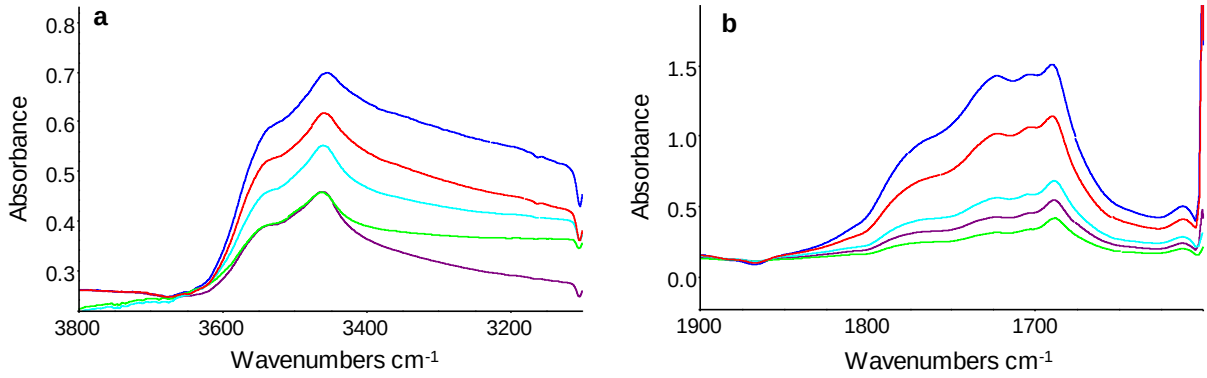


Figure 57. Evolution de la zone des hydroxyles (a) et des carbonyles (b) du spectre IR d'un film de PS ignifugé irradié dans l'eau

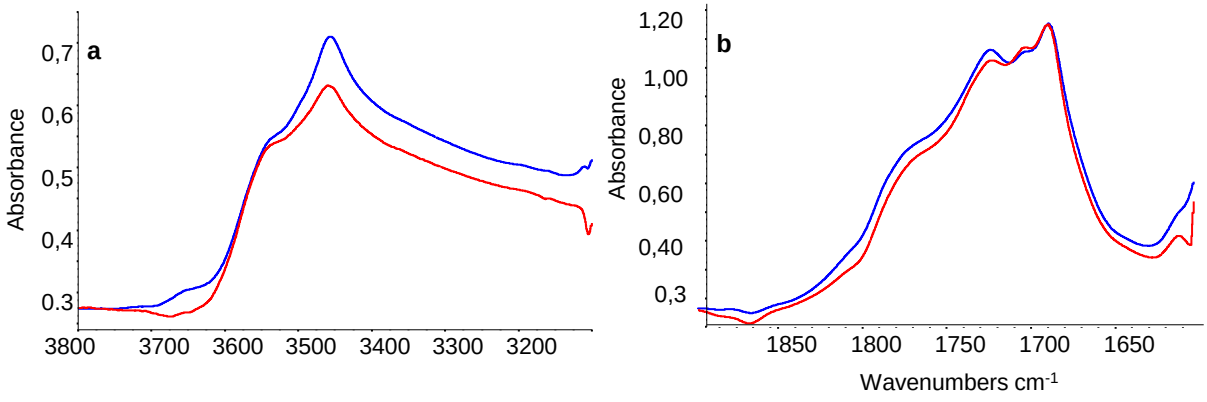


Figure 58. Evolution de la zone des hydroxyles (a) et des carbonyles (b) du spectre IR d'un film de PS ignifugé irradié 87 h à sec en SUNTEST (bleu) et d'un film de PS ignifugé irradié dans l'eau durant 131h

De prime abord, on observe de fortes similitudes entre irradiation à sec et irradiation dans l'eau : les mêmes bandes sont observées sur les spectres IR. Le rôle de l'eau dans la photooxydation des polymères est, outre l'extraction des produits de bas poids moléculaire,

l'hydrolyse des produits d'oxydation comme par exemple les esters ou bien l'évolution des acides en carboxylates. On n'observe pas ces réactions d'hydrolyse dans le cas présent. Par contre, la **Figure 55** montre que pour une même quantité de carbonyles, moins de groupements hydroxylés, et notamment d'hydroperoxydes à 3450 cm^{-1}, sont formés lors d'une irradiation dans l'eau.

D'un point de vue cinétique, nous avons comparé la vitesse d'oxydation du PS ignifugé à sec ou dans l'eau en faisant deux suivis (**Figure 56**) : celui d'une bande propre au PS, en l'occurrence la bande IR à 3000 cm^{-1}, et aussi celui de la bande d'oxydation à 1690 cm^{-1}.

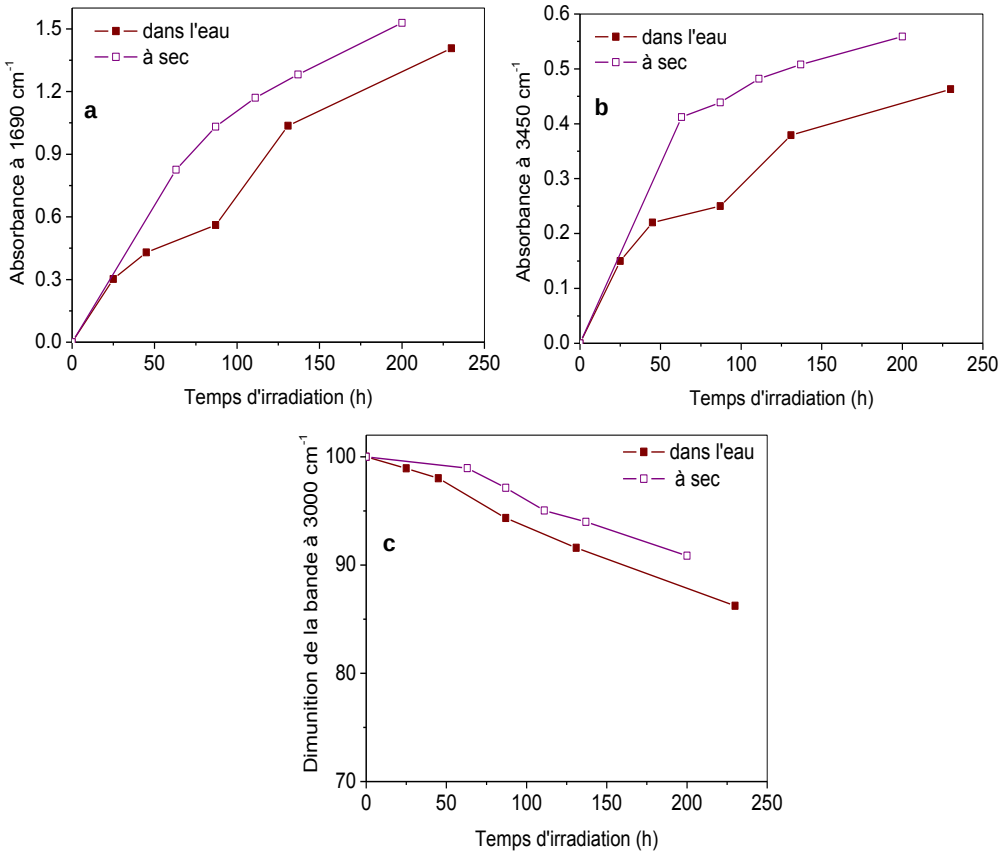


Figure 59. Comparaison de la cinétique d'oxydation du PS ignifugé irradié à sec et dans l'eau. (a) augmentation de la bande d'oxydation à 1690 cm^{-1} ; (b) augmentation de la bande d'oxydation à 3450 cm^{-1} ;(c) Diminution de la bande du PS à 3000 cm^{-1}

Sur la base de la diminution de la bande du PS à 3000 cm^{-1}, le PS se dégrade un peu plus rapidement dans l'eau qu'à sec. Une explication probable est la différence de température entre l'irradiation dans l'air et dans l'eau. En effet dans le cas de l'irradiation à sec c'est une ventilation d'air efficace qui permet d'assurer que la température dans le SUNTEST est d'environ 35°C. Par contre, dans le cas de l'irradiation dans l'eau, la régulation de la température dans le vial dans lequel est placé l'échantillon n'est probablement pas aussi

efficace, l'eau de plus pouvant absorber les IR émis par la source d'irradiation. Une température plus élevée lors de l'irradiation dans l'eau pourrait favoriser la décomposition des hydroperoxydes en composé carbonylés, permettant de comprendre pourquoi le ratio carbonyles/hydroxyles n'est pas le même entre irradiation dans l'air et dans l'eau (**Figure 55**). Il aurait été intéressant d'utiliser un capteur pour connaitre plus précisément la température à l'intérieur du vial.

