

## Organobromni usporivači gorenja - supstance nepoželjne za zaštitu materijala od dejstva vatre

*Iako se proizvodnja i potrošnja organobromnih jedinjenja kao usporivača gorenja (Brominated Flame Retardants, BFRs) veoma razlikuju u različitim delovima sveta, ove supstance predstavljaju glavne industrijske hemikalije čija je upotreba dramatično porasla tokom poslednjih 30 godina. Organobromni usporivači gorenja se koriste u preveniranju procesa gorenja kod različitih materijala (širok spektar polimera u odeći, nameštaju, elektronicima, vozilima i kompjuterima), gde pokazuju direktnu i očiglednu korist. Međutim, saznanja o njihovoj postojanosti, bioakumulaciji i potencijalnoj toksičnosti za životinje i ljude dovela su do povećanja zabrinutosti kod stručne i naučne javnosti. Tokom poslednjih 20 godina, mnoge studije su bile sprovedene kako bi se definisalo kako i gde ove hemikalije ulaze u životnu sredinu, kao i šta se sa njima dešava kada jednom u nju i dospeju. Iako još uvek postoje neslaganja po ovim pitanjima, kao i oko njihovih toksikoloških svojstava, ekoloških rizika, kao i rizika po ljudsko zdravlje, dve klase BFRs: polibromovani difenil-etri (PBDEs) i polibromovani bifenili (PBB), jesu supstance koje su danas zabranjene za upotrebu u mnogim zemljama sveta. Srbija takođe pokazuje nastojanje da uspostavi ograničenja usklađena sa Evropskim zakonima. Pažnja istraživača danas, usmerena je u pravcu potrage za novim materijalima koji bi trebali uspešno da zamenjuju BFRs. Najbolji rezultati postižu se sa nano-materijalima.*

**Ključne reči:** Organobromni usporivači gorenja, zaštita od požara, životna sredina, zakonodavstvo

### USPORIVAČI GORENJA (FLAME RETARDANTS) – UVOD

Tokom poslednjih decenija, uvođenjem u upotrebu različitih materijala koji imaju sposobnost sprečavanja širenja vatre, moderna tehnologija uspevala je da pruži efikasan odgovor na izazov nametnut katastrofalnim posledicama nebrojenih slučajeva požara. Ovi materijali poznati su u stručnoj literaturi pod nazivom usporivači gorenja, ili Flame Retardants (FRs). Iako je primena FRs bila poznata od davnina (stari Egipćani koristili su stipsu da bi smanjili zapaljivost drveta, dok su stari Rimljani u ovu svrhu mešali stipsu sa sirćetom), tek su savremena tehnološka dostignuća rezultovala u izradi više od 175 različitih, visokoefikasnih FR hemikalija. Procenjuje se da je, zahvaljujući širokoj primeni ovih materijala (industrija tekstila, plastike, nameštaja, električna i elektronska oprema, kao i različiti građevinski materijali), spašeno mnogo ljudskih života, kao i stotine miliona dolara moguće materijalne štete [1]. Usporivači gorenja koji sadrže atome broma u svom molekulu (Brominated Flame Retardants, BFRs), su samo jedna od više FR porodica:

1. neorganska jedinjenja i minerali, kao što su azbest, crveni fosfor, jedinjenja bora, kao i aluminijum- i magnezijum-hidroksid i takođe antimontrioksid,

2. tetrakis(hidroksimetil)fosfonijum soli i mineralne kiseline kao što je hlorovodonična, koje se koriste, pre svega, za zaštitu tekstila i tekstilnih proizvoda,
3. jedinjenja i mešavine bazirane na azotu i
4. sintetisani materijali, najčešće halogenovani ugljovodonici; ovde spadaju organohlorovani jedinjenja kao što su polihlorovani bifenili (Polychlorinated Biphenyls, PCBs) i hlorovani alkani, zatim organobromna jedinjenja kao što su različiti bromofluoro-metani, zatim različiti polibromovani bifenili (Polybrominated Biphenyls, PBBs), polibromovani difenil-etri (Polybrominated Diphenyl Ethers, PBDEs), heksabrom-ciklododekan (Hexabromocyclododecane, HBCDD) i tetrabrom-bisfenol-A (Tetrabromobisphenol A, TBBPA), kao i mnoga halogenovana organofosfatna jedinjenja.

