



HAL
open science

Contribution au recyclage et à la valorisation des matières plastiques issues des déchets d'équipements électriques et électroniques contenant des retardateurs de flamme bromés

Layla Gripon

► **To cite this version:**

Layla Gripon. Contribution au recyclage et à la valorisation des matières plastiques issues des déchets d'équipements électriques et électroniques contenant des retardateurs de flamme bromés. Matériaux. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai, 2020. Français. NNT : 2020MTLD0014 . tel-03230328

HAL Id: tel-03230328

<https://theses.hal.science/tel-03230328>

Submitted on 19 May 2021

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.

N° d'ordre : (Après soutenance)



THÈSE

présentée en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR

en

Chimie des Matériaux

par

Layla GRIPON

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE DELIVRÉ PAR IMT LILLE DOUAI

**CONTRIBUTION AU RECYCLAGE ET À LA VALORISATION DES MATIÈRES
PLASTIQUES ISSUES DES DÉCHETS D'ÉQUIPEMENTS ÉLECTRIQUES ET
ÉLECTRONIQUES CONTENANT DES RETARDATEURS DE FLAMME BROMÉS**

Soutenance le 15 Décembre 2020 devant le jury d'examen :

Rapporteure	Dr. Agnès GRANDJEAN	CEA de Marcoule
Rapporteure	Pr. Véronique MONTEBAULT	Le Mans Université
Présidente	Pr. Sophie DUQUESNE	Université de Lille
Examineur	Pr. Emmanuel RICHAUD	Arts et Métiers ParisTech
Invité	Dr. Jean-Michel BROSSARD	Véolia Recherche & Innovation
Directeur de thèse	Dr. Eric LAFRANCHE, HDR	IMT Lille Douai
Co-Directeur	Dr. Laurent CAURET, HDR	ISPA Alençon
Encadrante	Dr. Imane BELYAMANI	ISPA Alençon

Laboratoires d'accueil

ISPA Alençon et CERI Matériaux & Procédés de IMT Lille Douai
Ecole Doctorale SMRE 104 (U.Lille, Artois, ULCO, UPHF, Centrale Lille, Chimie Lille, IMT Lille Douai)

Sommaire

Liste des abréviations	1
Remerciements.....	5
Introduction générale	9
Chapitre I : Etat de l'art.....	14
I.1 Contexte de l'étude.....	15
I.1.1 Les retardateurs de flamme	15
I.1.2 Cadre réglementaire de la thèse	23
I.1.3 Les déchets d'équipements électriques et électroniques.....	27
I.1.4 Valorisation des matières plastiques issues des D3E et problématiques liées aux retardateurs de flamme bromés	34
I.2 Conclusion et programme de recherche.....	38
Chapitre II : Caractérisation d'un lot de déchets plastiques bromés provenant d'équipements électriques et électroniques.....	42
II.1 Caractéristiques et propriétés générales de l'ABS.....	44
II.1.1 Synthèse	44
II.1.2 Microstructure	44
II.1.3 Mise en œuvre	45
II.1.4 Propriétés	45
II.1.5 Vieillessement et dégradation.....	46
II.2 Echantillonnage du lot d'étude	47
II.3 Détermination de la composition du lot d'étude.....	49
II.4 Caractérisations des échantillons représentatifs du big bag	50
II.4.1 Analyse par Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) en Réflectance Totale Atténuée (ATR).....	50
II.4.2 Analyse des retardateurs de flammes bromés par GC-MS	52
II.4.3 Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	55
II.4.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)	56
II.4.5 ATG couplée à la GC-MS (ATG/GC-MS)	60
II.4.6 Analyse des cendres	61
II.4.7 Analyse des échantillons représentatifs par fluorescence X.....	64
II.4.8 Détermination de la masse molaire par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	66
II.4.9 Détermination de la densité à l'état solide	67
II.4.10 Caractérisations rhéologiques et mécaniques	67
II.5 Conclusion	73

Chapitre III : Etude de méthodes de traitement de la matière plastique bromée 78

III.1 Les voies de valorisation des matières plastiques contenant des RFB rapportées dans la littérature	79
III.1.1 Méthodes d'extraction des RFB	79
III.1.2 Méthode de modification chimique des RFB	86
III.1.3 Déshalogénéation et recyclage chimique	89
III.1.4 Conclusions pour la suite des travaux	92
III.2 Matériel et méthodes.....	93
III.2.1 Matériel.....	93
III.2.2 Extraction Soxhlet.....	93
III.2.3 Extraction assistée par ultrasons.....	93
III.2.4 Extraction solvant sous agitation magnétique	94
III.2.5 Extraction au CO ₂ supercritique	94
III.2.6 Dissolution-précipitation	95
III.2.7 Caractérisation de la matière après traitement	96
III.2.8 Extrusion assistée par l'eau	96
III.3 Résultats et discussion	98
III.3.1 Choix des solvants organiques	98
III.3.2 Extraction au Soxhlet.....	101
III.3.3 Extraction assistée par ultrasons.....	103
III.3.4 Extraction solvant sous agitation magnétique	111
III.3.5 Extraction CO ₂ supercritique (sc-CO ₂)	117
III.3.6 Dissolution-Précipitation	125
III.3.7 Extrusion assistée par l'eau	129
III.4 Conclusion	132

Chapitre IV : Etude du matériau recyclé : impact environnemental, propriétés et application 136

IV.1 Etat de l'art.....	137
IV.1.1 Impact environnemental de la fin de vie de la matière plastique bromée	137
IV.1.2 Les systèmes multicomposants et l'adhésion interfaciale	139
IV.1.3 Conclusions pour la suite de l'étude	149
IV.2 Matériel et méthodes	150
IV.2.1 Etude des impacts environnementaux	150
IV.2.2 Simulation numérique du procédé de surmoulage	152
IV.2.3 Description du procédé de surmoulage	154
IV.2.4 Caractérisations mécaniques des multicouches	155
IV.3 Résultats et discussion	158
IV.3.1 Comparaison des impacts écologiques des fins de vie possibles des plastiques bromés	158

IV.3.2	Caractérisation et comparaison des propriétés de l'ABS-D3E-Br traité avec des ABS de référence	166
IV.3.3	Calcul du coefficient d'autodiffusion des chaînes de polymères à l'interface	171
IV.3.4	Caractérisations mécaniques des multicouches obtenus par surmoulage	177
IV.4	Conclusion	181
Partie expérimentale : matériaux, procédés et techniques de caractérisation		184
1.	Matériaux	185
1.1.	Polymères	185
1.2.	Matériaux pour la préparation et la caractérisation des échantillons	185
2.	Caractérisations chimiques et physico-chimiques	186
2.1.	Infrarouge (IRTF-ATR)	186
2.2.	Fluorescence X	186
2.3.	Quantification des RFB par GC-MS	186
2.4.	Chromatographie d'exclusion stérique	187
2.5.	Taux de cendres	187
2.6.	Détermination de la densité	188
3.	Caractérisations thermiques	188
3.1.	Analyse thermogravimétrique (ATG)	188
3.2.	Analyse enthalpique différentielle (DSC)	189
4.	Caractérisations rhéologiques	189
4.1.	Indice de fluidité à chaud (MVI et MFI)	189
4.2.	Rhéologie dynamique plan-plan	189
4.3.	Rhéologie capillaire	190
5.	Caractérisations mécaniques	191
5.1.	Mesure de la résistance au choc Charpy	191
5.2.	Mesure des propriétés en traction	191
6.	Procédés de mise en œuvre	192
6.1.	Extrusion bi vis	192
6.2.	Injection	193
Conclusion générale et perspectives		196
Annexes		200
Références bibliographiques		209

Liste des abréviations

A

ABS	Acrylonitrile-Butadiène-Styrène
ABS-D3E	ABS issu de Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques
ABS-D3E-Br	ABS issu de Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques et contenant du brome
ABS-recyclé	ABS 100 % recyclé issu de déchets industriels
ABS/PC	Acrylonitrile-Butadiène-Styrène/Polycarbonate
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
AES	Spectrométrie d'Emission atomique
AFM	Microscopie à force atomique
AN	Acrylonitrile
ATBP	Anhydride tétrabromophtalique
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATR	Réflectance totale atténuée

B

BDE	Bromodiphényléther
BDF	Bromodibenzofurane
BEO	Oligomères époxy bromés
BTBPE	1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)éthane
BRU	Bromine Recovery Unit : Unité de récupération du brome

C

CaCO ₃	Carbonate de calcium
CE	Commission européenne
CENELEC	Comité Européen de Normalisation en Electronique et Electrotechnique
CO ₂	Dioxyde de carbone

D

Đ	Dispersité
D3E ou DEEE	Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques
DBDPE	Décabromodiphényléthane
DE	Diphényléther
DécaBDE	Décabromodiphényléther
DF	Dibenzofurane
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage

E

EEE	Equipements Electriques et Electroniques
EFS	Extraction Fluide Supercritique
EG	Ethylène glycol, éthane-1,2-diol

F

FX	Fluorescence X
----	----------------

G

GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse
-------	---

H

HBCDD	Hexabromocyclododécane
HIPS ou PS choc	Polystyrène choc
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
HSP	Paramètre de solubilité de Hansen

I

ICP	Spectrométrie à plasma à couplage inductif
IR	Infrarouge
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité

L

LIBS	Spectroscopie de Plasma Induit par Laser
------	--

M

M-Ac	Charbon actif chargé de métal
MEB	Microscopie électronique à balayage
MFI	Indice de fluidité à chaud massique
\overline{Mn}	Masse molaire moyenne en nombre
MPa	Mégapascal
MPR	Matières plastiques recyclées
MVI	Indice de fluidité à chaud volumique
\overline{Mw}	Masse molaire moyenne en masse

N

NIR	Near Infrared : infrarouge proche
N	Newton

P

PA	Polyamide
PA-66	Polyamide-6,6
PBB	Polybromobiphényle
PBD	Poly(buta-1,3-diène)
PBDD	Poly(bromodibenzodioxines)
PBDE	Polybromodiphényléther
PBDF	Poly(bromodibenzofuranes)
PBT	Poly(téréphtalate de butylène)
PCDD	Poly(chlorodibenzo-p-dioxine)
PCDF	Poly(chlorodibenzofurane)
PC	Polycarbonate de bisphénol A
PE	Polyéthylène
PEBD	Polyéthylène basse densité
PET	Poly(éthylène téréphtalate)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
POM	Poly(oxyméthylène)
POP	Polluant Organique Persistant
PP	Polypropylène
PPBBA	Poly(acrylate de pentabromobenzyle)
ppm	Parties par million
PS	Polystyrène

PTFE	Poly(tétrafluoroéthylène)
PU	Polyuréthane
PVC	Poly(chlorure de vinyle)
PXDD	Poly(dibenzo-p-dioxine halogéné)
PXDF	Poly(dibenzofurane halogéné)
R	
REACH	Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals : Enregistrement, évaluation, autorisation des substances chimiques et restrictions applicables à ces substances
RED	Différence d'énergie relative
RF	Retardateur de flamme
RFB	Retardateur de flamme bromé
R _g	Rayon de giration
RoHS	Restrictions on Hazardous Substances : Restrictions sur les substances dangereuses
S	
SAN	Poly(styrène-acrylonitrile)
sc-CO ₂	CO ₂ supercritique
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique (Size Exclusion Chromatography)
SSS	Sliding Spark Spectroscopy
T	
TBBA	Anhydride tétrabromophtalique
TBBPA	Tétrabromobisphénol A
TBBPA-ae	TBBPA-bisallyléther
TBBPA-BDBPE	2,2-bis(3,5-dibromo-4-(2,3-dibromopropoxy)phényl)propane
TBBPA-DBPE	Tétrabromobisphénol A-bis(2,3-dibromopropyl éther)
TBBPA-co	TBBPA-carbonate oligomère
TBP	2,4,6-tribromophénol
T _c	Température de cristallisation
T _f	Température de fusion
THF	Tétrahydrofurane
T _g	Température de transition vitreuse
TG-MS	Couplage entre l'ATG et la GC/MS
TiO ₂	Dioxyde de titane
ToF-SIMS	Spectrométrie de masse à ionisation secondaire temps de vol
TTBP-TAZ	2,4,6-tris(2,4,6-tribromophénoxy)-1,3,5-triazine
U	
UV	Ultraviolet
X	
XPS	Spectroscopie photoélectronique par rayons X
% m/m	Pourcentage massique
ΔC _p	Variation de la capacité thermique
ΔH _f	Enthalpie de fusion
ΔH _c	Enthalpie de cristallisation
Σ	Somme

Remerciements

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le Centre d'Enseignement, de Recherche et d'innovation Matériaux et Procédés (CERI Matériaux et Procédés) de l'Institut Mines Télécom (IMT) de Douai et l'Institut Supérieur de Plasturgie en Alternance (ISPA) d'Alençon. Le projet a été co-financé par l'ISPA et l'IMT dans le cadre de la Chaire industrielle Economie Circulaire et Innovation (ECOCIRNOV).

Je tiens à remercier tout d'abord Franck Steunou, directeur de l'ISPA et Patricia Krawczak, ex-directrice du département TPCIM de l'IMT Lille Douai de m'avoir accueillie dans leurs établissements et d'avoir permis la réalisation de cette thèse.

J'adresse un grand merci à Laurent Cauret et Imane Belyamani pour leur encadrement et pour les réunions matinales du lundi à l'ISPA. Merci pour la confiance et l'autonomie que vous m'avez accordés tout au long de ses 3 ans. Un merci tout particulier pour Laurent pour son implication sans égal dans le suivi de ma thèse et pour sa sympathie. Merci à Imane pour son aide en compoundage et pour la rédaction de publications. Je te souhaite un bon nouveau départ à l'étranger ! Je remercie également Eric Lafranche, pour son suivi à distance et je lui souhaite une bonne retraite.

Tous mes remerciements à Agnès Grandjean et Véronique Montembault pour avoir accepté d'évaluer mon travail et d'être rapporteuses de ma thèse. Je remercie également Sophie Duquesne, Emmanuel Richaud et Jean-Michel Brossard d'avoir accepté de juger mon travail en participant à mon jury de soutenance.

Je remercie Marie-France Lacrampe pour avoir fait en sorte que tout se passe bien pour mes venues à Douai ou mes déplacements. Merci à Carlo Angotzi et Maxime Dorchies de m'avoir accueillie dans leur bureau lors de mes visites à l'IMT et d'avoir fait en sorte que mes essais se déroulent bien. Merci à Julien Le Boterff de m'avoir accueillie et guidée et pour ces midis fort sympathiques !

Je souhaite remercier Dominique Koczorowski pour sa gentillesse et pour son aide dans les démarches administratives au début de ma thèse. Je remercie Mehdi Guendouz et Murielle Delsert de s'être occupé des démarches liées à mes déplacements qui n'ont jamais été simples.

Je remercie Alexandre Bénard, Marion Mercet et Fabien Boucher de Le Mans Université pour les analyses SEC et FX qu'ils ont faites pour moi.

Un grand merci à Karine Seaudeau, Benoit Legros et Klaudia Bulanda d'Innovation Fluides Supercritiques d'avoir accepté de collaborer avec nous et pour votre travail sur les extractions. C'était un réel plaisir de travailler avec vous !

Je remercie bien évidemment *celui dont je ne peux pas citer le nom* d'avoir suivi ma thèse du début à la fin et d'avoir apporté son expertise et son regard industriel sur mes travaux. Merci pour votre confiance et pour avoir organisé des rencontres avec des spécialistes du domaine comme NL, EL et GM, cela a été un plaisir pour moi de présenter mes travaux devant eux. Merci également à MC de m'avoir aidée à broyer de la matière.

Je remercie tous mes collègues et anciens-collègues d'Alençon avec qui j'ai passé 3 belles années.

Je souhaite remercier tout d'abord Christian Gubian pour sa disponibilité et la patience dont il a su faire preuve pour me permettre de faire des essais d'injection et de compoundage. Le planning n'était jamais simple à gérer !

Un grand merci à mes collègues et anciens collègues formateurs techniques de l'ISPA : Olivier Fortin, Olivier Fortier, Laurent Daguët, Christian Raelison, Sébastien Brierre et Romain Herbet sans qui je n'aurais pas pu faire mes essais d'injection. J'ai beaucoup aimé travailler avec vous et j'ai beaucoup appris sur le terrain grâce à votre expertise.

Merci également à Delphine Barbier pour son écoute, sa gentillesse ainsi que ses conseils.

Merci à Frédéric Grison pour tous les coups de mains et réparations qu'il a faites pour moi au cours de ces 3 années. Merci également à Hubert Renault pour les dépannages informatiques et pour m'avoir ouvert son antre des D3E !

Merci à Isabelle De Novion pour la vidéo qu'elle a réalisée sur ma thèse.

Je souhaite également remercier Alexandre Vivet du laboratoire CIMAP de m'avoir transmis ses connaissances sur SimaPro et l'analyse de cycle de vie.

Je n'oublie pas de remercier mes collègues et anciens-collègues d'IPC Alençon : Quentin Blot, Lucille Guillier, Marion Brosset, Lucile Ossedat, Jessica Wong, Amandine Videmont, Valentin Thoury, Vincent Amiot, Beatrice Julin et Denis Jouannet. Ça a été un plaisir pour moi de travailler avec vous ou de simplement discuter avec vous de temps en temps. Merci Marion pour les potins sur le « côté obscur de la force », les discussions sur la thèse et pour l'escapade très sympa au GFP Mulhouse ! On ne s'est pas vues autant que prévu à Alençon cette année, c'est dommage... Bon courage pour la fin de ta thèse !

Un grand merci à mes collègues de l'ISPA pour les bonnes discussions, les bonnes blagues et la bonne coupure du midi ! Malheureusement cette année nous n'avons pas pu faire beaucoup d'afterworks...

Merci d'abord aux « potes d'amour » (Olivier Fortier, Laurent Daguët et Christian Raelison) pour leur humour, j'ai vraiment bien rigolé avec vous autant pendant les pauses que pendant le travail. Vous avez vraiment fait un bien fou à l'ISPA niveau ambiance et je suis contente de vous avoir rencontré ! Je travaille sur ma blague de 2020 et de 2021, je vous tiens au courant ! 😊

Je remercie ensuite Océane Rohard, Constance Alloy, Julie Talvard, Claire Horner pour leur sympathie et les bonnes discussions que l'on a eues. Merci à Michelle Goblet pour les discussions matinales et les potins. Je te souhaite une bonne retraite bien méritée !

Je remercie tous mes « co-bureau » qui se sont succédés pendant ma thèse et qui sont restés plus ou moins longtemps, à commencer par Anthony Baudouin et Margaux Glais. Je garde un très bon souvenir de cette période avec vous, des pauses thé avec Marion et des petites soirées qu'on a faites ensemble. Merci à Anthony et Margaux qui ont grandement amélioré la vie du labo en rangeant et nettoyant le *bunker* ! Merci Margaux d'avoir initié la déco du bureau avec les origamis et d'avoir continué à passer nous faire des petits coucous entre tes cours !

Maud Plouzeau, tu es celle avec qui j'ai passé le plus de temps à l'ISPA ! Merci pour toutes ces discussions qu'on a eues et ses échanges à cœur ouverts sur tout et n'importe quoi. Merci de m'avoir encouragée, conseillée et d'avoir été ma référence sur la thèse dès que j'avais des questions. J'espère qu'on aura l'occasion de se revoir régulièrement !

Merci Jean Huret pour ton humour et tes vérifications express sur internet lorsqu'il y avait débat !

J'ai également passé une super période aux côtés de Gwendoline Guillouroux, dommage que le confinement ait écourté les choses ! Merci pour ta bonne humeur quotidienne qui fait du bien et pour toutes ces bonnes discussions que l'on a eues avec Maud ! Sans oublier les soirées jeux ! 😊

Je remercie toutes les personnes que j'aurais pu malencontreusement oublier et qui ont croisé mon chemin pendant ces 3 années.

Je remercie mes amis pour leur écoute, leur soutien, leurs conseils et surtout pour m'avoir permis de décompresser dans la bonne ambiance ! Petit clin d'œil aux copains docteurs à qui je rappelais leurs années de thèse et qui étaient bien contents d'être passés à autre chose ! Je souhaite bon courage aux copains doctorants qui vont bientôt soutenir ! Merci à tous ceux qui sont passés par là d'avoir partagé votre expérience avec moi !

J'embrasse très fort et remercie ma famille et plus particulièrement mes parents de m'avoir toujours soutenue et fait confiance.

Enfin, remercie chaleureusement Lucas, « super beau gosse trop fort aux jeux de société » d'avoir et de continuer d'égayer mon quotidien et me rendre heureuse ! J'espère que la fin de cette thèse sera l'occasion pour nous de réaliser nos projets et de partir pour de nouvelles aventures ensemble ! ✈️ 🌸

Introduction générale

Les innovations technologiques et industrielles dans le domaine des équipements électriques et électroniques (EEE) ont engendré une forte croissance de leur consommation et un renouvellement plus fréquent des matériels au profit d'appareils plus modernes. En 2018, par exemple, 939 millions d'EEE toutes catégories confondues ont été mis sur le marché français ce qui représente 8% de plus qu'en 2017 et 19% de plus qu'en 2016^{1,2}. Cette augmentation de la consommation en EEE est responsable d'une quantité croissante de déchets. Ces derniers peuvent être sources de multiples pollutions s'ils contiennent des métaux lourds et des polluants organiques persistants (POPs).

Pour limiter cette pollution ainsi que la consommation de ressources non renouvelables, de nouveaux objectifs de recyclageⁱ et de valorisationⁱⁱ des déchets électriques et électroniques (D3E) ont été mis en place par la Commission Européenne (CE) et sont définis dans la directive 2012/19/UE. Les petits appareils, tels que les équipements ménagers et les équipements informatiques par exemple, doivent être valorisés à 75% et préparés en vue du réemploi et recyclés à 55%. Les gros appareils devront être valorisés à 85% et préparés en vue du réemploi et recyclés à 80%⁴.

Les matières plastiques représentent environ 143 000 tonnes soit 18% de la masse totale des D3E collectés en France en 2018¹. Compte tenu des objectifs de valorisation de plus en plus ambitieux, il est important d'étudier les possibilités de valorisation et de recyclage de ces matériaux. Ces matières plastiques peuvent contenir des retardateurs de flamme qui sont utilisés pour améliorer leur résistance au feu. Les ignifugeants bromés sont une des quatre catégories de retardateurs de flamme existantes. Ceux-ci sont de plus en plus décriés car certains sont considérés comme des POPs. La convention de Stockholm ainsi que la Commission Européenne ont donc interdit ou limité l'utilisation de ces retardateurs de flamme^{5,6} à la fois dans les nouveaux produits et lors du traitement des déchets⁷.

Les centres de démantèlement et de tri des déchets séparent les matières plastiques contenant du brome de ceux qui n'en contiennent pas afin de permettre le recyclage des matières plastiques exemptes de composés bromés POPs^{7,8}. Les déchets de matières plastiques bromés, quant à eux, doivent être éliminés ou traités de manière à ce que les POPs contenus soient détruits ou transformés irréversiblement en substances ne présentant plus de caractère polluant⁷. Par conséquent, les mélanges de matières plastiques de natures différentes et la présence de retardateurs de flamme bromés (RFB) sont les principaux obstacles au recyclage de la fraction plastique des D3E. La détection et la séparation des matières plastiques bromées sont réalisées à l'échelle industrielle. Cependant, ces matières ne sont pas valorisables du fait de leurs concentrations en retardateurs de flamme POPs supérieures aux seuils légaux et sont principalement incinérées en tant que déchets dangereux. D'après les données fournies par l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME)¹ sur l'année 2018, les matières plastiques contenant des retardateurs de flammes bromés (RFBs) représenterait 13% des matières plastiques issues des D3E ménagers collectés soit environ 17 500 tonnes .

ⁱ « Toute opération de valorisation par laquelle les déchets sont retraités en produits, matières ou substances aux fins de leur fonction initiale ou à d'autres fins. Cela inclut le retraitement des matières organiques, mais n'inclut pas la valorisation énergétique, la conversion pour l'utilisation comme combustible ou pour des opérations de remblayage »³

ⁱⁱ « Toute opération dont le résultat principal est que des déchets servent à des fins utiles en remplaçant d'autres matières qui auraient été utilisées à une fin particulière, ou que des déchets soient préparés pour être utilisés à cette fin, dans l'usine ou dans l'ensemble de l'économie. »³

Ce projet de thèse s'inscrit dans le cadre de la Chaire industrielle Economie Circulaire et Innovation (ECOCIRNOV) et il est mené en collaboration avec l'Institut Mines Télécom (IMT) de Lille Douai, l'Institut Supérieur de Plasturgie en Alternance (ISPA) d'Alençon et Armines. Il vise à contribuer à la valorisation et au recyclage des matières plastiques issues des gisements de D3E bromés tout en satisfaisant la législation Européenne. Pour cela, les études porteront sur des matières plastiques issues d'un gisement de D3E réel parmi lesquelles, nous avons choisi de nous concentrer sur l'Acrylonitrile-Butadiène-Styrène (ABS) en raison de sa forte proportion dans les EEE (environ 30%)⁹. L'objectif est dans un premier temps, d'étudier ce lot de matière et de le caractériser. Ensuite, différentes méthodes de traitement des D3E bromés seront testées sur le lot d'étude afin de déterminer leur efficacité pour extraire les RFBs et mesurer l'influence de chaque procédé sur les propriétés du polymère. Les méthodes de traitement seront également comparées en termes d'impact environnemental via une analyse de cycle de vie. Finalement, la matière dépolluée sera proposée pour une nouvelle application dans des pièces injectées multicouches réalisées par surmoulage. En effet, les polymères recyclés sont souvent de couleurs sombres et présentent généralement des propriétés inférieures aux polymères vierges. L'intérêt du surmoulage serait donc d'améliorer à la fois les propriétés mécaniques et l'aspect de surface des pièces en associant un polymère vierge au polymère recyclé dépollué.

Ce mémoire de thèse s'articule en cinq parties :

Le premier chapitre de cette thèse établit le contexte et l'état de l'art sur les matières plastiques issues des D3E et contenant des retardateurs de flamme bromés. Il présente dans un premier temps les retardateurs de flamme bromés, leur utilisation et leur mécanisme d'action. Dans une seconde partie, les mesures réglementaires concernant les D3E et les POPs sont expliquées. Ensuite, sont abordés les D3E, leur constitution ainsi que les techniques de traitement utilisées dans les centres de tri. Enfin, les différentes méthodes de valorisation des déchets et les problématiques liées à la présence de RFBs sont présentées ainsi que les différentes solutions étudiées dans la littérature.

Le deuxième chapitre consiste à caractériser un lot d'ABS provenant d'un gisement réel de D3E qui a été écarté lors du tri à cause de sa forte concentration en brome. Ce lot sera utilisé pour la suite de l'étude, c'est pourquoi, sa caractérisation est une étape préliminaire importante. Une synthèse bibliographique des propriétés générales de l'ABS et de son recyclage est tout d'abord présentée. Les propriétés de la matière recyclée sont ensuite déterminées après une étape d'échantillonnage représentatif. En particulier, la concentration en brome et la quantification des RFBs et des impuretés présentes dans le lot sont primordiales pour la suite de l'étude.

Le troisième chapitre présente en détail les différentes méthodes de valorisation des matières plastiques bromées étudiées dans la littérature et abordées dans le Chapitre I. Cette thèse se concentrant sur le recyclage mécanique de la matière, nous avons choisi d'étudier des méthodes de pré-traitement qui permettent d'extraire les RFBs. Les méthodes retenues sont ensuite testées sur le lot d'étude pour déterminer leur efficacité et leur impact sur les propriétés de la matière recyclée.

Enfin, le dernier chapitre portera sur le matériau recyclé, son impact environnemental, ses propriétés et son application dans des composés multicouches. Dans une première partie, un état de l'art sur l'impact environnemental de la fin de vie des matières plastiques, les systèmes multicomposants et l'adhésion interfaciale est réalisé. Ensuite, une analyse de l'impact environnemental de la fin de vie de la matière plastique recyclée est présentée en tenant compte des pré-traitements étudiés dans le Chapitre III. Les propriétés de la matière recyclée sont ensuite comparées à un ABS recyclé et un ABS vierge afin d'estimer le champ d'application de la matière. Enfin, l'utilisation de la matière recyclée

dans des composés multicouches sera étudiée dans un premier temps de façon théorique puis en pratique, par surmoulage.

La partie expérimentale détaillant les matériaux utilisés pour l'étude ainsi que les méthodes expérimentales et les procédés de mise en œuvre des polymères est placée à la fin du mémoire.

Chapitre I

Etat de l'art

Chapitre I : Etat de l'art

I.1 Contexte de l'étude.....	15
I.1.1 Les retardateurs de flamme	15
I.1.1.1 Mécanismes d'action	16
I.1.1.2 Les principaux retardateurs de flamme bromés et leurs applications.....	19
I.1.2 Cadre réglementaire de la thèse	23
I.1.2.1 Législation concernant les polluants organiques persistants	23
I.1.2.2 Restrictions concernant les déchets d'équipements électriques et électroniques	25
I.1.3 Les déchets d'équipements électriques et électroniques	27
I.1.3.1 Constitution des déchets d'équipements électriques et électroniques	27
I.1.3.2 Techniques de détection et de séparation des fractions de matière plastique contenant du brome	29
I.1.3.3 Techniques de séparation des matières plastiques par type de polymère	32
I.1.4 Valorisation des matières plastiques issues des D3E et problématiques liées aux retardateurs de flamme bromés	34
I.1.4.1 Le recyclage primaire ou réutilisation de la matière pour un même usage	35
I.1.4.2 Le recyclage mécanique ou recyclage secondaire	35
I.1.4.3 Le recyclage chimique	36
I.1.4.4 La valorisation énergétique	37
I.2 Conclusion et programme de recherche.....	38

I.1 Contexte de l'étude

La présence de retardateurs de flamme (RFs) dans les matières plastiques est rendue nécessaire pour respecter les normes de résistance au feu. Cependant, la présence de certains RFs peut être problématique pour le traitement de leur fin de vie. En effet, une majeure partie des RFs les plus utilisés il y a une dizaine d'années pour l'ignifugation des matières plastiques sont aujourd'hui interdits à cause de leur caractère polluant. Ces matières plastiques contenant des RFs réglementés se retrouvent de nos jours en grande quantité dans les filières de tri des D3E car la durée de vie des équipements électriques et électroniques (EEE) peut atteindre 20 ans. Le tri des D3E est une étape préliminaire cruciale pour le recyclage car ce gisement est constitué de multiples matériaux. Les matières plastiques contenant du brome doivent être séparées pour ne pas polluer les flux non bromés recyclables. Différentes techniques de séparation des matières plastiques avec ou sans brome ont donc été mises au point et seront présentées au §1.1.3. La valorisation de ces matières est problématique à cause de la présence de brome. C'est pourquoi, différentes méthodes ont été étudiées dans la littérature en vue de remédier à ces problèmes.

I.1.1 Les retardateurs de flamme

Les matières thermoplastiquesⁱⁱⁱ sont utilisées dans de nombreuses applications car elles disposent de bonnes propriétés mécaniques, de propriétés physiques variées et sont faciles à mettre en œuvre (injection, extrusion, etc). Cependant, elles présentent une faible résistance thermique et une inflammabilité accrue comparées aux métaux ou aux matières thermodurcissables^{iv} par exemple. Afin de retarder la combustion des matières plastiques et de satisfaire les normes de résistance au feu, des ignifugeants ou RFs sont ajoutés dans la formulation¹⁰. Ils sont communément ajoutés dans les matières plastiques pour des applications telles que le bâtiment, les transports, les textiles, l'ameublement et les EEE¹¹.

Il existe plusieurs catégories de RFs parmi lesquelles figurent les halogénés (à base de brome ou de chlore), les phosphorés, les azotés, les borés et les inorganiques¹⁰. Quelle que soit leur nature, les ignifugeants peuvent être additifs ou réactifs :

- Les ignifugeants additifs sont introduits dans la matrice polymère, le plus souvent après polymérisation, lors d'une étape de formulation précédant la mise en œuvre. Ces produits sont souvent volatiles et peuvent migrer jusqu'à la surface de la pièce, réduisant ainsi l'ignifugation du matériau au cours du temps. Des produits de haute masse molaire sont donc préférablement utilisés afin de conserver plus longtemps les propriétés de résistance à la flamme. Les RFs additifs sont principalement utilisés dans les thermoplastiques en quantités minimales (5-30% en masse) car ils peuvent diminuer les propriétés mécaniques du matériau final^{10,12,13}.
- Les RFs réactifs sont introduits lors de la synthèse du polymère et sont intégrés dans la macromolécule par copolymérisation ou par greffage. Ils sont donc dans l'impossibilité de migrer ce qui permet de préserver l'ignifugation au cours du temps. Ils sont principalement utilisés dans les matières thermodurcissables comme le polyuréthane et les résines polyester et époxy^{10,12}.