Par contre, si on regarde maintenant la cinétique basée sur la formation des produits carbonylés, leur vitesse d'accumulation est moindre dans le cas d'une irradiation dans l'eau, tendance donc opposée à celle basée sur le suivi de la bande à 3000 cm^{-1}. On peut donc en conclure que l'irradiation dans l'eau favorise la migration hors du film polymère des produits d'oxydation carbonylés. Cet effet de l'eau pendant l'irradiation est en partie analogue à l'effet de l'eau sur un film irradié, résultats décrits dans le manuscrit : l'immersion dans l'eau d'un film photooxydé provoque une forte extraction des photoproduits d'oxydation carbonylés, notamment ceux formés à l'extrême surface (diminution de 20% de l'absorbance si on analyse toute l'épaisseur du film et de 60% si on analyse l'extrême surface par ATR/IR). Par contre cette expérience n'avait entrainé aucune perte d'absorbance dans le domaine des hydroxyles. Or les **Figures 55 et 56** montrent que la vitesse de formation tant des hydroxyles que des carbonyles est moindre dans l'eau par rapport à une irradiation à sec. Outre l'éventuelle différence de température entre les deux expériences suspectée plus haut, il est donc fort probable que l'irradiation dans l'eau modifie le mécanisme de photooxydation du PS.

2. Photooxydation du polystyrène ignifugé avec les deux autres RFBs : TBBPA et TBBPA-DBPE

Plus brièvement, nous allons reporter ci-dessous pour mémoire les évolutions des spectres UV et IR obtenus avec les deux autres RFBs, TBBPA et TBBPA-DBPE, résultats qui n'ont pas été décrits dans le manuscrit soumis.

Tout d'abord, comme observé dans le cas du PS et du PS/BDE-209, l'irradiation du PS/TBBPA et du TBBPA-DBPE provoque un jaunissement des deux films (**Figure 57**).

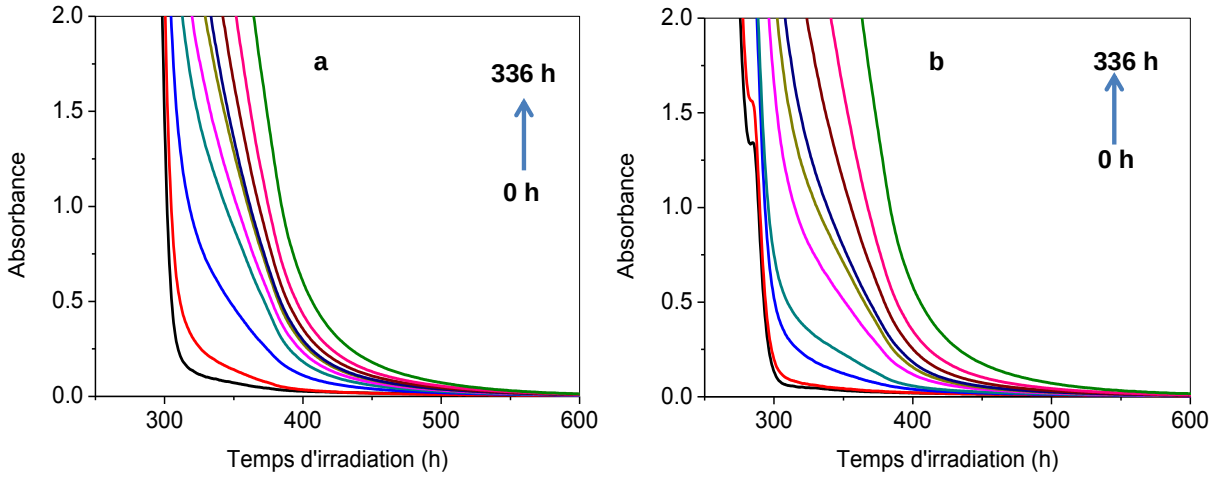


Figure 60. Evolution du spectre UV-visible d'un film de PS/TBBPA (a) et du TBBPA-DBPE (b) de 100 µm d'épaisseur irradié en SUNTEST entre 0 à 336 h

L'évolution des spectres IR est reportée sur les **Figures 58 et 59**. Outre la diminution du groupe initial OH à 3505cm^{-1} du TBBPA, les spectres reportés sur les **Figures 58 et 59** obtenus pour le PS ignifugé avec le TBBPA et le TBBPA-DBPE présentent les mêmes maxima et épaulements que ceux observés pour le PS et pour le PS/BDE-209 (**Figure 42 et Figure 43**).

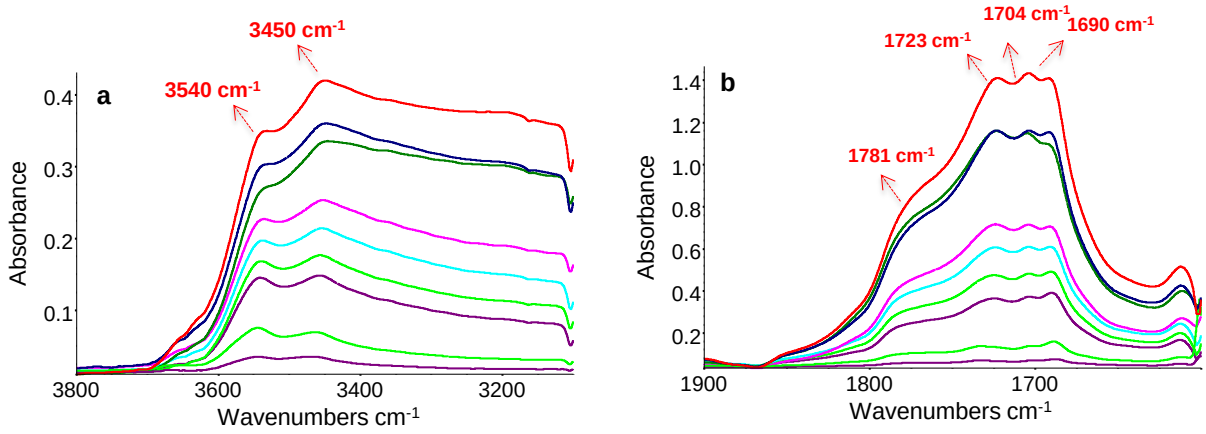


Figure 61. Evolution de la zone des hydroxyles (a) et des carbonyles (b) du spectre IR d'un film de PS ignifugé avec du TBBPA-DBPE au cours d'une irradiation en SUNTEST entre 0 et 336h

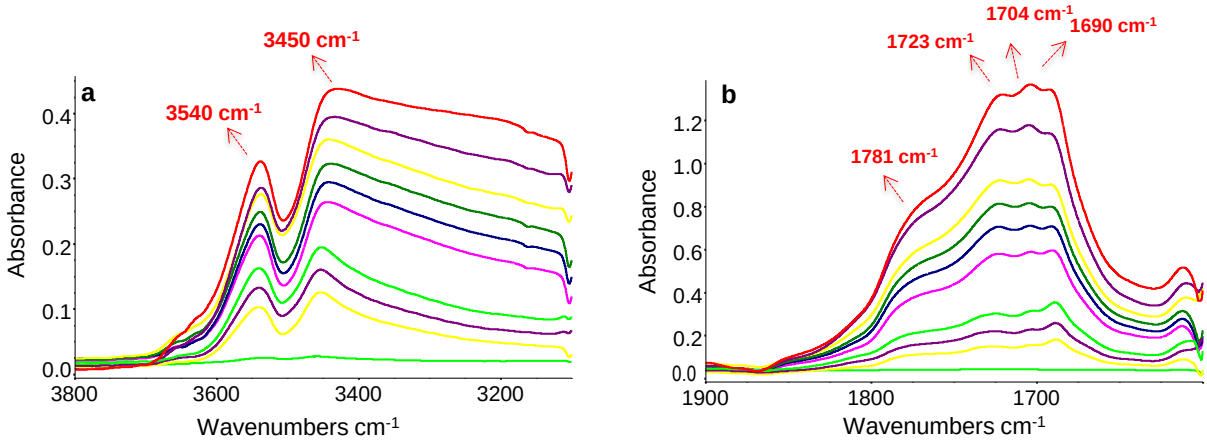


Figure 62. Evolution de la zone des hydroxyles (a) et des carbonyles (b) du spectre IR d'un film de PS ignifugé avec du TBBPA au cours d'une irradiation en SUNTEST entre 0 et 336h

Pour affiner l'analyse, nous avons reporté sur la **Figure 60**, l'évolution du spectre IR d'un film de PS irradié 541 h, d'un film de PS/BDE-209 irradié 7 h et d'un film de TBBPA-DBPE irradié 90 h. Il est clair que l'évolution du spectre du TBBPA-DBPE est intermédiaire entre celle du PS et celle du PS/BDE-209. Ainsi on remarque que respectivement à la bande à 3540 cm^{-1} (alcools), celle à 3450 cm^{-1} attribuée aux hydroperoxydes est moins intense dans le cas du PS ignifugé avec du TBBPA-DBPE. En outre, la quantité de carbonyles dans le TBBPA-DBPE carbonyles est intermédiaire entre celle formée dans le PS et celle formée dans le PS/BDE-209. C'est une conséquence directe de l'effet cinétique sur la décomposition des hydroperoxydes que nous avons précédemment évoqué. En effet, nous avons montré que la vitesse d'oxydation du PS ignifugé avec le TBBPA-DBPE est comprise entre celle du PS et celle du PS-BDE-209. De fait, les produits intermédiaires que sont les hydroperoxydes ont une capacité plus grande à se décomposer dans le PS ignifugé avec le TBBPA-DBPE (vitesse d'oxydation inférieure à celle de PS/BDE-209 et effet d'écran moindre du TBBPA par rapport à BDE-209).