### MEHANIZAM DELOVANJA BFRs

Mehanizmi delovanja FRs sredstava kao usporivača procesa gorenja su različiti. Gorenje je reakcija koja se odvija u gasnoj fazi i omogućena je prisustvom gorivnog materijala i kiseonika. Svaki proces gorenja obuhvata 4 faze: zagrevanje, isparavanje/dekompozicija, gorenje i propagacija [2]. Halogeni se smatraju odličnim hvatačima slobodnih radikala koji se proizvode tokom procesa sagorevanja, a koji su esencijalni elementi njegovog širenja. Sva 4 halogena

Adresa autora: Tehnički fakultet, Bor, V. Jugoslavije 12

su efikasna u hvatanju slobodnih radikala, pri čemu efikasnost raste sa veličinom samog halogena, tj.,  $I > Br > Cl > F$  [3]. Ipak, nisu svi halogeni podesni za korišćenje u FRs. Fluorovana jedinjenja su veoma stabilna i raspadaju se na mnogo višim temperaturama od onih na kojima sagoreva većina organskih materija, isporučujući svoj halogen prekasno da bi delovao kao FR. Sa druge strane, jedinjenja sa jodom nisu dovoljno stabilna i raspadaju se već na neznatno povišenim temperaturama. Logično je onda, da se jedino organohlorna i organobromna jedinjenja mogu iskoristiti kao FRs. Sa višim kapacitetom za hvatanje slobodnih radikala i nižom temperaturom raspadanja, organobromna jedinjenja su postala mnogo popularnija za upotrebu od organohlornih. Tokom termalne degradacije, BFRs oslobađaju radikale Br koji reaguje sa molekulima ugljovodonika (gorivi gasovi) dajući bromo-vodonik koji reaguje sa visoko reaktivnim H· ili OH radikalima u plamenu, pri čemu nastaju inaktivni molekul (voda) i Br· radikal. Ovaj radikal ima mnogo nižu energiju od H· ili OH·, te samim tim i mnogo niži potencijal da propagira radikalske reakcije sagorevanja [4].

#### KLASIFIKACIJA BFRS I NAJVAŽNIJI PREDSTAVNICI

BFRs su jedinjenja koja su stabilna u gotovim produktima i veoma kompatibilna sa polimerima u kojima su prisutna. Rezultat toga je da je do danas proizvedeno više od 75 različitih alifatičnih, aromatičnih i ciklo-alifatičnih jedinjenja koja se koriste kao FRs sa visokim učinkom delovanja i sa relativno niskom cenom koštanja. Može se reći da sve do najskorijeg vremena, nije postojala plastična komponenta nameštaja ili električne i elektronske opreme, zatim tekstila razne vrste, kao i nekih građevinskih materijala, koja nije sadržala neko od ovih jedinjenja radi zaštite od vatre, tj., radi usporavanja procesa gorenja. Najčešće, različiti termoplastični proizvodi sadržali su 5-30% BFR (tabela 1).

Tabela 1 - Sadržaj BFR u različitim polimerima [3]

Polimer	Sadržaj BFR (%)	Tip BFR
polistirenska pena	0.8-4	HBCDD
polistiren	11-15	d-PBDE, Br PS
Epoksi smole	19-33	TBBPA
poliamidi	13-16	d-PBDE, Br PS
poliolefini	5-8	d-PBDE, DBS
poliuretani	10-18	p-PBDE, Br polioli
politeraftalati	8-11	Br PS, der-PBDE
nezasićeni poliestri	13-28	TBBPA
polikarbonati	4-6	Br PS, der-PBDE
kopolimeri stirena	12-15	o-PBDE, Br PS

d- deka; o- okta; p- penta; der- derivat; Br PS- bromovani polistiren; DBS- propilen dibromo stiren; Br polioli-estri TBBPA

U zavisnosti od načina inkorporacije u polimerima, BFRs se klasifikuju kao:

- bromovani monomeri,
- reaktivni i
- aditivni [1].

Bromovani monomer, kao što je bromovani stiren ili bromovani butadien, koristi se u proizvodnji bromovanih polimera koji se dalje mešaju sa nehalogenovanim polimerima i daju rezultujućim polimer koji sadrži oba početna monomera (bromovani i nebromovani). Reaktivni FRs, kao što je, na primer, TBBPA i njegovi derivati, su hemijski vezani u samoj plastici. Aditivni BFRs, koji uključuju PBDEs i HBCDD, su jednostavno umešani u polimere ili smole i kao takvi, mnogo su podložniji ispiranju iz produkata u kojima su prisutni; oni mnogo lakše doppevaju u životnu sredinu od reaktivnih BFRs [5]. Upravo su PBDEs bili među prvim BFRs koji su detektovani u životnoj sredini: u zemljištu, otpadnom mulju, sedimentima, kopnenim i okeanskim vodenim sistemima, tkivima živih bića i na kraju i u tkivima samog čoveka [6 - 19]. Watanabe i sar., 1992 [20], bili su među prvim istraživačima koji su ukazali da su PBDEs široko rasprostranjeni u životnoj sredini i sugerisali su da se oni mogu svrstati u porodicu organskih perzistentnih zagađivača koji se lako prenose na velike udaljenosti, te da kao takvi, mogu predstavljati ozbiljnu opasnost po čitavu planetu. Posebnu zabrinutost izazivala je činjenica da su se značajne koncentracije PBDEs od ranih sedamdesetih godina prošlog veka, pa sve do danas, stalno mogle detektovati u ljudskoj populaciji, kao i da su se te koncentracije sa vremenom sve više povećavale [21, 22, 23, 24]. Iako dugo godina nije bilo moguće potvrditi tačno dejstvo ovih BFR, pre svega deka-BDE, najnovije studije na životinjama su pokazale da su efekti na jetri i tiroidnoj žlezdi, kao i neurološki i efekti vezani za reproduktivnost i razvoj, evidentni; dokazano je i da je deka-BDE podložan raspadanju pod dejstvom svetlosti ili nekih mikroorganizama, a takođe ga i životinje mogu metabolisati u različite produkte [25].