ⁱⁱⁱ Matière plastique qui a la faculté d'être ramolli par chauffage et durcit par refroidissement de façon réversible

^{iv} Matières plastiques infusibles présentant un état solide irréversible

Plusieurs RFs peuvent être combinés au sein d'un même matériau. L'effet résultant peut être cumulatif et ainsi correspondre à la somme des effets individuels ou synergique si l'effet est supérieur^{10,12}.

Sans retardateur de flamme, sous l'effet d'un choc thermique ou d'une flamme, les chaînes de polymères se dégradent donnant naissance à des produits combustibles. La combustion démarre lorsque la chaleur est suffisante pour créer des produits volatiles combustibles à une concentration proche de la limite d'inflammabilité et à une température supérieure à la température d'inflammation. La combustion se poursuit tant que la chaleur transmise au polymère est suffisante pour entretenir sa dégradation thermique à un taux excédant celui requis pour nourrir la flamme. L'intérêt des retardateurs de flamme est de réduire la chaleur apportée au polymère et de la placer sous le niveau critique de stabilité de la flamme. Ceci peut être réalisé en agissant sur les mécanismes chimiques ou physiques qui ont lieu lors d'un incendie¹⁴.

I.1.1.1 Mécanismes d'action

Les principaux mécanismes d'action par voie physique des RFs sont schématisés sur la Figure I.1. L'action d'un ignifugeant peut provoquer la formation d'un revêtement réfléchissant ou non conducteur de la chaleur (couche carbonisée) sur le polymère (Figure I.1, voie 1). Cette couche protectrice diminue le transfert de chaleur entre la source de chaleur et le matériau ce qui ralentit à la fois la vitesse de dégradation du matériau et la quantité de gaz combustibles générés. Les additifs phosphorés, les additifs à base d'acide borique et les borates inorganiques agissent de façon similaire^{10,12}.

L'écoulement de matière issu du polymère en fusion peut également être accentué par la présence d'ignifugeants (Figure I.1, voie 2). Les gouttes de polymère en fusion qui s'écoulent permettent d'évacuer une partie de la chaleur de la zone en flamme. A terme, la flamme finit par s'éteindre¹⁴.

D'autres types d'ignifugeants comme les hydroxydes¹⁵ agissent par dilution des gaz combustibles et de l'oxygène environnant pour les amener sous le seuil de combustion (Figure I.1, voie 3). La température de la flamme diminue ce qui provoque à terme, son extinction. Il y a cependant peu d'application de ce type dans les polymères^{10,12}. Le polymère peut également être dilué avec des charges inertes comme le talc et le carbonate de calcium pour réduire la quantité de matière inflammable¹⁵.

Le taux ou le mécanisme de volatilisation thermique du polymère peuvent également être modifiés pour rendre les produits volatiles moins inflammables. Ce procédé dépend de la nature chimique du polymère¹⁴. Une modification chimique des polymères, par exemple, par copolymérisation avec des retardateurs de flamme réactifs peut être réalisée. Certains polymères sont aussi intrinsèquement ignifugés comme le poly(tétrafluoroéthylène), les polyoxazoles, le poly(étheréthercétone) et les polyimides¹⁵.

Enfin, il est également possible de jouer sur le bilan énergétique de la combustion en incorporant dans le polymère des additifs qui se décomposent endothermiquement tels que les hydroxydes d'aluminium et de magnésium (Figure I.1, voie 4)^{10,12,14}.

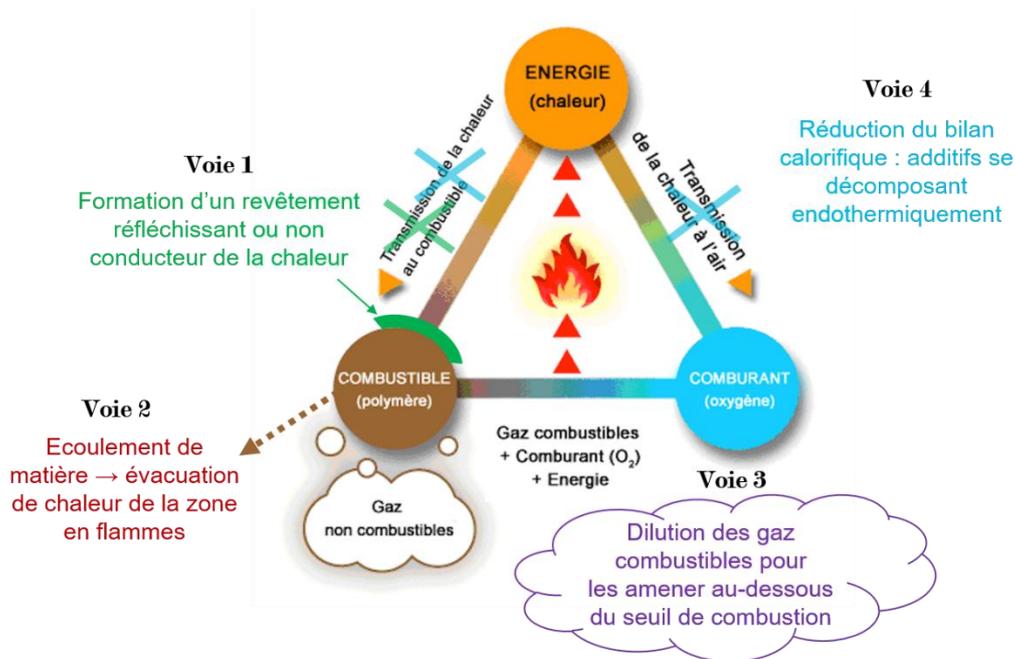


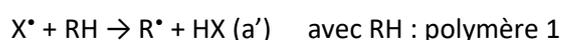
Figure I.1 : Les principaux mécanismes d'action par voie physique des RFs¹⁶

Les ignifugeants peuvent également agir par voie chimique. En effet, la dégradation du polymère occasionnée par un incendie conduit à la formation de radicaux en phase gazeuse dont H^\bullet et HO^\bullet , les radicaux les plus réactifs dans la combustion et la propagation de la thermo-oxydation dans la flamme. Les retardateurs de flamme qui agissent par voie chimique empoisonnent la flamme, c'est-à-dire qu'ils piègent les radicaux H^\bullet et HO^\bullet et les transforment en radicaux moins réactifs. Les halogénures d'hydrogène, les halogénures et les oxydes métalliques et les dérivés du phosphore fonctionnent de cette façon^{10,14}.

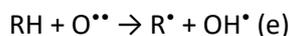
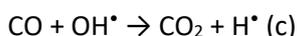
Plus particulièrement, dans le cas des retardateurs de flamme halogénés, des radicaux Br^\bullet sont formés à des températures inférieures ou égales à la température de décomposition du polymère. Ces radicaux réagissent avec les atomes d'hydrogène des chaînes de polymère pour former des halogénures d'hydrogène¹⁷. Les radicaux Br^\bullet peuvent également former des halogénures métalliques si un oxyde métallique synergique tel que le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) est utilisé¹⁴. Les halogénures métalliques et d'hydrogène sont de bons inhibiteurs de flamme car ils empoisonnent la flamme en captant les radicaux H^\bullet et HO^\bullet formés lors de la combustion. Au cours du temps, la quantité de radicaux H^\bullet et HO^\bullet diminue et par conséquent, la chaleur dégagée diminue aussi, réduisant ainsi la température de la flamme^{14,17}.

Leur mécanisme d'action se déroule en plusieurs étapes :

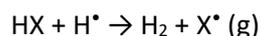
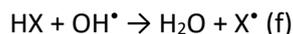
- 1) Formation des espèces actives : les espèces radicalaires sont produites par décomposition homolytique de l'ignifugeant RX :



- 2) Réactions de propagation de la combustion et de transfert sur le polymère avec formation des radicaux de haute énergie H^\bullet et HO^\bullet :



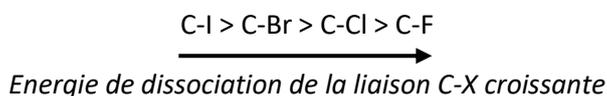
- 3) Réaction d'inhibition des radicaux chauds par les hydracides correspondants :



- 4) Poursuite de la réaction d'inhibition par régénération des espèces actives :



Les énergies d'activation des réactions d'inhibition (f) et (g) sont plus faibles que les réactions de propagation de la combustion (b), (c), (d), (e). Les radicaux de haute énergie HO^\bullet et H^\bullet sont donc remplacés par des radicaux X^\bullet de plus faible énergie. Pour que l'ignifugeant soit efficace, il faut que les réactions de génération et de régénération (a et a') et (h et i) soient plus rapides que celle qui commande le transfert au polymère (e). Les hydracides formés doivent également céder facilement leur H^\bullet aux radicaux de haute énergie. Les RFBs sont alors d'autant plus efficaces que l'énergie de dissociation de la liaison C-X est faible car la réaction (a) et donc les réactions (a'), (f) et (g) seront facilitées. La dissociation est facilitée dans le sens de la séquence suivante :



Les iodés sont de mauvais ignifugeants car l'énergie de dissociation de la liaison C-I est trop faible (213 kJ/mol) par rapport à l'énergie de dissociation des liaisons C-C (347 kJ/mol¹⁰) et C-H (337 kJ/mol¹⁸) des chaînes de polymère. L'iode est donc libéré trop tôt et pourrait même se libérer partiellement lors de la mise en œuvre ou lors du vieillissement photochimique du polymère¹⁰. A l'inverse, les énergies de dissociation des liaisons C-Cl et C-F sont trop élevées : 397 et 536 kJ/mol respectivement¹⁸. Avec leur énergie de dissociation de 284 kJ/mol, les retardateurs de flamme bromés sont les plus efficaces car le brome peut être libéré en phase gazeuse juste avant la dégradation du polymère. De plus, l'agent efficace HBr est libéré sur une gamme étroite de température ce qui crée une grande quantité de gaz utile dans la zone de flamme au début de la combustion¹⁰.

La structure des retardateurs de flamme joue également sur la libération de l'halogène : les ignifugeants aliphatiques libèrent leur halogène à des températures plus basses que les ignifugeants aromatiques¹⁰.

I.1.1.2 Les principaux retardateurs de flamme bromés et leurs applications

Les retardateurs de flamme bromés peuvent être divisés en plusieurs catégories : les bisphénols, les diphenyléthers, les cyclododécanes, les biphenyles, les phénols et les dérivés d'acide phtalique. Les trois premières catégories représentent la majorité du marché des RFBs¹¹. Les matières plastiques peuvent contenir entre 3 et 25% en masse de RFB¹⁹. Les polybromodiphenyléthers (PBDE), les polybromobiphenyles (PBB), l'hexabromocyclododécane (HBCDD) et le tétrabromobisphénol A (TBBPA) sont les RFs les plus conventionnels²⁰.

Les polybromodiphenyléthers (PBDE)

Les PBDE forment une famille de 209 congénères théoriques²¹. La structure chimique générale des PBDE est représentée sur la Figure I.2.

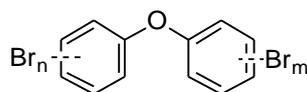


Figure I.2 : Structure générale des PBDE

Les PBDE sont des retardateurs de flamme additifs qui ont été utilisés à partir des années 1970 dans une grande variété de produits commerciaux et ils sont vendus sous forme de mélanges. Les principaux mélanges commerciaux sont le pentabromodiphenyl éther (c-pentaBDE), l'octabromodiphenyl éther (c-octaBDE) et le décabromodiphenyl éther (c-décaBDE) commerciaux^{21,22}. Les concentrations typiques utilisées dans la majorité des applications sont de l'ordre de 12 à 18% en masse²².

La mise sur le marché des mélanges c-pentaBDE et c-octaBDE est interdite en Europe depuis 2004²¹. Le c-pentaBDE était principalement constitué des dérivés tétra, penta et hexaBDE et était majoritairement utilisé pour le traitement des mousses en polyuréthane employées dans l'industrie automobile et dans l'ameublement. Le c-octaBDE était principalement constitué d'hexa, d'hepta, d'octa et de nonaBDE. Son application principale était d'ignifuger l'ABS constituant les boîtiers d'EEE. Il servait aussi à ignifuger d'autres polymères utilisés dans l'industrie des transports tels que le polystyrène choc (PS choc), le poly(téréphtalate de butylène) (PBT), les polyamides (PA), le polyéthylène basse densité (PEBD), le polycarbonate (PC), etc^{21,22}. La production de c-décaBDE continue dans certains pays mais son usage est réglementé en Europe depuis 2019⁷.

Les polybromobiphenyles (PBB)

Les PBB sont aussi des retardateurs de flamme additifs fabriqués dès les années 1970. Leur structure générale est représentée sur la Figure I.3.

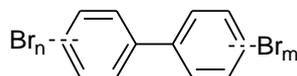


Figure I.3 : Structure générale des PBB

Les PBB étaient utilisés dans l'ABS, le polyuréthane, les laques et les enduits mais leur production a cessé en 1979 aux Etats-Unis, en 2000 en France et aurait actuellement cessé dans les autres pays du monde du fait de leur interdiction. Ils restent cependant présents dans l'environnement et dans les mélanges de PBDE en tant qu'impuretés²¹.

Le tétrabromobisphénol A (TBBPA)

Le TBBPA (Figure I.4) est actuellement le RFB le plus communément utilisé dans le monde²³. Il peut être utilisé soit en tant que RFB réactif, soit en tant qu'additif. En tant que réactif, il est principalement utilisé dans les résines époxy et dans le PC. En tant qu'additif, il est utilisé dans l'ABS, le PS et les polyesters thermoplastiques (poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), PBT). Ce RFB lipophile et bioaccumulable est considéré comme un produit potentiellement cancérigène d'après les expériences *in vivo* du Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC)²⁴. Ses effets sur la santé humaine sont controversés dans la littérature scientifique^{23,25} mais d'un point de vue réglementaire, il n'est pas considéré comme un POP à l'heure actuelle.

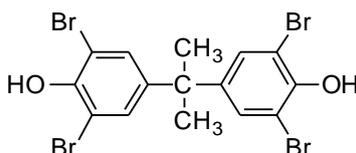


Figure I.4 : Structure chimique du TBBPA

L'hexabromocyclododécane (HBCDD)

Le HBCDD est un retardateur de flamme aliphatique (Figure I.5) additif qui était principalement présent dans les mousses en polystyrène expansé ou extrudé utilisées dans le bâtiment. Il était également utilisé dans le polystyrène choc ou dans les textiles. Son interdiction date de 2013²¹.

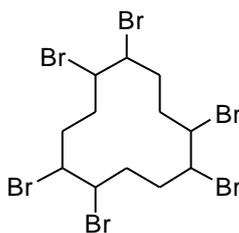


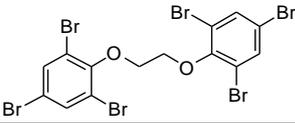
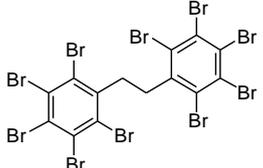
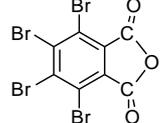
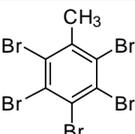
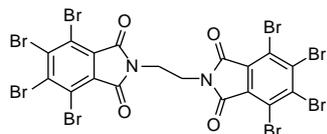
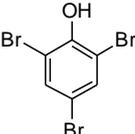
Figure I.5 : Structure chimique du HBCDD

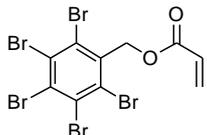
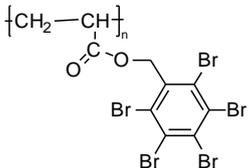
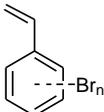
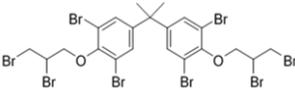
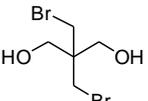
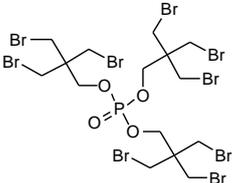
Les retardateurs de flamme halogénés sont décriés et réglementés car il a été démontré qu'ils pouvaient augmenter la toxicité des feux en relarguant des gaz corrosifs et des sous-produits comme les dioxines et les furanes halogénés lors de la combustion^{17,20,26}. L'ajout de composés organohalogénés peut également conduire à une augmentation des taux de monoxyde de carbone, de gaz irritants et de suie qui sont les principales causes de lésions et de décès lors d'un incendie. De plus, la plupart de ces RFBs ne sont pas chimiquement liés à la matrice polymère donc ces molécules peuvent facilement diffuser dans l'environnement. De nombreuses études scientifiques traitent de leur présence dans l'environnement, de leur biodégradation, de leur accumulation dans les tissus humains et animaux et de leurs propriétés toxicologiques²⁷⁻³⁰. Les effets négatifs et l'interdiction de certains de ces RFBs ont encouragé la production et la commercialisation de nouveaux composés organobromés qui sont couramment utilisés dorénavant²⁰.

Les « nouveaux » retardateurs de flamme bromés

Suite aux textes législatifs interdisant les RFBs les plus produits, de nouveaux retardateurs de flamme ont vu le jour et sont maintenant produits à grande échelle en remplacement des RFBs inscrits sur la liste des POP. Des exemples de ces RFBs alternatifs ainsi que leur structure et leurs applications sont résumés dans le Tableau I.1^{20,31,32}. Aucune restriction ne s'applique pour l'instant à ces composés et peu d'information existent sur leur toxicité, leur persistance dans l'environnement et leur effet sur le long terme sur la santé²⁰. D'après Ezechiáš *et al.*²⁰, ces composés pourraient persister dans l'environnement car leur décomposition biochimique est limitée par leur faible réactivité, leur hydrophobicité et la présence d'atomes de brome.

Tableau I.1 : Les RFBs alternatifs, leurs structures et leurs applications^{20,31,32}

RFBs aromatiques				
Substance	N° CAS	Structure	Type de RFB	Applications
1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)éthane (BTBPE)	37853-59-1		Additif	Remplace le c-OctaBDE, utilisé dans l'ABS, le PS choc, et les EEE
Décabromodiphényl éthane (DBDPE)	84852-53-9		Additif	Alternative au c-décaBDE, utilisé dans l'ABS, l'ABS/PC, PS choc/poly(oxide de phénylène) et dans les textiles
Anhydride tétrabromophtalique (ATBP)	632-79-1		Additif ou réactif	Polyesters insaturés, mousses PU, papier, textile, laine et époxydes
2,3,4,5,6-pentabromotoluène	87-83-2		Additif	Polyesters insaturés, PE, PP, ABS, textiles et EEE
N,N'-éthylènebis(3,4,5,6-tétabromophtalimide) (EBTBP)	32588-76-4		Additif	Polyoléfines, PS choc, polyesters thermoplastiques (PBT, PET, etc.), PC, élastomères utilisés dans les composants électriques (isolation des câbles, interrupteurs et connecteurs)
2,4,6-tribromophénol (TBP)	118-79-6		Réactif	Polyesters thermoplastiques, résines époxy, PS et ABS

RFBs Polymère/Monomères				
Substance	N° CAS	Structure	Type de RFB	Applications
Acrylate de pentabromobenzyle	59447-55-1		Réactif	PBT, PET, ABS
Poly(acrylate de pentabromobenzyle) (PPBBA)	59447-57-3		Additif polymère	PP, PS, PA, polyesters, PC
Mono-, di- et tri-bromostyrène			Réactif	Polymères styréniques
Tétrabromobisphénol A 2,3-dibromopropyl éther (TBBPA-DBPE)			Additif	Polyesters et polyoléfines
RFBs aliphatiques				
Substance	N° CAS	Structure	Type de RFB	Applications
Dibromoneopentylglycol	3296-90-0		Réactif	Mousses époxy, polyester et PU
Phosphate de tris(tribromoneopentyle)	19186-97-1		Additif	PS, PU

I.1.2 Cadre réglementaire de la thèse

Cette thèse s'inscrit dans un cadre réglementaire strict car il englobe la législation sur les déchets et plus particulièrement sur les D3E mais également la législation sur les substances chimiques préoccupantes dont font partie certains RFBs. Un état de lieux des textes législatifs en vigueur en Europe est donc présenté dans les parties suivantes.

I.1.2.1 Législation concernant les polluants organiques persistants

Les POPs sont des composés organiques qui résistent à la dégradation chimique, biologique et photolytique dans l'environnement. Ils sont caractérisés par :

- leur persistance dans l'environnement
- leur migration sur de longues distances
- leur bioaccumulation dans les organismes vivants qui entraîne une bioamplification le long de la chaîne alimentaire
- leurs effets nocifs potentiellement importants sur la santé humaine et l'environnement.

Une exposition aux POPs peut causer d'importants problèmes de santé comme certains cancers, des malformations congénitales, des dérèglements du système immunitaire et des fonctions reproductives, une plus grande prédisposition à la maladie, et même une réduction de la capacité intellectuelle⁵.

La Convention de Stockholm est un traité international visant à réglementer l'utilisation des POPs afin de protéger l'environnement et la santé humaine. Le Comité d'étude des POPs examine les propositions d'inscription des nouvelles substances chimiques présentées par les Parties^v. En fonction des résultats obtenus, les substances peuvent être inscrites sur les Annexes A, B ou C de la Convention. Si la substance est inscrite sur l'Annexe A, les Parties doivent prendre des mesures afin d'éliminer la production et l'utilisation de cette substance. L'Annexe B vise à réduire la production et l'utilisation des substances chimiques qui y sont inscrites. Enfin, l'Annexe C vise à réduire les rejets non intentionnels dans le but de réduire continuellement leur volume au minimum et de les éliminer à terme, si possible⁵.

Plusieurs RFBs sont présents sur l'Annexe A de la convention de Stockholm sur les POPs :

- L'hexabromobiphényle
- Le tétrabromodiphényléther et le pentabromodiphényléther (constituants du pentabromodiphényl éther commercial (c-pentaBDE))
- L'hexabromodiphényléther et l'heptabromodiphényléther (constituants de l'octabromodiphényléther commercial (c-octaBDE))
- Le décabromodiphényléther (décaBDE)
- L'hexabromocyclododécane (HBCDD)

L'octaBDE et le nonaBDE ne sont pas définis comme POPs mais ils peuvent se décomposer en POPs par débromation. Celle-ci peut se produire lors de procédés thermiques mais aussi dans l'environnement ou dans le biote^{vi} par dégradation chimique ou photochimique. D'autres produits de dégradation

^v Les 152 Etats signataires de la Convention de Stockholm

^{vi} Ensemble de la faune et de la flore

inquiétants sont les dibenzofuranes polybromés (PBDF) et les dibenzo-p-dioxines polybromés (PBDD), inscrits sur l'Annexe C de la Convention de Stockholm²².

Le Parlement Européen réglemente la fabrication, la mise sur le marché et l'utilisation des dérivés tétra, penta, hexa, hepta, octa et décabromés du diphenyléther dans les règlements 2006/1907, 2017/227 (règlement REACH^{vii}) et 2019/1021 (règlement POP)^{7,33,34}. Ainsi, d'après le règlement REACH, l'octabromodiphényléther et le décabromodiphényléther ne peuvent être mis sur le marché ni employés en tant que substances seules, ni en tant que constituants de préparations à des concentrations supérieures à 0,1% en masse sauf dans les EEE³³. Les dérivés tétra, penta, hexa, hepta et déca des PBDE sont quant à eux interdits par le règlement POP sauf s'ils sont présents à l'état de traces, c'est-à-dire à une concentration inférieure ou égale à 10 mg/kg. S'ils sont présents dans des articles ou dans des mélanges, leur concentration totale ne doit pas excéder 500 mg/kg⁷. Leur production, leur mise sur le marché et leur utilisation sont cependant autorisées dans les EEE tant que les quantités de PBDE et de PBB sont inférieures à 1000 mg/kg (soit 0,1% en masse)³⁵. L'hexabromocyclododécane, quant à lui, est limité à 100 mg/kg (soit 0,01%)⁷. Le Tableau I.2 résume les limites de concentration en RFBs imposées dans la législation.

Tableau I.2 : Limites de concentrations en RFBs imposées dans les produits commercialisés^{7,33,35}

Substance	Limite de concentration (mg/kg)
TétraBDE + pentaBDE + hexaBDE + heptaBDE + décaBDE	< 500 *
OctaBDE	< 1000
∑ PBDE	< 1000 **
∑ PBB	< 1000 **
HBCDD	100

Légende :

* Sauf dans les EEE

** Dans les EEE

^{vii} Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals (REACH) : Enregistrement, évaluation, autorisation des substances chimiques et restrictions applicables à ces substances

I.1.2.2 Restrictions concernant les déchets d'équipements électriques et électroniques

Les EEE sont définis par la directive 2011/65/UE comme « *les équipements fonctionnant grâce à des courants électriques ou à des champs électromagnétiques et les équipements de production, de transfert et de mesure de ces courants et champs, conçus pour être utilisés à une tension ne dépassant pas 1 000 volts en courant alternatif et 1 500 volts en courant continu* ». Il est précisé que le terme «fonctionnant grâce à» signifie qui nécessite, en ce qui concerne les EEE, des courants électriques ou des champs électromagnétiques pour l'exécution d'au moins une fonction prévue³⁵.

La directive 2012/19/UE répartit les EEE en six catégories :

1. Équipements d'échange thermique
2. Écrans, moniteurs et équipements comprenant des écrans d'une surface supérieure à 100 cm²
3. Lampes
4. Gros équipements (dont au moins l'une des dimensions extérieures est supérieure à 50 cm), à savoir, entre autres : les appareils ménagers ; les équipements informatiques et de télécommunications ; le matériel grand public ; les luminaires ; les équipements destinés à reproduire des sons ou des images et les équipements musicaux ; les outils électriques et électroniques ; les jouets, équipements de loisir et de sport ; les dispositifs médicaux ; les instruments de surveillance et de contrôle ; les distributeurs automatiques ; les équipements pour la production de courants électriques. Cette catégorie ne comprend pas les équipements inclus dans les catégories 1 à 3.
5. Petits équipements (dont toutes les dimensions extérieures sont inférieures ou égales à 50 cm), de familles similaires à la catégorie 4 mais qui ne comprend pas les équipements inclus dans les catégories 1 à 3 et 6.
6. Petits équipements informatiques et de télécommunications (dont toutes les dimensions extérieures sont inférieures ou égales à 50 cm).

Pour chaque catégorie d'EEE des objectifs minimaux de valorisation et de recyclage sont instaurés. Les opérations de valorisation comprennent, entre autres, le recyclage et l'utilisation comme combustible pour produire de l'énergie. Ainsi à partir du 15 août 2018⁴ :

- pour les D3E relevant des catégories 1 ou 4 : 85 % sont valorisés et 80 % sont préparés en vue du réemploi et recyclés ;
- pour les D3E relevant de la catégorie 2 : 80 % sont valorisés et 70 % sont préparés en vue du réemploi et recyclés ;
- pour les D3E relevant des catégories 5 ou 6 : 75 % sont valorisés et 55 % sont préparés en vue du réemploi et recyclés ;
- pour les D3E relevant de la catégorie 3 : 80 % sont recyclés⁴.

Des mesures sur la collecte, le traitement, le recyclage et l'élimination des déchets d'EEE ont été prises par le Parlement Européen afin de réduire les problèmes de gestion des déchets liés aux métaux lourds et aux retardateurs de flamme concernés. La directive européenne RoHS (Restrictions on Hazardous Substances) impose que les EEE mis sur le marché aient des concentrations massiques maximales dans les matériaux homogènes inférieures à 0,1% en plomb, mercure, chrome hexavalent, polybromobiphényles (PBB) et polybromodiphényléthers (PBDE) et inférieures à 0,01% en cadmium³⁵.

La législation sur les POPs s'applique également aux déchets. L'identification et la séparation des déchets contenant ou contaminés par des POPs sont mises en place afin de limiter au maximum la

propagation des substances chimiques à d'autres déchets. Les déchets qui contiennent ou sont pollués par les substances listées sur l'Annexe IV du règlement CE 2019/1021 doivent être éliminés ou valorisés de façon à ce que les POPs soient détruits ou irréversiblement transformés en substances ne présentant plus le caractère POP. Pour cela, les opérations d'élimination ou de valorisation autorisées sont le traitement physico-chimique, l'incinération à terre, l'utilisation principale comme combustible ou la récupération et le recyclage des métaux. Il est interdit d'avoir recours à des opérations d'élimination ou de valorisation susceptibles d'aboutir à la valorisation, au recyclage, à la récupération ou à la réutilisation des substances mentionnées à l'Annexe IV. Les déchets contenant ces substances peuvent néanmoins être éliminés ou valorisés autrement à condition que la concentration en ces substances soit inférieure à des seuils fixés par la Commission Européenne (Tableau I.3)⁷. Lorsque seulement une partie d'un produit ou d'un déchet contient des POPs, celle-ci doit être séparée du reste et éliminée conformément au règlement CE 2019/1021⁷.

Les retardateurs de flamme bromés figurant sur l'Annexe IV du règlement CE 2019/1021 ainsi que leurs limites de concentration relatives au traitement des déchets sont listées dans le Tableau I.3.

Tableau I.3 : Retardateurs de flamme bromés figurant sur l'Annexe IV du règlement CE 2019/1021 et leurs limites de concentrations en vigueur pour le traitement des déchets⁷

Substance	Limite de concentration
Hexabromobiphényle	50 mg/kg
Somme des concentrations en tétrabromodiphényléther (C ₁₂ H ₆ Br ₄ O), pentabromodiphényléther (C ₁₂ H ₅ Br ₅ O), hexabromodiphényléther (C ₁₂ H ₄ Br ₆ O) et heptabromodiphényléther (C ₁₂ H ₃ Br ₇ O) et décabromodiphényléther (C ₁₂ H ₃ Br ₁₀ O)	1 000 mg/kg
Hexabromocyclododécane	1 000 mg/kg

La somme des concentrations en dérivés tétra, penta, hexa, hepta et déca BDE réglementaire sera réévaluée en 2021 et il est d'ores et déjà envisagé d'abaisser le seuil à 500 mg/kg⁷.

La directive 2008/98/CE stipule que **les déchets dangereux ne doivent pas être dilués ou mélangés dans le but de diminuer les concentrations initiales en substances dangereuses** et de les faire passer sous les seuils définissant leur caractère dangereux. Elle impose donc la séparation des déchets dangereux afin qu'ils ne soient pas mélangés ni avec d'autres catégories de déchets dangereux, ni avec quelque autre déchet, substance ou matière³.

I.1.3 Les déchets d'équipements électriques et électroniques

Les D3E sont constitués de divers matériaux parmi lesquels figurent la fraction de matières plastiques. Avant d'envisager un recyclage mécanique de la matière plastique, de nombreuses étapes de tri sont primordiales afin de garantir le respect de la réglementation et obtenir un polymère recyclé de bonne qualité. Ainsi, la matière plastique est tout d'abord séparée des autres matériaux lors d'une étape de tri. La fraction de matières plastiques contenant du brome est ensuite écartée pour permettre le recyclage de la fraction non bromée après séparation par type de polymère. Ces opérations sont détaillées dans cette partie.

I.1.3.1 Constitution des déchets d'équipements électriques et électroniques

Les D3E sont constitués de différents matériaux tels que des métaux, des matières plastiques et du verre. Leur répartition est représentée sur le diagramme de la Figure I.6. Les métaux représentent la majorité du flux avec des métaux ferreux (48%) comme l'acier et des métaux non ferreux (8%) tels que le cuivre, le cobalt, l'indium et le tantale. Les matières plastiques (18%) et le verre (8%) représentent également une proportion importante de ces déchets¹.

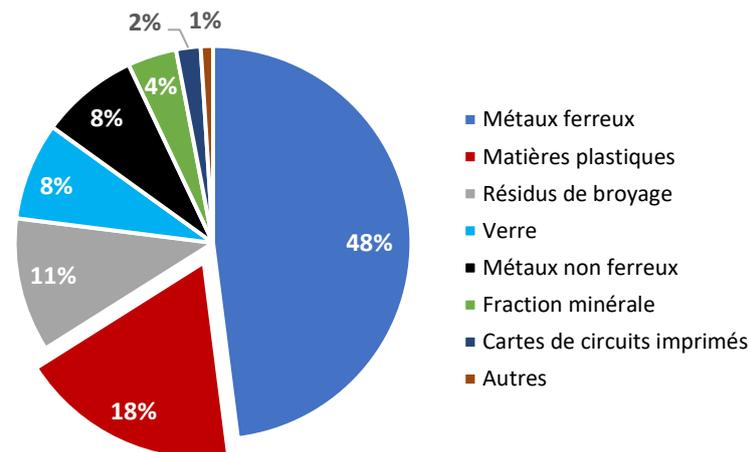


Figure I.6 : Composition des D3E ménagers¹

Les D3E subissent différentes opérations de traitement à leur arrivée dans les centres de tri des déchets :

- 01 Un démantèlement et une dépollution
- 02 Un broyage des équipements en morceaux de petite taille
- 03 Une séparation électromagnétique des éléments ferreux grâce à des aimants
- 04 Une séparation des éléments métalliques non ferreux grâce à des courants de Foucault
- 05 Un tri optique qui permet de séparer les cartes électroniques qui seront valorisées ultérieurement
- 06 Une séparation des différentes matières plastiques par flottaison ou tri optique¹

Les opérations 1 à 5 sont schématisées sur la Figure I.7.