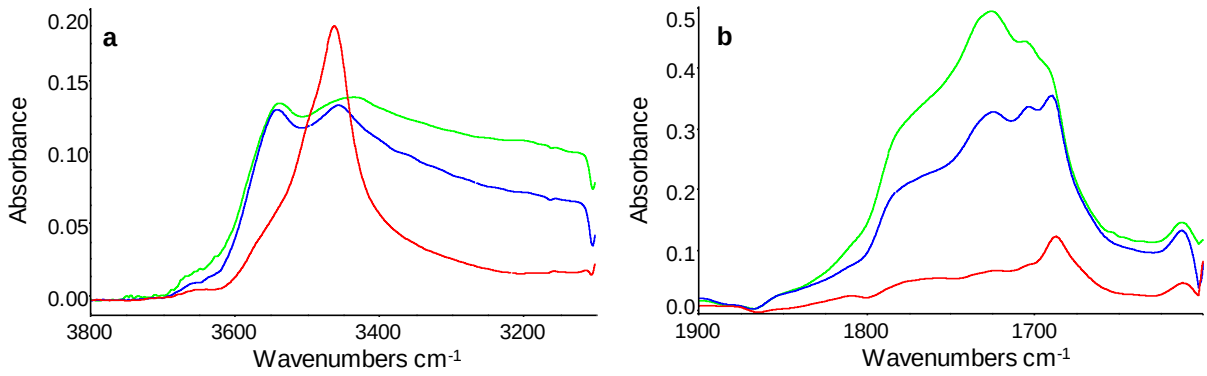


Figure 63. Evolution de la zone des hydroxyles (a) et des carbonyles (b) du spectre IR d'un film de PS irradié 541 h (vert), d'un film de PS/BDE-209 irradié 7 h (rouge), et d'un film de TBBPA-DBPE irradié 90 h (bleu)

En ce qui concerne la répartition des produits d'oxydation, des analyses ATR-IR ont été réalisées sur la face supérieure exposée et la face inferieure non directement exposée à l'irradiation dans le SUNTEST. Sur la **Figure 61**, nous avons reporté les valeurs d'absorbance mesurées face avant et face arrière des films en choisissant des durées d'irradiation permettant d'obtenir environ 0,3 d'absorbance pour la face avant.

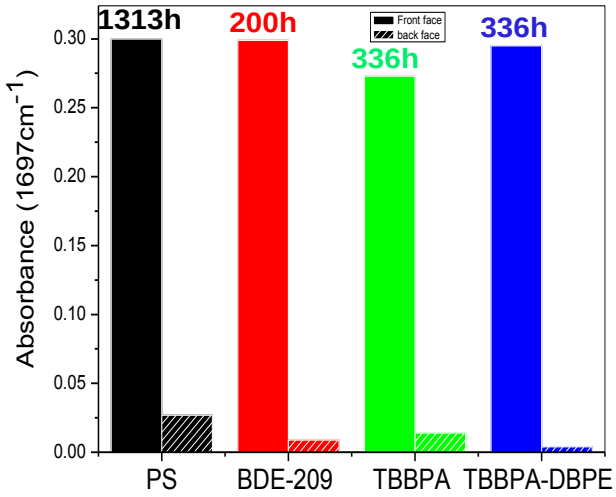


Figure 64. Evaluation par analyse ATR-IR de l'oxydation de surface (face supérieure exposée directement et face inferieure non exposée directement à la lumière) de films de PS vierge et ignifugé avec trois molécules différentes après irradiation dans le SUNTEST. La duréé d'irradiation de chaque échantillon est également rapportée

Quel que soit le film considéré, les résultats reportés sur la **Figure 64** montrent clairement que la dégradation de tous les films est hétérogène, la face arrière des films de 100 µm d'épaisseur n'étant pratiquement pas oxydée. De plus la présence d'un ignifugeant dans le

film augmente l'hétérogénéité de la dégradation du PS non ignifugé du fait de l'effet d'écran des ignifugeants limitant la pénétration de la lumière dans le film irradié.

En conclusion, les résultats présentés dans cette annexe confirment l'ensemble des résultats décrits dans les manuscrits 2 et 3, à savoir que le mécanisme de photooxydation du PS, et donc son devenir environnemental, est totalement dépendant de l'instabilité photochimique de l'ignifugeant qu'il contient et de sa capacité d'absorption de la lumière solaire.

Références bibliographiques

(1) Rahman, F.; Langford, K. H.; Scrimshaw, M. D.; Lester, J. N. Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Flame Retardants. *Science of the Total Environment*. 2001, pp 1–17.

(2) Blandine FRIEDERICH. *No Title*; Luxembourg, 2011.

(3) LAACHACHI, A. *Polyméthacrylate de Méthyle (PMMA) : Développement de Nouveaux Systèmes Retardateurs de Flamme à Base de Nanocharges Minérales. Recherche de Synergies Avec Des Montmorillonites et Des Composés Phosphorés*; 2005.

(4) Utført av DNV i samarbeid med NGI, Universitetet i Umeå, U. i Ö. og M. A. *Environmental Screening of Selected "new" Brominated Flame Retardants and Selected Polyfluorinated Compounds 2009*; 2010.

(5) Mizouchi, S.; Ichiba, M.; Takigami, H.; Kajiwara, N.; Takamuku, T.; Miyajima, T.; Kodama, H.; Someya, T.; Ueno, D. Exposure Assessment of Organophosphorus and Organobromine Flame Retardants via Indoor Dust from Elementary Schools and Domestic Houses. *Chemosphere* **2015**, *123*, 17–25.

(6) Ospina, M.; Jayatilaka, N. K.; Wong, L. Y.; Restrepo, P.; Calafat, A. M. Exposure to Organophosphate Flame Retardant Chemicals in the U.S. General Population: Data from the 2013–2014 National Health and Nutrition Examination Survey. *Environ. Int.* **2018**, *110*, 32–41.

(7) Ali, N.; Dirtu, A. C.; Eede, N. Van den; Goosey, E.; Harrad, S.; Neels, H.; 't Mannetje, A.; Coakley, J.; Douwes, J.; Covaci, A. Occurrence of Alternative Flame Retardants in Indoor Dust from New Zealand: Indoor Sources and Human Exposure Assessment. *Chemosphere* **2012**, *88* (11), 1276–1282.

(8) Hoffman, K.; Garantziotis, S.; Birnbaum, L. S.; Stapleton, H. M. Monitoring Indoor Exposure to Organophosphate Flame Retardants: Hand Wipes and House Dust. *Environ. Health Perspect.* **2015**, *123* (2), 160–165.

(9) Canbaz, D. *The Role of Flame Retardants in Allergic Responses to House Dust Mite*; 2017.

(10) Covaci, A.; Voorspoels, S.; de Boer, J. Determination of Brominated Flame Retardants, with Emphasis on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Environmental and Human Samples - A Review. *Environment International*. 2003, pp 735–756.

(11) Wu, J.; Zhang, Y.; Luo, X.; She, Y.; Yu, L.; Chen, S.; Mai, B. A Review of Polybrominated Diphenyl Ethers and Alternative Brominated Flame Retardants in Wildlife from China: Levels, Trends, and Bioaccumulation Characteristics. *J. Environ. Sci.* **2012**, *24* (2), 183–194.

(12) You, F.; Hu, Y.; Shi, Y.; Zhou, J. Synergism between Deca-Brominated Flame Retardants and Nano-Dispersed Clay in HIPS Composites. In *Fire Safety Science*; 2005; pp 1145–1154.

(13) Pan, Y.; Tsang, D. C. W.; Wang, Y.; Li, Y.; Yang, X. The Photodegradation of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Various Environmental Matrices: Kinetics and Mechanisms. *Chem. Eng. J.* **2016**, *297*, 74–96.

(14) Marteau, C. *Retardateurs de Flamme Bromés : Métabolites Actifs et Biomarqueurs d'exposition Chez l'Homme*; 2012.

(15) Hajšlová, J.; Pulkrabová, J.; Poustka, J.; Čajka, T.; Randák, T. Brominated Flame Retardants and Related Chlorinated Persistent Organic Pollutants in Fish from River Elbe and Its Main Tributary Vltava. *Chemosphere* **2007**, *69* (8), 1195–1203.

(16) Sjodin, A.; Patterson, D. G.; Bergman, A. A Review on Human Exposure to Brominated Flame Retardants - Particularly Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environ. Int.* **2003**, *29* (6), 829–839.

(17) Costa, L. G.; Giordano, G. Developmental Neurotoxicity of Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Flame Retardants. *NeuroToxicology*. 2007, pp 1047–1067.