**Polibromovani bifenili** su grupa BFRs čije je prisustvo u životnoj sredini takođe bilo vrlo brzo uočeno. Prvi put su se pojavili kao FRs još ranih sedamdesetih godina prošlog veka. Njihova komercijalna proizvodnja u SAD trajala je punih 6 godina, ali je incident koji se odigrao u Mičigenu 1973. godine (nenamerno mešanje sa stočnom hranom) i koji je doveo do rasprostranjene kontaminacije široke ruralne regije, rezultovao zabranom proizvodnje heksabrom-bifenila već u 1974. godini [22]. Proizvodnja okta- i dekabrom-bifenila nastavila se do 1979; u Evropi, mešavina visoko bromovanih PBBs se proizvodila u Nemačkoj do 1985., a u Francuskoj, deka-BB se proizvodio do 2000 [26].

**Tetrabrom-bisfenol-A** je BFR koji je najprisutniji na tržištu. Dobija se brominacijom bisfenola-A u organskom rastvaraču. Približno 90% TBBPA se koristi u proizvodnji epoksi i polikarbonatnih smola gde imaju glavnu primenu u proizvodnji štampanih ploča i integrisanih kola; ostatak od 10% transformiše se u derivate kao što su dimetil-TBBPA (aditivni BFR u akrilonitril-butadien-stirenskoj tj. ABS-smoli i polistirenu) i bis(2'-hidroksietil-etar)-TBBPA (FR za papir i tekstilni adheziv i pokrivač) [3]. Uprkos primarnoj upotrebi TBBPA kao reaktivnog FR (kovalentno vezan na polimer), očigledno je da su izvesne količine ovog BFR bile upotrebljene u smislu aditiva; tako se desilo da su njegove koncentracije u određenom stepenu ipak bile primećene u životnoj sredini [27]. Detektovan je u vazduhu, zemljištu i sedimentima, ali ne i u uzorcima vode; razlog verovatno leži u činjenici da je TBBPA visoko lipofilan, odnosno, slabo rastvoran u vodi [22]. Iako neke studije pokazuju da ovaj BFR praktično nije toksičan [22], glavna zabrinutost oko TBBPA ipak leži u činjenici da je njegova hemijska struktura veoma slična tiroksinu. Meerts i sar. [28], su dokazali da u *in vitro* uslovima, TBBPA pokazuje jači afinitet za vezivanje sa transportnim proteinom tiroidnog hormona, transtiretinom (TTR), nego prirodni ligand T4.

**Polibromovani difenil etri** su druga grupa BFR po proizvodnji, mada je njihova primena u različitim delovima sveta bila veoma različita, pri čemu je Amerika prednjačila [3, 22]. PBDEs se dobijaju bromovanjem difenil-etra u prisustvu Friedel-Craftovog katalizatora ( $AlCl_3$ ) u rastvaraču kao što je dibrom-metan. Molekul difenil-etra sadrže 10 H-atoma i svaki od njih može biti zamenjen bromom, što rezultuje postojanjem 209 mogućih kongenera. Najčešće, PBDEs su se proizvodili u tri varijante: penta-BDE, okta-BDE i deka-BDE i za razliku od drugih komercijalnih proizvoda, oni su relativno čiste mešavine. Bromovanje difenil-etra je veoma specifična reakcija, u skladu sa usmeravajućim svojstvima kiseonika i sternim smetnjama, a to uzrokuje stvaranje ograničenog broja formacija ove grupe kongenera. Na primer, u komercijalnom penta-BDE (BromKal 70-5DE® [BK70]; Chemische Fabrik Kalk [Köln, Germany]), više od 70% produkta bilo je predstavljeno sa samo dva glavna kongenera: 2,2',4,4'-tetrabromdifenil-etar (BDE-47) i 2,2',4,4',5-pentabromdifenil-etar (BDE-99) [29]. Dva tribromovana jedinjenja: 2,2',4-tribromdifenil-etar (BDE-17) i 2,4,4'-tribromdifenil-etar (BDE-28) su takođe prisutna u komercijalnom penta-BDE, ali je sadržaj ovih kongenera veoma nizak, manji od 0.2%. Ova dva tri-BDEs su prekursori jednog od glavnih kongenera u penta-BDE, tj. BDE-47. Kada se biološki lipidi koji sadrže PBDEs izlože sunčevoj svetlosti, raspadaju se na tzv. "niže" PBDEs za koje