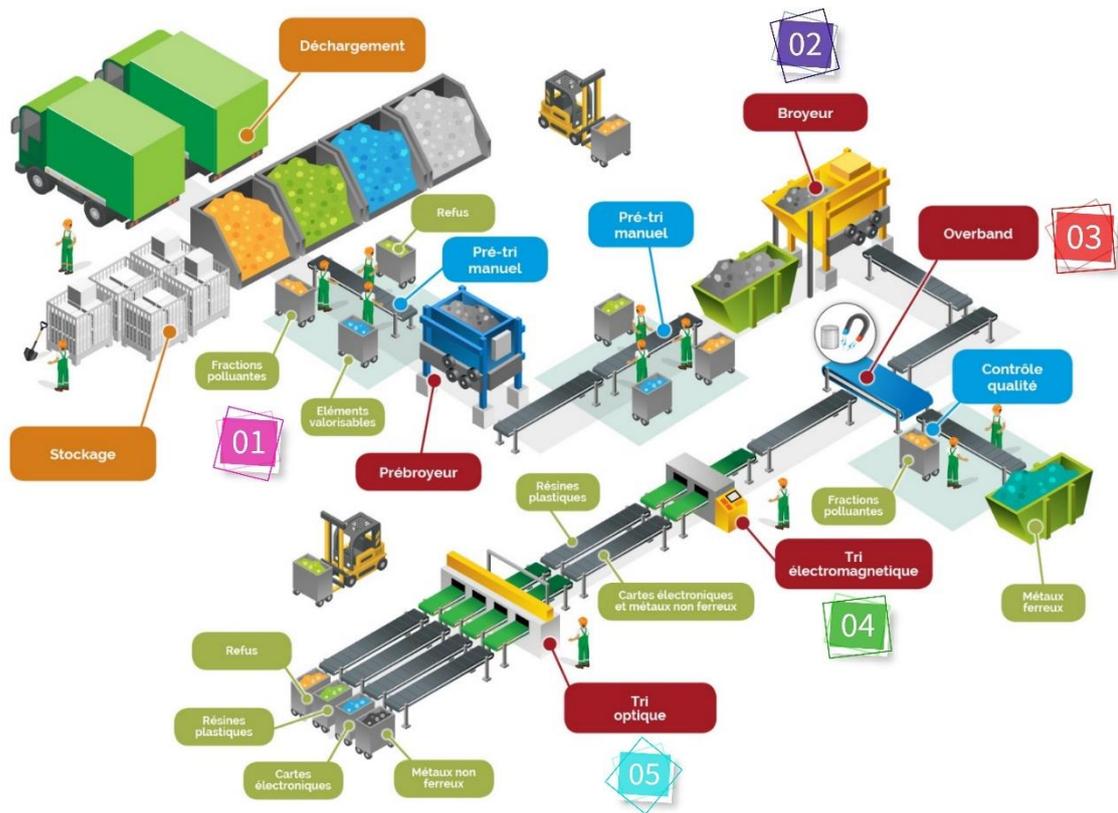


Figure I.7 : Exemple d'une ligne de tri des D3E³⁶

Certains produits spécifiques doivent être retirés du flux de déchets à traiter à cause de leur caractère polluant ou de leur intérêt en termes de recyclage. Il s'agit par exemple des tubes cathodiques, des matières plastiques contenant des retardateurs de flamme bromés, des cartes de circuit imprimés et des câbles électriques. Leurs répartitions sont représentées sur le diagramme de la Figure I.8¹.

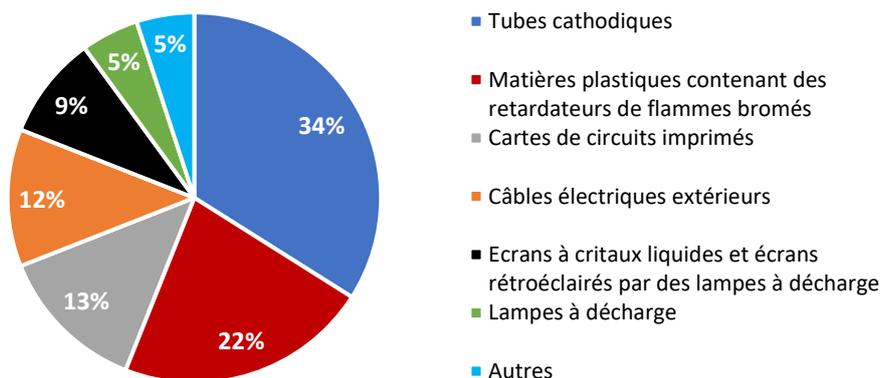


Figure I.8 : Répartition des tonnages de produits spécifiques issus du traitement des D3E ménagers en 2018¹

17 582 tonnes de plastiques bromés ont été extraits des D3E ménagers en 2018 en France d'après le registre de l'ADEME¹. Sachant que les matières plastiques issues des D3E ménagers représentent 134 811 tonnes¹ la même année, les matières plastiques bromées représenteraient donc environ 13% des matières plastiques issues des D3E ménagers.

I.1.3.2 Techniques de détection et de séparation des fractions de matière plastique contenant du brome

Les matières plastiques contenues dans les D3E sont potentiellement des déchets dangereux à cause de la présence de RFBs dans certaines d'entre elles³⁷. Ces dernières doivent donc être séparés des matières plastiques qui n'en contiennent pas afin de permettre la valorisation des matières plastiques exemptes de brome. La circulaire du 30 novembre 2012 du gouvernement français relative à la gestion des matières plastiques issues des D3E explique le mode de traitement de ces déchets qui intègre la directive POP. Il est schématisé sur la Figure I.9.

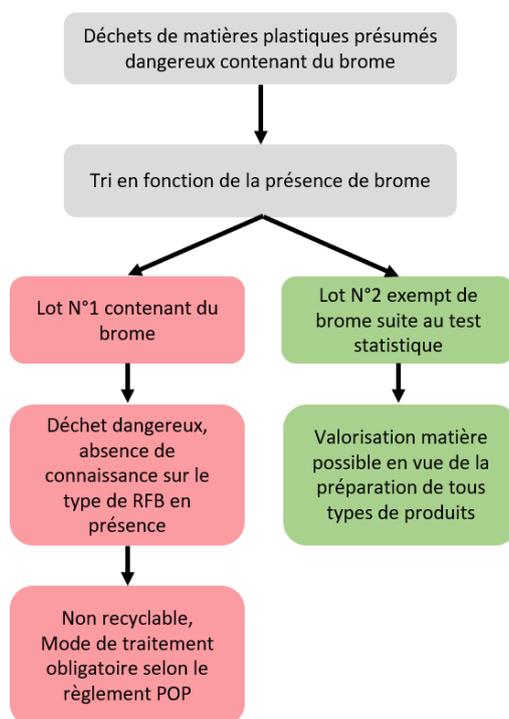


Figure I.9 : Mode de traitement des D3E préconisé par le gouvernement français³⁷

Concrètement, les déchets doivent être triés en fonction de la présence ou non de composés bromés. Le lot N°1 contenant du brome doit être éliminé selon les opérations mentionnées précédemment. Le lot N°2 subit un test statistique qui consiste à mesurer la teneur en brome dans chacune des fractions. Les déchets ne contenant pas de brome peuvent ensuite être valorisés et être utilisés dans la fabrication de nouveaux produits. Il serait également envisageable de trier les déchets en fonction du type de RFB et d'éliminer uniquement les déchets contenant les RFBs POPs considérés comme dangereux. Néanmoins, ce type de technologies de tri automatique n'est pas encore au point à l'heure actuelle³⁷.

Afin d'orienter les matières plastiques vers les filières d'élimination ou de valorisation adaptées, des techniques de détections du brome ont été développées et installées sur des lignes de tri automatisées. Une valeur limite de 2000 mg de brome/kg est fixée sur la base de la norme TS 50625-3-1 du CENELEC (Comité Européen de Normalisation en Electronique et en Electrotechnique)³⁸. Le tri s'effectue sur des broyats de déchets plastiques de 5 à 50 mm sur un convoyeur à bandes. Des systèmes de détection analysent en continu les broyats et contrôlent en même temps des dispositifs de soufflage qui permettent d'expulser les broyats si le détecteur indique la présence ou l'absence de brome³⁹. Si la concentration totale en brome est inférieure à 2000 mg/kg, la concentration en RFBs POP des matériaux est considérée inférieure au seuil imposé et le lot est considéré comme exempt de

brome. Ces matériaux peuvent donc être orientés vers des filières de recyclage. En revanche, si la concentration est supérieure à 2000 mg/kg, les matériaux concernés sont écartés du flux de recyclage et traités selon les opérations préconisées par le règlement 2019/1021⁷ (voir partie I.1.2.2)³⁸.

Les techniques de séparation des matières plastiques contenant du brome qui sont utilisées dans les centres de tri des D3E sont présentées ci-dessous. Aucune de ces techniques ne suffit à elle seule pour séparer les matières plastiques mélangées issues des D3E et assurer qu'elles soient séparées en fractions commercialisables et exemptes de POPs. En pratique, des combinaisons de ces techniques doivent être utilisées et la pureté des fractions triées est généralement supérieure à 95%²².

[Sliding spark spectroscopy \(SSS\)](#)

La « spectroscopie à étincelle glissante » (ou sliding spark spectroscopy (SSS)) est une technique qui permet d'identifier les matières plastiques qui contiennent au minimum 0,1% de brome. Dans la pratique, les recycleurs programment l'appareil à 1% (10 000 mg/kg) de brome car les matières plastiques contenant des RFBs-POPs en contiennent normalement entre 3 et 20% en masse. L'instrument est portable et nécessite un contact direct avec la surface du matériau. Le temps de détection ne prend que quelques secondes. Cet appareil peut être combiné avec un spectromètre proche infrarouge (NIR) afin de distinguer les différents types de polymères à condition que la pièce analysée soit de couleur claire²².

[Spectrométrie de fluorescence X \(FX\)](#)

La technique FX repose sur l'émission de photons de rayons X par les atomes excités par une source laser. Les photons émis créent une signature spectrale qui permet de déterminer la masse atomique et le type d'élément détecté⁴⁰. La spectrométrie de fluorescence X peut être utilisée pour détecter et séparer les matières plastiques contenant des RFBs avec une limite de détection du brome de 10 à 100 mg/kg. Le temps de mesure des appareils portables est de l'ordre de quelques secondes. L'appareil FX portable nécessite un contact direct avec la surface du matériau et n'est donc pas applicable pour le tri automatique des déchets mais il est utilisé à l'étape de démantèlement. Les matériaux recouverts d'un revêtement doivent être grattés au préalable²². Cette technique ne permet pas d'identifier les différents types de polymères.

[Transmission des rayons X \(XRT\)](#)

Les rayons X pénètrent dans le matériau et une partie de leur énergie est absorbée par le matériau tandis que le reste est transmis à un détecteur. La radiation détectée donne des informations sur la densité atomique du matériau. Cette technologie est particulièrement adaptée pour détecter les métaux⁴⁰. En comparaison avec les détecteurs manuels (FX et SSS) qui sont habituellement utilisés dans les usines de démantèlement, la XRT a été développé pour trier automatiquement les déchets. Elle peut être utilisée pour séparer les plastiques contenant des RFBs de ceux qui n'en contiennent pas²².

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et Raman

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) identifie les liaisons chimiques d'une molécule en produisant un spectre d'absorption infrarouge. La FX est utilisée pour quantifier entre autres, la teneur totale en brome tandis que l'IRTF permet de quantifier des composés spécifiques en utilisant des spectres de calibration pour lesquels la concentration est connue. Il peut donc être utilisé pour détecter les matériaux qui contiennent des POPs. Des taux de brome supérieurs à 50 000 mg/kg peuvent être analysés rapidement et de manière non destructive. L'appareil portable a également été développé et peut être utilisé pour le démantèlement et le tri des produits contenant des RFB.

Un équipement reposant sur la spectroscopie Raman a également été développé et est testé à l'échelle pilote²².

Spectroscopie de Plasma Induit par Laser (LIBS)

La technologie LIBS (Figure I.10) permet d'analyser rapidement les éléments chimiques sans contact avec l'échantillon⁴¹. Un laser émet une courte impulsion pour créer un micro-plasma à la surface de l'échantillon. Une analyse par spectroscopie optique permet ensuite d'analyser le rayonnement émis⁴². Elle permet d'identifier les atomes légers et donc de différencier les matières plastiques même celles de couleur noire^{39,43}. Elle permet également de détecter le brome mais n'identifie pas les différents RFBs⁴¹.

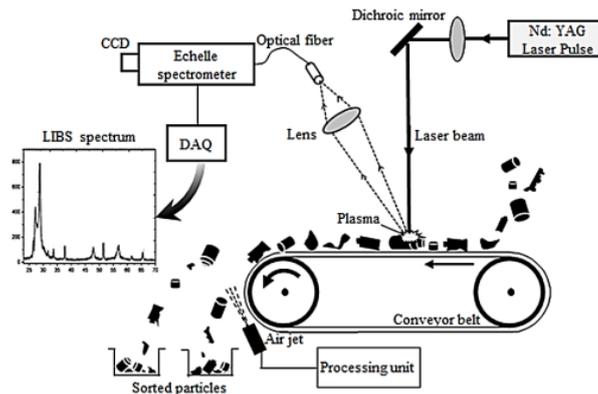


Figure I.10 : Schéma d'une ligne de tri utilisant le LIBS⁴⁰

Flottaison

Les polymères possèdent différentes masses spécifiques donc des liquides de densités appropriées peuvent permettre la séparation de différents thermoplastiques par flottaison (ou voie humide). Les RFBs augmentent significativement la densité de l'ABS et du PS choc lorsqu'ils sont ajoutés à des concentrations supérieures à 3%. S'ils sont traités dans le liquide approprié, le PS sans RFBs va flotter alors que celui qui en contient va couler permettant ainsi une séparation des polymères bromés. Ce procédé est reconnu pour séparer efficacement les ABS et PS choc contenant des RFBs²². Cependant, si ce procédé est appliqué à des mélanges complexes, il ne permettra pas d'obtenir des fractions pures. Des techniques de tri sèches telles que celles citées précédemment peuvent être utilisées en complément pour éliminer les fractions indésirables. Des fluides de séparation de différentes densités sont mis au point afin d'augmenter le rendement de séparation des matières plastiques contenant des RFBs et des polymères entre eux⁴⁴.

I.1.3.3 Techniques de séparation des matières plastiques par type de polymère

Une grande variété de polymères est présente dans le gisement des D3E parmi lesquels figurent en majorité l'ABS, le PS choc et le PP⁹. Ce gisement contient également d'autres polymères comme les polyamides, les polyesters et le polyoxyméthylène (POM) qui sont utilisés pour des applications plus techniques et des résines époxy, utilisées pour fabriquer les composites époxy-fibres de verre constituant les cartes électroniques⁸. La répartition des différentes matières plastiques dans les D3E est représentée sur la Figure I.11.

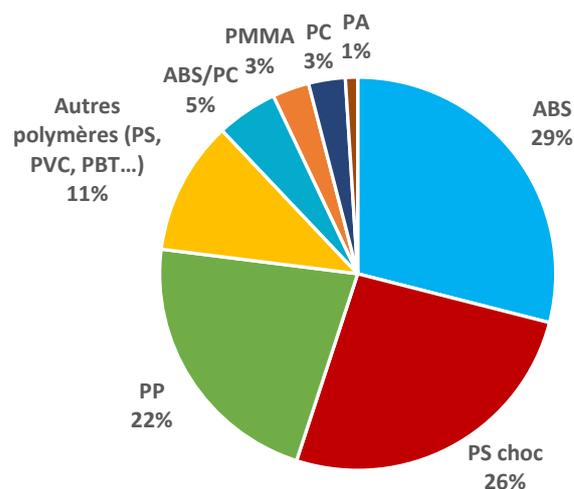


Figure I.11 : Estimation de la composition des matières plastiques issues des D3E^{9,24}

L'efficacité du tri et les étapes de mise en œuvre ont un impact sur les qualités finales des produits recyclés. Bien que les propriétés mécaniques des produits recyclés soient différentes de celles des matières vierges, une amélioration du procédé de tri permet d'améliorer la qualité du produit fini. Le défi consiste à trier efficacement des déchets contenant une grande variété de polymères mélangés entre eux lors de leur collecte.

Comme pour la séparation des matières plastiques contenant des RFB, des techniques par voie sèche et par voie humide peuvent être utilisées pour séparer les différents polymères. Le tri par voie sèche utilise des techniques comme la spectroscopie infrarouge, proche infrarouge (NIR) ou Raman (Tableau I.4) tandis que le tri par voie humide repose sur la différence de densité ou de solubilité⁴⁵. Des fluides de séparation sont étudiés pour faciliter le tri par voie humide des polymères de densité proche comme l'ABS et le PS choc. Par exemple, Schlummer et Mäurer ont développé un fluide qui a pour effet de gonfler spécifiquement un polymère pour diminuer sa densité afin de le séparer plus facilement des autres par flottaison⁴⁴.

Les principaux types de polymères (ABS, PS et PP) peuvent être triés en ligne grâce à la technologie NIR mais cette technique est limitée à la fraction de couleur claire qui ne représente malheureusement pas la majeure partie des composants plastiques issus des D3E. La fraction sombre est par conséquent rejetée de la ligne de tri et n'est pas recyclée. La spectroscopie laser, en revanche, peut identifier les matières plastiques noires et sombres et pourrait donc devenir une technologie clef du tri et du recyclage de ces fractions²².

Les techniques actuelles de tri permettent d'obtenir des taux d'impuretés maximaux de 1 à 5%. Il est possible d'obtenir un polymère plus pur en répétant les étapes de tri (boucles de recyclage) mais cela engendre un surcoût⁴⁵.

Tableau I.4 : Résumé des techniques de détection par voie sèche utilisées pour le tri des déchets plastiques

Technique	Niveau de développement	Détection	Détection du brome ?	Différencie les polymères ?
SSS	Utilisé	Composition élémentaire et quantification	Oui	Non
FX	Souvent utilisée	Composition atomique et concentration massique de chaque élément	Oui	Non
XRT	Très utilisée	Détection au niveau de l'atome	Oui	Non
NIR	Très utilisée	Liaisons chimiques des molécules	Non	Oui sauf les sombres
LIBS	En développement	Composition atomique et quantification	Oui	Oui

Pour résumer, de nombreuses étapes de tri sont nécessaires avant de pouvoir recycler les matières plastiques issues des D3E du fait de la complexité de ce gisement. Les différentes étapes de traitement et de tri sont rappelées sur la Figure I.12.

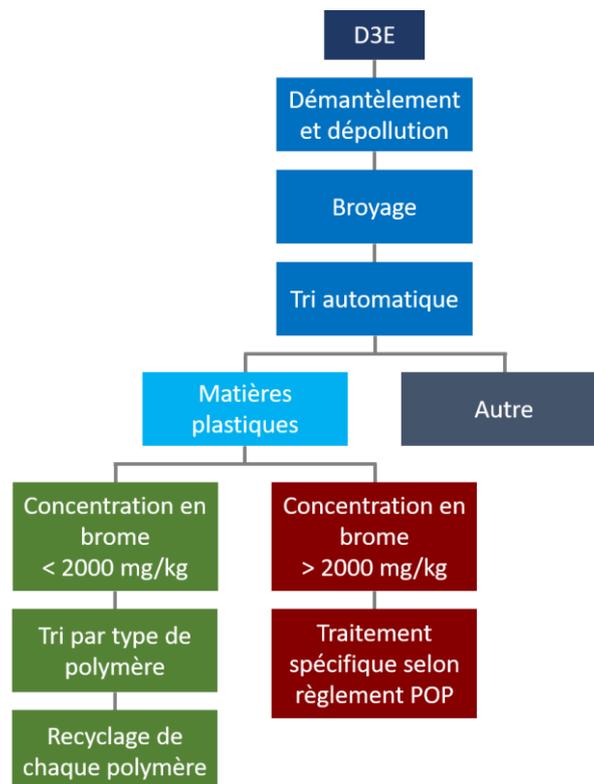


Figure I.12 : Résumé des étapes de tri des D3E

1.1.4 Valorisation des matières plastiques issues des D3E et problématiques liées aux retardateurs de flamme bromés

Le cycle de vie des polymères ainsi que les différentes opérations de valorisation possibles sont représentés sur la Figure I.13.

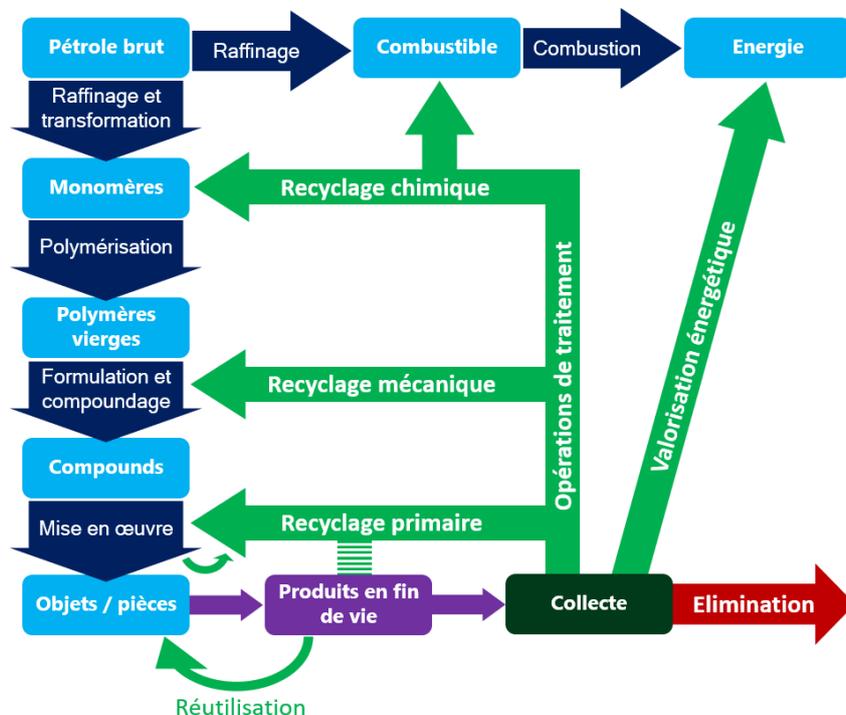


Figure I.13 : Le cycle de vie des matières plastiques^{46,47}

En outre, l'Union Européenne a défini cinq modes de gestion des D3E qui sont classés par ordre de priorité dans le Tableau I.5. Dans cette hiérarchie, la meilleure option est la prévention, suivie par la réutilisation, le recyclage et d'autres modes de valorisation. L'élimination est utilisée en dernier recours^{3,22,48}.

Tableau I.5 : Hiérarchisation de la gestion des D3E^{3,22,1,48}

INTITULÉ	TYPE DE TRAITEMENT
Prévention	Réduire la quantité de déchets, les effets nocifs des déchets produits et la teneur en substances nocives des matières et produits
Préparation à la réutilisation	Réutilisation de l'équipement entier ou de certains composants
Recyclage	Valorisation par laquelle les déchets sont retraités en produits, matières ou substances
Autre valorisation (ex : valorisation énergétique)	Incinération avec récupération d'énergie
Élimination	Élimination sans valorisation (mise en décharge, incinération sans récupération d'énergie)

Les quatre types de valorisation des polymères sont explicités dans les parties suivantes. Ces méthodes sont applicables aux matières plastiques issues des D3E mais la présence d'impuretés et de retardateurs de flamme peut compliquer leur valorisation. Les problématiques liées à ces impuretés sont expliquées dans les parties suivantes.

I.1.4.1 Le recyclage primaire ou réutilisation de la matière pour un même usage

Le recyclage primaire est principalement utilisé en post-production dans les usines de transformation des matières plastiques. Les rebuts sont broyés et remis dans le cycle de mise en œuvre (extrusion, injection, etc.). Cette méthode est considérée comme la meilleure méthode de recyclage car elle utilise le moins d'énergie et de ressources. Elle nécessite cependant d'avoir un flux homogène et propre.

Il existe également des exemples de recyclage primaire pour des produits de post-consommation comme le recyclage de bouteilles plastiques en PET. Après une collecte et un tri, ces dernières peuvent être lavées et broyées. Les paillettes de PET obtenues sont ensuite utilisées pour produire à nouveau des bouteilles⁴⁶.

I.1.4.2 Le recyclage mécanique ou recyclage secondaire

Le recyclage mécanique ou recyclage secondaire consiste à utiliser un procédé mécanique comme l'extrusion, pour refondre les déchets de matières plastiques broyées et les transformer en granulés afin de les utiliser pour fabriquer de nouveaux produits. Il permet de remplacer en totalité ou en partie les polymères vierges selon les applications.

Les propriétés mécaniques du produit recyclé peuvent être inférieures à celles d'un polymère vierge. En effet, les traitements thermiques additionnés au vieillissement de la matière entraînent la dégradation des chaînes de polymères. De plus, les déchets plastiques ne sont pas homogènes et sont constitués de produits de faible masse molaire (produits de dégradation, additifs et impuretés)⁴⁶. Certains additifs ont un effet direct sur la recyclabilité des matières plastiques et peuvent favoriser leur dégradation. C'est le cas par exemple, des additifs métalliques tels que l'oxyde de fer (Fe_2O_3) et l'oxyde de zinc (ZnO) qui peuvent agir comme pro-oxydants et catalyseurs de photo-oxydation et provoquer la dégradation des polymères lors d'une nouvelle mise en œuvre¹⁹.

C'est pourquoi, une opération de formulation est généralement effectuée pour améliorer les propriétés du polymère recyclé et répondre au cahier des charges de l'application ciblée. Les déchets de matières plastiques sont alors mélangés à l'état fondu dans une extrudeuse bi-vis avec des polymères vierges, des charges, des fibres, des compatibilisants et divers additifs (peroxydes, agents de couplage, polymères réactifs, antioxydants, etc.)⁴⁶.

Les opérations de mise en œuvre des polymères sont réalisées à hautes températures (de 190 à 260°C le plus souvent) pouvant conduire au relargage de composés organiques volatiles et semi-volatiles. En particulier, le recyclage mécanique de matières plastiques contenant des RFBs POPs est interdit car des études ont montré que des dégradations de la matrice polymère et des RFBs pouvaient se produire et augmenter la quantité de composés nocifs relargués comme des dibenzofuranes et des dibenzodioxines polybromés (PBDF et PBDD) et des RFBs POPs^{19,22,49}. Deng *et al.*⁴⁹ ont étudié les émissions de PBDE lors du procédé de recyclage mécanique de HIPS, d'ABS et de PP ignifugés aux PBDE. Ils ont observé une débromination du décaBDE en nonaBDE et détecté des PBDE dans les fumées générées lors de l'extrusion et dans l'eau du bain de refroidissement. Ils ont également constaté que la quantité de PBDE détectée dans les fumées augmentait avec la température d'extrusion.

Imai *et al.*⁵⁰ ont simulé le recyclage d'ABS contenant du TBBPA et des oligomères époxy bromés (BEO) par des séquences répétées d'extrusion. Ils ont démontré que ces matières étaient thermiquement stables et pouvaient subir jusqu'à quatre cycles de recyclage sans impact notable sur leurs propriétés

mécaniques et leur résistance au feu. De plus, ces opérations de recyclage n'ont pas généré de PBDD ni de PBDF. Ils ont donc conclu que le BEO et le TBBPA ne se dégradent pas lors du recyclage mécanique.

Même si certaines matières plastiques contenant des RFBs non POP pourraient être recyclées mécaniquement sans relarguer de composés nocifs, le tri des matières plastiques par type de RFB n'est techniquement pas réalisable à l'heure actuelle et seule la concentration en brome est prise en compte lors du tri. Pour pouvoir recycler la matière dont la concentration est supérieure à la limite imposée, des équipes de recherches ont travaillé sur des méthodes de pré-traitement. Parmi ces méthodes figurent diverses méthodes d'extraction telles que la technique solvothermale⁵¹, les extractions avec des fluides supercritiques^{52,53} et la dissolution-précipitation^{39,44,54}. D'autres méthodes consistant à modifier chimiquement les RFBs ont été testées telles que le traitement mécano-chimique^{55,56}, la photodégradation^{32,57} et le traitement hydrothermal alcalin^{58,59}. Ces méthodes seront détaillées dans le Chapitre III.

Malgré le nombre de pré-traitements différents étudiés dans la littérature et leur efficacité à l'échelle laboratoire, peu de solutions viables industriellement existent. Parmi les procédés d'extraction, seul un procédé de dissolution-précipitation appelé Creasolv[®] est en phase pilote pour l'application visée⁶⁰. L'extraction avec du CO₂ supercritique est, quant à elle, un procédé utilisé à grande échelle dans l'industrie agroalimentaire depuis de nombreuses années⁶¹ mais ne l'est pas encore pour le traitement des matières plastiques. Concernant les procédés de modification chimique, seul un brevet sur la photodégradation a été déposé en 2013 et présente des résultats effectués à l'échelle pilote⁶².

I.1.4.3 Le recyclage chimique

Le recyclage chimique ou recyclage tertiaire consiste à casser les chaînes de polymères pour obtenir des petites molécules qui pourront servir de matières premières pour la production de carburant, de nouveaux polymères ou de produits chimiques. La dépolymérisation, la pyrolyse, l'hydrocracking, la gasification, l'oxydation humide sous conditions supercritiques et la décomposition catalysée par des bases sont des exemples de procédés de recyclage chimique^{13,46}.

Par exemple, la gasification et la pyrolyse impliquent de chauffer les déchets dans une atmosphère contrôlée en oxygène afin d'éviter la combustion. Leurs différences reposent sur la source de chaleur, le taux d'oxygène et la température utilisés. Ces technologies de conversion diffèrent de la combustion car elles produisent du syngas (hydrogène et monoxyde de carbone principalement) qui pourra ensuite être brûlé ou transformé en d'autres combustibles ou produits chimiques¹³.

Le recyclage chimique est moins utilisé que les autres types de recyclage car il requiert de grandes installations à haut coût d'investissement. Concernant les matières plastiques bromées, le risque de production et d'émission de produits toxiques est accentué par la présence d'halogènes. De plus, le processus de dégradation est modifié en fonction de la quantité et du type de RFB présent dans les déchets, ce qui oblige à adapter des procédés existants. La présence de brome dans les matières plastiques à recycler occasionne la présence de brome dans les produits finaux ce qui peut nuire à leurs applications futures¹³.

Afin de limiter la quantité de brome présente dans les produits de recyclage chimique, différentes études ont été menées. La première méthode consiste à effectuer une pyrolyse en deux étapes pour éliminer les RFBs juste avant la décomposition du polymère⁶³. La seconde méthode consiste à déshalogéner les RFBs tout en dégradant le polymère. Pour cela, des fluides supercritiques^{48,64,65}, la co-

pyrolyse⁶⁶⁻⁶⁹ et le craquage catalytique^{48,70,71} peuvent être utilisés. La troisième méthode consiste à utiliser un pré-traitement tel que les méthodes d'extraction énoncées dans la partie précédente avant le recyclage chimique. Enfin, la dernière méthode consiste à réaliser une pyrolyse puis à traiter la phase gazeuse ou la phase liquide par hydrohalogénéation catalytique afin de transformer les composés halogénés en composés inorganiques facilement récupérables^{48,63,72}. Ces différentes méthodes seront détaillées dans le Chapitre III. Grâce au recyclage chimique, il est possible de récupérer le brome mais également l'antimoine, un élément rare utilisé dans de multiples applications et figurant parmi les métaux les plus essentiels¹³.

Les recherches sur le recyclage chimique des matières plastiques bromées présentent un fort potentiel mais n'en sont qu'à leur début car les procédés doivent être optimisés afin d'augmenter la qualité des produits, limiter la consommation énergétique et le coût du procédé ainsi que les pollutions secondaires qui pourraient avoir lieu. De plus, à cause de la composition complexe des matières plastiques issues des D3E, les mécanismes de dégradations et leur cinétique ne sont pas encore entièrement compris⁴⁸.