(18) Hurley, S.; Goldberg, D.; Nelson, D. O.; Guo, W.; Wang, Y.; Baek, H. G.; Park, J. S.; Petreas, M.; Bernstein, L.; Anton-Culver, H.; et al. Temporal Evaluation of Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Serum Levels in Middle-Aged and Older California Women, 2011-2015. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51* (8), 4697–4704.

(19) Zhang, X.; Tang, X.; Zhou, B.; Wang, Y. Effects of Decabromodiphenyl Ether (BDE-209) on Inter-Specific Competition between Two Species of Marine Bloom-Forming Microalgae. *PLoS One* **2013**, *8* (3).

(20) Renner, R. What Fate for Brominated Fire Retardants? *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34* (9), 222A–226A.

(21) La Guardia, M. J.; Hale, R. C.; Harvey, E. Detailed Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Congener Composition of the Widely Used Penta-, Octa-, and Deca-PBDE Technical Flame-Retardant Mixtures. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (20), 6247–6254.

(22) Sjödin, A.; Hagmar, L.; Klasson-Wehler, E.; Kronholm-Dlab, K.; Jakobsson, E.; Bergman, Å. Flame Retardant Exposure: Polybrominated Diphenyl Ethers in Blood from Swedish Workers. *Environ. Health Perspect.* **1999**, *107* (8), 643–648.

(23) Bhaskar, T.; Mitan, N. M. M.; Onwudili, J. A.; Muto, A.; Williams, P. T.; Sakata, Y. Effect of Polyethylene Terephthalate (PET) on the Pyrolysis of Brominated Flame Retardant-Containing High-Impact Polystyrene (HIPS-Br). *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2010**, *12* (4), 332–340.

(24) Covaci, A.; Gerecke, A. C.; Law, R. J.; Voorspoels, S.; Kohler, M.; Heeb, N. V.; Leslie, H.; Allchin, C. R.; De Boer, J. Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the Environment and Humans: A Review. *Environmental Science and Technology*. 2006, pp 3679–3688.

(25) Abdallah, M. A. E.; Harrad, S. Personal Exposure to HBCDs and Its Degradation Products via Ingestion of Indoor Dust. *Environ. Int.* **2009**, *35* (6), 870–876.

(26) Costa, L. G.; Giordano, G. Is Decabromodiphenyl Ether (BDE-209) a Developmental Neurotoxicant? *NeuroToxicology*. 2011, pp 9–24.

(27) Guan, G.; Chen, L.; Peng, S. Solubility of Decabromodiphenyl Ether in Different Solvents at (283.0 to 323.0) K. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55* (11), 5294–5296.

(28) Sazan Pakalin, Thomas Cole, Johann Steinkellner, Ronan Nicolas, Chrystele Tissier, S.; Eisenreich, M. and S. *REVIEW ON PRODUCTION PROCESSES OF DECABROMODIPHENYL ETHER (DECABDE) USED IN POLYMERIC APPLICATIONS IN ELECTRICAL AND ELECTRONIC EQUIPMENT AND ASSESSMENT OF THE AVAILABILITY OF POTENTIAL ALTERNATIVES TO DECABDE"*.; 2007.

(29) Kajiwara, N.; Noma, Y.; Takigami, H. Photolysis Studies of Technical Decabromodiphenyl Ether (DecaBDE) and Ethane (DeBDethane) in Plastics under Natural Sunlight. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (12), 4404–4409.

(30) Canada, gouvernement of. Décabromodiphényléthane (DBDPE).

(31) MOLENAAR, A. *No TitlePST - Aim to Realise 95% ELV-Recycling in the Netherlands by Means of Post Shredder Technology*; 2015.

(32) Watanabe, I.; Sakai, S. Environmental Release and Behavior of Brominated Flame Retardants. *Environ. Int.* **2003**, *29* (6), 665–682.

(33) Ogunbayo, O. A.; Lai, P. F.; Connolly, T. J.; Michelangeli, F. Tetrabromobisphenol A (TBBPA), Induces Cell Death in TM4 Sertoli Cells by Modulating Ca2+ Transport Proteins and Causing Dysregulation of Ca2+ Homeostasis. *Toxicol. Vitr.* **2008**, *22* (4), 943–952.

(34) Qu, G.; Shi, J.; Wang, T.; Fu, J.; Li, Z.; Wang, P.; Ruan, T.; Jiang, G. Identification of Tetrabromobisphenol a Diallyl Ether as an Emerging Neurotoxicant in Environmental Samples by Bioassay-Directed Fractionation and HPLC-APCI-MS/MS. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45* (11), 5009–5016.

(35) Qu, G.; Liu, A.; Hu, L.; Liu, S.; Shi, J.; Jiang, G. Recent Advances in the Analysis of TBBPA/TBBPS, TBBPA/TBBPS Derivatives and Their Transformation Products. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. 2016, pp 14–24.

(36) Liu, L. Y.; Venier, M.; Salamova, A.; Hites, R. A. A Novel Flame Retardant in the Great Lakes Atmosphere: 3,3′,5,5′-Tetrabromobisphenol A Bis(2,3-Dibromopropyl) Ether. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2016**, *3* (5), 194–199.

(37) Johnson, P. I.; Stapleton, H. M.; Mukherjee, B.; Hauser, R.; Meeker, J. D. Associations between Brominated Flame Retardants in House Dust and Hormone Levels in Men. *Sci. Total Environ.* **2013**, *445–446*, 177–184.

(38) Hoh, E.; Zhu, L.; Hites, R. A. Novel Flame Retardants, 1,2-Bis(2,4,6-Tribromophenoxy)-Ethane and 2,3,4,5,6-Pentabromoethylbenzene, in United States' Environmental Samples. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (8), 2472–2477.

(39) Verreault, J.; Gebbink, W. A.; Gauthier, L. T.; Gabrielsen, G. W.; Letcher, R. J. Brominated Flame Retardants in Glaucous Gulls from the Norwegian Arctic: More than Just an Issue of Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (14), 4925–4931.

(40) Pospíšil, J.; Pilař, J.; Billingham, N. C.; Marek, A.; Horák, Z.; Nešpůrek, S. Factors Affecting Accelerated Testing of Polymer Photostability. In *Polymer Degradation and Stability*; 2006; Vol. 91, pp 417–422.

(41) Sandrine Ausset. PROCEDE DE RECYCLAGE DE MELANGES ABS-PC ISSUS DE DECHETS D'EQUIPEMENTS ELECTRIQUES ET ELECTRONIQUES (DEEE), 2014.

(42) Beaumier, F. *Evaluation Des Risques Toxicologiques Des Polybromodiphényléther*; 2014.

(43) di Gangi, J.; Blum, A.; Bergman, Å.; de Wit, C. A.; Lucas, D.; Mortimer, D.; Schecter, A.; Scheringer, M.; Shaw, S. D.; Webster, T. F. San Antonio Statement on Brominated and Chlorinated Flame Retardants. *Environmental Health Perspectives*. 2010.

(44) Secrétariat de la Convention de Stockholm. *DIRECTIVES SUR LES MEILLEURES TECHNIQUES DISPONIBLES ET LES MEILLEURES PRATIQUES ENVIRONNEMENTALES No Title*; 2008.

(45) Rémi Nouailhac. Déchets : la gestion des véhicules hors d'usage.

(46) Damien Delaval. Développement et Caractérisation de Systèmes Intumescents Retardateurs de Flammes Pour Polypropylène Recyclés Issus Des Véhicules Usagés, 2009.

(47) Cariou Ronan1, Vénisseau Anaïs1, Amand Gérard3, M. P.; Marcon Michel4, Huneau-Salaün Adeline5, Le Bouquin Sophie5, D.-P. G.; Travel Angélique2*, L. B. B. IDENTIFICATION DE SOURCES DE RETARDATEURS DE FLAMMES BROMES EN BATIMENTS D'ELEVAGE. *Onzièmes Journées la Rech. Avic. Palmipèdes à Foie Gras* **2015**.

(48) Catherine Munschy, N. O. *Niveaux de Présence de Certains Polluants Émergents Dans Le Milieu Marin*; 2012.

(49) Law, K.; Halldorson, T.; Danell, R.; Stern, G.; Gewurtz, S.; Alaee, M.; Marvin, C.; Whittle, M.; Tomy, G. Bioaccumulation and Trophic Transfer of Some Brominated Flame Retardants in a Lake Winnipeg (Canada) Food Web. *Environ. Toxicol. Chem.* **2006**, *25* (8), 2177–2186.

(50) Morris, S.; Allchin, C. R.; Zegers, B. N.; Haftka, J. J. H.; Boon, J. P.; Belpaire, C.; Leonards, P. E. G.; Van Leeuwen, S. P. J.; De Boer, J. Distribution and Fate of HBCD and TBBPA Brominated Flame Retardants in North Sea Estuaries and Aquatic Food Webs. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38* (21), 5497–5504.