se smatra da su potencijalno toksičniji [30]. U matricama kao što su zemljište, sedimenti i mulj, PBDEs su čvrsto adsorbovani; količine kongenera u njima su izrazito različite, ali upravo predstavljaju izraz sadržaja ovih materija u komercijalnim proizvodima (osim u uzorcima mulja); ovo nije slučaj sa kompozicijom PBDEs kongenera u različitim biološkim uzorcima koja ne odražava sastav komercijalnih proizvoda [22].

**Deka-BDE** je beli puder sa 83% sadržaja Br. Struktura deka-BDE je 97-98% kongenera BDE-209, sa malim procentom nona-BDE: 0.3-3% [3]. DekabDE je FR koji je korišćen praktično u svim mogućim tipovima polimera: polikarbonati, ABS, poliesterske smole, poliolefini, poliamidi, polivinil hlorid i guma, te imao glavnu primenu u električnoj i elektronskoj industriji, ali se koristio i u tekstilnoj industriji kao pozadinska prevlaka vlakna [22]. DekabDE kombinovan sa antimon-oksidom, se koristi u procesima koji zahtevaju povišenu temperaturu, kao kod polistirena koji se koriste za izradu kućišta TV i kompjuterskih monitora. BDE-209 je glavni kongener primećen u sedimentima i mulju sa raznih lokacija, ali takođe i u krvnom serumu ljudi, pa čak i u jajima grabljivica na severu Evrope [3, 15]. Iako do sada nisu sa potpunom izvesnošću ustanovljeni svi negativni efekti deka-BDE, iako je Evropski parlament dugo godina bio u dilemi oko zabrane ovog BFR, on je na kraju, aprila 2008. godine, konačno ipak stavljen na listu materijala zabranjenih za upotrebu [31, 32].

**Okta-BDE** je beli puder sa 79% sadržaja Br; stepen brominacije je kontrolisan stehiometrijski ili kinetikom reakcije, tako da kompozicija produkta može veoma da varira od slučaja do slučaja; oktabDE je BFR sa najmanjom proizvodnjom i uglavnom se koristio u ABS-smolama koje su prisutne u manjim predmetima za kućnu i kancelarijsku upotrebu [3, 22]. Prisustvo Okta-BDE je detektovano u sedimentima, a BDE-183 je detektovan u ljudskom krvnom serumu [15].

**Penta-BDE** je viskozna tečnost koja sadrži 70% Br; njegov sastav čine: 41-42% tetra-BDEs (uglavnom BDE-47), 44-45% penta-BDEs (dominantno BDE-99 i u niskom stepenu BDE-100) i 6-7% heksa-BDEs (BDE-153 i -154) [3]. Penta-BDE se uglavnom koristio u poliuretanskoj peni i tekstilu [22]. Penta-BDE sa tri predominantna kongenera: BDE-47, -99 i -100, detektovan je u biološkim matricama, uključujući i ljudska tkiva; penta-BDE se najviše koristio u Severnoj Americi, pa je koncentracija ovih jedinjenja kod živih organizama i u ljudskom mleku, u stalnom porastu u ovoj zemlji; upotreba penta-BDE je bez ikakve zakonske regulative, spontano i dobrovoljno

izbačena sa tržišta Japana, dok je u Evropi zabranjena od 2004., iste godine kada je, zajedno sa okta-BDE, izbačen i sa severno-američkog tržišta [32].