I.1.4.4 La valorisation énergétique

La valorisation énergétique consiste à incinérer les déchets pour récupérer de l'énergie via la production de chaleur ou d'électricité. Les polymères ont une haute valeur calorifique et sont donc une source appropriée pour la production d'énergie. Les matières plastiques peuvent être co-incinérées avec d'autres déchets ou utilisées comme combustible solide de récupération (CSR)²².

Le traitement thermique des déchets plastiques contenant des RFs est compliqué et cher à cause de la quantité importante d'halogènes. Des études ont montré que le taux de brome dans les D3E était de l'ordre de 1,7 à 5,2% et le taux de chlore entre 0,1 et 4,4%. Les déchets contenant plus de 1% d'halogènes sont traités dans des incinérateurs pour déchets dangereux en Europe. En effet, la combinaison du brome, du chlore et de métaux catalytiques peut engendrer la formation de grandes quantités de dibenzofuranes et les dibenzodioxines polychlorés (PCDD/PCDF), de PBDD/PBDF et de dibenzofuranes et les dibenzodioxines polyhalogénés (PXDD/PXDF) dans d'autres incinérateurs. Les rejets de POPs et de gaz acides doivent être surveillés car l'inflammabilité des matières plastiques ignifugées est réduite ce qui a pour effet de favoriser la formation de produits de combustion incomplète si l'incinération n'est pas effectuée dans des chambres de combustions efficaces chauffant jusqu'à 1100°C^{22,73}. La transformation des PBDE en produits plus toxiques comme les PBDD/PBDF est également un paramètre à surveiller. Enfin, du bromure d'hydrogène (HBr), un gaz corrosif peut être généré ce qui implique que les gaz et fumées d'échappement doivent être traités. Ces gaz corrosifs ont également pour inconvénient d'endommager les parties métalliques des installations²².

1.2 Conclusion et programme de recherche

Ce chapitre a permis de faire un état des lieux sur les RFBs et les D3E et de rassembler les connaissances nécessaires à la compréhension du sujet.

Les retardateurs de flammes sont ajoutés dans les matières plastiques pour satisfaire les normes de résistance au feu et limiter les incendies. La catégorie des RFB est la plus utilisée car ce sont les plus efficaces du fait de leur décomposition juste avant la matrice polymère. Cependant, certains d'entre eux sont aujourd'hui interdits et réglementés notamment à cause de leurs effets nocifs sur la santé et l'environnement. Les centres de démantèlement et de tri des D3E ont donc pour obligation de trier les matières plastiques en fonction de leur concentration en brome et d'écarter les fractions trop concentrées (>2000 mg de brome/kg). Pour cela différentes techniques de détection et de séparation peuvent être utilisées.

Les fractions écartées sont considérées comme non recyclables car les concentrations en PBDE, en PBB et en HBCDD sont susceptibles d'être supérieures aux seuils imposés dans le règlement européen 2019/1021 qui porte sur les POPs.

L'étude se concentre sur une matière plastique issue d'un gisement réel de D3E afin de prendre en compte les difficultés intrinsèques à ce gisement et d'être transposable sur le long terme à un procédé de recyclage de dimension industrielle. L'ABS étant un des polymères les plus présents dans les D3E, cette matière a été choisie pour cette étude. Le lot d'étude est donc constitué de broyats d'ABS qui ont été écartés lors du tri du fait de leur concentration en brome trop élevée.

Afin de connaître la concentration en brome et en RFB POP, la caractérisation du lot d'étude est une étape primordiale pour l'étude et permettra de se situer par rapport à la réglementation. Le lot étant issu d'un gisement réel, il comporte un mélange d'ABS de formulations différentes et probablement des impuretés. Un échantillonnage représentatif devra donc être réalisé avant toute caractérisation. L'analyse du lot d'étude permettra ensuite d'identifier les impuretés présentes dans la matière et de mesurer ses propriétés mécaniques et thermiques. La caractérisation complète de la matière fera l'objet du Chapitre II.

Le recyclage mécanique qui consiste à fondre la matière par extrusion pour former de nouveaux granulés semble être la solution de recyclage la plus adaptée à la problématique et la plus simple à mettre en œuvre. De plus, son impact environnemental est généralement inférieur à celui du recyclage chimique dans diverses applications^{74,75}. Cependant, la matière étudiée a été écartée lors du tri car elle est trop concentrée en brome et n'est donc pas recyclable en l'état. Après l'étape de caractérisation et la quantification des RFBs présents, il s'agira donc de réduire la concentration en RFBs POPs afin de satisfaire la législation et de pouvoir recycler la matière sans risque pour l'environnement et la santé humaine. Pour cela, différentes méthodes de pré-traitement parmi celles identifiées dans la littérature seront testées sur la matière issue du lot d'étude dans le Chapitre III. Plus précisément, des solutions réalisables industriellement telles que l'extraction avec du CO₂ supercritique et la dissolution-précipitation seront étudiées. L'efficacité de l'extraction des RFBs sera mesurée afin de savoir si elle est suffisante pour satisfaire la législation. L'impact des traitements sur le polymère sera également déterminé afin de savoir s'il engendre des dégradations de la matière car l'objectif final est d'obtenir une matière recyclée ayant de bonnes propriétés mécaniques.

L'impact environnemental des procédés de purification/dépollution est un paramètre important à prendre en compte pour statuer de l'intérêt du recyclage des matières plastiques contenant des RFBs comparativement avec les solutions de destruction employées actuellement. Une analyse d'impacts

sera, par conséquent, effectuée dans le Chapitre IV pour chaque procédé afin de les comparer entre eux.

Les propriétés mécaniques des matières recyclées sont souvent inférieures à celles des polymères vierges, c'est pourquoi dans une ultime étape, l'application consistant à incorporer la matière recyclée dans des structures multicouches sera étudiée. L'objectif est d'améliorer les propriétés mécaniques et esthétiques de l'ABS recyclé débromé par surmoulage sur une matière vierge. La matière vierge constituera la couche extérieure visible et masquera l'aspect gris et terne de la matière recyclée. L'adhésion interfaciale entre les couches est un paramètre important à prendre en compte car l'intégrité de la structure en dépend. Les propriétés mécaniques du multicouche et l'adhésion interfaciale seront donc déterminées dans le Chapitre IV après une synthèse bibliographique sur le sujet.

Le schéma suivant (Figure I.14) résume les principales étapes de ce travail.

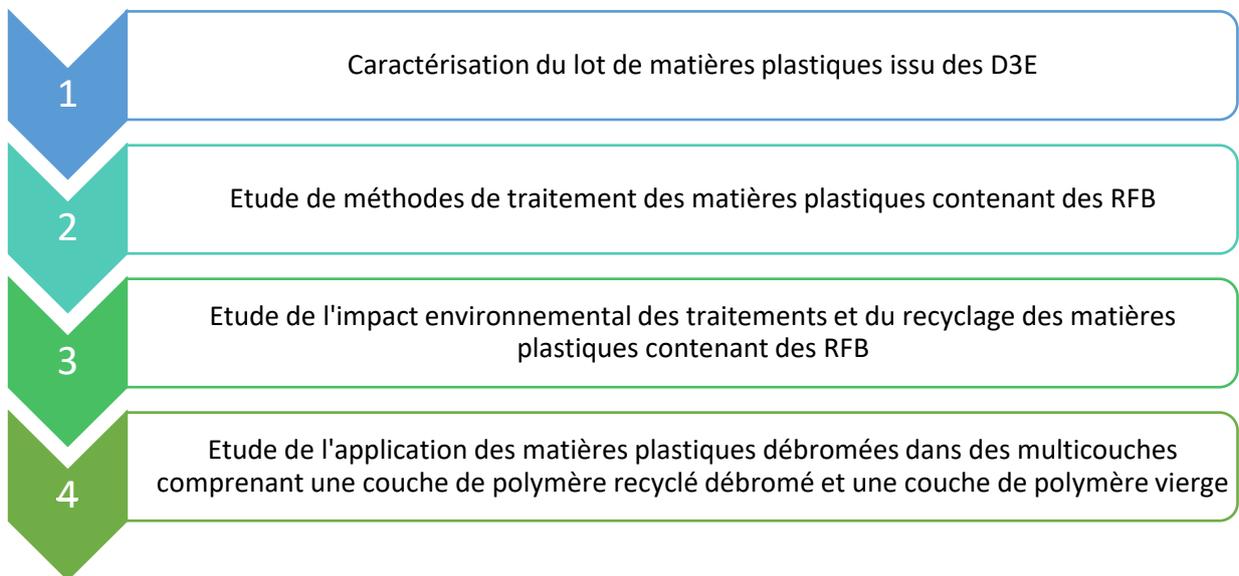


Figure I.14 : Résumé des étapes importantes de ce travail

Chapitre II

Caractérisation d'un lot de déchets
plastiques bromés provenant
d'équipements électriques et
électroniques

Chapitre II : Caractérisation d'un lot de déchets plastiques bromés provenant d'équipements électriques et électroniques

II.1	Caractéristiques et propriétés générales de l'ABS	44
II.1.1	Synthèse	44
II.1.2	Microstructure	44
II.1.3	Mise en œuvre	45
II.1.4	Propriétés	45
II.1.5	Vieillessement et dégradation.....	46
II.2	Echantillonnage du lot d'étude	47
II.3	Détermination de la composition du lot d'étude.....	49
II.4	Caractérisations des échantillons représentatifs du big bag	50
II.4.1	Analyse par Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) en Réflectance Totale Atténuée (ATR).....	50
II.4.2	Analyse des retardateurs de flammes bromés par GC-MS	52
II.4.3	Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	55
II.4.4	Analyse thermogravimétrique (ATG)	56
II.4.5	ATG couplée à la GC-MS (ATG/GC-MS)	60
II.4.6	Analyse des cendres	61
II.4.6.1	Détermination du taux de cendres	61
II.4.6.2	Analyse des cendres par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	62
II.4.6.3	Analyse des cendres par fluorescence X (FX).....	63
II.4.7	Analyse des échantillons représentatifs par fluorescence X	64
II.4.8	Détermination de la masse molaire par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	66
II.4.9	Détermination de la densité à l'état solide	67
II.4.10	Caractérisations rhéologiques et mécaniques	67
II.4.10.1	Mesure de l'indice de fluidité à chaud.....	68
II.4.10.2	Mesure des propriétés rhéologiques de l'ABS-D3E-Br et comparaison avec un ABS vierge	69
II.4.10.3	Etude de la résistance au choc Charpy	71
II.4.10.4	Etude du comportement en traction	72
II.5	Conclusion	73

Introduction

La première étape de ce projet consiste à analyser le lot de matières plastiques sur lequel reposera toutes les études par la suite. Ce lot est un big bag de 600 kg issu d'un gisement réel, fourni par un centre de démantèlement et de tri de déchets. Il est constitué de broyats de déchets plastiques d'équipements électriques et électroniques (D3E). Il comprend donc un mélange de matières plastiques de formulations différentes mais principalement constituées d'ABS ignifugé par des retardateurs de flammes bromés (RFB).

Dans un premier temps, une synthèse bibliographique est réalisée sur l'ABS afin de connaître ses propriétés générales.

La caractérisation du lot commence ensuite par une étape d'échantillonnage qui s'appuie sur différents prélèvements au sein du big bag. Ces prélèvements sont rassemblés pour former des échantillons représentatifs qui subiront des étapes de broyage, de micronisation et de tamisage avant d'être séparés en fractions de l'ordre de 5 g grâce à un diviseur rotatif. Les échantillons représentatifs sont ensuite analysés afin de déterminer leurs caractéristiques chimiques, physico-chimiques et thermiques.

L'objectif de ces caractérisations est de déterminer la composition du lot d'étude et de mettre en évidence les impuretés qu'il peut contenir afin de mieux appréhender son recyclage mécanique et les problématiques d'adhésion qu'elles peuvent engendrer lors des procédés de mise en œuvre. Une analyse des composés réglementés est également effectuée afin de se positionner par rapport à la législation. Enfin, des analyses mécaniques et rhéologiques sont réalisées pour d'estimer le champ d'application de la matière étudiée.

II.1 Caractéristiques et propriétés générales de l'ABS

II.1.1 Synthèse

Le poly(acrylonitrile-butadiène-styrène) (ABS) est obtenu par polymérisation radicalaire en masse ou en émulsion de trois monomères : l'acrylonitrile, le buta-1,3-diène et le styrène. Les proportions de chaque monomère peuvent varier de 15 à 35% d'acrylonitrile, de 5 à 30% de butadiène et de 40 à 60% de styrène en masse⁷⁶.

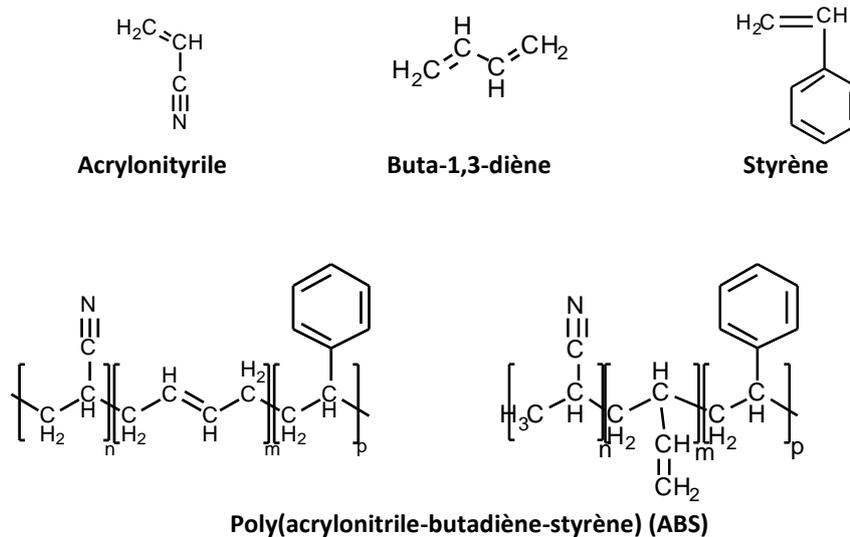


Figure II.1 : Structure chimique des monomères et de l'ABS

II.1.2 Microstructure

L'ABS est un thermoplastique amorphe composé d'une matrice de poly(styrène-acrylonitrile) (SAN) et d'une phase discontinue constituée de nodules de poly(buta-1,3-diène) (PBD) dispersés dans la matrice. Les phases SAN et PBD étant immiscibles et incompatibles, elles se séparent pour former des domaines. Le greffage entre la phase PBD et des chaînes de SAN par l'intermédiaire du greffage de monomères de styrène et d'acrylonitrile sur le PBD permet de conférer de bonnes propriétés mécaniques à l'ABS. Le copolymère est alors constitué de chaînes de SAN libres, de SAN greffé au PBD et de chaînes de PBD^{45,77}. La microstructure du polymère dépend de la méthode de synthèse utilisée et des proportions de chaque monomère utilisé⁷⁶. Ainsi, lorsque l'ABS est synthétisé en masse, un pourcentage maximal de 18% de PBD est obtenu à cause des limites de viscosité et les nodules obtenus sont relativement de grande taille (0,5 - 2 µm de diamètre) et contiennent de petites inclusions de SAN^{45,78} (Figure II.2).

Lorsque l'ABS est synthétisé en émulsion, il peut contenir entre 10 et 80% de PBD et les nodules obtenus sont plus petits (0,1 - 0,5 µm)^{45,78}. Les nodules peuvent aussi être polydispersés sous forme de petits nodules de 0,1 à 0,3 µm de diamètre et de nodules d'environ 1 µm de diamètre contenant des inclusions de SAN⁴⁵ (Figure II.2).

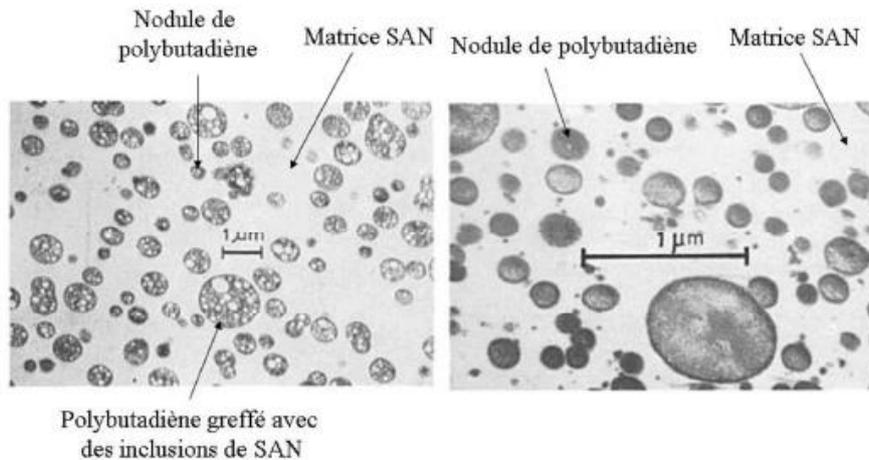


Figure II.2 : Morphologies de deux ABS synthétisés en polymérisation en masse (à gauche) et par émulsion (à droite) observée au microscope électronique à transmission (MET)⁷⁸

II.1.3 Mise en œuvre

L'ABS est légèrement hygroscopique^{viii} et doit donc être étuvé pendant 2-4h à 80°C avant la mise en œuvre. L'ABS peut être mis en œuvre par injection, extrusion, thermoformage, extrusion-soufflage, rotomoulage et fabrication additive. La température de mise en œuvre dépend du grade de l'ABS et des préconisations du fabricant. En injection, la température de la matière est généralement entre 190 et 240°C et la température du moule entre 40°C et 70°C. En extrusion, la matière est transformée entre 170 et 240°C et entre 190 et 240°C pour l'extrusion-soufflage. Le thermoformage, quant à lui, s'effectue entre 140 et 180°C^{76,79}.

II.1.4 Propriétés

L'ABS allie la résistance du polyacrylonitrile et du polystyrène avec la ténacité du PBD.⁸⁰ Les propriétés des ABS dépendent principalement de leur structure, c'est-à-dire de la taille et de la distribution des nodules de PBD, de la densité de réticulation du PBD, du niveau de greffage du SAN sur les nodules de PBD, de la masse molaire et de la distribution de la matrice SAN^{76,78}. La quantité d'acrylonitrile (AN) a également un impact sur les propriétés mécaniques de l'ABS puisqu'il a été démontré par Kim *et al.*⁸¹ qu'une séparation de phase avait lieu entre le SAN libre et le SAN greffé au PBD lorsque leur concentration en AN différait de plus de 5%. Cette séparation de phase a pour effet de diminuer l'adhésion entre les phases et de créer une dispersion non-uniforme des nodules de PBD responsable d'une perte de ténacité.

L'ABS est caractérisé par une haute résistance au choc liée à la présence de nodules d'élastomères (PBD). La résistance au choc dépend néanmoins de plusieurs paramètres tels que :

- Concernant la phase dispersée de PBD : sa proportion dans l'ABS, sa morphologie, la taille des nodules ainsi que sa densité de réticulation
- La masse molaire du SAN constituant la matrice et la proportion de SAN dans l'ABS
- La densité de greffage entre les nodules de PBD et la matrice SAN⁷⁶
- La différence de concentration en AN entre la matrice SAN et le SAN greffé au PBD

^{viii} Absorbe l'humidité de l'air

Ainsi la résistance au choc de l'ABS augmente avec le taux de PBD si celui-ci ne dépasse pas 30%⁸². Elle est également améliorée si la masse molaire de la matrice SAN augmente et si la composition en AN de la matrice SAN est similaire à celle du SAN greffé. Enfin la densité de greffage entre les nodules de PBD et la matrice SAN doit être importante pour permettre le transfert des contraintes de la matrice aux nodules de PBD qui agissent comme concentrateurs de contraintes^{76,81,83}.

Les propriétés mécaniques en traction dépendent également de la formulation du matériau :

- Lorsque la proportion en AN de la matrice SAN est similaire à celle du SAN greffé, la limite d'élasticité augmente⁸¹
- Quand le taux de PBD augmente, la limite d'élasticité et le module d'Young diminuent^{76,82}
- La quantité d'AN dans la matrice SAN augmente la ductilité de l'ABS et sa résistance à la déformation, à la fissuration et à la fatigue^{81,84}

En revanche, le module d'Young et la limite d'élasticité sont indépendantes de la masse molaire de la matrice SAN⁸⁴.

À vitesse de cisaillement élevée, les propriétés rhéologiques de l'ABS dépendent principalement de la composition et de la masse molaire de la matrice SAN non greffée et du taux de PBD greffé. Les courbes des modules élastiques et visqueux sont similaires à celles du SAN et le type de particule et la concentration en PBD ont un faible effet sur la variation de la viscosité avec la température. En revanche, la fraction greffée a une influence importante sur la viscosité à des taux de déformation faibles. Le temps de relaxation dépend ainsi de l'interaction particule-particule de PBD qui dépend fortement de la taille des particules, du greffage, de la morphologie et du taux de PBD. A faible taux de cisaillement, les particules de PBD agissent comme un caoutchouc réticulé⁸⁴.

Les propriétés des ABS peuvent également être modulées grâce à des additifs. Les additifs les plus couramment ajoutés aux ABS sont des lubrifiants, des agents de démoulage, des agents antistatiques, des stabilisants thermiques et anti-UV et des retardateurs de flamme⁷⁹.

Enfin, la température de transition vitreuse (T_g) de l'ABS se situe entre 105-115°C et le polymère se dégrade à partir de 276°C⁷⁹.

II.1.5 Vieillessement et dégradation

La présence de doubles liaisons C=C sur le PBD rend l'ABS sensible à l'oxydation. Cette dernière est favorisée par la chaleur et/ou les rayons UV de la lumière en présence d'oxygène. Les doubles liaisons insaturées C=C sont coupées, formant des radicaux libres qui peuvent devenir des acides carboxyliques (-COOH) en présence d'oxygène ou créer des réticulations du PBD. Ces dégradations de l'ABS se manifestent donc par la présence de groupes hydroxyles, carbonyles et esters qui sont facilement observables par infrarouge autour de 3650-2500 cm^{-1} (liaison O-H), 1300-1000 cm^{-1} (liaison C-O) et 1800-1640 cm^{-1} (liaison C=O)^{76,83,85,86}.

La rupture des liaisons C=C occasionne une perte de propriétés mécaniques car le PBD perd sa capacité à absorber l'énergie et un jaunissement ou une décoloration de la matière sont généralement observés. La dégradation de l'ABS peut commencer dès la mise en œuvre, se poursuivre tout au long de sa phase d'utilisation (vieillessement) et s'intensifier lors du recyclage mécanique. C'est pourquoi, des additifs stabilisants thermiques et anti-UV sont généralement ajoutés à la formulation pour allonger sa durée de vie⁷⁶.

Durant le recyclage mécanique, la dégradation thermique de la matière est plus fréquente à cause de l'accumulation des groupements porteurs d'oxygène sur les chaînes de polymère lors de son utilisation et de la perte d'efficacité des additifs au cours du temps. Ceci est à l'origine de l'amoindrissement des propriétés mécaniques du polymère recyclé par rapport à son homologue vierge. L'ajout de modifiants choc à l'ABS recyclé tels que le poly(méthacrylate-butadiène-styrène) (MBS) et le poly(styrène-butadiène-styrène) (SBS) ou le mélange avec une quantité appropriée d'ABS vierge peut permettre de contrebalancer cet effet^{78,85}.

II.2 Echantillonnage du lot d'étude

L'échantillonnage est une étape délicate car au sein d'un lot de D3E, différentes matières plastiques avec des formulations différentes sont mélangées de façon hétérogène. Des hétérogénéités de constitution et de distribution existent et peuvent induire des erreurs d'interprétation si l'échantillonnage n'est pas représentatif. La méthode de prélèvement utilisée dans cette étude s'inspire de la norme expérimentale XP CEN/TS 17188⁸⁷ appliquée aux pneus usagés non réutilisables et de l'étude de Rabeau Epsztein *et al.*⁸⁸ La Figure II.3 détaille les différentes étapes de la méthode d'échantillonnage utilisée pour ce projet.

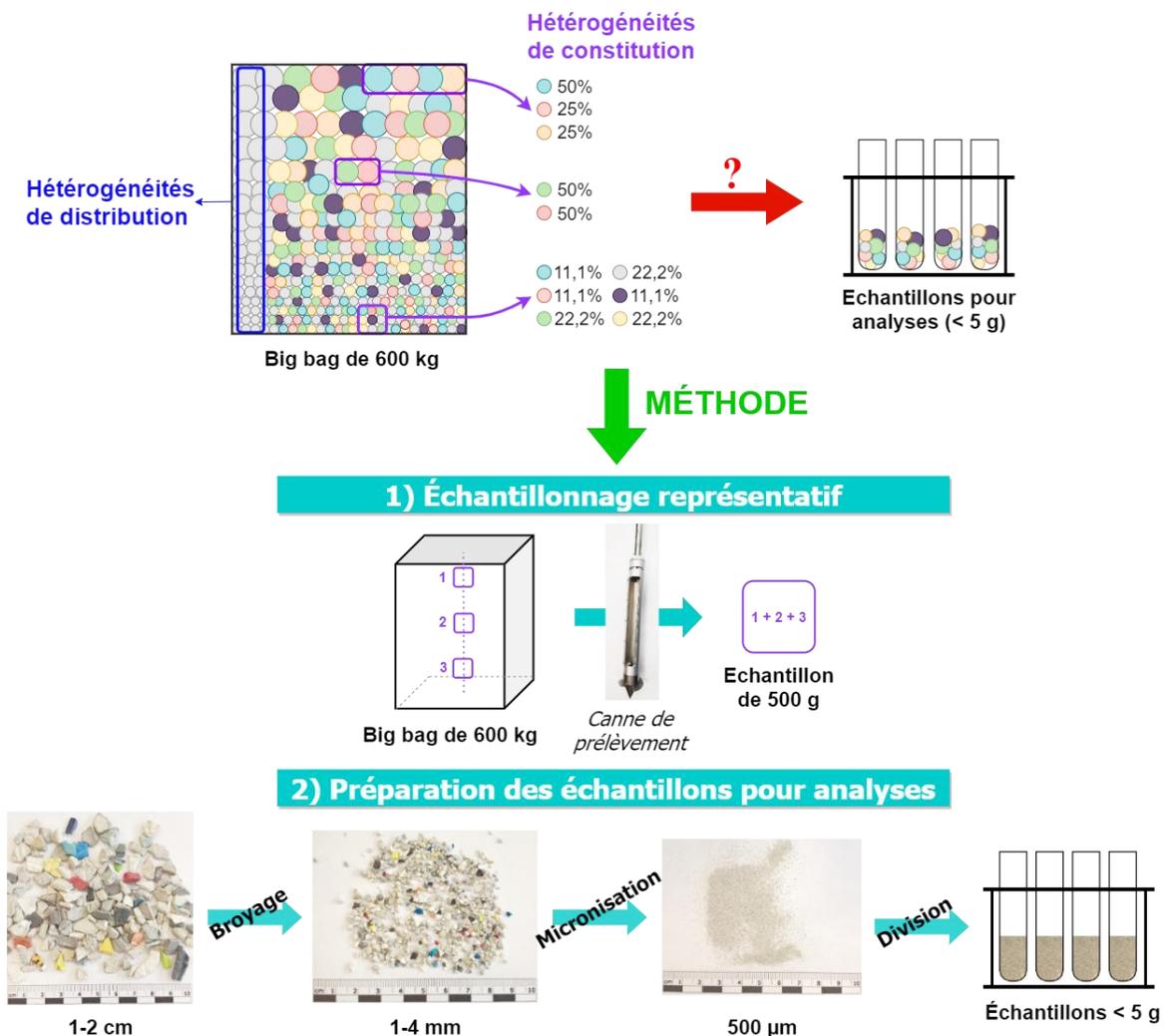


Figure II.3 : Méthode d'échantillonnage utilisée pour cette étude

La première étape de l'échantillonnage consiste à effectuer trois prélèvements au centre du big bag et le long de l'axe vertical comme schématisé sur la Figure II.3, 1. Ils doivent avoir une masse d'au moins 150 g chacun et sont obtenus grâce à une canne de prélèvement Buertkle « Cistern Sampler ». Le prélèvement s'effectue du haut vers le bas afin de ne pas modifier la constitution des couches inférieures. Selon la norme, le premier prélèvement doit être effectué à environ 20 cm de la surface, le second à mi-hauteur et le dernier à 20 cm du fond.

Chaque prélèvement est ensuite pesé et les éléments indésirables tels que les métaux sont retirés manuellement à l'aide d'un aimant. Les éléments indésirables qui ont été trouvés sont principalement des pièces métalliques ferreuses, des cartes de circuits imprimés, des câbles électriques, des fils de cuivre, des élastomères et des mousses (Figure II.4). La masse de métal ferreux présent dans le lot est estimée à environ 0,08%.



Figure II.4 : Éléments indésirables présents dans le big bag : 1) Pièces métalliques ferreuses, 2) Câbles électriques, 3) Fils de cuivre, 4) Cartes de circuit imprimé et 5) Mousses et élastomères

Dans notre cas, la canne prélève entre 220 et 390 g de broyats de matières plastiques. Les trois prélèvements sont ensuite cryobroyés séparément grâce à un broyeur RETSCH SM2000 afin de réduire la taille des éléments à moins de 4 mm. Pour ce faire, les broyats sont d'abord immergés dans de l'azote liquide pour faciliter leur broyage et minimiser l'échauffement dans le broyeur. Puis 150 g environ de chaque prélèvement sont retenus de façon aléatoire. Les trois prélèvements de 150 g sont ensuite mélangés afin de former un échantillon représentatif d'environ 450 g.

Dans le but d'étudier l'homogénéité du lot, quatre autres échantillons représentatifs sont formés de la même manière à partir de prélèvements effectués dans les coins du big bag, comme illustré sur la Figure II.5. Ces échantillons supplémentaires (Ech 2 à 5) sont analysés à titre comparatif avec l'échantillon central (Ech 1) qui est, selon la norme, à lui seul représentatif du big bag.

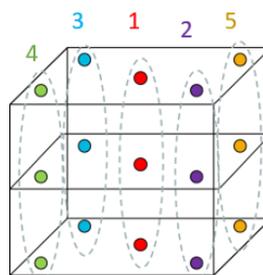


Figure II.5 : Emplacement des prélèvements effectués au sein du big bag pour former les 5 échantillons représentatifs

L'ultime étape de l'échantillonnage consiste à réduire la taille des broyats puis à diviser les échantillons (Figure II.3, 2)). Les échantillons représentatifs de 450 g sont donc micronisés une première fois avec un microniseur RETSCH ZM 200 équipé d'un tamis de 1 mm puis une seconde fois avec un tamis de 500 μm . Comme pour l'étape de broyage, les échantillons sont d'abord plongés dans de l'azote liquide afin de limiter l'échauffement lors de la micronisation.

Chaque échantillon est ensuite tamisé avec un tamiseur de type RETSCH AS200 équipé d'un tamis de 500 μm placé sous un tamis de 1 mm.

Le diviseur rotatif RETSCH PT100 est ensuite utilisé pour diviser l'échantillon en huit et obtenir des fractions d'environ 50 g. Cet appareil est utilisé afin d'obtenir une division précise qui n'est pas influencée par des différences de granulométrie, de densité et de formes des particules. L'un des échantillons de 50 g obtenu lors de la division est ensuite redivisé en huit pour obtenir des échantillons représentatifs d'environ 5 g qui serviront pour les différentes analyses.

Dans les parties suivantes, les résultats obtenus pour les cinq échantillons représentatifs, nommés Ech 1 à 5 sont comparés afin d'étudier l'homogénéité du lot et la représentativité de l'échantillonnage.

II.3 Détermination de la composition du lot d'étude

Afin de déterminer la nature et la proportion des matières plastiques présentes dans le big bag, 100 broyats de 1-2 cm prélevés au centre du big bag (position 2, Figure II.3) sont analysés individuellement par infrarouge à transformée de Fourier en réflectance totale atténuée (IRTF-ATR). Les analyses sont réalisées avec une résolution de 2 cm^{-1} et 32 balayages.