(51) Covaci, A.; Harrad, S.; Abdallah, M. A. E.; Ali, N.; Law, R. J.; Herzke, D.; de Wit, C. A. Novel Brominated Flame Retardants: A Review of Their Analysis, Environmental Fate and Behaviour. *Environment International*. 2011, pp 532–556.

(52) Ali, N.; Harrad, S.; Goosey, E.; Neels, H.; Covaci, A. " Novel"brominated Flame Retardants in Belgian and UK Indoor Dust: Implications for Human Exposure. *Chemosphere* **2011**, *83* (10), 1360–1365.

(53) Venier, M.; Hites, R. A. Flame Retardants in the Atmosphere near the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (13), 4745–4751.

(54) Shi, T.; Chen, S. J.; Luo, X. J.; Zhang, X. L.; Tang, C. M.; Luo, Y.; Ma, Y. J.; Wu, J. P.; Peng, X. Z.; Mai, B. X. Occurrence of Brominated Flame Retardants Other than Polybrominated Diphenyl Ethers in Environmental and Biota Samples from Southern China. *Chemosphere* **2009**, *74* (7), 910–916.

(55) Abdallah, M. A. E.; Harrad, S.; Covaci, A. Hexabromocyclododecanes and Tetrabromobisphenol-A in Indoor Air and Dust in Birmingham, UK: Implications for Human Exposure. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (18), 6855–6861.

(56) Harrad, S.; Hazrati, S.; Ibarra, C. Concentrations of Polychlorinated Biphenyls in Indoor Air and Polybrominated Diphenyl Ethers in Indoor Air and Dust in Birmingham, United Kingdom: Implications for Human Exposure. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (15), 4633–4638.

(57) TLILI, K. Contamination de l'environnement Francilien Par Les Ethers de Biphényle Polybromés (PBDE): Impact Sur La Qualité de l'atmosphère et Des Écosystèmes Aquatiques, 2011.

(58) Wang, D.; Cai, Z.; Jiang, G.; Leung, A.; Wong, M. H.; Wai, K. W. Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers in Soil and Sediment from an Electronic Waste Recycling Facility. In *Chemosphere*; 2005; Vol. 60, pp 810–816.

(59) Xiang, C.-H.; Luo, X.-J.; Chen, S.-J.; Yu, M.; Mai, B.-X.; Zeng, E. Y. Polybrominated Diphenyl Ethers in Biota and Sediments of the Pearl River Estuary, South China. *Environ. Toxicol. Chem.* **2007**, *26* (4), 616–623.

(60) Ross, P. S.; Harris, K. a; Dangerfield, N. J.; Crewe, N. F.; Dubetz, C. P.; Fischer, M. B.; Fraser, T. L.; Ross, a R. S. Sediment Concentrations of PCBs, PBDEs, PCDDs and PCDFs from the Point Grey and Sand Heads Disposal at Sea Sites, British Columbia in 2010. *Can. Data Rep. Fish. Aquat. Sci.* **2011**, *1239*, 1–115.

(61) Wu, M. H.; Pei, J. C.; Zheng, M.; Tang, L.; Bao, Y. Y.; Xu, B. T.; Sun, R.; Sun, Y. F.; Xu, G.; Lei, J. Q. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Soil and Outdoor Dust from a Multi-Functional Area of Shanghai: Levels, Compositional Profiles and Interrelationships. *Chemosphere* **2015**, *118* (1), 87–95.

(62) Fromme, H.; Hilger, B.; Kopp, E.; Miserok, M.; Völkel, W. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs), Hexabromocyclododecane (HBCD) and "Novel" Brominated Flame Retardants in House Dust in Germany. *Environ. Int.* **2014**, *64*, 61–68.

(63) Halloum, W. Développement d'une Stratégie Analytique Dédiée Aux Esters Organophosphorés, 2017.

(64) VIGNERON, N. B. C. D. P. R. M. *Les Polybromodiphényléthers*; 2010.

(65) Guldner, L. *Evaluation et Gestion de Risque Liés à l'exposition Aux Substances Ignifugés Bromés*; 2005.

(66) Gouin, T.; Harner, T. Modelling the Environmental Fate of the Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environ. Int.* **2003**, *29* (6), 717–724.

(67) Robrock, K. R.; Korytár, P.; Alvarez-Cohen, L. Pathways for the Anaerobic Microbial Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (8), 2845–2852.

(68) Vaida, V. Sunlight Initiated Atmospheric Photochemical Reactions. *Int. J. Photoenergy* **2005**, *7* (2), 61–70.

(69) Lalevée, J.; Morlet-Savary, F.; Dietlin, C.; Graff, B.; Fouassier, J. P. Photochemistry and Radical Chemistry under Low Intensity Visible Light Sources: Application to Photopolymerization Reactions. *Molecules* **2014**, *19* (9), 15026–15041.

(70) Commandeur, L. C. M.; Parsons, J. R. Degradation of Halogenated Aromatic Compounds. *Biodegradation* **1990**, *1* (2–3), 207–220.

(71) Steven L.Murov. *Handbook of Photochemistry*; 1993.

(72) Bouchama, S.; De Sainte-Claire, P.; Arzoumanian, E.; Oliveros, E.; Boulkamh, A.; Richard, C. Photoreactivity of the Fungicide Chlorothalonil in Aqueous Medium. *Environ. Sci. Process. Impacts* **2014**, *16* (4), 839–847.

(73) Monadjemi, S.; El Roz, M.; Richard, C.; Ter Halle, A. Photoreduction of Chlorothalonil Fungicide on Plant Leaf Models. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45* (22), 9582–9589.

(74) Bonnichon, F.; Grabner, G.; Richard, C.; Lavédrine, B. Mechanism of 2-Iodophenol Photolysis in Aqueous Solution. *New J. Chem.* **2003**, *27* (3), 591–596.

(75) Bonnichon, F.; Richard, C.; Grabner, G. Formation of an α-Ketocarbene by Photolysis of Aqueous 2-Bromophenol. *Chem. Commun.* **2001**, No. 1, 73–74.

(76) Othmen, K.; Boule, P.; Richard, C. Mechanism of 3-Halogenoaniline Photolysis in Methanol. *New J. Chem.* **1999**, *23* (8), 857–861.

(77) Bonnichon, F.; Grabner, G.; Guyot, G.; Richard, C. Photochemistry of Substituted 4-Halogenophenols: Effect of a CN Substituent. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, No. 6, 1203–1210.

(78) Mansfield, E.; Richard, C. Phototransformation of Dichlorophen in Aqueous Phase. *Pestic. Sci.* **1996**, *48* (1), 73–76.

(79) Grabner, G.; Richard, C.; Koehler, G. Formation and Reactivity of 4-Oxocyclohexa-2,5-Dienylidene in the Photolysis of 4-Chlorophenol in Aqueous Solution at Ambient Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (25), 11470–11480.

(80) Gegiou, D.; Muszkat, K. A.; Fischer, E. Temperature Dependence of Photoisomerization. VI.

The Viscosity Effect. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (1), 12–18.

(81) J. Grimshaw. Photochemistry and Photocyclization of Aryl Halides. **1981**, 23.

(82) Isse, A. A.; Gennaro, A.; Lin, C. Y.; Hodgson, J. L.; Coote, M. L.; Guliashvili, T. Mechanism of Carbon-Halogen Bond Reductive Cleavage in Activated Alkyl Halide Initiators Relevant to Living Radical Polymerization: Theoretical and Experimental Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (16), 6254–6264.

(83) Bunce, N. J.; Safe, S.; Ruzo, L. O. Photochemistry of Bromobiphenyls: Steric Effects and Electron Transfer. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, No. 16.

(84) LUIS OCTAVIO RUZO, NIGEL J. BUNCE, A. S. S. Photoreactions of Simple Halonaphthalenes in Solution. *J.Chem.SOC* **1975**, *1*.

(85) Davidson, R. S.; Goodin, J. W.; Kemp, G. The Photochemistry of Aryl Halides and Related Compounds. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1984**, *20* (C), 191–233.

(86) Richard, C.; Canonica, S. Aquatic Phototransformation of Organic Contaminants Induced by Coloured Dissolved Natural Organic Matter. *Handb. Environ. Chem.* **2005**, *2* (September), 299–323.

(87) Wang, M.; Wang, H.; Zhang, R.; Ma, M.; Mei, K.; Fang, F.; Wang, X. Photolysis of Low-Brominated Diphenyl Ethers and Their Reactive Oxygen Species-Related Reaction Mechanisms in an Aqueous System. *PLoS One* **2015**, *10* (8).

(88) Staszowska, A. Photodegradation of Lower Polybrominated Diphenyl Ether Congeners in Indoor Air - Model Studies. *J. Ecol. Eng.* **2017**, *18* (3), 180–186.

(89) Eriksson, J.; Green, N.; Marsh, G.; Bergman, Å. Photochemical Decomposition of 15 Polybrominated Diphenyl Ether Congeners in Methanol/Water. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38* (11), 3119–3125.