Heksabrom-ciklododekan je beli kristalni puder sa 74.7% Br [3]. HBCDD je ciklično, nearomatično jedinjenje koje se dobija bromovanjem ciklododekatriena (trimer butadiena), pri čemu se dobijaju 3 diastereoizomera:  $\alpha$ -,  $\beta$ - i  $\gamma$ -, sa  $\gamma$ -izomerom kao preovlađujućim proizvodom. HBCDDs su podložni termičkoj degradaciji. Ovi kongeneri stoga nisu pogodni za detekciju tehnikom gasne hromatografije, ali su zato pristupačni tehnikama tečne hromatografije [33]. Glavna primena HBCDD je kao aditivnog FR u termoplastičnim polimerima sa finalnom aplikacijom u polistirenskoj peni koja se koristi u građevinskim konstrukcijama; takođe se koristi, ali u manjem stepenu, u odevnoj tekstilnoj industriji, kablovima, vezivima od lateksa i u nezasićenim poliesterima [22]. HBCDD je bio detektovan u različitim delovima životne sredine uključujući Arktički vazduh, kao i kod živih organizama [15], ali su studije o njegovoj štetnosti veoma ograničene [22].

#### BFRs U ZAKONSKOJ REGULATIVI

Iako i dan danas postoje prilična neslaganja oko mnogih važnih pitanja vezanih za BFRs (izvori i putevi degradacije u životnoj sredini, toksikološka svojstva, ekološki rizici, kao i rizik po ljudsko zdravlje), ovi usporivači gorenja su tokom poslednjih godina dospeli na mnoge liste zabranjenih supstanci u različitim zemljama širom sveta, i to čak i sa svešću da će njihova supstitucija drugim materijalima možda izazvati dodatne, veće troškove. Tako napr., Britanska služba, National Measurement Office (NMO), izradila je preporuke o zabrani primene više supstanci u električnoj i elektronskoj industriji: širok spektar krupnih i sitnih kućnih električnih i elektronskih aparata i opreme, kompjuterska i komunikacijska oprema (kompjuteri, štampači, kopir-aparati, telefoni), razne vrste lampi, igraćaka i sportske opreme, kao i automatski dispenzeri [34]. Među supstancama koje su se našle na ovoj listi su teški metali: olovo, kadmijum, živa, i šestovalentni hrom, kao i dve klase BFRs: PBBs i PBDEs, čije ukupno prisustvo u proizvodu ne sme da pređe 1 g/kg [35]. Ove preporuke, poznate kao RoHS-direktive (Restriction of Hazardous Substances Directive), napravljene su tako da budu u skladu sa evropskim direktivama koje kontrolišu upotrebu izvesnih opasnih i štetnih supstanci pri proizvodnji nove električne i elektronske opreme (Electrical and Electronic Equipment, EEE) i prate WEEE-direktive (Waste in Electrical and Electronic Equipment) koje kontrolišu odlaganje i reciklažu

EEE. Od 1.7.2006. godine, pomenute materije su definitivno zabranjene na evropskom tržištu, mada je Evropski parlament doneo svoje direktive još 2002. godine, a primenjuje ih od februara 2003. uključivši ih u Evropski zakon [31, 36]. Treba pomenuti da je naknadnim odlukama Evropskog parlamenta iz 2005. odobreno da se izvesne koncentracije zabranjenih materija mogu tolerisati, jer je njihovo potpuno odsustvo u proizvodima praktično nemoguće izbeći; tako je dozvoljeno da količina PBB ili PBDE koja se može tolerisati u homogenim materijalima iznosi 0.1% [37]. Zabrana koncentracija BFR od preko 0.1% u plastikama imala je uticaja na reciklažu, jer je sada reciklaža plastike koja sadrži visoke koncentracije BFR postala potpuno neisplativa. Iste 2005-te godine, takođe je sa liste zabranjenih materija izuzet deka-BDE, sve dok se ne sakupi dovoljno dokaza o njegovoj štetnosti [38]. Ipak, odlukom Evropskog suda pravde (European Court of Justice, ECJ) od 1.4.2008., deka-BDE je konačno zabranjen u EU [31]. U Severnoj Americi deka-BDE je još jedini PBDE prisutan na tržištu, osim u državi Mejn, gde je njegova upotreba zbranjena u madracima i nameštaju, dok je upotreba u elektronici produžena do 2010. godine; generalni stav SAD je da se upotreba deka-BDE mora zabraniti jedino u dušecima, ali da će se u ostalim proizvodima i dalje koristiti, sve dok se ne pronade adekvatna zamena koja će u dovoljnoj meri ispunjavati standarde bezbednosti i zaštite materijala od vatre [25]. Pojedine države članice SAD donosile su odluke o zebnanama različitih BFR veoma intenzivno u periodu od poslednjih pet godina, dok neke od njih još uvek nemaju odgovarajuću regulativu u ovoj oblasti [35]. Penta-BDE i okta-BDE su u Evropi zabranjeni od 2004., iste godine kada su izbačeni i sa severno-američkog tržišta [32]. I mnoge druge zemlje sveta nastoje da u svoje pravne regulative uključe liste zebnanjenih materija ili njihovih maksimalno dozvoljenih koncentracija; Kina je to učinila 1. marta 2007. (tzv. China RoHS), a Južna Koreja nesto kasnije, 1. jula 2007. godine; Japan još uvek nema pravnu regulativu direktno vezanu za ovu problematiku, ali ima zakon o reciklaži koji sprečava nepoželjne aktivnosti japanskih proizvođača; Turska ima svoje RoHS regulative od juna 2009. godine [36, 39]. Srbija se takođe trudi da se priključi ovom opštem trendu i poslednjih godina donosi zakone koji sagledavaju, između ostalog i problematiku BFR. Za sada, BFR se pominju u Zakonu o upravljanju otpadom (član 50. koji se odnosi na upravljanje otpadom od električnih i elektronskih proizvoda), koji je usvojen prošle, 2009. godine, kao i u Pravilniku o načinu postupanja sa otpacima koji imaju svojstva opasnih materija (Prilog br.1), a koji je usvojen još 1995.