89 échantillons présentent un spectre typique de l'ABS avec des bandes d'absorption autour de 1450-1600 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C})$), 2240 cm^{-1} ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) et 3025-3085 cm^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{H})$ des aromatiques). Cette proportion importante d'ABS s'explique par le tri sélectif subi en amont par le lot étudié. Des spectres similaires mais ne contenant pas la bande à 2240 cm^{-1} , caractéristique de la vibration $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ sont également enregistrés et suggèrent la présence de polystyrène (PS). Des bandes autour de 2949 ($\nu(\text{C}-\text{H})$ du CH_3), 1375 ($\delta(\text{C}-\text{H})$ du CH_3) et 1449 cm^{-1} ($\delta(\text{C}-\text{H})$ du CH_2) permettent d'identifier le polypropylène (PP).⁸⁶ Au total, neuf spectres correspondant à d'autres polymères que l'ABS sont enregistrés : PS, poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), résine phénoxy, polycarbonate (PC), polyamide-6 (PA-6), PP, poly(styrene-co-méthacrylate de méthyle-co-acrylonitrile) et poly(styrene-co-méthacrylate de butyle). Enfin, le carbonate de calcium (CaCO_3), dont la provenance est inconnue, est identifié grâce aux bandes caractéristiques de CO_3 : 1726, 1395, 871 and 712 cm^{-1} .⁸⁹

La Figure II.6 résume les résultats obtenus en pourcentages correspondant au nombre d'échantillons sur les 100 analysés.

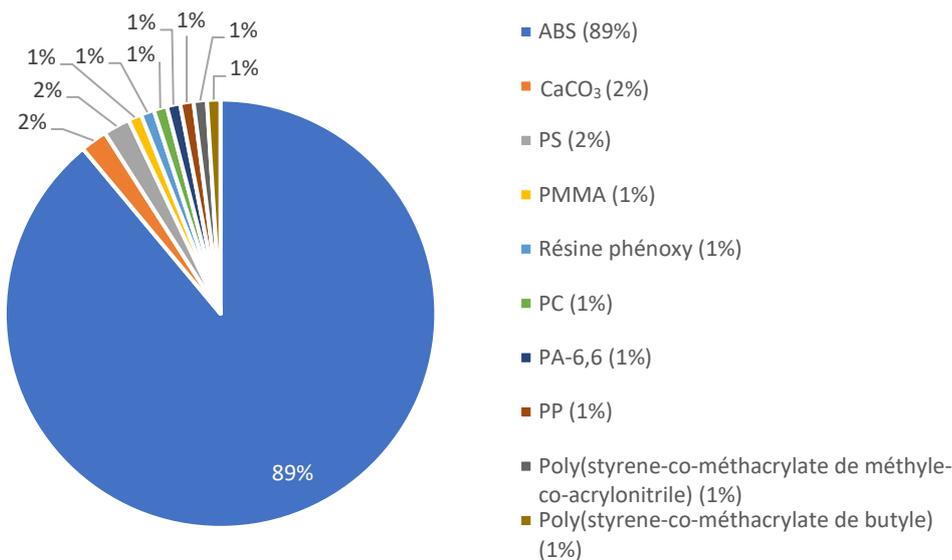


Figure II.6 : Composition du lot de D3E étudié (en pourcentage unitaire)

II.4 Caractérisations des échantillons représentatifs du big bag

II.4.1 Analyse par Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) en Réflectance Totale Atténuée (ATR)

L'analyse par IRTF-ATR est utilisée pour mettre en évidence la présence d'impuretés dans les échantillons représentatifs issus du lot. Les analyses sont réalisées avec une résolution de 2 cm^{-1} et 64 balayages sur les cinq échantillons représentatifs. Les spectres infrarouges obtenus étant superposables, la Figure II.7 représente un exemple type de spectre obtenu et sa comparaison avec un ABS vierge. Le Tableau II.1 reporte l'indexation des bandes.

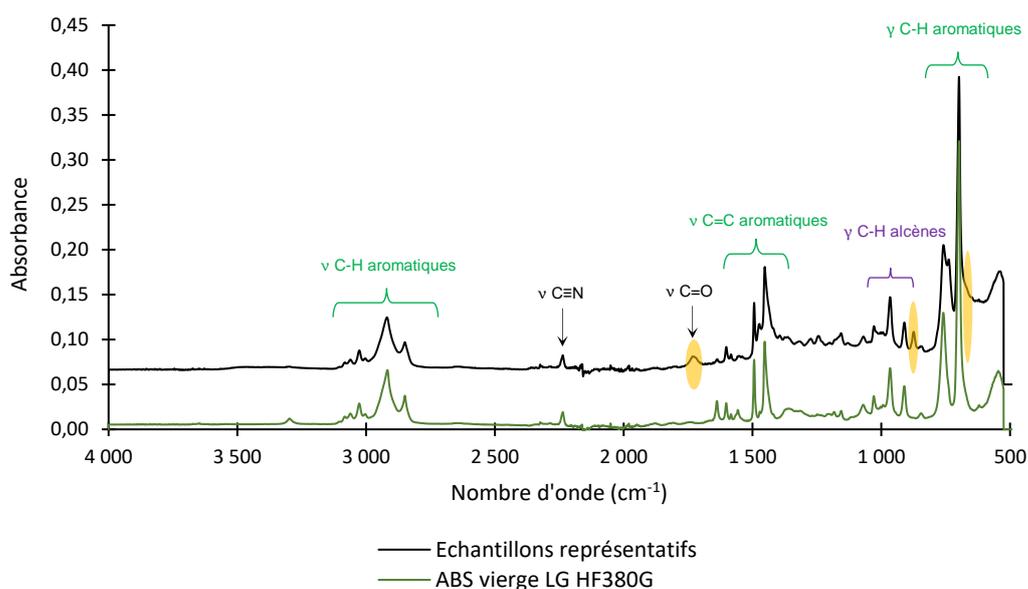


Figure II.7 : Comparaison d'un spectre IR typique obtenu lors de l'analyse des échantillons représentatifs issus du big bag avec un ABS vierge

La superposition du spectre IRTF de l'échantillon étudié avec celui d'un ABS vierge de référence (ABS HF380G) confirme que les échantillons sont principalement constitués d'ABS, ce qui est en accord avec l'analyse précédente des broyats. L'analyse ne permet pas de mettre en évidence les impuretés organiques qui avaient été détectées lors de l'analyse individuelle des broyats à cause de leur faible proportion dans le lot. Cependant, trois bandes supplémentaires présentes dans le spectre IR des échantillons représentatifs sont observées (738, 874 et 1733 cm^{-1}). Elles sont mises en évidence en jaune sur la Figure II.7 et le Tableau II.1.

La bande à 1733 cm^{-1} caractéristique d'une liaison C=O, pourrait correspondre à un additif présent dans la matrice polymère ou à une oxydation de la matrice polymère, liée au vieillissement⁹⁰. Les bandes à 738 et 874 cm^{-1} pourraient provenir d'additifs présents dans la matrice polymère tels que les RFB. D'après Altwaiq *et al.*⁵³ les bandes caractéristiques des liaisons avec le brome sont : $\delta(\text{Alkyl-Br}) = 680\text{-}515 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{Aryl-Br}) = 1075\text{-}1030 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu(\text{C-Br}) = 700\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$. Seule la bande à 738 cm^{-1} pourrait correspondre à une liaison C-Br mais elle pourrait également être due à une déformation $\gamma(\text{C-H})$ des aromatiques qui serait décalée par rapport à la bande à 758 cm^{-1} du fait du nombre de substituants présents sur les cycles aromatiques des PBDE ou du TBBPA par rapport aux cycles aromatiques du styrène présent dans l'ABS.

Tableau II.1 : Indexation des bandes IR obtenues lors de l'analyse des échantillons représentatifs

Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité	Vibration	Correspondance
537	f		
698	F	γ C-H aromatique	Styréniques
738	m	γ C-H aromatique	Styréniques
758	m	γ C-H aromatique	Styréniques
874	f	γ C-H aromatique	Styréniques
910	f	γ R-CH=CH ₂	Butadiène
966	m	γ R-CH=CH-R'	Butadiène
1028	f	δ CH aromatique	Styréniques
1069	f	δ CH aromatique ou C-O dialkyl éther	Styréniques ou additifs
1156	f	δ CH aromatique ou C-O dialkyl éther	Styréniques ou additifs
1244	f	ν C-O	Oxydation ou additifs
1452	m	ν C=C aromatique	Styréniques
1473	f	δ CH ₂ alcanes	Chaînes polymères
1493	m	ν C=C aromatique	Styréniques
1602	f	ν C=C aromatique	Styréniques
1733	f	ν C=O	Oxydation ou additifs
2237	f	ν C \equiv N saturé	Acrylonitrile
2855	f	ν_s CH ₂ des chaînes polymères	Chaînes polymères
2919	f	ν_a CH ₂ des chaînes polymères	Chaînes polymères
3026	f	ν C-H (=C-H) aromatiques	Styréniques
3061	f	ν C-H (=C-H) aromatiques	Styréniques
3083	f	ν C-H (=C-H) aromatiques	Styréniques

Légende : f : faible ; F : forte ; m : moyenne ; δ : vibration de déformation ; γ : vibration de déformation hors du plan ; ν : vibration d'élongation

Dans la suite de l'étude, des extractions ont été réalisées sur la matière plastique et ont permis de récupérer des extraits (voir Chapitre III). Les spectres IR des extraits présentent des bandes autour de 735, 875 et 1715 cm⁻¹ ce qui confirme que les trois bandes supplémentaires observées lors de la comparaison de la matière étudiée avec un ABS vierge proviennent d'additifs présents dans la matrice polymère.

II.4.2 Analyse des retardateurs de flammes bromés par GC-MS

Comme énoncé dans le Chapitre I, certains RFB sont aujourd'hui interdits et leur concentration dans les déchets doit être inférieure à un seuil fixé par la réglementation CE 2019/1021⁷ pour qu'ils puissent être valorisés. Les RFB présents dans les cinq échantillons représentatifs issus du lot sont donc extraits puis analysés par GC-MS en utilisant une méthode issue de la norme IEC 62321-6 détaillée dans la Partie expérimentale⁹¹. Les résultats obtenus pour chaque échantillon sont répertoriés dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 : Quantification des retardateurs de flammes bromés dans les cinq échantillons représentatifs

RFB	N° CAS	Concentration (mg/kg)				
		Ech 1	Ech 2	Ech 3	Ech 4	Ech 5
Monobromobiphényles	2113-57-7	< 5	< 5	< 10	< 5	< 5
Dibromobiphényles	92-86-4	< 5	< 5	< 10	< 5	< 5
Tribromobiphényles	59080-33-0	< 5	< 5	< 10	< 5	< 5
Tétabromobiphényles	60044-24-8	< 5	< 5	< 10	< 5	< 5
Pentabromobiphényles	59080-39-6	< 5	< 5	< 10	< 5	< 5
Hexabromobiphényles	59080-40-9	< 5	10	< 10	< 5	< 5
Heptabromobiphényles	88700-06-5	< 5	< 5	< 10	< 5	< 5
Octabromobiphényle	67889-00-3	< 5	< 10	< 10	< 5	< 5
Nonabromobiphényle	69278-62-2	< 10	< 20	< 20	< 10	< 1
Decabromobiphényle	13654-09-6	< 50	< 50	< 100	< 50	< 50
Σ PBB		< 50	29,7	< 100	< 50	< 50
Monobromodiphényléthers	101-55-3	< 5	< 5	<10	< 5	< 5
Dibromodiphényléthers	2050-47-7	< 5	< 5	<10	< 5	< 5
Tribromodiphényléthers	147217-80-9	< 5	< 5	<10	< 5	< 5
Tétabromodiphényléthers	5436-43-1	< 5	<5	<10	< 5	< 5
Pentabromodiphényléthers	60348-60-9	< 5	<5	<10	< 5	< 5
Hexabromodiphényléthers	68631-49-2	395	360	349	265	354
Heptabromodiphényléthers	207122-16-5	2210	1990	1890	1270	1180
Octabromodiphényléthers	117964-21-3	1740	1770	1590	1040	905
Nonabromobiphényléthers	437701-79-6	630	599	565	520	609
Décabromodiphényléthers	1163-19-5	2160	2030	1890	1600	2190
Hexabromocyclododécane	3194-55-6	421	468	437	< 100	< 100
Σ PBDE		7140	6740	6280	4700	5230
3,3',5,5'- Tétabromobisphénol A	79-94-7	68700	30500	67600	2020	26400
Somme des RFB		76261	37738	74317	6720	31630

La diversité des RFB détectés montre la complexité du lot étudié. Le 3,3',5,5'-tétrabromobisphénol A (TBBPA) est le retardateur de flammes le plus présent dans les échantillons analysés même si sa concentration est variable. La concentration en TBBPA de l'échantillon 4 est très inférieure aux autres échantillons et indique un problème d'hétérogénéité. Concernant les autres RFB analysés, leurs concentrations dans les échantillons représentatifs sont du même ordre de grandeur mais différent à cause de l'hétérogénéité de la matière et de la précision de l'analyse (limite de quantification de 1 à 10 mg/kg selon les RFB). La présence majoritaire du TBBPA est cohérente avec la littérature car ce RFB est considéré comme un des RFB les plus communément utilisés à l'heure actuelle²⁴.

Les résultats obtenus sont comparés aux seuils fixés par le règlement CE 2019/1021⁷ concernant les déchets valorisables et les nouveaux produits commercialisés (voir Tableau II.3). Ces résultats sont également représentés de façon plus visuelle sur la Figure II.8.

Tableau II.3: Quantification des retardateurs de flammes bromés dans les échantillons représentatifs et comparaison avec les seuils réglementaires (2019/1021/UE)⁷

Retardateurs de flamme	Seuils imposés (mg/kg)		Concentration (mg/kg)					Moyenne	Ecart type
	Nouveaux produits	Valorisation des déchets	Ech 1	Ech 2	Ech 3	Ech 4	Ech 5		
TétraBDE	< 10 *		< 5	<5	<10	<5	<5	< 5	
PentaBDE	< 10 *		< 5	<5	<10	<5	<5	< 5	
HexaBDE	< 10 *		395	360	349	265	354	344	48
HeptaBDE	< 10 *		2210	1990	1890	1270	1180	1708	457
Tétra + penta + hexa + hepta + décaBDE	500 **	1000	4765	4380	4129	3135	3424	4027	560
OctaBDE	< 1000		1740	1770	1590	1040	905	1409	407
DécaBDE	< 10 *		2160	2030	1890	1600	2190	1974	240
∑ PBDE	< 1000 ***		7140	6740	6280	4700	5230	6018	1026
∑ PBB	< 1000 ***		< 50	29,7	<100	<50	<50	< 10	
HexaBB		50	< 5	10,2	<10	<5	<5	< 50	
HBCDD	100	1000	421	468	437	<100	<100	305	

Légende :

* Dans les substances

** Dans les mélanges ou les articles, sauf dans les EEE

*** Dans les EEE

Les résultats en orange dans le Tableau II.3 sont au-dessus du seuil de concentration fixé par le règlement européen CE 2019/1021 concernant les nouveaux produits commercialisés. En d'autres termes, cela correspond à la quantité maximale de RFB autorisés dans les nouveaux produits manufacturés. Ceux en rouge sont au-dessus du seuil de concentration légal qui détermine si le déchet pourra être valorisé⁷.

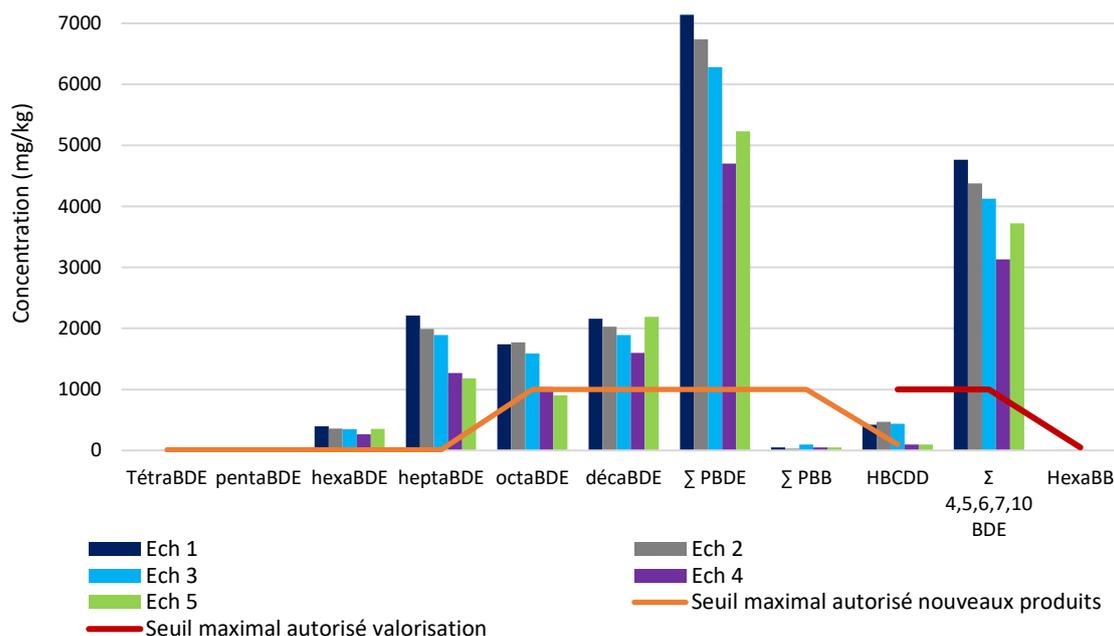


Figure II.8 : Comparaison des résultats d'analyse des échantillons représentatifs aux seuils maximaux autorisés dans les nouveaux produits commercialisés (CE 2019/1021)

Les concentrations en retardateurs de flamme considérés comme polluants organiques persistants (POP) dans les échantillons représentatifs sont au-dessus des seuils fixés par la réglementation dans le cadre des nouveaux produits, en particulier concernant les dérivés hexa, hepta et décabromodiphényl éther (BDE). La somme des polybromodiphényléthers (PBDE) est donc largement au-dessus du seuil maximal autorisé dans les nouveaux produits, et représente jusqu'à 7 fois le seuil pour l'Ech 1. Seul l'Ech 5 rentre dans le cadre légal pour l'octaBDE. Les concentrations en hexabromocyclododécane (HBCDD) des Ech 1, 2 et 3 sont également supérieures à la limite légale⁹². Enfin, la somme des dérivés tétra, penta, hexa, hepta et décaBDE est entre 3 et 4 fois supérieure à la limite fixée par la réglementation concernant la valorisation des déchets.

Ces résultats montrent que ces déchets plastiques issus de D3E ne pourraient pas être revendus tels quels et que la législation a évolué depuis la commercialisation des équipements électriques et électroniques, contenant des RFB, que l'on retrouve actuellement à l'état de déchets. Ces D3E ne peuvent pas non plus être recyclés ou valorisés directement car leur concentration en RFB-POP est supérieure au seuil fixé pour la valorisation des déchets. Ils doivent donc être traités de manière à extraire les POP ou à les transformer en produits non POP, selon les méthodes citées dans le règlement CE 2019/1021, c'est-à-dire soit par traitement physico-chimique, soit par incinération ou utilisation comme combustibles⁷.

II.4.3 Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Des analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sont effectuées afin de déterminer les propriétés thermiques des échantillons représentatifs et éventuellement d'identifier la présence d'impuretés. Les conditions opératoires sont définies dans la Partie expérimentale. Chaque échantillon représentatif est analysé en triplicat. Les résultats obtenus sont similaires à part pour le deuxième échantillon qui ne présente pas de température de fusion (T_f) ni de cristallisation (T_c). La Figure II.9 représente l'allure typique des thermogrammes obtenus pour les cinq échantillons représentatifs lors du deuxième cycle de chauffe et lors du refroidissement. Le Tableau II.4 synthétise les résultats moyens obtenus.

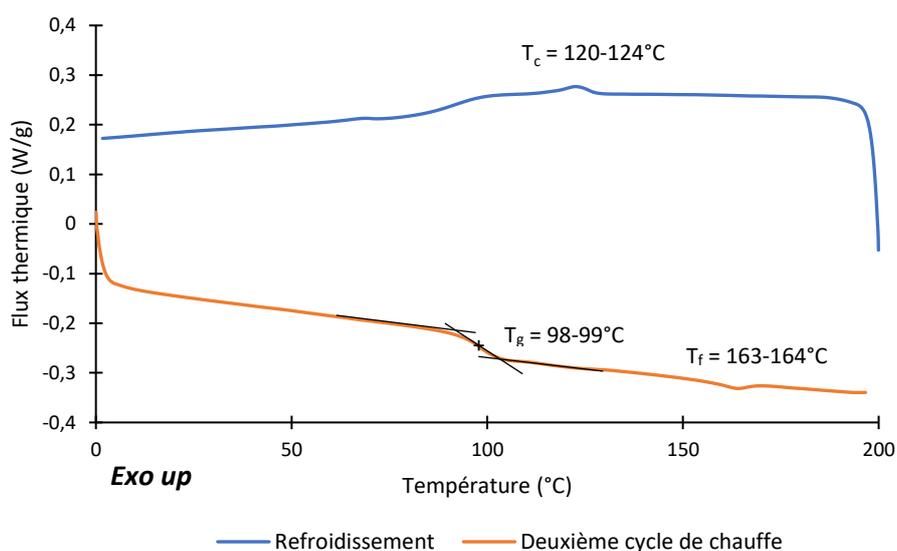


Figure II.9 : Courbe typique obtenue en DSC lors de l'analyse des échantillons représentatifs

Une transition vitreuse autour de 98°C caractéristique de l'ABS est observée⁹³. De légers pics endothermique et exothermique sont également visibles respectivement autour de 163-164°C et de 120-124°C. L'ABS étant amorphe, ces pics traduisent la présence d'un polymère semi-cristallin dans l'échantillon, en faible proportion. Les températures auxquelles apparaissent ces pics endothermiques et exothermiques pourraient correspondre respectivement à la température de fusion et à la température de cristallisation du PP^{93,94}. Ce résultat est cohérent avec les résultats de l'analyse des 100 broyats issus du big bag par IRTF-ATR où du PP a été identifié.

Tableau II.4 : Synthèse des résultats moyens obtenus en DSC pour chaque échantillon représentatif

Echantillon	T_g (°C)	T_f (%)	T_c (%)	Delta Cp (J/g.°C)	Delta Hf (J/g)	Delta Hc (J/g)
Ech 1	98 ± 1	164,0 ± 0,2	121 ± 1	0,32 ± 0,1	0,8 ± 0,2	0,7 ± 0,1
Ech 2	99 ± 1	/	/	0,259 ± 0,02	/	/
Ech 3	98,4 ± 0,8	163,7 ± 0,5	123,8 ± 0,7	0,30 ± 0,01	0,4 ± 0,12	0,3 ± 0,1
Ech 4	99,0 ± 0,9	164,0 ± 0,8	123,2 ± 0,4	0,26 ± 0,02	0,7 ± 0,8	0,5 ± 0,6
Ech 5	98,9 ± 0,6	163,7 ± 0,3	121 ± 1	0,23 ± 0,02	0,20 ± 0,01	0,36 ± 0,02
Moyenne	98,5	163,9	122,3	0,3	0,4	0,4
Ecart type	0,9	0,5	1,6	0,03	0,4	0,2

Des analyses complémentaires jusqu'à 280°C ont été réalisées afin de vérifier la présence d'un pic de fusion du PA-6,6 autour de 260°C. En effet, l'analyse de 100 échantillons en IRTF avait montré sa présence dans le lot à hauteur de 1%. Néanmoins, aucun pic n'a été observé ce qui suppose que le PA-6,6 est présent en une quantité inférieure au seuil de détection de l'appareil.

II.4.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Des analyses thermogravimétriques sont effectuées afin de connaître la résistance à la dégradation thermique de la matière et d'évaluer la température maximale qui pourra être préconisée lors des procédés de mise en œuvre. Chaque échantillon représentatif a été analysé deux fois. Les résultats obtenus sont similaires et par conséquent, un seul thermogramme type est représenté ci-dessous sur la Figure II.10. Néanmoins, les résultats obtenus pour les cinq échantillons représentatifs sont résumés dans le Tableau II.5.

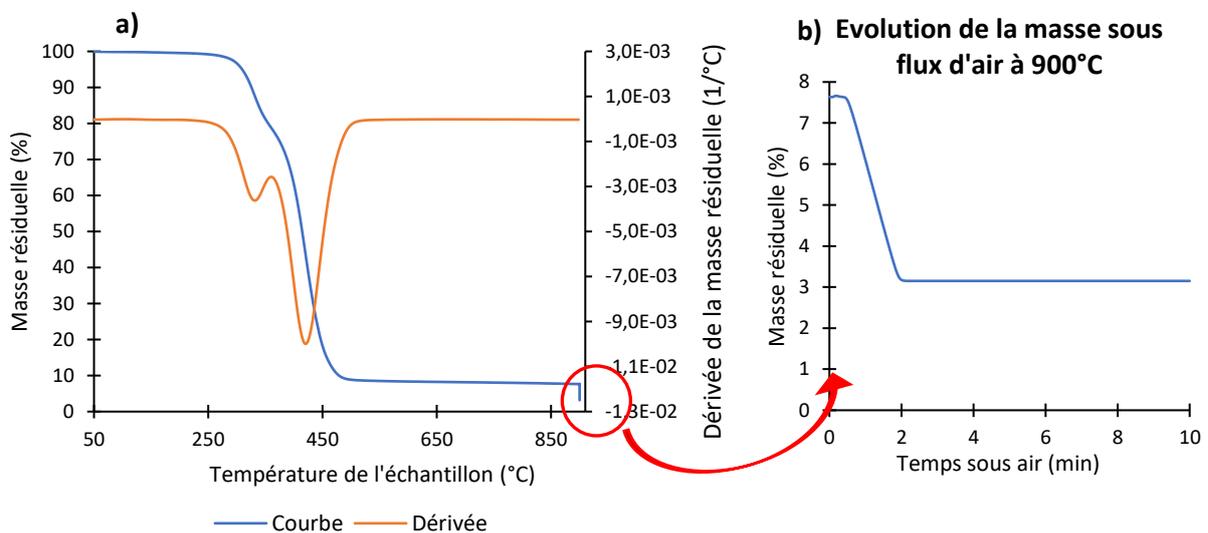


Figure II.10 : Résultats typiques obtenus pour les échantillons représentatifs issus du big bag : a) Courbe ATG et sa dérivée obtenue sous azote, b) Masse résiduelle obtenue lors du passage sous air à la fin de l'analyse

Deux décompositions sont observées : la première correspond à 21% de perte de masse et commence autour de 300°C avec une température de décomposition de 330°C alors que la seconde dégradation débute à 395°C et implique une perte de masse de 71%. La température de décomposition, correspondant au deuxième pic de la dérivée, est de 420°C. Les résidus en fin d'analyse correspondent à environ 8% de la masse initiale. Parmi ceux-ci, on compte en moyenne 4,6% de résidus carbonés qui sont éliminés lors du passage sous air. Une analyse des résidus fera l'objet de la partie II.4.6. Les résultats obtenus pour chaque échantillon représentatif, résumés dans le Tableau II.5 sont similaires ce qui traduit une bonne représentativité de l'échantillonnage du big bag.

Tableau II.5: Synthèse des résultats obtenus en ATG pour les cinq échantillons représentatifs

Type de résultat		Ech 1		Ech 2		Ech 3		Ech 4		Ech 5	
		Moyenne	Ecart type								
Masse échantillon (mg)		12,63	0,02	12,64	0,01	12,65	0,01	12,66	0,02	12,64	0,01
1 ^{ère} décomposition	Perte de masse (%)	21,4	0,7	20,8	0,6	20,2	0,4	21	1	20,87	0,09
	T de début dégradation (°C)	300	1	302,9	0,6	304	1	300	2	304	1
	T de décomposition (°C)	327	3	331,5	0,4	330,5	0,9	330	2	332	2
2 ^{ème} décomposition	Perte de masse (%)	70,69	0,04	71,15	0,01	71,6	0,3	71,6	0,1	70,9	0,2
	T de début dégradation (°C)	398	4	396,1	0,6	395,4	0,8	394,7	0,3	394,8	0,8
	T de décomposition (°C)	418,7	0,8	420,39	0	420,6	0,3	420,3	1,2	420,6	0,3
Résidus totaux (%)		7,9	0,8	8,1	0,6	8,19	0,7	8	1	8,7	0,5
Résidus après passage sous air (%)		3,58	0,06	3,18	0,05	3,24	0,08	3,6	0,2	3,2	0,1

Sachant que l'ABS vierge se décompose en une seule étape (Figure II.11), le premier palier de dégradation peut être attribué à la dégradation de certains additifs comme les RFB qui sont présents dans les échantillons étudiés et absents dans l'ABS vierge. La température de décomposition du second palier est identique à celle de l'ABS comme le montre la superposition des thermogrammes obtenus pour l'ABS-D3E-Br et l'ABS vierge LG HF380G (Figure II.11). La deuxième décomposition est donc attribuée à l'ABS.

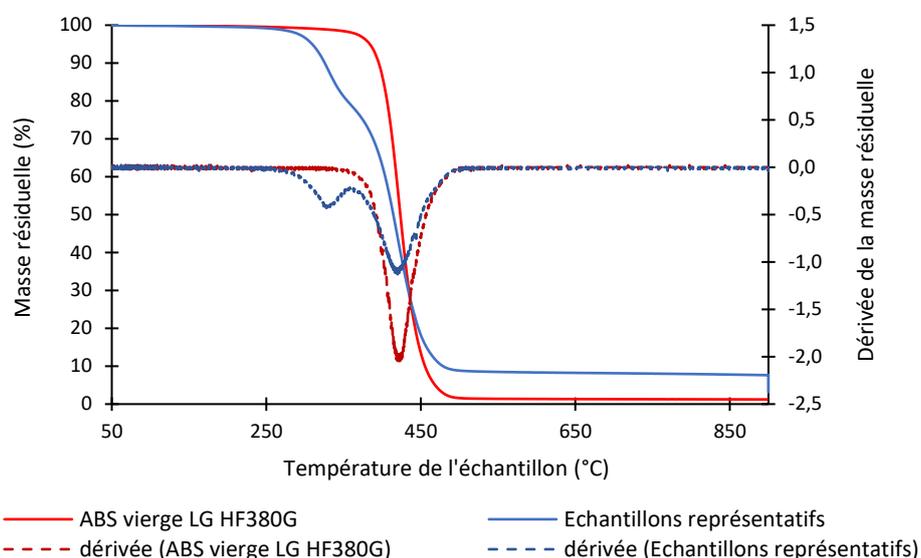


Figure II.11 : Comparaison des résultats obtenus sur les échantillons représentatifs avec ceux de l'ABS vierge HF380G

Deux paliers de dégradations ont également été observé par Grause *et al.*^{56,95,96}, Cagnetta *et al.*⁵⁵ et par Czégény *et al.*⁹⁷ lors de l'analyse de polymères contenant des RFB. Grause *et al.* ont comparé les thermogrammes d'un HIPS, d'un HIPS contenant des RFB et d'un HIPS contenant à la fois un RFB et du trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) comme agent synergique. Seul le HIPS contenant des RFB et du Sb_2O_3 se décompose en deux étapes⁹⁵. Le premier palier de dégradation a été attribué à la décomposition des RFB et du Sb_2O_3 qui est connu pour augmenter le taux de relargage du brome présent dans les RFB en formant du $SbBr_3$.⁹⁷ Cependant, la perte de masse de la première dégradation étant plus importante que la quantité de RFB et de Sb_2O_3 cumulés introduits dans l'échantillon, les auteurs ont émis l'hypothèse qu'une fraction du HIPS était également dégradée lors de ce premier palier⁹⁵. Czégény *et al.*⁹⁷ ont obtenu les mêmes conclusions en étudiant les produits de la décomposition thermique d'un ABS par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (TG-MS). Ils ont eux aussi attribué la première décomposition à la dégradation, non seulement du RFB et du Sb_2O_3 , mais également d'une partie de l'ABS. Cette hypothèse a été confirmée par la détection d'acrylonitrile lors de la première dégradation grâce au couplage TG-MS⁹⁷. Cette dégradation du polymère a été expliquée par le fait que le $SbBr_3$ amorce la débromination des RFB et arrache des atomes d'hydrogènes aux chaînes de polymères ce qui crée de la β -scission^{97,98}.

La présence de brome a toutefois été observée par Grause *et al.* lors du deuxième palier de décomposition par couplage TG-MS. Ceci a été expliqué par le fait que, lors de la première décomposition, certains radicaux, au lieu d'être relargués aussitôt, pourraient se greffer sur les chaînes de polymères par recombinaison radicalaire ou par transfert. Ils seraient alors relargués lors de la dégradation des chaînes de polymères⁹⁶.

Au vu des résultats obtenus dans la littérature, le profil de dégradation des échantillons représentatifs semble indiquer que ces derniers contiennent à la fois des RFB et du Sb_2O_3 . La présence d'antimoine sera vérifiée par la suite grâce à une analyse par FX (partie II.4.6.3).