(90) Fang, L.; Huang, J.; Yu, G.; Wang, L. Photochemical Degradation of Six Polybrominated Diphenyl Ether Congeners under Ultraviolet Irradiation in Hexane. *Chemosphere* **2008**, *71* (2), 258–267.

(91) Xie, Q.; Chen, J.; Shao, J.; Chen, C.; Zhao, H.; Hao, C. Important Role of Reaction Field in Photodegradation of Deca-Bromodiphenyl Ether: Theoretical and Experimental Investigations of Solvent Effects. *Chemosphere* **2009**, *76* (11), 1486–1490.

(92) Kuivikko, M.; Kotiaho, T.; Hartonen, K.; Tanskanen, A.; Vähätalo, A. V. Modeled Direct Photolytic Decomposition of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Baltic Sea and the Atlantic Ocean. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (20), 7016–7021.

(93) Davis, E. F.; Stapleton, H. M. Photodegradation Pathways of Nonabrominated Diphenyl Ethers, 2-Ethylhexyltetrabromobenzoate and Di(2-Ethylhexyl)Tetrabromophthalate: Identifying Potential Markers of Photodegradation. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (15), 5739–5746.

(94) Li, X.; Huang, J.; Fang, L.; Yu, G.; Lin, H.; Wang, L. Photodegradation of 2,2′,4,4′-Tetrabromodiphenyl Ether in Nonionic Surfactant Solutions. *Chemosphere* **2008**, *73* (10), 1594–1601.

(95) Rayne, S.; Wan, P.; Ikonomou, M. Photochemistry of a Major Commercial Polybrominated Diphenyl Ether Flame Retardant Congener: 2,2′,4,4′,5,5′-Hexabromodiphenyl Ether (BDE153). *Environ. Int.* **2006**, *32* (5), 575–585.

(96) Bezares-Cruz, J.; Jafvert, C. T.; Hua, I. Solar Photodecomposition of Decabromodiphenyl Ether: Products and Quantum Yield. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38* (15), 4149–4156.

(97) Watanabe, I.; Tatsukawa, R. Formation of Brominated Dibenzofurans from the Photolysis of Flame Retardant Decabromobiphenyl Ether in Hexane Solution by UV and Sun Light. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1987**, *39* (6), 953–959.

(98) Söderström, G.; Sellström, U.; De Wit, C. A.; Tysklind, M. Photolytic Debromination of Decabromodiphenyl Ether (BDE 209). *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38* (1), 127–132.

(99) Leal, J. F.; Esteves, V. I.; Santos, E. B. H. BDE-209: Kinetic Studies and Effect of Humic Substances on Photodegradation in Water. *Environmental Science and Technology*. 2013, pp 14010–14017.

(100) Sánchez-Prado, L.; Lores, M.; Llompart, M.; García-Jares, C.; Bayona, J. M.; Cela, R. Natural Sunlight and Sun Simulator Photolysis Studies of Tetra- to Hexa-Brominated Diphenyl Ethers in Water Using Solid-Phase Microextraction. *J. Chromatogr. A* **2006**, *1124* (1–2), 157–166.

(101) Stapleton, H. M.; Davis, E. F. Response to "Comment on 'Photodegradation Pathways of Nonabrominated Diphenyl Ethers, 2-Ethylhexyltetrabromobenzoate, and Di(2-Ethylhexyl) Tetrabromophthalate: Identifying Potential Markers of Photodegradation.'" *Environmental Science and Technology*. 2009, p 7994.

(102) Xie, Q.; Chen, J.; Shao, J.; Chen, C.; Zhao, H.; Hao, C. Important Role of Reaction Field in Photodegradation of Deca-Bromodiphenyl Ether: Theoretical and Experimental Investigations of Solvent Effects. *Chemosphere* **2009**, *76* (11), 1486–1490.

(103) Sun, C.; Chang, W.; Ma, W.; Chen, C.; Zhao, J. Photoreductive Debromination of Decabromodiphenyl Ethers in the Presence of Carboxylates under Visible Light Irradiation. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47* (5), 2370–2377.

(104) Hua, I.; Kang, N.; Jafvert, C. T.; Fábrega-Duque, J. R. Heterogeneous Photochemical Reactions of Decabromodiphenyl Ether. In *Environmental Toxicology and Chemistry*; 2003; Vol. 22, pp 798–804.

(105) Palm, A.; Cousins, I. T.; Mackay, D.; Tysklind, M.; Metcalfe, C.; Alaee, M. Assessing the Environmental Fate of Chemicals of Emerging Concern: A Case Study of the Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environ. Pollut.* **2002**, *117* (2), 195–213.

(106) Ahn, M. Y.; Filley, T. R.; Jafvert, C. T.; Nies, L.; Hua, I.; Bezares-Cruz, J. Photodegradation of Decabromodiphenyl Ether Adsorbed onto Clay Minerals, Metal Oxides, and Sediment. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (1), 215–220.

(107) Stapleton, H. M.; Dodder, N. G. Photodegradation of Decabromodiphenyl Ether in House Dust by Natural Sunlight. *Environ. Toxicol. Chem.* **2008**, *27* (2), 306–312.

(108) Gerecke, A. C.; Giger, W.; Hartmann, P. C.; Heeb, N. V; Kohler, H. P. E.; Schmid, P.; Zennegg, M.; Kohler, M. Anaerobic Degradation of Brominated Flame Retardants in Sewage Sludge. In *3rd International Workshop on Brominated Flame Retardants*; 2004; Vol. 64, pp 311–317.

(109) Moran, M. A.; Sheldon, W. M.; Zepp, R. G. Carbon Loss and Optical Property Changes during Long-Term Photochemical and Biological Degradation of Estuarine Dissolved Organic Matter. *Limnol. Oceanogr.* **2000**, *45* (6), 1254–1264.

(110) Shih, Y. hsin; Wang, C. K. Photolytic Degradation of Polybromodiphenyl Ethers under UV-Lamp and Solar Irradiations. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *165* (1–3), 34–38.

(111) Raff, J. D.; Hites, R. A. Deposition versus Photochemical Removal of PBDEs from Lake Superior Air. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (19), 6725–6731.

(112) Zhou, J.; Chen, J.; Liang, C. H.; Xie, Q.; Wang, Y. N.; Zhang, S.; Qiao, X.; Li, X. Quantum Chemical Investigation on the Mechanism and Kinetics of PBDE Photooxidation by ·OH: A Case Study for BDE-15. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45* (11), 4839–4845.

(113) Cao, H.; He, M.; Han, D.; Li, J.; Li, M.; Wang, W.; Yao, S. OH-Initiated Oxidation Mechanisms and Kinetics of 2,4,4′-Tribrominated Diphenyl Ether. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 130715082835006.

(114) Cao, H.; He, M.; Han, D.; Sun, Y.; Xie, J. Theoretical Study on the Mechanism and Kinetics of the Reaction of 2,2',4,4'-Tetrabrominated Diphenyl Ether (BDE-47) with OH Radicals. *Atmos. Environ.* **2011**, *45* (8), 1525–1531.

(115) Wang, J. Z.; Hou, Y.; Zhang, J.; Zhu, J.; Feng, Y. L. Transformation of 2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl Ether under UV Irradiation: Potential Sources of the Secondary Pollutants. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *263*, 778–783.

(116) Sanchez-Prado, L.; Kalafata, K.; Ristícevic, S.; Pawliszyn, J.; Lores, M.; Llompart, M.; Kalogerakis, N.; Psillakis, E. Ice Photolysis of 2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl Ether (BDE-100): Laboratory Investigations Using Solid Phase Microextraction. *Anal. Chim. Acta* **2012**, *742*, 90–96.

(117) Zhao, Q.; Zhao, H.; Quan, X.; He, X.; Chen, S. Photochemical Formation of Hydroxylated Polybrominated Diphenyl Ethers (OH-PBDEs) from Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Aqueous Solution under Simulated Solar Light Irradiation. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49* (15), 9092–9099.

(118) Zhao, Q.; Zhao, H.; Quan, X.; Chen, S.; Zhang, Y. Photochemical Transformation of 2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl Ether (BDE-47) in Surface Coastal Waters: Effects of Chloride and Ferric Ions. *Mar. Pollut. Bull.* **2014**, *86* (1–2), 76–83.

(119) Eriksson, J.; Rahm, S.; Green, N.; Bergman, Å.; Jakobsson, E. Photochemical Transformations of Tetrabromobisphenol A and Related Phenols in Water. *Chemosphere* **2004**, *54* (1), 117–126.

(120) Bao, Y.; Niu, J. Photochemical Transformation of Tetrabromobisphenol A under Simulated Sunlight Irradiation: Kinetics, Mechanism and Influencing Factors. *Chemosphere* **2015**, *134*, 550–556.

(121) Wang, X.; Hu, X.; Zhang, H.; Chang, F.; Luo, Y. Photolysis Kinetics, Mechanisms, and Pathways of Tetrabromobisphenol a in Water under Simulated Solar Light Irradiation. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49* (11), 6683–6690.