[40]. Takođe, BFRs su sagledani i Nacionalnim implementacionim planom (NIP) za sprovođenje Stokholmske konvencije o dugotrajnim organskim zagađujućim supstancama, mada je ovde akcenat pre svega stavljen na organohlorna jedinjenja i policiklične aromatične ugljovodonike [41]. Svakako, ovo su tek početni koraci i Srbiju očekuje jos dosta posla na putu usklađivanja domaćih, sa evropskim propisima.

Potreba za utvrđivanjem tačnih koncentracija BFRs u proizvodima, razvila je i mnoge analitičke tehnike za brzo određivanje BFR koncentracija. Rentgenska fluorescentna spektroskopija napr. može da potvrdi prisustvo Br, ali ne može da utvrdi koncentracije BFR i specifični molekul. Metoda masene spektrometrije, posebno IAMS (Ion Attachment Mass Spectrometry), međutim, pruža najbolje mogućnosti za određivanje BFR u plastikama. U februaru 2009. godine, IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements) je ustanovio dva sertifikovana referentna materijala (CRMs) kako bi se analitičkim laboratorijama pomoglo da što bolje i jednostavnije detektuju dve zabranjene klase BFR; oni sadrže sve dozvoljene koncentracije relevantnih PBBs i PBDEs [34]. Takođe svoje publikacije su izdale i neke kompanije kao što su IBM i Hewlett-Packard [39].

#### NOVI MATERIJALI, MOGUĆE ZAMENE ZA BFRs

Kako je primena FRs koji sadrže halogene u sastavu svojih molekula postala nemoguća u proizvodima obuhvaćenim pomenutim pravnim regulativama, to se pojavila potreba da se za njihova upražnjena mesta obezbede odgovarajući supstituenti. Alternativna rešenja za skoru zamenu nepoželjnih BFR, osim sredstava baziranih na antimonu ili fosforu (koja sama po sebi imaju toksikološki problem), baziraju se pre svega, na jedinjenjima koja ne sadrže halogenatome.

Jedno od rešenja uključuje tehniku stapanja halogen-free FR u sam produkt. Kod ovakvih, inherentnih FR, onemogućeno je ispiranje hemikalije; inkorporirani u prirodnu nano-glinu poznatu kao montmorilonit napr., oni predstavljaju jedno od najboljih rešenja danas; ukoliko su čestice nano-gline na pogodan način rasprostranjene i rasute širom "domaćina" (materijal), one formiraju jednu vrstu "gaze" unutar samog materijala, što značajno usporava ili čak prevencira poremećaj materijala, kao i stvaranje gasne faze molekula sklonih gorenju [32]. Kompanije Nanocor i Albemarle Corporation, koje su među najznačajnijim proizvođačima FRs, prodaju svoje preparate kombinujući nano-gline sa drugom glavnom klasom FRs, baziranom na metalnim hidrosidima. Nano-gline si-

nergistički poboljšavaju delovanje metalnih hidrosida [32]. U poslednje vreme i neki drugi nano-materijali dolaze pod lupu proučavanja: ugljenične nanotube, slojeviti hidrosidi i polihedralni oligomerni silseskvioksani, nanokompoziti koji, kao i prirodna glina, sadrže silicijum. Ili napr., jedna nova kompanija, G3 Technology Innovations (G3i), razvila je GreenShield FR™ tretman za vlakna od poliestera, koja su osnova 90% produkata u tekstilnoj industriji koja proizvodi nameštaj, podne i zidne oblagace i opremu za prozore. GreenShield FR tretman omogućava prikopčavanje različitih funkcionalnih grupa na nano-čestice, tj. ova tehnologija ide u samo poliestersko vlakno, gde "gost" sada postaje permanentni deo vlakna [32]. Inherentni vatro-otporni proizvodi bazirani na nano-materijalima su zaista idealni i avio-industrija ih već uveliko koristi, kao i industrija elektronske opreme, ali je njihova primena za široku upotrebu danas još uvek relativno skupa [42].