Pour comparer notre étude sur le lot matière nommé « ABS-D3E-Br » avec la littérature, des analyses complémentaires ont été réalisées. Lors de l'analyse des 100 broyats par IRTF-ATR, il a été remarqué que la bande vers 738 cm^{-1} d'intensité moyenne était présente sur le spectre de certains échantillons et était absente sur d'autres (voir Figure II.12). Cette même bande est également présente sur les spectres IR des échantillons représentatifs mais n'est pas présente sur le spectre d'un ABS vierge. On suppose donc que cette bande provient d'un additif ou d'une charge qui pourrait être, par exemple, un RF ou le Sb_2O_3 . Un échantillon présentant la bande à 738 cm^{-1} sur son spectre IR (échantillon supposé bromé) et un échantillon ne présentant pas cette bande (échantillon supposé non bromé) ont donc été analysés en ATG et comparés. Les résultats sont présentés sur la Figure II.13.

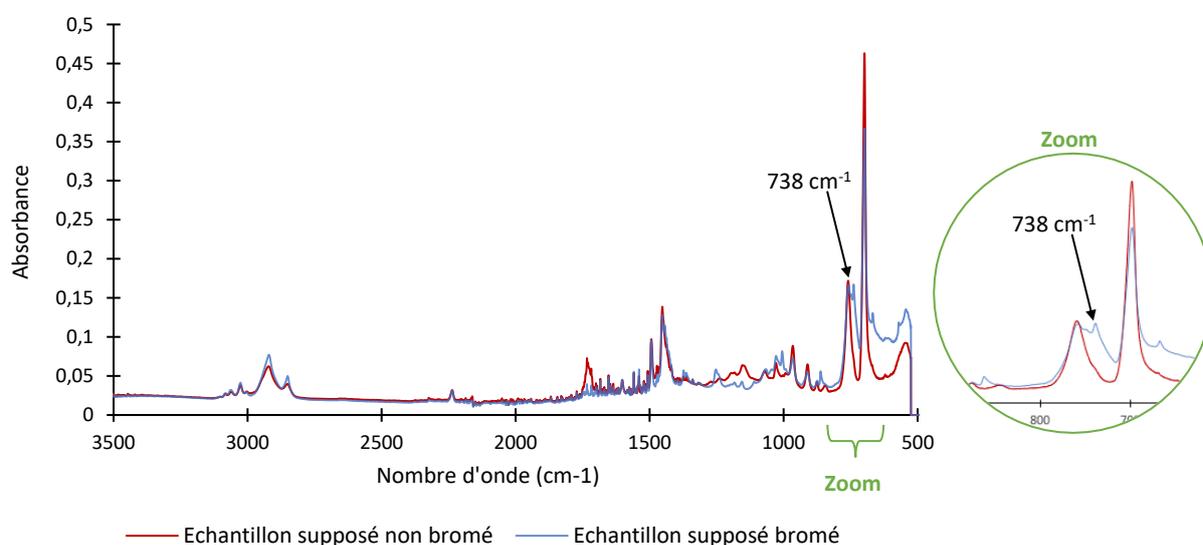


Figure II.12 : Comparaison des spectres IR obtenu par ATR pour deux broyats différents (en bleu : Echantillon supposé bromé, en rouge : Echantillon supposé non bromé)

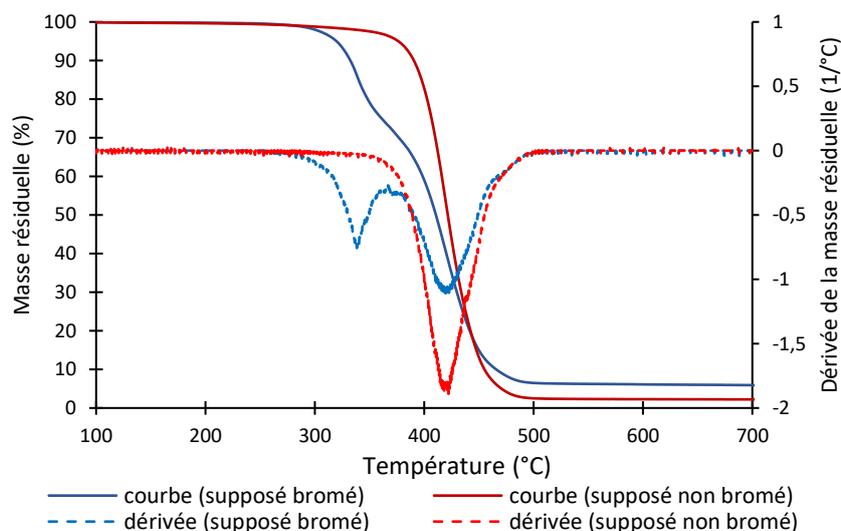


Figure II.13 : Comparaison des thermogrammes et de leurs dérivées pour un ABS supposé bromé (en bleu) et un ABS supposé non bromé (en rouge)

Le thermogramme de l'échantillon présentant la bande à 738 cm⁻¹ présente deux paliers de décomposition comme les échantillons représentatifs analysés précédemment. En revanche, l'échantillon ne présentant pas cette bande possède un seul palier de décomposition tout comme l'ABS vierge. La bande à 738 cm⁻¹ et le premier palier de décomposition en ATG semblent donc liés et tendent à confirmer l'hypothèse selon laquelle la bande infrarouge à 738 cm⁻¹ proviendrait d'additifs tels que les RFB.

Des résultats similaires sont obtenus lors de la comparaison de l'ABS-D3E-Br à un ABS issu de D3E mais non bromé ce qui confirme que la bande à 738 cm⁻¹ et le premier palier de dégradation observés en ATG sont liés à la présence de RFB dans la matière.

Par la suite de l'étude, des extractions ont été réalisées sur la matière (voir Chapitre III). Les extraits obtenus ont été analysés par ATG et leur température de dégradation est comprise entre 305 et 315°C ce qui est proche de la température de dégradation du premier palier observé lors de l'analyse des échantillons représentatifs. Ces résultats permettent de confirmer que le premier palier de dégradation est lié aux additifs et plus particulièrement aux RFB.

II.4.5 ATG couplée à la GC-MS (ATG/GC-MS)

Deux analyses par ATG couplée à un GC-MS sont réalisées afin d'identifier les produits de dégradation relargués lors de la transformation de la matière étudiée. L'ABS se transforme autour de 170-240°C en extrusion et 190-240°C en injection⁷⁹. Une première analyse à 200°C a donc été effectuée puis une seconde à 250°C sur l'échantillon représentatif Ech 1. Les composés bromés relargués pour chaque température sont présentés dans le Tableau II.6 et l'ensemble des composés relargués est résumé dans l'Annexe A.

Tableau II.6 : Composés bromés détectés lors de l'analyse par ATG/GC-MS à 200°C et à 250°C

Molécules détectées à 200°C	Molécules détectées à 250°C
2,6-dibromo-phénol	2,4-dibromophénol
Bromo-1-décane	2-Bromo-1-isopropyl-4-méthylbenzène
Bromo-1-nonane	Dibromo(dibutyl)stannane
1-bromo-tridécane	2,3,5-tribromo-phénol
2,3,5-tribromo-phénol	1-bromo-heptadécane
1-bromo-octadécane	2,5-Dibromo-1-benzothiophène
Bromure de 1-hexadécylpyridinium	
1-bromo-tétradécane	

Ces résultats montrent que des composés bromés commencent à être relargués avant le premier palier de décomposition de l'ABS observé en ATG. En conséquence, ces composés peuvent être relargués lors du procédé de transformation en injection ou en extrusion d'où l'importance de trouver un traitement pour extraire les RFB avant recyclage mécanique de la fraction plastique des D3E. Ces résultats sont appuyés par les travaux de Deng *et al.*⁴⁹ qui ont détecté des PBDE dans l'eau de refroidissement et dans les fumées de dégazage lors de l'extrusion d'ABS à 210°C.

II.4.6 Analyse des cendres

II.4.6.1 Détermination du taux de cendres

La détermination du taux de cendres permet de connaître la proportion de charges présentes dans la matière. Les cinq échantillons représentatifs du lot sont analysés en triplicat. Les moyennes et les écart types des résultats obtenus pour chaque échantillon sont présentés dans le Tableau II.7.

Tableau II.7 : Taux de cendres moyens des cinq échantillons représentatifs

Echantillon	Moyenne	Ecart type
Ech 1	4,66	0,08
Ech 2	3,91	0,04
Ech 3	3,95	0,03
Ech 4	3,93	0,09
Ech 5	4,1	0,2
Moyenne	4,1	0,3

Les résultats obtenus pour chaque échantillon représentatif sont proches. La moyenne globale est de 4,1% avec un écart type de 0,3%. Ceci atteste une nouvelle fois de la représentativité de l'échantillonnage.

Ces résultats sont comparés aux résidus obtenus après passage sous air par ATG. L'écart absolu entre le résultat moyen des taux de cendres et le taux de résidus moyen, calculé pour chaque échantillon, est reporté dans le Tableau II.8.

Tableau II.8 : Comparaison des taux de cendres aux taux de résidus obtenus en ATG

Echantillon	Résidus moyens après passage sous air ATG (%)	Taux de cendres moyens (%)	Ecart absolu (Résidus-Taux de cendres) (%)
Ech 1	3,58	4,66	1,08
Ech 2	3,18	3,91	0,73
Ech 3	3,24	3,95	0,71
Ech 4	3,62	3,93	0,31
Ech 5	3,20	4,06	0,87
		Moyenne	0,7
		Ecart type	0,3

La différence moyenne entre les taux de résidus moyens et les taux de cendres moyen est de 0,7% avec un écart type de 0,3%. Cette différence est faible compte tenu de l'hétérogénéité des échantillons qui sont constitués d'un mélange de matières plastiques différentes. Cette différence peut être liée à la quantité d'échantillon analysé. En effet, en ATG, une prise d'essai d'environ de 10-15 mg est analysée tandis qu'un échantillon de 5 g a été calciné pour déterminer le taux de cendres. Les résultats des taux de cendres semblent plus fiables car au sein de 5 g, la diversité de particules provenant de matières plastiques de formulations différentes est plus importante et par conséquent, les taux de cendres sont plus représentatifs du lot que les résidus obtenus en ATG.

Les cendres sont ensuite analysées en IRTF-ATR et en FX afin de déterminer leur nature.

II.4.6.2 Analyse des cendres par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les cendres obtenues après calcination dans un four à moufle sont analysées par IRTF-ATR. Un seul spectre est présenté sur la Figure II.14 car les spectres obtenus pour chaque échantillon représentatif sont identiques.

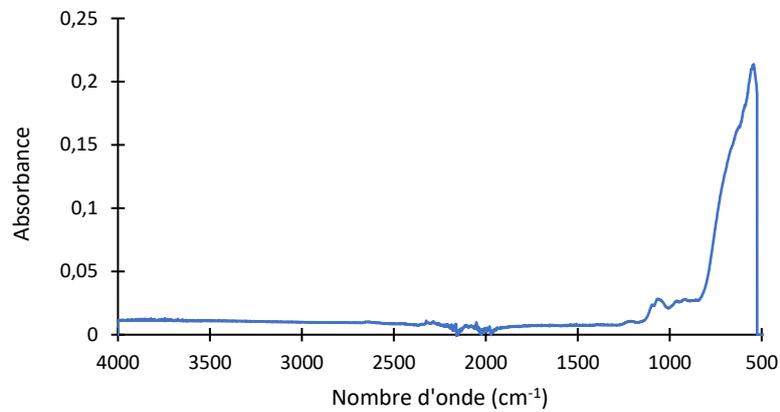


Figure II.14 : Spectre IR des cendres après calcination

Le logiciel de comparaison spectrale OMNIC identifie le rutile, un composé minéral majoritairement constitué d'oxyde de titane (TiO_2) et qui peut présenter des traces de tantale (Ta), de niobium (Nb), de fer (Fe) ou d'étain (Sn)⁹⁹. Il identifie également de l'oxyde de manganèse (MnO) et l'ilménite (FeTiO_3)¹⁰⁰. La large bande présente entre 800 et 500 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison O-Ti-O¹⁰¹.

Une analyse par fluorescence X (FX) est ensuite réalisée pour compléter l'identification des charges présentes dans le polymère.

II.4.6.3 Analyse des cendres par fluorescence X (FX)

Deux échantillons de cendres obtenus lors de la détermination du taux de cendres sont analysés par FX afin de déterminer leur composition en éléments chimiques et identifier la nature des charges. Les échantillons sont analysés avec un spectromètre Epsilon 4 EDXRF (Malvern Panalytical) avec la méthode semi-quantitative Omnian (voir Partie expérimentale).

Les éléments détectés ainsi que leur concentration massique sont répertoriés dans le Tableau II.9.

Tableau II.9 : Eléments détectés en fluorescence X et concentration correspondante

Elément chimique	Concentration (% m/m)	
	Ech 1	Ech 2
Magnésium	1,183	1,095
Aluminium	2,146	1,249
Silice	2,97	2,189
Phosphore	0,66	0,683
Soufre	0,128	0,067
Chlore	0	0,0278
Calcium	12,731	7,492
Titane	35,242	38,828
Vanadium	0,097	0,145
Chrome	0,141	0,112
Manganèse	0,027	0,018
Fer	0,84	0,705
Nickel	0,100	0,086
Cuivre	0,743	0,183
Zinc	0,074	0,054
Arsenic	0,060	0,072
Brome	0,324	0,211
Strontium	0,063	0,042
Zirconium	0	0,030
Niobium	0,021	0,024
Molybdène	0,009	0,006
Etain	0	0,041
Antimoine	9,78	12,393
Baryum	0,648	0,768
Plomb	0,008	0
Somme	67,99	66,52

Les charges analysées contiennent en moyenne 67,3 % des éléments analysés. Le reste correspond aux éléments non détectables par la méthode : le carbone, l'hydrogène, l'azote, le fluor, le bore, le beryllium et l'oxygène.

La plupart des éléments rencontrés dans les cendres sont utilisés comme charges minérales dans les polymères¹⁹. Ces dernières sont principalement utilisées pour réduire le coût de la matière et/ou modifier ses propriétés physiques, thermiques, mécaniques et électriques¹⁰². Le carbonate de calcium (CaCO₃), les aluminosilicates (argile), l'alumine (Al₂O₃), le sulfate de baryum (BaSO₄) et l'oxyde de zinc (ZnO) sont des exemples de charges minérales très répandues dans les matières plastiques.

Le titane est le composé majoritairement présent dans ces cendres (52%) ce qui confirme les résultats obtenus en IRTF-ATR. Il peut provenir du dioxyde de titane (TiO₂) qui est un pigment inorganique blanc et un stabilisant UV très utilisé dans la formulation des matières plastiques^{103,104}. Le chrome, le fer, le plomb, le nickel et le zinc peuvent également provenir de pigments inorganiques¹⁰⁵. Le cuivre, le

chrome et le nickel sont des éléments qui peuvent aussi être utilisés lors de la métallisation des matières plastiques¹⁰⁶. Les métaux tels que le fer et le cuivre peuvent être issus de résidus de fils ou de pièces métalliques présents sous forme de contaminants dans le gisement de départ et mis en évidence lors du tri manuel (Figure II.4).

L'antimoine, qui représente environ 7% des cendres, est probablement issu du Sb_2O_3 , un agent synergique des retardateurs de flammes bromés. La présence de ce composé appuie l'hypothèse formulée lors de l'analyse par ATG (partie II.4.4) qui supposait que la première dégradation observée provenait de la dégradation des RFB favorisée par le Sb_2O_3 , connu pour augmenter le taux de relargage du brome. Des résidus de brome sont aussi détectés par FX malgré la nature organique des RFB^{14,19}. La présence de brome dans les charges a également été observée dans d'autres études et expliquée par la présence de cuivre dans les échantillons qui réagit avec le HBr généré lors de la dégradation de la matière¹⁰⁷.

L'arsenic est généralement présent dans les cartes de circuit imprimées et dans les téléphones portables¹⁰⁸ où il est présent en tant qu'élément de dopage dans les semi-conducteurs^{19,109}.

II.4.7 Analyse des échantillons représentatifs par fluorescence X

Une analyse par FX avec un spectromètre ARL Quant'X (Thermo Fisher Scientific) est réalisée pour déterminer la concentration en éléments chimiques dans les échantillons représentatifs en utilisant une méthode semi-quantitative (Uniquant) (voir Partie expérimentale). La concentration en brome, en plomb, en chrome, en mercure et en cadmium est comparée aux limites fixées dans la législation (voir Chapitre I).

Sachant que le spectromètre utilisé ne permet pas de mesurer la concentration en éléments légers tels le carbone, l'oxygène, l'hydrogène, l'azote et le fluor, le polymère n'est pas détecté et seuls les éléments contenus dans la matrice sont analysés.

Les résultats bruts obtenus doivent être normalisés pour correspondre à la concentration réelle présente dans les échantillons. Pour cela, les résultats obtenus précédemment tels que le taux de cendres et la composition de ces cendres sont utilisés. D'après les taux de cendres effectués sur les échantillons représentatifs issus du big bag, le taux de charges des échantillons est de $4,1 \pm 0,3$ % m/m. Deux échantillons de ces charges ont été analysés précédemment par FX (II.4.6.3) et contiennent en moyenne 67,3 % m/m des éléments détectables par l'appareil. Par soucis de simplification, le brome est considéré comme un élément issu d'additifs organiques qui se décomposent lors de la dégradation du polymère. Sa présence dans les charges est donc considérée comme négligeable. L'antimoine, quant à lui, est présent en quantité importante dans les charges et sera considéré comme un additif inorganique. La quantité d'antimoine susceptible de réagir avec le brome pour former du Sb_2Br_3 est considérée comme négligeable pour le calcul.

Il est supposé que les échantillons représentatifs issus du lot contiennent $\frac{4,1 \times 67,3}{100} = 2,8\%$ m/m d'éléments détectables par l'appareil. Les résultats sont donc normalisés pour que la concentration totale des éléments détectés dans la matière corresponde à 2,8% m/m. Cependant, ce total correspond à tous les éléments sauf le brome et le chlore qui sont considérés comme présents en temps qu'additifs organiques dans la matrice polymère. La somme des concentrations en éléments détectés sauf les concentrations en brome et en chlore est donc calculée. Ensuite, grâce à un produit en croix, la concentration brute est normalisée selon la formule suivante pour chaque élément :

$$[X]_{normalisée} = [X]_{brute} \times \frac{2,8}{\sum[X] - ([Br] + [Cl])}$$

avec X : élément chimique analysé (en % m/m)

Les valeurs obtenues pour chaque échantillon représentatif, exprimées en pourcentage massique (%m/m), sont résumées dans le Tableau II.10.

La matière issue de l'Ech 1 a été analysée en double afin de connaître l'erreur liée à la mesure et à l'hétérogénéité au sein du même échantillon. Les résultats présentés dans le Tableau II.10 pour l'Ech 1 sont les moyennes et les écarts types calculés avec le réplicat.

Tableau II.10 : Résultats normalisés obtenus en fluorescence X pour chaque échantillon représentatif (concentrations normalisées exprimées en % m/m)

Eléments	Ech 1	Ech 2	Ech 3	Ech 4	Ech 5	Moyenne et écart type
Cl	0,60 ± 0,06	0,665	0,655	0,728	0,726	0,66 ± 0,06
Ca	0,46 ± 0,02	0,388	0,416	0,372	0,396	0,41 ± 0,04
Ti	1,12 ± 0,06	1,144	1,134	1,162	1,146	1,14 ± 0,03
Cr	0,004 ± 0,001	0,004	0,004	0,004	0,003	0,0038 ± 0,0007
Fe	0,015 ± 0,001	0,012	0,015	0,012	0,013	0,014 ± 0,002
Co	n.d	n.d	0,001	0,001	n.d	0,0003 ± 0,0004
Ni	0,0004 ± 0,0007	n.d	0,001	n.d	0,001	0,0005 ± 0,0005
Cu	0,0004 ± 0,0006	0,001	n.d	0,001	0,003	0,001 ± 0,001
Zn	0,009 ± 0,001	0,009	0,009	0,009	0,008	0,009 ± 0,0007
As	0,9 ± 0,2	0,938	0,920	0,939	0,933	0,91 ± 0,09
Br	3,05 ± 0,02	3,224	3,191	3,189	3,202	3,15 ± 0,08
Sr	0,001 ± 0,001	n.d	n.d	n.d	n.d	0,0002 ± 0,0006
Zr	0,0004 ± 0,0005	n.d	n.d	n.d	0,001	0,0003 ± 0,0004
Sn	0,0060 ± 0,0002	0,007	0,006	0,006	0,007	0,0060 ± 0,0002
Sb	0,28 ± 0,01	0,297	0,286	0,288	0,287	0,286 ± 0,008
Ba	0,0010 ± 0,0002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,0015 ± 0,0004
Pb	n.d	n.d	0,004	0,003	n.d	0,001 ± 0,002
Concentration totale hors Br et Cl	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	
Concentration totale	6,5	6,7	6,6	6,7	6,7	

n.d : non détecté

Les quantifications de chaque élément dans les cinq échantillons sont très proches en considérant la taille de l'échantillon et de la précision de la méthode (limite de détection de 0,001 %) ce qui traduit une bonne représentativité de l'échantillonnage.

La plupart des éléments identifiés ici avaient également été identifiés lors de l'analyse des cendres (voir partie II.4.6.3). Une plus grande quantité d'éléments avait toutefois été détectée car la plupart des éléments chimiques proviennent des charges minérales introduites dans les polymères lors de leur formulation.

Le chlore et le brome détectés peuvent provenir de retardateurs de flammes halogénés. Le brome est l'élément le plus présent dans les échantillons représentatifs. Dans les centres de tri, la limite fixée pour séparer les matières plastiques bromées est de 2 000 mg/kg de brome ce qui correspond à 0,2% en masse³⁸. Les matières plastiques analysées sont donc au-dessus du seuil autorisé ce qui rejoint les résultats obtenus en GC-MS.

Enfin, les concentrations en chrome et en plomb sont inférieures au seuil légal qui impose un maximum de 0,1% par élément. Aucune présence de mercure ou de cadmium n'a été détectée³⁵.

II.4.8 Détermination de la masse molaire par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Deux analyses par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) sont effectuées sur le même échantillon de micronisat de moins de 5 g, issus de l'Ech 5. Les résultats obtenus sont détaillés dans le Tableau II.11.

Tableau II.11 : Résultats obtenus en chromatographie d'exclusion stérique

Echantillon	Temps de rétention (min)	\overline{Mn} (Daltons)	\overline{Mw} (Daltons)	\overline{Mz} (Daltons)	Dispersité Δ
Ech 5 a	12,285	72 000	148 000	273 000	2,06
Ech 5 b	12,392	82 000	152 000	223 000	1,86
Moyenne	/	77 000	150 000	250 000	2,0
Ecart type	/	7 000	3 000	40 000	0,1

D'autres composés sont détectés à des temps de rétention entre 17,7 à 20,4 minutes pouvant correspondre aux additifs. Le polymère possède une masse molaire moyenne de $77\,000 \pm 7\,000$ g/mol et une dispersité de $2,0 \pm 0,1$. La dispersité du polymère est faible ce qui indique que le polymère n'est pas trop vieilli.

Les résultats obtenus seront utilisés dans le Chapitre III pour savoir si des dégradations ont lieu lors du traitement de la matière avant recyclage mécanique.

II.4.9 Détermination de la densité à l'état solide

La densité de la matière est un paramètre à prendre en compte pour les applications futures de la matière dans un souci d'allègement des pièces.

Chaque échantillon représentatif a été analysé en triplicat ce qui représente 15 échantillons au total. Les résultats obtenus sont détaillés dans le Tableau II.12.

Tableau II.12 : Synthèse des densités moyennes mesurées pour chaque échantillon représentatif

Echantillon	Moyenne	Ecart type
Ech 1	1,226	0,003
Ech 2	1,217	0,003
Ech 3	1,217	0,002
Ech 4	1,214	0,002
Ech 5	1,218	0,002
Tous	1,219	0,005

La densité moyenne est de 1,219 avec un écart type de 0,005. Les résultats obtenus pour chaque échantillon sont donc très proches.

Les densités mesurées sont supérieures à celle d'un ABS vierge (environ 1,04) à cause de la présence des charges minérales (3-4% m/m) et des additifs comme les retardateurs de flammes bromés. Le brome a en effet une masse atomique importante, de 79,91 g/mol comparée à celle du carbone qui possède une masse atomique de 12,001 g/mol.

II.4.10 Caractérisations rhéologiques et mécaniques

Les caractérisations rhéologiques permettent d'évaluer le comportement de la matière à l'état fondu et les caractérisations mécaniques permettent d'évaluer le comportement du matériau à l'état solide.

Les essais mécaniques sont réalisés sur des éprouvettes injectées à partir de granulés d'ABS-D3E-Br. Ces derniers sont préparés par extrusion des broyats issus du lot avec une extrudeuse bi-vis (voir Partie Expérimentale §6.1). Ces granulés sont également utilisés pour les caractérisations rhéologiques. Enfin, les granulés sont utilisés pour injecter les éprouvettes qui serviront pour les essais mécaniques.

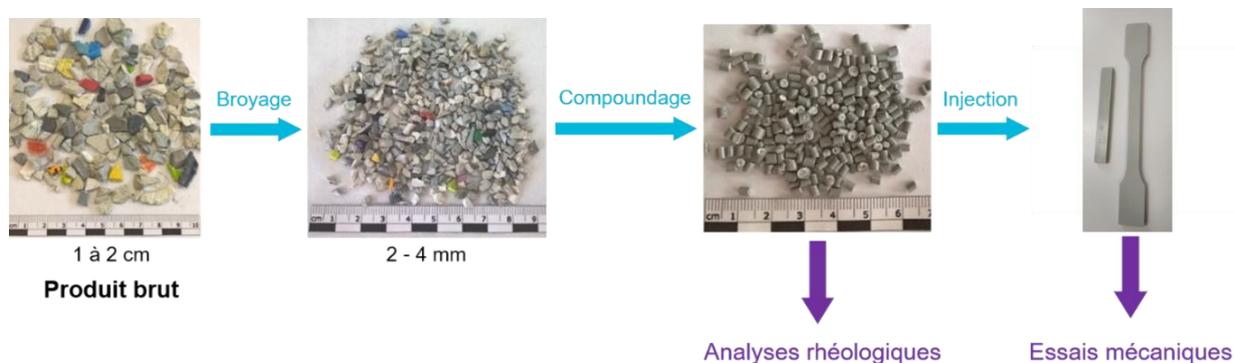


Figure II.15 : Méthode de préparation des échantillons pour les analyses rhéologiques et mécaniques

II.4.10.1 Mesure de l'indice de fluidité à chaud

L'indice de fluidité à chaud (MFI) permet de mesurer la fluidité d'un polymère à une température donnée et une pression donnée. Le MFI est une estimation rapide et normée de la viscosité couramment mesurée dans les laboratoires de contrôle qualité et sur les lignes de production. Cette mesure est utile dans le cadre de la mise en œuvre des polymères par injection ou extrusion.

Les essais sont réalisés à l'aide d'un plastomètre Göttfert (voir Partie expérimentale §4.1). Les résultats obtenus sur les échantillons représentatifs sont présentés dans le Tableau II.13. Chaque échantillon a été analysé en tripliquat. Il est important de préciser que les valeurs d'indice de fluidité en masse (MFI) sont moins fiables que les valeurs en volume (MVI) du fait de la découpe manuelle des extrudats et de la fluidité importante des échantillons.

Tableau II.13 : Synthèse des MVI et MFI obtenus pour chaque échantillon ainsi que leurs écarts types associés

Echantillon	Moyenne MVI (cm ³ /10 min)	Ecart type MVI (cm ³ /10 min)	Moyenne MFI (g/10 min)	Ecart type MFI (g/10 min)	Densité à chaud calculée
Ech 1	48,4	1,7	51,0	1,6	1,06
Ech 2	49,9	2,0	54,7	4,3	1,09
Ech 3	48,0	0,6	51,2	1,7	1,07
Ech 4	48,6	2,1	50,6	1,5	1,04
Ech 5	50,7	2,8	54,0	0,8	1,07
Moyenne	49,1	1,1	52,4	1,9	1,06
Granulés	45,8	1,4	48,9	1,6	1,070 ± 0,009

Des analyses sont également effectuées sur des granulés obtenus par compoundage sur le Mflow de Zwick. Le MVI moyen obtenu est de 46 ± 1 cm³/10 min et le MFI moyen calculé est de 49 ± 2 g/10 min. La densité moyenne à chaud est de $1,070 \pm 0,009$. Les résultats obtenus avec les deux appareils sont du même ordre de grandeur. La différence peut être liée au mode de découpe qui est manuel avec le plastomètre Göttfert et automatique avec le Mflow ou à une légère dégradation de la matière lors du procédé d'extrusion. En effet, comme expliqué dans la partie II.1.5, l'ABS peut réticuler ce qui aurait pour effet d'augmenter sa viscosité⁸⁵.

Les échantillons analysés sont très fluides et leurs MVI correspondent à un grade injection. Ceci est cohérent car les échantillons sont issus d'un gisement de D3E dont les pièces en matières plastiques sont généralement mises en œuvre par injection. Le vieillissement de la matière peut également entraîner des coupures de chaînes de polymère et être responsable de ces indices de fluidité élevés.

II.4.10.2 Mesure des propriétés rhéologiques de l'ABS-D3E-Br et comparaison avec un ABS vierge

Les modules élastique et visqueux G' et G'' ainsi que la viscosité dynamique η^* en fonction de la fréquence sont mesurés à 190, 210, 230, 250 et 270°C à 5% d'amplitude de déformation. Le mode opératoire est détaillé en Partie expérimentale §4.2). Cette amplitude de déformation se situe dans le domaine linéaire des polymères analysés pour chaque température. Les modules viscoélastiques sont donc indépendants de l'amplitude de la déformation et l'état du système étudié n'évolue pas au cours de la déformation.

Les courbes maîtresses des modules viscoélastiques (G' et G'') de l'ABS vierge HF380G, et de l'ABS-D3E-bromé obtenues à 230°C sont représentées sur les figures ci-dessous (Figure II.16 et Figure II.17).

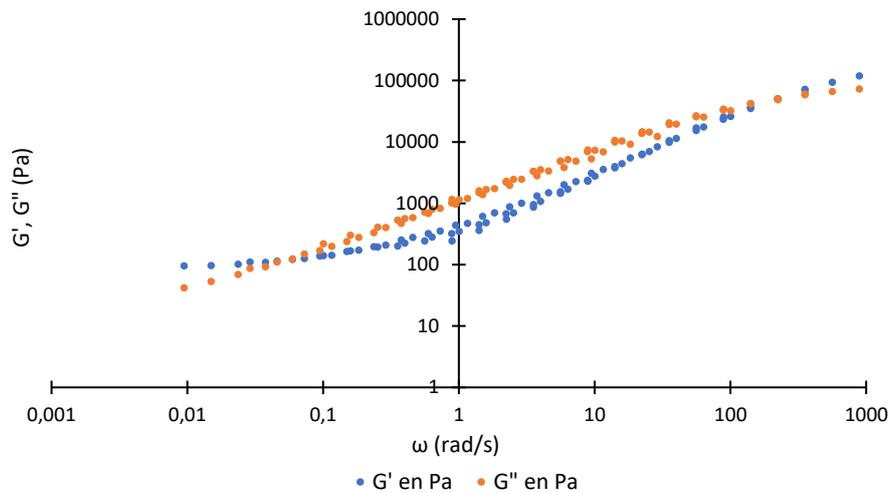


Figure II.16 : Courbe maîtresse de l'ABS vierge HF380G à 230°C

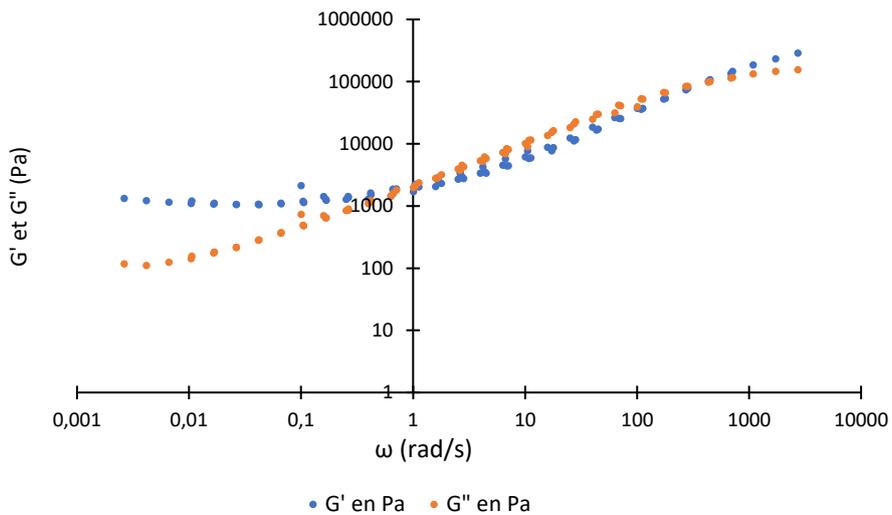


Figure II.17 : Courbe maîtresse de l'ABS-D3E-Br à 230°C

L'ABS-D3E-Br et l'ABS vierge de référence présentent un comportement similaire correspondant à un solide viscoélastique : à haute et à basse fréquence, le comportement élastique domine, tandis qu'aux fréquences moyennes (de 1 à 100 rad/s) le comportement devient visqueux. Les courbes G' et G'' se croisent à haute et à basse fréquence pour les deux ABS. Le point de croisement des courbes à basse fréquence est lié à la forte interaction entre la matrice SAN et la phase dispersée de PBD et au temps de relaxation plus long de la phase PBD comparé à la matrice SAN d'après Taghinejad *et al.*¹⁰⁴.