(122) Horikoshi, S.; Miura, T.; Kajitani, M.; Horikoshi, N.; Serpone, N. Photodegradation of Tetrahalobisphenol-A (X = Cl, Br) Flame Retardants and Delineation of Factors Affecting the Process. *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, *84* (3–4), 797–802.

(123) Han, S. K.; Bilski, P.; Karriker, B.; Sik, R. H.; Chignell, C. F. Oxidation of Flame Retardant Tetrabromobisphenol A by Singlet Oxygen. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (1), 166–172.

(124) Guo, Y.; Zhou, J.; Lou, X.; Liu, R.; Xiao, D.; Fang, C.; Wang, Z.; Liu, J. Enhanced Degradation of Tetrabromobisphenol A in Water by a UV/Base/Persulfate System: Kinetics and Intermediates. *Chem. Eng. J.* **2014**, *254*, 538–544.

(125) Zhang, Y. N.; Chen, J.; Xie, Q.; Li, Y.; Zhou, C. Photochemical Transformation of Five Novel Brominated Flame Retardants: Kinetics and Photoproducts. *Chemosphere* **2016**, *150*, 453–460.

(126) Therias, J. L. et S. *Vieillissement Des Matériaux Polymères et Des Composites*; 2015.

(127) Beuillé, B. COMMENT DÉVELOPPER UNE ÉDUCATION RELATIVE À L'ENVIRONNEMENT QUI PERMETTE DE MODIFIER LE RAPPORT À LA NATURE DES JEUNES EN VUE DE PROTÉGER LES ÉCOSYSTÈMES ET LA BIODIVERSITÉ, 2012.

(128) Yu.Sazanov, S. A. D. O. G. utikin. THERMAL AND THERMO-OXIDATIVE DEGRADATION OF POLYSTYRENE IN THE PRESENCE OF BROMINE-CONTAINING FLAME RETARDANTS. *J. Therm. Anal.* **1988**.

(129) MERTZ, G. Évolution Des Propriétés Physico-Chimiques et Mécaniques de Composites à Base Caoutchoucs Lors Du Photo-Vieillissement, 2011.

(130) Russell, G. A. Deuterium-Isotope Effects in the Autoxidation of Aralkyl Hydrocarbons. Mechanism of the Interaction of Peroxy Radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79* (14), 3871–3877.

(131) Shibryaeva, L. Thermal Oxidation of Polypropylene and Modified Polypropylene - Structure Effects. *Polypropylene* **2012**, 63–86.

(132) Rivaton, A.; Gardette, J.-L. Photo-Oxidation of Aromatic Polymers. *Die Angew. Makromol. Chemie* **1998**, *261–262* (1), 173–188.

(133) Feldman, D. Polymer Weathering: Photo-Oxidation. *J. Polym. Environ.* **2002**, *10* (4), 163–173.

(134) Yousif, E.; Haddad, R.; El-Hiti, G. A.; Yusop, R. M. Spectroscopic and Photochemical Stability of Polystyrene Films in the Presence of Metal Complexes. *J. Taibah Univ. Sci.* **2017**, *11* (6), 997–1007.

(135) Osawa, Z.; Konoma, F.; Wu, S.; Cen, J. fen. Photo-Oxidative Degradation of Polystyrene: Comparison of Chemiluminescence with Other Analytical Methods. *Polym. Photochem.* **1986**, *7* (5), 337–347.

(136) Mailhot, B. Etude Des Mécanismes de Photoxydation Du Polystrène Du Polyacrylonitrile et Du Polystyrène-Co-Acrylonitrile, 1993.

(137) Mailhot, B.; Jarroux, N.; Gardette, J. L. Comparative Analysis of the Photo-Oxidation of Polystyrene and Poly(α-Methylstyrene). *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, *68* (3), 321–326.

(138) Sinturel, C. Photooxydation et Photostabilisation de Polypropylène Ignifugé Par Des Dérivés Bromés Aromatiques, 1998.

(139) Rabek, J. F.; Rånby, B. Studies on the Photooxidation Mechanism of Polymers. II. The Role of Quinones as Sensitizers in the Photooxidative Degradation of Polystyrene. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1974**, *12* (2), 295–306.

(140) Mailhot, B.; Gardette, J. L. Polystyrene Photooxidation. 2. A Pseudo Wavelength Effect. *Macromolecules* **1992**, *25* (16), 4127–4133.

(141) Torikai, A.; Chigita, K. -I; Okisaki, F.; Nagata, M. Photooxidative Degradation of Polyethylene Containing Flame Retardants by Monochromatic Light. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *58* (4), 685–690.

(142) Chantegraille, D.; Morlat-Therias, S.; Gardette, J. L. Photochemical Behaviour of Fire-Retarded Polymers. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95* (3), 274–277.

(143) Antoš, K.; Sedlář, J. Influence of Aromatic Brominated Flame Retardants on Alkane Photo-

Oxidation: A Model and Polymer Study. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *90* (1), 180–187.

(144) Gardette, J. L.; Sinturel, C.; Lemaire, J. Photooxidation of Fire Retarded Polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *64* (3), 411–417.

(145) Torikai, A.; Kobatake, T.; Okisaki, F. Photodegradation of Polystyrene Containing Flame Retardants: Effect of Chemical Structure of the Additives on the Efficiency of Degradation. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *67* (7), 1293–1300.

(146) Thompson, R. C.; Moore, C. J.; Vom Saal, F. S.; Swan, S. H. Plastics, the Environment and Human Health: Current Consensus and Future Trends. *Philos. Trans. R. Soc. B* **2009**, *364* (2009), 2153–2166.

(147) Ter Halle, A.; Jeanneau, L.; Martignac, M.; Jardé, E.; Pedrono, B.; Brach, L.; Gigault, J. Nanoplastic in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, acs.est.7b03667.

(148) Gigault, J.; Pedrono, B.; Maxit, B.; Ter Halle, A. Marine Plastic Litter: The Unanalyzed Nano-Fraction. *Environ. Sci. Nano* **2016**, *3* (2), 346–350.

(149) Gewert, B.; Plassmann, M.; Sandblom, O.; Macleod, M. Identification of Chain Scission Products Released to Water by Plastic Exposed to Ultraviolet Light. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2018**, *5* (5), 272–276.

(150) Jahnke, A.; Arp, H. P. H.; Escher, B. I.; Gewert, B.; Gorokhova, E.; Kühnel, D.; Ogonowski, M.; Potthoff, A.; Rummel, C.; Schmitt-Jansen, M.; et al. Reducing Uncertainty and Confronting Ignorance about the Possible Impacts of Weathering Plastic in the Marine Environment. *Environmental Science and Technology Letters*. 2017, pp 85–90.

(151) Philippart, J. L.; Sinturel, C.; Gardette, J. L. Influence of Light Intensity on the Photooxidation of Polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* **1997**, *58* (3), 261–268.

(152) Hermabessiere, L.; Dehaut, A.; Paul-Pont, I.; Lacroix, C.; Jezequel, R.; Soudant, P.; Duflos, G. Occurrence and Effects of Plastic Additives on Marine Environments and Organisms: A Review. *Chemosphere*. 2017, pp 781–793.

(153) Daher, C. Analyse Par Spectroscopies Raman et Infrarouge de Matériaux Naturels Organiques Issus d'objets Du Patrimoine : Méthodologies et Applications, 2012.

(154) Heacock, J. F. Determination of Carboxyl Groups in the Presence of Carbonyl Groups in Oxidized Polyolefins by Using Sulfur Tetrafluoride. *J. Appl. Polym. Sci.* **1963**, *7* (6), 2319–2322.

(155) Tardivat, C. Etude Des Mécanismes d'adhésion Entre Un Élastomère et Du Verre. Renforcement de l'interface Par Une Couche d'adhésif, Ou Par Des Chaines Connectrices, 1998.

(156) Menezes Filho, A.; dos Santos, F. N.; de Paula Pereira, P. A. Development, Validation and Application of a Methodology Based on Solid-Phase Micro Extraction Followed by Gas Chromatography Coupled to Mass Spectrometry (SPME/GC-MS) for the Determination of Pesticide Residues in Mangoes. *Talanta* **2010**, *81* (1–2), 346–354.

(157) Habib, M. I. M. Applications Des Méthodes de l'analyse Thermique à l'étude Du Veillissement Des Polymères, 2017.

(158) Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made. *Sci Adv* **2017**, *3*, e1700782.

(159) Jambeck, J. R.; Geyer, R.; Wilcox, C.; Siegler, T. R.; Perryman, M.; Andrady, A.; Narayan, R.; Law, K. L. Marine Pollution. Plastic Waste Inputs from Land into the Ocean. *Science (80-.).* **2015**, *347*, 768–771.

(160) Berit Gewert, M. M. P. and M. M. Pathways for Degradation of Plastic Polymers Floating in the Marine Environment. **2015**, *17*.

(161) Hidalgo-Ruz, V.; Gutow, L.; Thompson, R. C.; Thiel, M. Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Env. Sci Technol* **2012**, *46*, 3060–3075.