Jedno drugo rešenje, a koje više obećava, je i moguća primena potpuno novog plastičnog polimera, baziranog na bishidroksi-deoksibenzoinu (BHDB), koji prilikom gorenja, oslobađa vodenu paru, koja se zatim obrušava na plamen. Trenutno su još uvek u toku ispitivanja kako se BHDB ponaša u različitim plastičnim formulama, ali se smatra da će njegova primena biti isplativa [32].

Na kraju, treba ukazati i na činjenicu da se za mnoge od predloženih sredstava, supstituenata BFRs, još uvek ne znaju njihova tačna ekotoksikološka svojstva i da stoga, treba biti krajnje oprezan i u njihovoj primeni; Illinois Environmental Protection Agency je napr., u svom izveštaju iz Marta 2007. godine [25], prvo predložila da se sve supstance alternativne deka-BDE, razvrstaju u 4 grupe: visoko, srednje, nisko toksične i netoksične, a zatim u odnosu na nivo uticaja na životnu okolinu, kao: potencijalno neproblematične, potencijalno problematične, sa nedovoljno podataka o toksičnosti i nepreporučljive. Tako su napr., bisfenol-A-difenil-fosfat, rezorcinol bis(difenilfosfat), aluminijum-trihidroksid i magnezijum -hidroksid svrstani u grupu potencijalno neproblematičnih alternativa, dok su trifenil-fosfat, trikrezil-fosfat, difenilkrezil-fosfat, tetrakis(hidroksimetil)fosfonijum-hlorid, antimon-trioksid i jedinjenja bora (osim Zn-borata), pa čak i sam deka-BDE, svrstani u grupu potencijalno problematičnih. U grupu alternativnih hemikalija za koje ne postoji dovoljno podataka svrstane su: aluminijumova so dietilfosfinske kiseline, melamin, crveni fosfor i amonijum-polifosfati. Jedine dve hemikalije do sada, koje se nikako ne preporučuju su politetrafluoro-etilen i Zn-borat.