A basse fréquence, G' est supérieur à G'' et le module élastique G' devient constant. Ce comportement est caractéristique d'un solide et apparaît généralement dans les systèmes hétérogènes tels que les copolymères à blocs. Ce comportement est lié à la ségrégation des phases qui contraint les mouvements des chaînes de polymères¹¹⁰. Bertin *et al.*¹¹¹ ont observé ce comportement sur différents ABS et montré qu'il dépendait du degré de greffage des particules de PBD à la matrice SAN. Une légère augmentation du module élastique G' est observée à basse fréquence (0,01 à 0,001 rad/s) pour l'ABS-D3E-Br. Elle pourrait traduire une dégradation de l'ABS qui a tendance à réticuler⁸⁵. Un brunissement du polymère a été observé lors des essais à 250 et 270°C malgré la circulation d'un flux azote lors des essais.

En comparaison avec l'ABS vierge (Figure II.16), l'aire de l'ellipse de l'ABS-D3E-Br est plus petite (Figure II.17). Les courbes G' et G'' sont plus proches dans la zone des fréquences moyennes, l'ABS-D3E-Br est donc presque aussi élastique que visqueux. Enfin, les courbes G' et G'' se croisent à plus haute fréquence dans la zone terminale des basses fréquences : à une fréquence proche de 1 rad/s pour l'ABS-D3E-Br contre 0,1 rad/s pour le vierge. Le décalage du point de croisement des modules G' et G'' vers les hautes fréquences peut être lié au taux, à la taille des particules de PBD et leur interaction avec la matrice SAN⁸⁴.

Les différents ABS étudiés sont également comparés en termes de viscosité sur la Figure II.18.

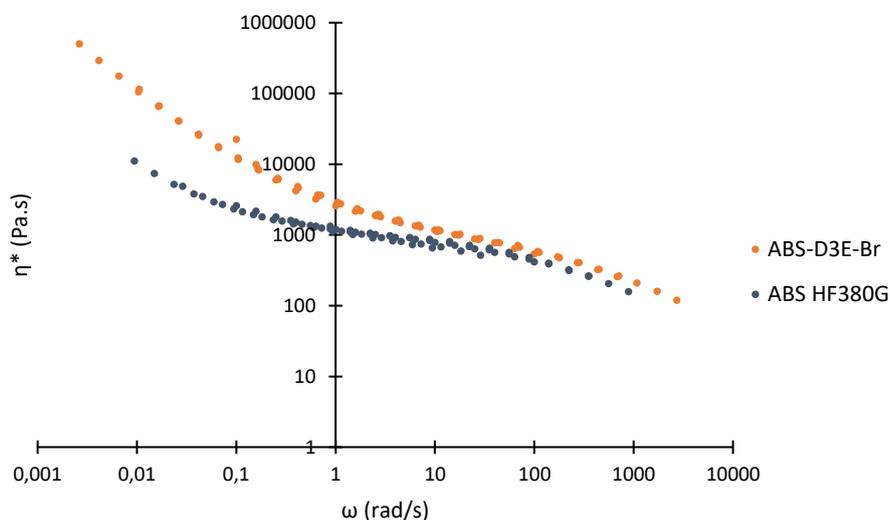


Figure II.18 : Superposition des courbes maîtresses de la viscosité dynamique complexe des ABS étudiés

La viscosité dynamique complexe de l'ABS-D3E-Br est supérieure à celle de l'ABS vierge HF380G. Ces deux ABS ne présentent pas de comportement newtonien car aucun plateau à basse fréquence n'est observé. Ils se comportent comme des solides viscoélastiques car leur viscosité à basse fréquence tend vers l'infini et présentent un comportement rhéofluidifiant car leur viscosité diminue quand la fréquence de sollicitation augmente.

L'ABS-D3E-Br n'a pas pu être caractérisé par rhéologie capillaire à cause des impuretés présentes dans la matière qui bouchaient le capillaire.

II.4.10.3 Etude de la résistance au choc Charpy

Dix éprouvettes non entaillées d'ABS-D3E-Br sont mises à l'essai avec un percuteur de 2 J (voir Partie expérimentale §5.1). Une rupture complète est obtenue pour chaque éprouvette testée. La résistance au choc moyenne obtenue est de 17 kJ/m² avec un écart type de 5 kJ/m². Le coefficient de variation est donc de 29 %.

La résistance au choc de l'ABS-D3E-Br est ensuite comparée à celle d'un ABS vierge. L'ABS vierge est plus résistant car il se casse seulement avec le percuteur de 5J et si les éprouvettes sont entaillées. Dans ces conditions, une résistance de 21,3 ± 0,2 kJ/m² et un coefficient de variation de 1,1% sont obtenus pour l'ABS HF380G. Lorsque les éprouvettes d'ABS-D3E-Br sont entaillées, un percuteur de 0,5 J suffit à les casser complètement et une résistance au choc de 5,1 ± 0,3 kJ/m² est mesurée, ce qui correspond à un coefficient de variation de 5,6%. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau II.14.

Tableau II.14 : Résumé des résultats obtenus lors des essais de résistance au choc Charpy

Matière	Eprouvette	Percuteur	Résistance au choc (kJ/m ²)		Coefficient de variation ^{ix} (%)
			Moyenne	Ecart type	
ABS-D3E-Br	Non entaillée	2 J	17	5	29
	Entaillée	0,5 J	5,1	0,3	5,6
ABS vierge HF380G	Entaillée	5 J	21,3	0,2	1,1

Cette différence de résistance au choc entre les deux ABS peut être due au vieillissement de la matière issue du lot d'étude ou à son hétérogénéité. En effet, les matières plastiques issues des D3E ont environ une dizaine d'années et l'ABS est sensible à la dégradation induite par les UV, la chaleur et l'oxygène environnant¹¹². La phase butadiène de l'ABS confère au copolymère une bonne résilience mais elle est particulièrement sensible à l'oxydation et à la température car le butadiène possède des liaisons insaturées. Le vieillissement de la matière combiné aux cycles de chauffe subis par le polymère lors des étapes d'extrusion et d'injection peuvent induire des scissions de chaînes et donc une dégradation de la résistance au choc du matériau^{90,113}. De plus, le coefficient de variation de l'ABS-D3E-Br est élevé à cause d'une mauvaise homogénéité de la matière comme le montrent les profils de rupture des éprouvettes (Figure II.19). En effet, le lot d'étude contient un mélange de différentes formulations mais aussi des impuretés, une contamination de PP et une quantité importante de charges qui peuvent fragiliser la pièce comme l'ont montré les analyses précédentes (§II.2, §II.4.3 et §II.4.6.1).

^{ix} Rapport entre l'écart-type et la moyenne



Figure II.19 : Profils de rupture d'éprouvettes de choc

II.4.10.4 Etude du comportement en traction

Le comportement en traction de quinze éprouvettes normalisées (ISO 527) est étudié (voir Partie expérimentale §5.2). Les courbes obtenues sont représentées sur la Figure II.20 et les résultats moyens de chaque propriété sont regroupés dans le Tableau II.15.

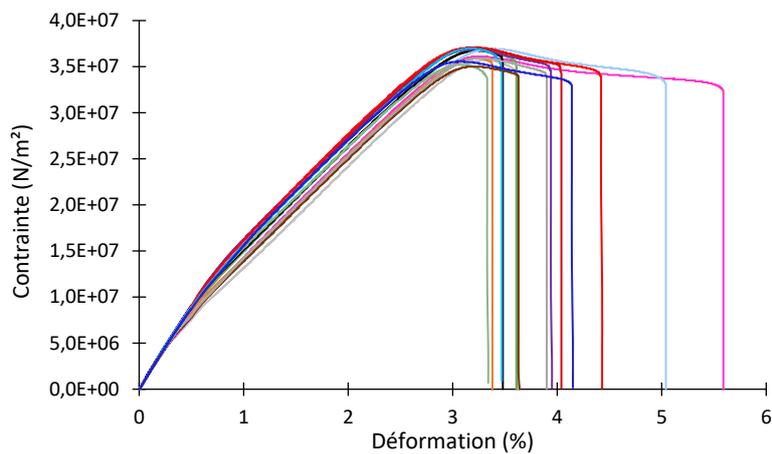


Figure II.20 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation en traction pour chaque éprouvette testée

En comparaison avec un matériau vierge, les déformations à la rupture obtenues sont dispersées sur une plus large plage. Les profils de rupture présentent des impuretés qui sont à l'origine d'amorces de rupture par cavitation à l'interface entre la matrice et l'impureté (Figure II.21).

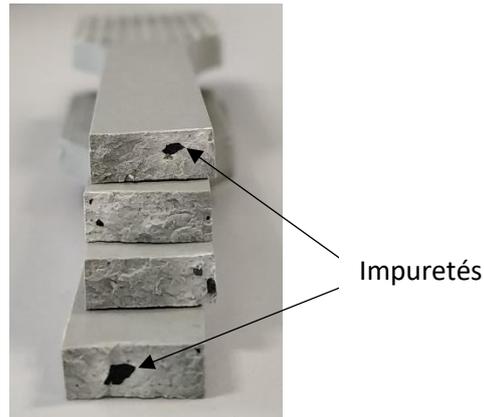


Figure II.21 : Profil de rupture des éprouvettes de traction

L'hétérogénéité au sein de la matière ainsi que la présence d'impuretés sont à l'origine de cette disparité de résultats et entraînent un amoindrissement des propriétés mécaniques.

Tableau II.15 : Propriétés mécaniques en traction de l'ABS-D3E-Br

Propriété	Unité	Moyenne	Ecart type	Maximum	Minimum
Module Elastique	MPa	1 830	55	1 902	1 740
Allongement maximum	mm	2,90	0,07	3,06	2,77
Déformation maximale	%	3,22	0,08	3,40	3,07
Contrainte maximale	MPa	36,3	0,7	37,1	35,0
Allongement à la rupture	mm	3,58	0,57	5,03	3,00
Déformation à la rupture	%	3,98	0,63	5,59	3,33
Contrainte à la rupture	MPa	34,2	0,9	35,8	32,4

II.5 Conclusion

Une caractérisation complète d'un lot de 600 kg d'ABS bromé issu d'un gisement réel de D3E a été réalisée après une étape d'échantillonnage qui a permis d'obtenir cinq échantillons représentatifs, prélevé à différents endroits du big bag. La comparaison des résultats de chaque analyse pour les cinq échantillons représentatifs confirme la représentativité de l'échantillonnage. Les résultats moyens obtenus pour chaque analyse sont résumés dans le Tableau II.16.

Le lot étudié est principalement constitué d'ABS (89% des broyats analysés par IRTF-ATR) mais contient également d'autres polymères comme le PP, détecté en DSC, et diverses impuretés comme des fibres, des métaux et des cartes de circuits imprimés mis en évidence lors du tri manuel des échantillons représentatifs. La matière contient également une quantité importante de retardateurs de flammes bromés (RFB) considérés comme polluants organiques persistants (POP) et ne pourra pas être valorisée sans traitement préalable permettant d'abaisser leurs concentrations sous les seuils imposés par la législation⁷. Ces RFB auraient tendance à se décomposer avant l'ABS et pourraient être relargués lors des étapes de transformation de la matière. Le lot d'ABS-D3E-Br étudié contient également une quantité importante de charges (environ 3-4%) et possède donc une densité supérieure à l'ABS vierge (1,22 contre 1,04 pour un ABS vierge). Ces charges sont principalement constituées de titane, de calcium et d'antimoine qui peuvent provenir respectivement du dioxyde de titane (TiO₂), du carbonate de calcium (CaCO₃) et du trioxyde d'antimoine (Sb₂O₃).

Concernant les propriétés rhéologiques et mécaniques, le polymère est très fluide avec un indice de fluidité volumique autour de 50 cm³/10 min à 220°C avec une masse de 10 kg et sa résistance aux chocs est plus faible et plus variable qu'un ABS vierge. Ces résultats sont sûrement la conséquence d'un vieillissement de la matière qui a engendré une dégradation des chaînes de polymères. Une mauvaise homogénéité ou compatibilité entre la matrice, les charges et les impuretés peut également être responsable du fort coefficient de variation de la résilience obtenu et de la forte disparité des déformations en traction obtenues. Pour améliorer ces dernières, il avait été envisagé d'utiliser un système de filtration du polymère fondu lors du compoundage des broyats qui permettrait d'éliminer les impuretés de dimensions > 500 µm. Cependant, le système de filtration commandé a été reçu trop tard pour réaliser ces essais.

Les caractérisations effectuées ont permis de mettre en évidence la complexité du lot liée à la présence de RFB POP et d'impuretés mais également de définir les propriétés de la matière avant traitement. Par la suite, différentes méthodes de purification du polymère telles que des extractions avec des solvants organiques et des extractions au CO₂ supercritique seront expérimentées sur le lot de déchets plastiques étudié et comparées entre elles en termes d'efficacité d'extraction du brome et des RFB. Cette étude permettra de mesurer l'efficacité de la purification mais aussi, de mettre en évidence l'impact du procédé de traitement sur les propriétés du polymère.

Tableau II.16 : Fiche technique de l'ABS-D3E-Br

Propriétés chimiques	Valeur	Unité	Norme du test
Concentration en brome	3,15 ± 0,8	%m/m	/
Concentration en RFB-POP	4 000 ± 500	ppm	IEC 62321
Concentration en RFB	54 000 ± 2 400	ppm	IEC 62321
Masse molaire	77 000 ± 7 000	Daltons	/
Propriétés thermiques	Valeur	Unité	Norme du test
T _g	98-99	°C	/
T _(début dégradation)	300-310	°C	/
Propriétés rhéologiques	Valeur	Unité	Norme du test
MFI	52,3	g/10 min	ISO 1133
MVI	49,12	cm ³ /10 min	ISO 1133
Propriétés mécaniques	Valeur	Unité	Norme du test
Résistance au choc Charpy	16 ± 4	kJ/m ²	ISO 179
Module d'Young en traction	1829 ± 55	MPa	ISO 527
Allongement à la contrainte maximale	2,90 ± 0,07	mm	ISO 527
Déformation maximale	3,22 ± 0,08	%	ISO 527
Contrainte maximale	36,3 ± 0,7	MPa	ISO 527
Allongement à la rupture	3,6 ± 0,6	mm	ISO 527
Déformation à la rupture	4,0 ± 0,6	%	ISO 527
Contrainte à la rupture	34,2 ± 0,9	MPa	ISO 527
Propriétés diverses	Valeur	Unité	Norme du test
Densité	1,22	/	/
Taux de cendres	4	%	ISO 3451-1

Chapitre III

Etude de méthodes de traitement
de la matière plastique bromée

Chapitre III : Etude de méthodes de traitement de la matière plastique bromée

III.1 Les voies de valorisation des matières plastiques contenant des RFB rapportées dans la littérature	79
III.1.1 Méthodes d'extraction des RFB	79
III.1.2 Méthode de modification chimique des RFB	86
III.1.3 Déshalogénéation et recyclage chimique.....	89
III.1.4 Conclusions pour la suite des travaux	92
III.2 Matériel et méthodes.....	93
III.2.1 Matériel	93
III.2.2 Extraction Soxhlet.....	93
III.2.3 Extraction assistée par ultrasons.....	93
III.2.4 Extraction solvant sous agitation magnétique	94
III.2.5 Extraction au CO ₂ supercritique	94
III.2.5.1 Cellule de visualisation.....	94
III.2.5.2 Procédé d'extraction sc-CO ₂	94
III.2.6 Dissolution-précipitation	95
III.2.7 Caractérisation de la matière après traitement	96
III.2.8 Extrusion assistée par l'eau	96
III.3 Résultats et discussion	98
III.3.1 Choix des solvants organiques	98
III.3.2 Extraction au Soxhlet.....	101
III.3.3 Extraction assistée par ultrasons.....	103
III.3.4 Extraction solvant sous agitation magnétique	111
III.3.5 Extraction CO ₂ supercritique (sc-CO ₂)	117
III.3.6 Dissolution-Précipitation	125
III.3.6.1 Etude de laboratoire	125
III.3.6.2 Etude semi-industrielle	126
III.3.7 Extrusion assistée par l'eau	129
III.4 Conclusion	132

III.1 Les voies de valorisation des matières plastiques contenant des RFB rapportées dans la littérature

Comme expliqué dans le Chapitre I, la présence de brome dans les matières plastiques issues des D3E est problématique pour la valorisation de ces matières, quelle que soit la méthode de valorisation envisagée. Diverses études ont donc été menées afin de permettre la valorisation des matières plastiques dont les concentrations en RFB sont supérieures aux seuils imposés par la législation.

Certaines méthodes sont des traitements qui peuvent être effectués avant le recyclage mécanique ou chimique pour extraire ou modifier chimiquement les RFB. D'autres méthodes sont utilisées exclusivement lors du recyclage chimique et permettent de déshalogéner la matière tout en dégradant le polymère.

III.1.1 Méthodes d'extraction des RFB

La majorité des études qui portent sur l'extraction des RFB utilisent des solvants organiques. L'extraction Soxhlet et l'extraction assistée par ultrasons, couramment utilisées en laboratoire d'analyse ont été étudiées avec différents solvants. La méthode solvothermale et la dissolution-précipitation ont également été utilisées. Les fluides supercritiques tels que le CO₂ supercritique (sc-CO₂) largement utilisés dans l'industrie agroalimentaire pour remplacer les solvants organiques ont également été étudiés pour extraire les RFB de matières plastiques. Le principe de chaque méthode et les résultats obtenus dans la littérature sont présentés dans cette partie et résumés dans le Tableau III.1.

Extraction Soxhlet

L'extraction Soxhlet est la méthode d'extraction la plus communément utilisée pour extraire les additifs des polymères car c'est une méthode normée (ISO6427 : 2013¹¹⁴). Elle est donc utilisée comme principale référence pour évaluer les performances de nouvelles techniques¹¹⁵.

L'extraction Soxhlet est une méthode d'extraction solide-liquide qui repose sur des cycles d'évaporation et de condensation du solvant. Elle requiert donc suffisamment de chaleur pour évaporer le solvant choisi. La Figure III.1 présente le montage expérimental utilisé.

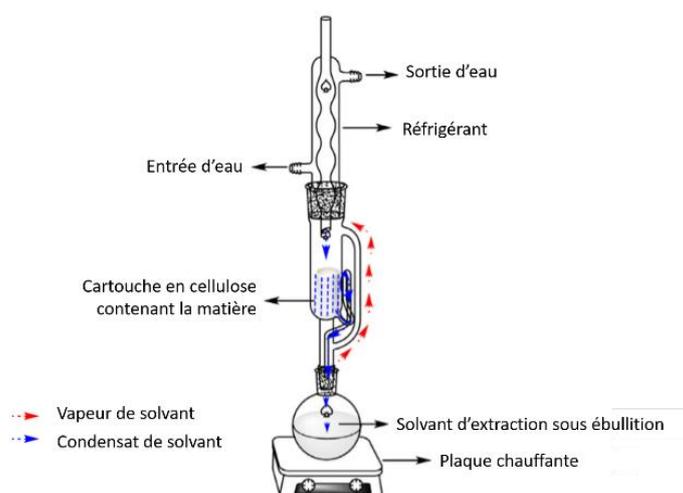


Figure III.1 : Montage utilisé lors de l'extraction Soxhlet¹¹⁶

Le principal avantage de cette méthode est le renouvellement du solvant en contact avec la matière solide ce qui maximise la solubilité des extractibles dans le solvant et évite sa saturation. En effet, la température d'ébullition du solvant est souvent inférieure à celle des composés à extraire donc ces derniers restent dans le ballon lorsque le solvant est régénéré¹¹⁶.

Le choix du solvant, la masse molaire des additifs et la température sont les paramètres importants à prendre en compte pour obtenir un bon rendement d'extraction. Le solvant doit idéalement être capable de gonfler le polymère sans le dissoudre, afin de faciliter la diffusion du solvant au sein du polymère. De plus, la solubilité de la substance à extraire dans le solvant doit être plus importante que la solubilité de cette substance dans la matrice polymère. Plus la masse molaire de la molécule à extraire est importante et plus l'efficacité de l'extraction diminue. Enfin, la température choisie ne doit pas provoquer de dégradation ou de dissolution de la matrice polymère ou l'évaporation d'additifs très volatiles¹¹⁶.

Altwaiq *et al.*⁵³ ont obtenu un rendement d'extraction du TBBPA, du TBBPA-bis-(2,3-dibromopropylether) (TBBPA-DBPE), du TBBPA-carbonatoligomère (TBBPA-co) et du décaBDE d'une matrice ABS ou PS entre 93 et 100 % en utilisant l'extraction Soxhlet avec le propan-1-ol. L'extraction s'est déroulée à 190°C pendant 4h⁵³. Evangelopoulos *et al.* ont comparé l'efficacité du toluène et de l'isopropanol pour extraire les composés bromés contenus dans différentes fractions de D3E. L'isopropanol s'est révélé être le solvant le plus efficace pour extraire les RFB de la matière plastique mais le toluène est plus efficace pour l'extraction des RFB contenus dans les cartes de circuits imprimés. Enfin, ils ont démontré que le toluène était le solvant le plus efficace pour extraire le TBBPA quelle que soit la matrice. Un rendement d'extraction maximal de 36,5% de brome a été atteint au bout de 6h d'extraction¹¹⁷.

Cette technique est connue pour être efficace et peu chère mais relativement lente et requiert des volumes de solvant importants¹¹⁵. Actuellement, ce procédé est principalement utilisé en laboratoire et n'est pas utilisé à l'échelle pilote dans l'industrie des matières plastiques¹¹⁶.

Extraction assistée par ultrasons

L'extraction assistée par ultrasons est citée dans la littérature comme étant une méthode facile, rapide, reproductible et abordable à l'échelle laboratoire^{115,116,118}. Elle repose sur l'agitation du milieu grâce aux ondes ultrasoniques et sur le phénomène de cavitation produit dans le liquide¹¹⁸. Les ultrasons sont transmis par des oscillations qui compressent et étirent l'espace entre les molécules du milieu par lequel ils transitent. Quand la dépression liée aux ultrasons qui traversent le milieu est suffisamment élevée, la distance entre les molécules dépasse la distance moléculaire minimum requise pour le maintenir à l'état liquide ce qui engendre sa vaporisation et la formation de bulles de cavitation¹¹⁹. Lorsque ces bulles éclatent, une rapide compression adiabatique est produite et crée de fortes augmentations de température et de pression localement. Toutefois, ce phénomène n'affecte pas de façon notable le milieu environnant car la taille des bulles est infime comparé au volume total. L'augmentation de la température localement a pour effet d'augmenter la solubilité et la diffusion des molécules à extraire. Quand les bulles éclatent à côté d'une interface solide, l'implosion n'est plus symétrique et crée un micro jet de liquide qui va taper sur la surface du solide, ce qui a pour effet d'augmenter la pénétration du liquide et le transfert de masse à l'interface (Figure III.2)¹¹⁵. Néanmoins, ce phénomène ne permet pas d'améliorer la diffusion des composés au sein du polymère^{115,118}.

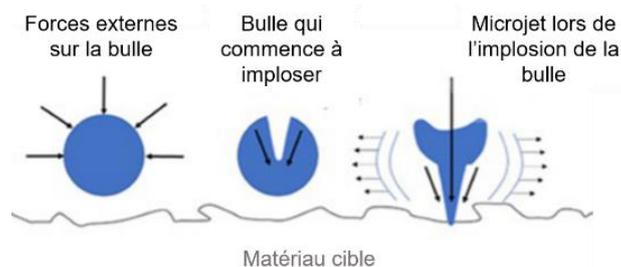


Figure III.2 : Création d'un micro jet à l'interface avec un solide lors de l'extraction assistée par ultrasons¹¹⁶

L'application indirecte d'ultrasons au moyen d'un bain à ultrasons implique que les ondes ultrasonores traversent le liquide du bain puis les parois du récipient donc l'intensité ultrasonore dans l'échantillon est plus faible. Les ultrasons se réfléchissent sur les parois des contenants. Si la base du contenant est plate, les ultrasons se réfléchissent moins que quand le contenant est sphérique¹¹⁹. Les paramètres ayant un impact sur les résultats de l'extraction sont la température, la taille des particules, le type de solvant utilisé et la concentration de la substance à extraire dans la matrice. Cette méthode est principalement utilisée en laboratoire et dans l'industrie pharmaceutique et alimentaire. Son scale-up à l'échelle industrielle serait un défi car les gros volumes de matières plastiques à traiter peuvent créer des problèmes techniques¹¹⁶.

Pöhlein *et al.* ont développé une méthode d'extraction et d'identification rapide des RFB (PBDE et PBB) contenus dans les D3E en utilisant l'extraction assistée aux ultrasons sur 0,5 g de matière broyée (< 1 mm de granulométrie) avant une analyse par HPLC. En réalisant une extraction de 5 min dans 5 cm³ d'isopropanol, ils sont parvenus à obtenir une limite de détection des molécules de 0,1%*m/m*¹²⁰.

Cette technique est souvent comparée à l'extraction assistée par micro-ondes qui consiste à chauffer le solvant et l'échantillon avec des micro-ondes^{24,118}.

La technique solvothermale

La technique solvothermale est une méthode basée sur l'utilisation de solvants. Elle consiste à introduire la matière plastique broyée ainsi qu'un solvant organique dans un réacteur étanche et à chauffer à une certaine température pendant un temps spécifique. Après la réaction, la partie solide et le solvant sont séparés par centrifugation. Comparée aux autres procédés d'extraction comme l'extraction Soxhlet, cette technique utilise moins de solvant, a un temps d'extraction plus faible et permet d'élargir la gamme de solvants utilisables. La légère augmentation de pression dans le réacteur lors de la chauffe joue également un rôle dans l'efficacité de l'extraction puisqu'elle permet de maintenir le solvant à l'état liquide à plus haute température ce qui permet d'enlever plus efficacement les RFB. Un solvant moyennement efficace dans un procédé conventionnel comme l'extraction Soxhlet peut donc devenir un bon solvant dans le procédé solvothermal car le transfert de masse est plus rapide à plus haute température⁵¹.

Zhang et Zhang⁵¹ ont utilisé cette technique pour extraire le TBBPA d'un ABS issu de D3E. Ils ont montré que le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol avaient des efficacités d'extraction similaires. En utilisant le méthanol et en effectuant la réaction à 90°C pendant 2h avec un rapport liquide/solide de 15/1, le brome a été extrait à 75%.

L'analyse du polymère traité par IRTF a révélé que sa structure chimique n'a pas évolué lors du traitement, il est donc valorisable comme n'importe quelle autre matière plastique⁵¹.

Extraction avec du CO₂ supercritiques

Les fluides supercritiques peuvent également être utilisés comme solvants d'extraction des RFB. Cette méthode est appelée Extraction par Fluide Supercritique (EFS). Le dispositif utilisé est présenté sur la Figure III.3. Le CO₂ est amené à son état supercritique (au-dessus de $T = 31,3^{\circ}\text{C}$ et $P = 7,28 \text{ MPa}$) puis introduit dans l'autoclave où est placé l'échantillon. L'extrait est récupéré après condensation dans le séparateur.

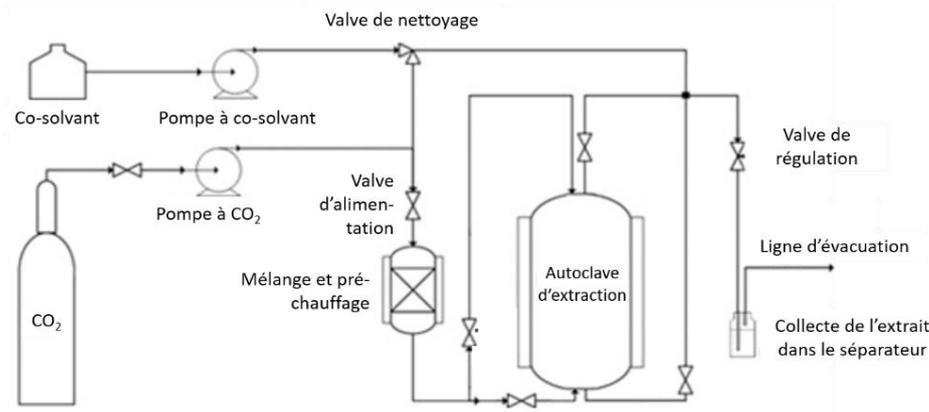


Figure III.3 : Schéma du dispositif d'extraction CO₂ supercritique utilisant un co-solvant¹²¹

Les fluides supercritiques ont l'avantage de présenter des solubilités similaires aux solvants organiques et d'être aussi mobiles que des gaz⁵². L'EFS peut permettre de recycler à la fois le polymère et les RFB ce qui est avantageux car ces derniers sont des produits à haute valeur ajoutée¹²². Le CO₂ supercritique (sc-CO₂), avec ses faibles valeurs critiques est un solvant vert couramment utilisé pour l'extraction de substances organiques telles que des polluants issus de sols contaminés ou d'eaux usées. Comparé aux solvants organiques, il a pour avantage d'être non toxique, ininflammable, bon marché et facilement récupérable par décompression¹²³. L'efficacité de l'extraction d'un composé organique dépend à la fois de sa solubilité dans le sc-CO₂ et de la diffusion du fluide supercritique à travers la matrice polymère. Le sc-CO₂ a la faculté de plastifier les polymères et de les gonfler ce qui facilite la diffusion des molécules et donc leur extraction. De plus, l'augmentation de la température favorise la diffusion des extractibles. La solubilité des molécules à extraire dans le sc-CO₂ dépend quant à elle, de la densité du fluide. Cette dernière augmente avec la pression et diminue avec la température. Il est donc nécessaire de trouver le bon compromis entre la température et la pression en fonction de la solubilité et de la diffusion des extractibles. Le CO₂ est considéré comme un solvant non polaire mais il est compatible avec les molécules légèrement polaires grâce à son quadripôle moléculaire^{53,118}.

Bunte *et al.*⁵² ont étudié la méthode d'extraction sc-CO₂ dans le cadre de la séparation des RFB issus de matières plastiques bromées. En particulier, leur étude s'est concentrée sur l'extraction de l'anhydride tétrabromophthalique (TBBA), du TBBPA et de l'HBCDD issus d'une matrice ABS. Au cours de cette étude, les auteurs ont défini les paramètres optimaux pour extraire ces RFB de granules d'ABS, c'est-à-dire une pression de 450 bars, une température de 100°C et un temps d'extraction de 45 min. Ils ont également remarqué que l'extraction des RFB de la matrice polymère semblait facilitée à des températures où le polymère commence à s'écouler⁵².

Gamse *et al.*¹²² ont également utilisé cette méthode pour étudier les paramètres de solubilité du HBCDD et du TBBPA dans le sc-CO₂. Pour cela, ils ont étudié différents intervalles de températures (25 à 100°C) et de pressions (200 à 500 bars). Ils ont conclu que l'HBCDD et le TBBPA étaient plus solubles dans le sc-CO₂ à des températures et des pressions élevées comme 100°C et 500 bars. Outre la

solubilité, d'autres paramètres comme la taille des particules et le débit de CO₂ dans l'extracteur jouent également un rôle sur le rendement de l'extraction et n'ont pas été étudiés¹²².

Comme l'extraction au sc-CO₂ est moins efficace à basse pression (10-12 MPa), Altwaiq *et al.*⁵³ ont étudié la combinaison du sc-CO₂ et de solvants organiques en vue d'améliorer la solubilité des composés à extraire et leur rendement d'extraction. Des solvants sont donc ajoutés dans l'autoclave avec le polymère broyé pour soit augmenter la polarité du sc-CO₂ et ainsi faciliter la solubilisation des RFB, qui sont des composés polaires, soit pour favoriser le gonflement du polymère et donc la diffusion des extractibles (Figure III.3). Ils ont démontré que la modification du sc-CO₂ par un solvant organique tel que le toluène permettait d'améliorer l'efficacité de l'extraction et que l'effet de ce solvant avait un rôle majeur dans l'extraction comparé au sc-CO₂ seul. Cette méthode d'extraction reste moins efficace qu'une extraction Soxhlet, néanmoins, elle a pour avantage de s'effectuer à plus basse température (60°C), d'utiliser une plus faible quantité de solvant et d'être plus rapide⁵³.