(162) Ter Halle, A.; Ladirat, L.; Gendre, X.; Goudouneche, D.; Pusineri, C.; Routaboul, C.; Tenailleau, C.; Duployer, B.; Perez, E. Understanding the Fragmentation Pattern of Marine Plastic Debris. *Env. Sci Technol* **2016**, *50*, 5668–5675.

(163) Ceccarini, A.; Corti, A.; Erba, F.; Modugno, F.; La Nasa, J.; Bianchi, S.; Castelvetro, V. The Hidden Microplastics: New Insights and Figures from the Thorough Separation and Characterization of Microplastics and of Their Degradation Byproducts in Coastal Sediments. *Env. Sci Technol* **2018**.

(164) Mai, L.; Bao, L. J.; Shi, L.; Wong, C. S.; Zeng, E. Y. A Review of Methods for Measuring Microplastics in Aquatic Environments. *Env. Sci Pollut Res Int* **2018**, *25*, 11319–11332.

(165) Wang, F.; Wong, C. S.; Chen, D.; Lu, X.; Zeng, E. Y. Interaction of Toxic Chemicals with Microplastics: A Critical Review. *Water Res* **2018**, *139*, 208–219.

(166) Rani, M.; Shim, W. J.; Han, G. M.; Jang, M.; Al-Odaini, N. A.; Song, Y. K.; Hong, S. H. Qualitative Analysis of Additives in Plastic Marine Debris and Its New Products. *Arch Env. Contam Toxicol* **2015**, *69*, 352–366.

(167) Hermabessiere, L.; Dehaut, A.; Paul-Pont, I.; Lacroix, C.; Jezequel, R.; Soudant, P.; Duflos, G. Occurrence and Effects of Plastic Additives on Marine Environments and Organisms: A Review. *Chemosphere* **2017**, *182*, 781–793.

(168) Suhrhoff, T. J.; Scholz-Bottcher, B. M. Qualitative Impact of Salinity, UV Radiation and Turbulence on Leaching of Organic Plastic Additives from Four Common Plastics - A Lab Experiment. *Mar Pollut Bull* **2016**, *102*, 84–94.

(169) Albert A. Koelmans a *, Ellen Besseling a,b, Edwin M. Foekema, b. Leaching of Plastic Additives to Marine Organisms. **2014**, *187*.

(170) de Wit, C. A. An Overview of Brominated Flame Retardants in the Environment. *Chemosphere* **2002**, *46*, 583–624.

(171) Kim, Y. R.; Harden, F. A.; Toms, L. M.; Norman, R. E. Health Consequences of Exposure to Brominated Flame Retardants: A Systematic Review. *Chemosphere* **2014**, *106*, 1–19.

(172) Birnbaum, L. S.; Staskal, D. F. Brominated Flame Retardants: Cause for Concern? *Env. Heal. Perspect* **2004**, *112*, 9–17.

(173) Covaci, A.; Harrad, S.; Abdallah, M. A.; Ali, N.; Law, R. J.; Herzke, D.; de Wit, C. A. Novel Brominated Flame Retardants: A Review of Their Analysis, Environmental Fate and Behaviour. *Env. Int* **2011**, *37*, 532–556.

(174) Khaled, A.; Richard, C.; Redin, L.; Niinipuu, M.; Jansson, S.; Jaber, F.; Sleiman, M. Characterization and Photodegradation of Polybrominated Diphenyl Ethers in Car Seat Fabrics from End-of-Life Vehicles. *Env. Sci Technol* **2018**, *52*, 1216–1224.

(175) Erickson, P. R.; Grandbois, M.; Arnold, W. A.; McNeill, K. Photochemical Formation of Brominated Dioxins and Other Products of Concern from Hydroxylated Polybrominated Diphenyl Ethers (OH-PBDEs). *Env. Sci Technol* **2012**, *46*, 8174–8180.

(176) Kajiwara, N.; Desborough, J.; Harrad, S.; Takigami, H. Photolysis of Brominated Flame Retardants in Textiles Exposed to Natural Sunlight. *Env. Sci Process Impacts* **2013**, *15*, 653–660.

(177) Eriksson, J.; Rahm, S.; Green, N.; Bergman, A.; Jakobsson, E. Photochemical Transformations of Tetrabromobisphenol A and Related Phenols in Water. *Chemosphere* **2004**, *54*, 117–126.

(178) Ahn, M. Y.; Filley, T. R.; Jafvert, C. T.; Nies, L.; Hua, I.; Bezares-Cruz, J. Photodegradation of Decabromodiphenyl Ether Adsorbed onto Clay Minerals, Metal Oxides, and Sediment. *Env. Sci Technol* **2006**, *40*, 215–220.

(179) Heimstad, E. S.; Bastos, P. M.; Eriksson, J.; Bergman, K.; Harju, M. Quantitative Structure - Photodegradation Relationships of Polybrominated Diphenyl Ethers, Phenoxyphenols and Selected Organochlorines. *Chemosphere* **2009**, *77*, 914–921.

(180) Stapleton, H. M.; Dodder, N. G. Photodegradation of Decabromodiphenyl Ether in House Dust by Natural Sunlight. *Env. Toxicol Chem* **2008**, *27*, 306–312.

(181) Santos, M. S. F.; Alves, A.; Madeira, L. M. Chemical and Photochemical Degradation of Polybrominated Diphenyl Ethers in Liquid Systems - A Review. *Water Res* **2016**, *88*, 39–59.

(182) Gewert, B.; Plassmann, M. M.; MacLeod, M. Pathways for Degradation of Plastic Polymers Floating in the Marine Environment. *Env. Sci Process Impacts* **2015**, *17*, 1513–1521.

(183) Song, Y. K.; Hong, S. H.; Jang, M.; Han, G. M.; Jung, S. W.; Shim, W. J. Combined Effects of UV Exposure Duration and Mechanical Abrasion on Microplastic Fragmentation by Polymer Type. *Env. Sci Technol* **2017**, *51*, 4368–4376.

(184) Yousif, E.; Haddad, R. Photodegradation and Photostabilization of Polymers, Especially Polystyrene: Review. *Springerplus* **2013**, *2*, 398.

(185) ELLIS SMITH, R., B. *Polymers: A Property Database, Second Edition, CRC Press*; 2008.

(186) Mailhot, B.; Gardette, J. L. Polystyrene Photooxidation. 1. Identification of the IR-Absorbing Photoproducts Formed at Short and Long Wavelengths. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4119–4126.

(187) Khaled, A.; Richard, C.; Rivaton, A.; Jaber, F.; Sleiman, M. Photodegradation of Brominated Flame Retardants in Polystyrene: Quantum Yields, Photoproducts and Influencing Factors. *Chemosphere, under Rev.* **2018**.

(188) Ayako, T.; Ko-Ichi, C.; Fumio, O.; Masatoshi, N. Photooxidative Degradation of Polyethylene Containing Flame Retardants by Monochromatic Light. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *58*, 685–690.

(189) Sinturel, C.; Lemaire, J.; Gardette, J. L. Photooxidation of Fire Retarded Polypropylene II. Photooxidation Mechanism. *Eur. Polym. J.* **1999**, *35*, 1783–1790.

(190) Torikai, A.; Kobatake, T.; Okisaki, F.; Shuyama, H. Photodegradation of Polystyrene Containing Flame-Retardants: Wavelength Sensitivity and Efficiency of Degradation. *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, *50*, 261–267.

(191) Lucas, P. C.; Porter, R. S. Hydroperoxides from Phenyl Ring Reactions of Photo-Oxidized Polystyrene. *Polym. Degrad. Stab.* **1988**, *22* (2), 175–184.

(192) Haddad, E. Y. and R. Photodegradation and Photostabilization of Polymers, Especially Polystyrene: Review. **2013**, *2*.

(193) Goss, B. G. S.; Barry, M. D.; Birtwhistle, D.; George, G. A. Modelling of Infectious Spreading in Heterogeneous Polymer Oxidation I. Development of a Stochastic Model. *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *74* (2), 271–282.

(194) Jang, M.; Shim, W. J.; Han, G. M.; Rani, M.; Song, Y. K.; Hong, S. H. Styrofoam Debris as a Source of Hazardous Additives for Marine Organisms. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50* (10), 4951–4960.

(195) Krysztofiak, G.; Catoire, V.; Poulet, G.; Marécal, V.; Pirre, M.; Louis, F.; Canneaux, S.; Josse, B. Detailed Modeling of the Atmospheric Degradation Mechanism of Very-Short Lived Brominated Species. *Atmos. Environ.* **2012**, *59*, 514–532.

(196) Falk, S.; Sinnhuber, B. M.; Krysztofiak, G.; Jöckel, P.; Graf, P.; Lennartz, S. T. Brominated VSLS and Their Influence on Ozone under a Changing Climate. *Atmos. Chem. Phys.* **2017**, *17* (18), 11313–11329.

(197) Shechner, M.; Tas, E. Ozone Formation Induced by the Impact of Reactive Bromine and Iodine Species on Photochemistry in a Polluted Marine Environment. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51* (24), 14030–14037.