## LITERATURA

- [1] Alae, M. and Wenning, R.J., *Chemosphere*, 46, p. 579-582, 2002
- [2] Troitzch, J.H., *International plastics flammability handbook: principles, regulations, testing and approval*, 2nd ed., Hanser Publishers, Munich, Germany, 1990
- [3] Alae, M., Arias, P., Sjödin, A., Bergman, A., *Environment International*, 29, p. 683-689, 2003
- [4] <http://www.flameretardants.en/content/Default.asp?pageID=130>
- [5] Hutzinger, O. and Thoma, H., *Chemosphere*, 16, p. 1877-1880, 1987
- [6] de Carlo, V.J., *Ann NY Acad Sci*, 320, p. 678-681, 1979
- [7] Anderson, O. and Blomkist, G. *Chemosphere*, 10, p. 1051-1060, 1981
- [8] Stafford, C.J., *Chemosphere*, 12, p. 1487-1495, 1983
- [9] Jansson, B., Asplund, L., Olsson, M., *Chemosphere*, 16, p. 2343-2349, 1987
- [10] Watanabe, O., Kashimoto, T., Tatsukawa, R., *Chemosphere*, 16, p. 2389-2396, 1987
- [11] de Boer, J., *Organohalogen Compds.*, 2, p. 315-318, 1990
- [12] Nylund, K., Asplund, L., Jansson, B., Jonsson, P., Litzén, K., Sellström, U., *Chemosphere*, 24, p. 1721-1730, 1992
- [13] Bergman, Å., *Organohalogen Compds.*, 47, p. 36-40, 2000
- [14] Hooper, K. and McDonald, T.A., *Environ Health Perspect.*, 108 (5), p. 387-392, 2000:
- [15] de Wit, C., *Chemosphere*, 46, p. 583-624, 2002
- [16] de Wit, C., Alae, M., Muir, D., *Organohalogen Compds.*, 66, p.3811-3816, 2004
- [17] Tanabe, S., Ramu, K., Isobe, T., Takahashi, S., *Journal of environmental monitoring*, 10(2), p.188-97,2008
- [18] Wan, Y., Hu, J., Zhang, K., An, L., *Environmental Science and Technology*, 42, p.1078-1083, 2008
- [19] Kimbrough, K.L., Johnson, W.E., Lauenstein, G.G., Christensen, J.D., Apeti, D.A., *An Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Sediments and Bivalves of the US Coastal Zone*. Silver Spring, MD. NOAA Technical Memorandum NOS NCCOS 94, 2009, 87 p.
- [20] Watanabe, I., Kawano, M., Wang, Y., Tatsukawa, R., *Organohalogen Compds.*, 9, p. 309-312, 1992
- [21] Norén, K. and Meironyté, D., *Organohalogen Compds.*, 38, p. 1-4, 1998
- [22] Birnbaum, L.S. and Staskal, D.F., *Environmental Health Perspectives*, 112/1, p. 9-17, 2004
- [23] Ikonomou, M.G., Rayne, S., Addison, R.F., *Environmental Science and Technology*, 36, p.1886-1892, 2002
- [24] Ikonomou, M.G. and Addison, R. F., *Marine Environmental Research*, 66, p.225-230, 2008
- [25] <http://www.epa.state.il.us> (Report on Alternatives to the Flame retardant DecaBDE: Evaluation of Toxicity, Availability, Affordability and Fire Safety Issues, Illinois Environmental Protection Agency, March 2007)
- [26] Hardy, M., Results presented at BSEF workshop on polybrominated diphenyl ethers. In: J. de Boer, P.E.G. Leonard, J.P. Boon, R.J. Law, editors. Ijmuiden, The Netherlands; The Netherlands Institute for Fisheries Research (RIVO)
- [27] Lee, H.B. and Peart, T.E., *Water Quality Research Journal of Canada*, 37, p. 681-694, 2002
- [28] Meerts, I.A.T.M., van Zanden, J.J., Luijks, E.A.C., van Leeuwen-Bol, I., Marsh, G., Jakobsson, E. et al., *Toxicology Science*, 56, p. 95-104, 2000
- [29] Sjödin, A., Jakobsson, E., Kirkegaard, A., Marsh, G., Sellström, U., *Journal of Chromatography A*, 822, p. 83-89, 1998
- [30] <http://www.cerc.usgs.gov/pubs/center/pdfDocs/PBDE.pdf>
- [31] <http://ehscenter.bna.com/pic2/ehs.nsf/id/BNAP-7GGFLU?OpenDocument>
- [32] <http://ehponline.org/members/2008/1165/innovations.html> (K.S. Betts, *Environmental Health Perspectives*, 116 (5) p.211-213, 2008)
- [33] ACC (2001), HPV, Data summary and test plan for hexabromocyclododecane. American Chemistry Council, Brominated Flame Retardant Industry Panel (BFRIP), 1300 Wilson Blvd., Arlington, VA, December 20
- [34] <http://www.rohs.gov.uk>
- [35] <http://en.wikipedia.org/wiki/PBDE>
- [36] [http://en.wikipedia.org/wiki/Polybrominated\\_biphenils](http://en.wikipedia.org/wiki/Polybrominated_biphenils)
- [37] <http://www.berr.gov.uk/files/file29930pdf>. (Official Journal of European Union L 214/65)
- [38] <http://www.berr.gov.uk/files/file49466pdf>. (Official Journal of European Union L 271/48)
- [39] [http://en.wikipedia.org/wiki/Restriction\\_of\\_Hazardous\\_Substances\\_Directive](http://en.wikipedia.org/wiki/Restriction_of_Hazardous_Substances_Directive)
- [40] <http://ekoplan.gov.rs/src/1-1-Zakoni-20-document.htm>
- [41] <http://ekoplan.gov.rs/src/POPs-Projekat-310-c56-content.htm>
- [42] [http://en.wikipedia.org/wiki/Flame\\_retardant](http://en.wikipedia.org/wiki/Flame_retardant)

## SUMMARY

### BROMINATED FLAME RETARDANTS – UNWELCOME MATERIALS IN FIRE PROTECTION

*Even though the production and the use patterns of brominated flame retardants (BFRs) are very different in various parts of the world, these substances represent major industrial chemicals whose use has increased dramatically over the past 30 years. BFRs are used to prevent burning in various materials (wide variety of polymers in clothing and furniture, to electronics, vehicles and computers) and thus can have a direct and obvious benefit. However, knowledges of their persistence, bioaccumulation, and potential for toxicity, both in animals and in humans are raised concerns among experts and scientists. Over the past 20 years, many studies have been conducted to define how and where these chemicals are being released into the environment, and what is happening to them once they enter the environment. Even though there is still some disagreements about these issues, and also about their toxicological properties, human health risks and ecological risks, two classes of BFRs: polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polybrominated biphenyls (PBBs) are banned chemicals in many countries of the World now. Serbia also shows intention to establish restrictions harmonized with European law. Researchers attention today is on the new kind of materials which can replace BFRs successfully. The best results are with nanomaterials.*

**Key words:** *Brominated Flame Retardants, fire protection, environment, legislation*