Très récemment, Xia *et al.*¹²³ ont étudié la solubilité et la cinétique d'extraction du TBBPA, du décaBDE, du HBCDD, du 2,4,6-tris(2,4,6-tribromophenoxy)-1,3,5-triazine (TTBP-TAZ) et du 2,2-bis(3,5-dibromo-4-(2,3-dibromopropoxy)phenyl)propane (TBBPA-BDBPE) dans le sc-CO₂ et ont démontré que les conditions opératoires optimales testées étaient 60°C, 25 MPa avec une vitesse d'agitation du milieu de 1000 tours/min. La cinétique d'extraction a été améliorée en augmentant la température et en réduisant la granulométrie de l'échantillon. En revanche, la pression et le type de matrice polymère (ABS, PS ou HIPS) ont eu peu d'impact sur la cinétique d'extraction. Afin d'améliorer le taux d'extraction, les auteurs recommandent une extraction dynamique avec une circulation du sc-CO₂ afin de compenser la faible solubilité des RFB dans le fluide¹²³.

Dissolution-précipitation

Lorsque le rendement des extractions solide-liquide n'est pas suffisant, la dissolution-précipitation est une solution pour extraire les additifs d'un polymère. C'est le cas par exemple, pour les additifs de haute masse molaire ou des additifs peu solubles. Cette méthode consiste à dissoudre le polymère dans un solvant puis à le précipiter soit par refroidissement, évaporation du solvant ou par l'addition d'un non-solvant (Figure III.4). Le composé à extraire doit rester dans le mélange de solvant-non solvant grâce à la différence de solubilité entre le polymère et les additifs. En général, le non-solvant est utilisé avec un volume au moins trois fois plus important que le solvant pour garantir une bonne précipitation du polymère¹¹⁶.

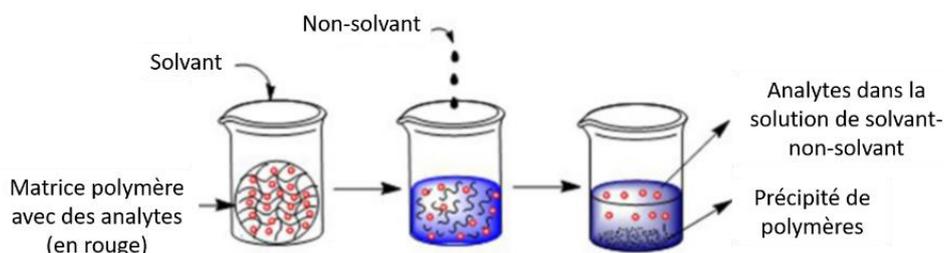


Figure III.4 : Méthode de dissolution-précipitation utilisée pour séparer les additifs d'une matrice polymère¹¹⁶

Le procédé actuellement le plus avancé sur le plan industriel est le procédé Creasolv® qui est une technique de recyclage physique reposant sur l'utilisation de solvants. Il a été breveté en 2006 par l'institut Fraunhofer IVV de Freising^{124,125}. Le principe consiste à dissoudre sélectivement un polymère cible grâce à une formulation de solvants spécifique, à filtrer la solution obtenue pour éliminer les insolubles puis à précipiter le polymère grâce à une formulation de non-solvants spécifique (Figure

III.5). Les formulations de solvants et de non-solvants ont été développées sur mesure pour des polymères cibles tels que le PS, l'ABS, le PP, le PE, le PET et le PA³⁹. Les RFB peuvent être séparés de la matrice polymère grâce à cette méthode car ils restent dans le mélange de solvant et de non-solvant lors de l'étape de précipitation¹²⁶. Les solvants organiques utilisés sont recyclés et circulent en boucle fermée ce qui permet d'utiliser un faible volume de solvant par rapport au volume de matières plastiques traitées (< 1%)¹²⁷. Le polymère, une fois traité et séché, présente de bonnes propriétés mécaniques et il est compatible avec la réglementation RoHS. Avec trois étapes consécutives de nettoyage, les RFB sont éliminés à 98,4%³⁹.

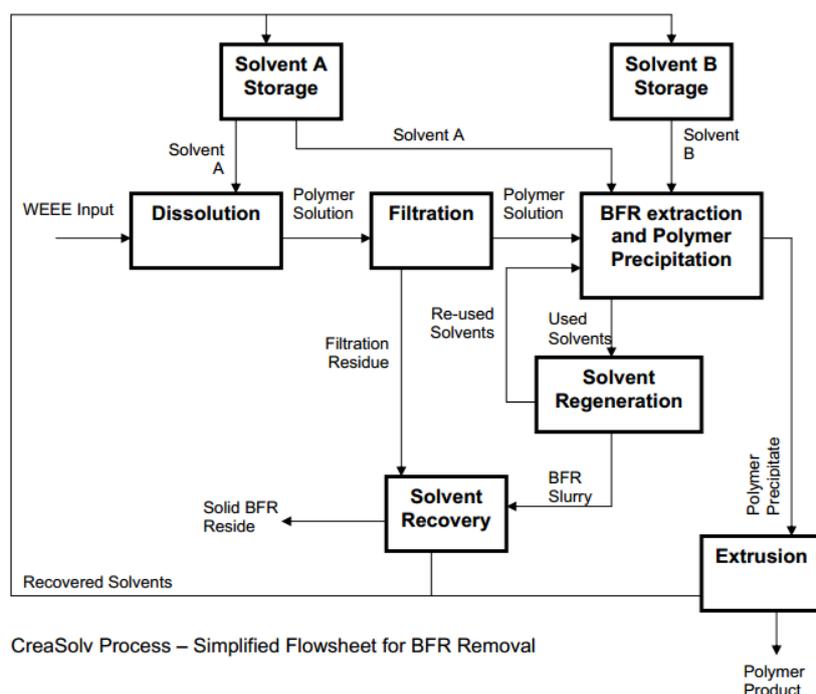


Figure III.5 : Procédé CreaSolv^{®128}

Le procédé CreaSolv[®] permet de récupérer le brome mais également le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3). L'antimoine a été identifié comme un élément critique en Europe du fait de sa haute consommation industrielle comparée à son approvisionnement et à son accessibilité limités. Il représente donc un composé intéressant dans l'approche d'*Urban Mining*^x. Les RFB, une fois extraits, peuvent également devenir une source de brome. Des unités spéciales de traitement telle que la Bromine Recovery Unit (BRU) de l'entreprise ICL-IP Terneuzen B.V permettent de détruire les PBDE et de récupérer du brome qui pourra ensuite être utilisé pour produire de nouveaux RFB^{129,130}.

Afin de limiter la quantité de solvants organiques utilisés dans ce procédé tout en garantissant un rendement d'extraction important, Peng *et al.*⁵⁴ ont utilisé le $sc\text{-CO}_2$ comme anti-solvant lors de l'extraction des PBDE contenu dans du HIPS issu de D3E. Le polymère est d'abord dissous dans du D-limonène ((+)-4-isopropényl-1-méthylcyclohexène) et les particules de PBDE en solution sont enlevées par centrifugation. Le HIPS est ensuite précipité en utilisant du CO_2 supercritique comme anti-solvant tandis que les PBDE restent dans le solvant. Les auteurs ont déterminé les paramètres d'extraction optimaux (60°C, 20 MPa, 2:1 ($sc\text{-CO}_2$: solution)) et obtenu un taux d'extraction de 97,6%⁵⁴.

^x Consiste à récupérer et recycler les matériaux présents dans l'environnement urbain au lieu d'exploiter des gisements naturels

Tableau III.1 : Résumé des articles présentant des méthodes d'extraction des RFB

Référence	Matière utilisée	Forme, quantité de matière utilisée	Méthode	RFB cibles	Efficacité de la méthode	Impact sur la matière
Altwaiq <i>et al.</i> ⁵³	ABS, PS, ABS/PC, HIPS	1 mm de granulométrie 0,2 g de matière	Sc-CO ₂ avec co-solvant (60°C-10-12 MPa, 2h, 10 mL solvant)	TBBPA, TBBPA-DBPE, TBBPA-co, décaBDE, TBBPA-ae, BTBPE, HBCDD	6-20% de Br extrait avec sc-CO ₂ sans co-solvant ; Pour l'ABS contenant du TBBPA : 91,9% de Br extrait avec sc-CO ₂ et toluène en co-solvant	/
			Extraction Soxhlet (70 mL de solvant pendant 4h)		ABS contenant du TBBPA : 100% de Br extrait avec extraction Soxhlet dans le toluène	
Evangelopoulos <i>et al.</i> ¹¹⁷	D3E bromés de 3 types (plastiques bromés, plastiques de modem wifi et cartes de circuit imprimé)	< 0,9 mm de granulométrie 1g	Extraction Soxhlet dans le toluène et isopropanol (100 mL) pendant 6h	TBBPA	36,5% de Br extrait maximum ; Toluène est le plus efficace pour extraire le TBBPA	/
Pohlein <i>et al.</i> ¹²⁰	D3E constitués d'ABS et de HIPS	< 1 mm de granulométrie 0,5 g	Extraction assistée par ultrasons dans 5 cm ³ d'isopropanol	PBDE, PBB	Limite de détection en HPLC de 0,1% m/m au bout de 5 min d'extraction	/
Zhang and Zhang ⁵¹	Déchets de boîtiers d'ordinateurs en ABS contenant 7,45% de brome	1-1,4 mm de granulométrie	Méthode solvothermale avec méthanol, éthanol et isopropanol Conditions optimales : 90°C, 2h et 15/1 de ratio liquide/solide	TBBPA	Méthanol est le meilleur solvant ; > 80% de brome extrait pour chaque solvant	Même structure de polymère d'après IRTF
Bunte <i>et al.</i> ⁵²	Matrice inerte de MgSO ₄ chargé de RFB ; puis un essai sur ABS bromé	Granulés d'ABS	CO ₂ supercritique (10 mL) 60, 80, 100°C, 250 à 500 bars)	TBBA TBPA HBCD	> 80% de brome extrait de la matrice inerte ; pas d'information sur le pourcentage extrait de l'ABS	/
Gamse <i>et al.</i> ¹²²	RFB seuls	/	CO ₂ supercritique	HBCDD et TBBPA	Haute T° et haute P° → meilleure solubilité des RFB étudiés dans le sc-CO ₂	/
Xia <i>et al.</i> ¹²³	Poudres de RFB seules et matrices ABS, PS et HIPS contenant 13-14% de TBBPA ou TBBPA-BDBPE	100 mg de poudre de RFB ou 600 mg de poudres de polymères (0,25-1 mm ou <0,25 mm de granulométrie)	CO ₂ supercritique	TBBPA, décaBDE, HBCDD, TTBP-TAZ, TBBPA-BDBPE	Conditions opératoires optimales testées : 60°C-25 MPa-1000 tr/min Réduction de la granulométrie accélère la cinétique d'extraction, peu d'impact de la pression	/
Peng <i>et al.</i> ⁵⁴	Déchets de boîtiers de TV en HIPS contenant 10,77% de PBDE et 3,03% de Sb ₂ O ₃	Fragments de 1-10 mm, 20g de plastique dans 80 g de D-limonène	Dissolution dans du D-limonène, centrifugation, précipitation avec sc-CO ₂ (65°C, 20 MPa, 2:1 ratio de volume entre sc-CO ₂ et la solution de HIPS)	PBDE principalement décaBDE	45,03% de PBDE extraits avec la dissolution-précipitation sans centrifugation, 41,5% avec extraction sc-CO ₂ seule et 97,60% avec dissolution-précipitation et centrifugation	/
Schlummer <i>et al.</i> ¹³¹	D3E, fraction enrichie en styréniques	11,5 kg	Dissolution-précipitation	TBBPA, PBDE, BTBPE	66-78% de brome extrait	Diminution de la résistance au choc du HIPS recyclé, diminution du MVI

III.1.2 Méthode de modification chimique des RFB

Les méthodes de modification chimique des RFB consistent à transformer les retardateurs de flammes en produits moins nocifs. Différentes méthodes peuvent être utilisées comme l'irradiation UV, le traitement mécano-chimique, la photodégradation et le traitement hydrothermal alcalin.

Traitement mécano-chimique

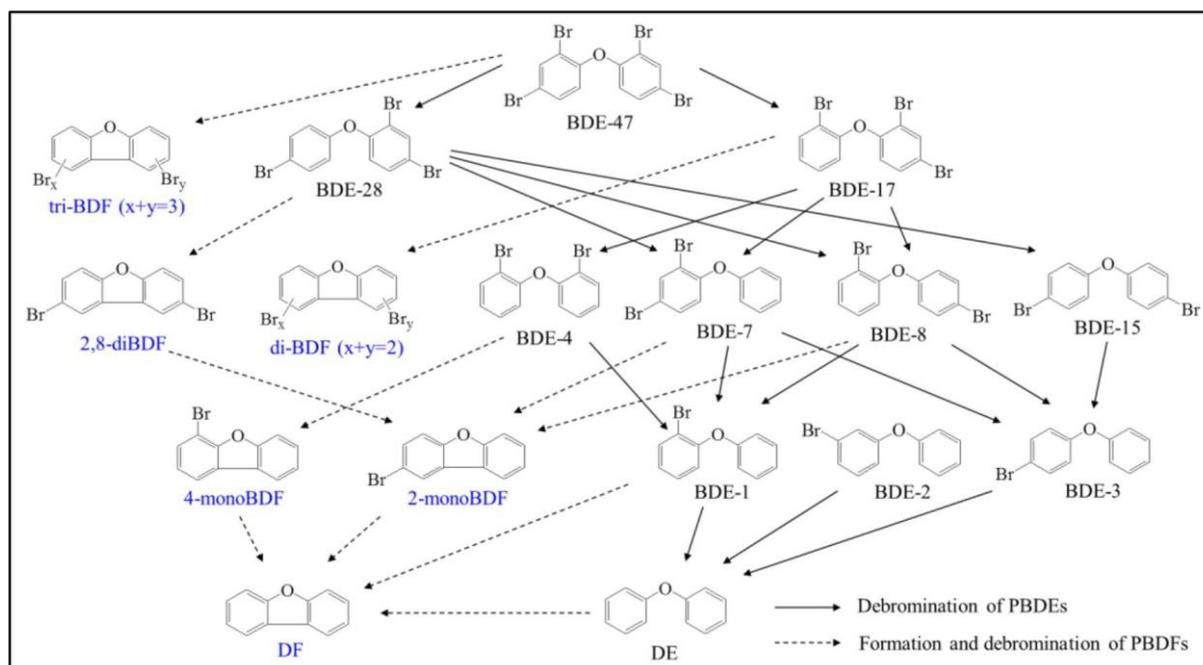
Le traitement mécano-chimique permet de minéraliser les polluants organiques halogénés grâce à des réactions chimiques avec des composés inorganiques. Les réactions chimiques sont rendues possibles grâce à l'énergie mécanique fournie par des broyeurs spéciaux tels que des broyeurs à billes à haute énergie. Les halogénures organiques sont ainsi transformés en carbone amorphe et en halogénures inorganiques solubles en solution aqueuse.

Cagnetta *et al.*⁵⁵ ont démontré qu'il était possible de débromer le décabromodiphényléther (décaBDE, $C_{12}Br_{10}O$) contenu dans du PP grâce à des réactifs minéraux abordables et facilement disponibles tels que le fer, la silice et l'oxyde de calcium. La débromination du PP est effectuée en broyant le polymère avec les mélanges Fe-SiO₂ et CaO-SiO₂ (en alternant 15 min de broyage à 700 tr/min et 15 min de pause pour refroidir). 90% des espèces bromées initialement présentes dans le polymère ont ainsi été récupérées en solution aqueuse après 8h de broyage avec le réactif Fe-SiO₂ et 80% avec le CaO-SiO₂. Le procédé mécano-chimique semble donc être un pré-traitement efficace pour le recyclage chimique. De plus, le broyage intensif réduit la taille des chaînes de polymères ce qui facilite par la suite, la décomposition par traitement thermique comme la pyrolyse ou la gasification⁵⁵.

Grause *et al.*⁵⁶ ont réussi à débromer le décabromodiphényléthane (DBDPE) contenu dans du HIPS en utilisant une solution de NaOH dans l'éthylène glycol (NaOH_(EG)). Ils ont comparé les résultats obtenus dans un ballon agité sous reflux et dans un broyeur à billes tournant à 60 tours/min à des températures comprises entre 150 et 190°C et avec une concentration en NaOH entre 0 et 2 M. Ni le DBDPE, ni le HIPS sont solubles dans l'EG donc la débromination dépend uniquement de la faculté du NaOH_(EG) à pénétrer dans le polymère et à amorcer l'arrachement du brome de la matrice. L'EG est utilisé pour sa haute température d'ébullition (196°C) qui permet d'effectuer la réaction à haute température. Le HIPS est séparé du solvant par une simple filtration après la débromination. Les résultats montrent que la température a un effet important sur la débromination et les meilleurs taux sont obtenus à 190°C dans les deux réacteurs. Le broyeur à billes augmente significativement l'efficacité de la réaction. En effet, au bout de 24h à 190°C, 98% du brome est enlevé contre 42% dans le ballon sous reflux. La concentration en NaOH a un impact plus marqué dans le broyeur à billes : plus la concentration augmente, et plus la réaction est efficace jusqu'à 0,5 M. À des concentrations plus élevées, l'efficacité diminue ce qui peut être expliqué par l'augmentation de la viscosité de la solution et/ou par la différence de polarité entre la solution et le polymère. Le polymère traité peut, par la suite, être recyclé mécaniquement et la solution d'EG peut être purifiée par distillation. Enfin, il est possible de récupérer le brome à partir du NaBr après purification⁵⁶.

Photodégradation

Les irradiations peuvent également permettre de modifier chimiquement les RFB. En effet, il est possible de débromer les PBDE car l'énergie de dissociation de la liaison C-Br (76 kcal/mol environ) est inférieure à l'énergie de dissociation de la liaison C-H (110 kcal/mol dans les PBDE). La première étape de décomposition des PBDE sous lumière UV correspond donc au clivage de la liaison C-Br et à la formation de radicaux bromodiphényléther (BDE). Une fois le radical BDE formé, il peut soit attaquer le solvant pour arracher des atomes d'hydrogène ce qui conduit à des PBDE moins bromés, soit s'il est en position ortho, se combiner avec le carbone en position ortho de l'autre cycle pour former une liaison C-C permettant de créer une structure dibenzofurane (Figure III.6). Wang *et al.*¹³² ont montré que les PBDE non substitués par un brome en position ortho se dégradent préférentiellement par débromination pour conduire à du diphényléther qui peut ensuite se convertir en dibenzofurane.



DE : diphényléther ; DF : dibenzofurane ; BDF : bromodibenzofurane ; BDE : bromodiphényléther

Figure III.6 : Mécanisme de dégradation photolytique des PBDE proposé par Wang *et al.*¹³²

Eriksson *et al.*¹³³ ont observé que les PBDE très bromés se dégradent plus rapidement que leurs congénères moins bromés.

La décomposition photolytique des RFB est principalement étudiée dans la littérature pour comprendre le devenir de ces produits dans l'environnement¹³³⁻¹³⁸. Quelques études traitent néanmoins de la modification chimique des RFB dans une matrice polymère. Par exemple, Khaled *et al.*³² ont étudié la photodégradation du décabromodiphényléther (décaBDE), du tétrabromobisphénol A-bis(2,3-dibromopropyl éther) (TBBPA-DBPE) et du TBBPA dans des films de PS sous irradiation polychromatique entre 300 et 800 nm et l'ont comparée à la photodégradation des mêmes RFB en solution dans du THF. Au bout de plus 80h d'irradiation, le décaBDE est le RFB le moins dégradé avec un maximum de 30%. Le TBBPA atteint 45% de photodégradation et le TBBPA-DBPE 62%. Dans la solution de THF et au début de l'irradiation des films de PS, les taux de photodégradation mesurés sont inversés et varient dans l'ordre décaBDE > TBBPA > TBBPA-DBPE. Cette différence serait due à un effet inhibiteur provoqué par la matrice dégradée. En effet, plus le taux de photodégradation des RFB est

important, plus un jaunissement de la matrice PS est observé et plus l'inhibition de la photodégradation des RFR est importante par la suite³².

Le brevet FR3009684B1⁶² propose un procédé de désactivation des dérivés bromés contenus dans des matériaux plastiques par irradiation UV-visible. Ce procédé cible plus particulièrement les PBB et les PBDE et est applicable à tous types de matériaux plastiques. Il consiste à exposer un broyat de matière plastique à une irradiation UV obtenue grâce à une ou plusieurs sources UV artificielles. Cette irradiation va permettre de couper des liaisons chimiques et de modifier les RFB notamment par photodégradation du groupement éther dans les PBDE. L'efficacité du procédé dépend de la taille des particules : plus elles sont petites, plus les rayons UV-visibles peuvent facilement atteindre les composés bromés à traiter. Les broyats sont disposés en une fine couche et mis en mouvement afin de faire varier la surface du broyat exposée à l'irradiation en utilisant une bande de transport vibrante ou un lit fluidisé. D'autres paramètres tels que la puissance énergétique de la source, l'intensité lumineuse du rayonnement, le temps d'exposition au rayonnement ainsi que la distance entre la source et le broyat peuvent jouer un rôle sur l'efficacité de l'irradiation UV-visible. D'après Maschke *et al.*⁶², les meilleurs résultats ont été obtenus pour une irradiation UV-visible de 300-600 nm sur des broyats de 0,5-2 mm de granulométrie à une distance de 1,5 à 2 cm de la source pendant 15 à 30 min. L'effet sur la matrice vierge a également été étudié et est relativement faible dans le cas de l'ABS, le PP, le PA et le PC⁶².

Traitement hydrothermal alcalin

Ce procédé a été utilisé pour extraire le brome et l'antimoine d'un PS choc. Il consiste à mettre la matière plastique broyée en contact avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de sulfure de sodium (Na₂S) à haute température pendant plusieurs heures dans un autoclave. Les ions sulfure réagissent avec le Sb₂O₃ présent dans la matrice polymère pour former du SbS₃³⁻. Zhan *et al.*⁵⁸ ont réussi à extraire 85,6% de l'antimoine et 90,1% du brome en chauffant à 220°C pendant 2h, le HIPS dans une solution à 50 g/L de Na₂S et 20 g/L de NaOH. Ils ont démontré que NaOH contrôlait la débromination en réagissant avec le brome via une réaction de substitution ou de neutralisation évitant ainsi la formation d'espèces organiques bromées indésirables. La structure de la matière plastique après traitement demeure inchangée et pourrait être recyclée⁵⁸. Brebu *et al.*⁵⁹ ont obtenu des résultats similaires en utilisant de l'hydroxyde de potassium (KOH) à une concentration de 1M sur du PS choc à 280°C et 7 MPa pendant 1h. Le brome contenu dans la matière plastique a été extrait à 80-90% mais ce traitement n'a pas eu d'effet sur l'antimoine⁵⁹.

III.1.3 Déshalogénéation et recyclage chimique

Le recyclage chimique est une méthode qui consiste à casser les chaînes de polymères pour obtenir des monomères ou de petites molécules qui pourront servir à la synthèse de nouveaux produits chimiques, de polymères ou de carburants. Cependant la présence de RFB dans les matières plastiques à recycler peut nuire à la qualité des produits obtenus et des procédés de déshalogénéation doivent être mis en place pour pouvoir les utiliser dans des applications commerciales. Des approches innovantes ont été utilisées pour obtenir des produits de haute qualité non bromés. Les voies de recyclage chimique alternatives pour les matières plastiques contenant des RFB sont résumées sur la Figure III.7⁴⁸.

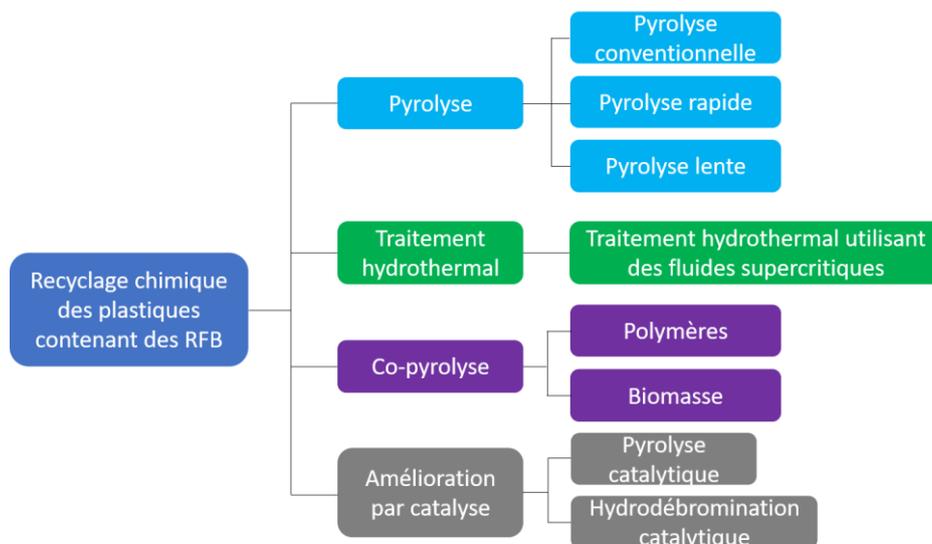


Figure III.7 : Voies de recyclage chimique alternatives pour les matières plastiques contenant des RFB⁴⁸

La pyrolyse

La pyrolyse est une dégradation en l'absence d'oxygène qui permet de décomposer le matériau en résidus carbonés, en huile et en gaz combustibles. L'efficacité du procédé dépend du type de produit à recycler, du réacteur et des conditions opératoires. Il a été démontré que la pyrolyse lente dans un réacteur tubulaire était la plus efficace pour convertir le HIPS bromé en produits de valeur tandis que la pyrolyse rapide dans un réacteur à lit fluidisé est la plus adaptée pour le recyclage de l'ABS bromé⁴⁸. La quantité d'halogènes dans l'huile récupérée dépend également du produit recyclé et du procédé utilisé (Tableau III.2). Par exemple, après la pyrolyse conventionnelle de l'ABS bromé, 34% de liquide contenant 0,7 % de brome est récupéré et 2,9 % du brome initialement présent dans le polymère se retrouve dans l'huile. Avec un procédé plus rapide dans un réacteur à lit fluidisé, 77,4% de liquide contenant 0,2% de brome est récupéré soit 4,8% du brome initialement présent dans le polymère. En comparaison, la pyrolyse conventionnelle d'un HIPS bromé permet de récupérer 72% de liquide composé de 11,5% de brome soit 76% du brome initialement présent dans le polymère (Tableau III.2)⁴⁸.

Tableau III.2 : Distribution des produits de la pyrolyse et teneur en brome dans l'huile récupérée en fonction des conditions expérimentales⁴⁸

Echantillon	Réacteur	Type de pyrolyse	Temp. (°C)	Distribution des produits (% m/m)			Quantité de Br dans l'huile (% m/m)	Rendement du Br dans l'huile (%)
				Liquide	Résidu	Gaz		
ABS-Br	Lit fixe	Conventionnelle	450	34	61	5	0,7	2,9
ABS-Br	Lit fluidisé	Rapide	484	77,4	19,6	3,0	0,2	4,8
HIPS-Br	Lit fixe	Conventionnelle	430	72	23	5	11,5	76

La présence de brome dans l'huile de pyrolyse est un problème pour les applications futures car outre les seuils légaux réglementaires, durant la combustion, du bromure d'hydrogène (HBr) peut se former. D'autres méthodes ont donc été mises au point pour traiter ces matières plastiques en limitant la présence de brome dans l'huile récupérée⁴⁸.

Une de ces méthodes consiste à éliminer les dérivés bromés avant de décomposer la matière plastique en effectuant une pyrolyse en deux étapes. Ceci est envisageable car la dégradation des polymères issus des D3E contenant du Sb_2O_3 s'effectue en deux étapes (voir Chapitre II, §II.4.4). Le Sb_2O_3 amorce la dégradation en réagissant avec le HBr relargué par les RFB en formant du Sb_2Br_3 ce qui permet d'éliminer les RFB juste avant la décomposition du polymère⁶³. Les méthodes d'extraction des RFB présentées dans la partie III.1.1 peuvent également être mises en œuvre en tant que pré-traitement avant recyclage chimique. Par exemple, Evangelopoulos *et al.*¹¹⁷ ont extrait le TBBPA contenu dans des D3E par extraction au Soxhlet avant la pyrolyse afin d'étudier l'effet de ce pré-traitement sur les produits dégagés de la pyrolyse. Ils ont obtenu une réduction de 64,9% du bromoéthane et de 88,9% du TBBPA dégagés lors de la pyrolyse en utilisant le toluène comme solvant d'extraction¹¹⁷.

D'autres méthodes consistent à déshalogéner et pyrolyser en même temps. Par exemple, une pyrolyse plus lente avec des temps de séjour dans le réacteur plus long peuvent permettre aux organobromures de se dégrader complètement et de se convertir en brome inorganique non-toxique qui pourra être ensuite absorbé par une solution alcaline¹³⁹. Le traitement hydrothermal, la co-pyrolyse et la pyrolyse catalytiques sont d'autres procédés permettant de réaliser la déshalogénéation en même temps que la pyrolyse. Ces méthodes seront détaillées par la suite.

Traitements utilisant des fluides supercritiques

Le traitement hydrothermal consiste à dégrader les matières plastiques en utilisant de l'eau supercritique. Cette dernière permet de prévenir la formation de gaz corrosifs comme l'HBr en dissolvant et en neutralisant les gaz contenant des halogènes. Des agents alcalins comme le NaOH ou l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) peuvent être ajoutés au solvant pour limiter la présence de brome et d'antimoine dans l'huile récupérée. Onwudili *et al.*⁶⁴ ont montré qu'à 450°C et à une pression de 31 MPa, ces agents alcalins diminuaient significativement la présence de brome dans l'huile produite. Leurs essais sur du HIPS contenant du décaBDE et sur de l'ABS contenant du TBBPA ont montré que le brome initialement présent dans ces deux polymères était dissout à 99% dans la phase aqueuse. L'antimoine quant à lui se retrouve principalement dans les résidus solides. Les meilleurs résultats de solubilisation du brome ont été obtenus avec le NaOH. L'huile récupérée lors de ce procédé contient majoritairement des composés aromatiques tels que l'éthylbenzène présent jusqu'à 29% dans l'huile, le toluène, le cumène, le propylbenzène, le styrène, etc. Elle contient également des traces de brome organique tel que du TBBPA et des bromophénols dans le cas de l'ABS bromé étudié tandis que pour le HIPS étudié, le 1-bromo-2-éthylbenzène est le constituant bromé majoritaire⁴⁸.

Wang *et al.*⁶⁵ ont comparé la dégradation des matières plastiques issues des D3E contenant des RFB avec différents fluides supercritiques : l'eau, le méthanol, l'isopropanol et l'acétone. Ils ont montré que les fluides supercritiques n'étaient pas seulement des milieux réactionnels pour la débromination mais participaient aussi à la réaction. Ainsi la débromination est plus efficace dans le sens de la séquence suivante : eau > méthanol > isopropanol > acétone. L'ajout de KOH dans l'isopropanol supercritique a permis de piéger le brome contenu dans l'huile et d'obtenir une huile sans brome contenant un mélange d'aromatiques et de composés contenant de l'oxygène comme des phénols^{48,65}.

Le traitement hydrothermal est une méthode efficace mais de hautes températures et pressions sont nécessaires (pression et température critiques de l'eau : 22,09 MPa et 374,14°C) ce qui peut conduire à une corrosion des réacteurs et à de fortes consommations en énergie. De plus, les solvants organiques utilisés peuvent conduire à une pollution secondaire lors de la mise en œuvre ultérieure⁴⁸.

La co-pyrolyse

La co-pyrolyse est un procédé qui consiste à pyrolyser simultanément différents matériaux pour améliorer la qualité et la quantité d'huile récupérée. Elle est basée sur des effets synergiques de réactions qui ont lieu lors de la décomposition des différents matériaux. Par exemple, la co-pyrolyse du HIPS bromé ou de l'ABS bromé avec le PE⁶⁶, le PP^{66,69}, le PVC⁶⁷, le PS¹⁴⁰ et le PET^{67,68} mais aussi avec des mélanges plus complexes comme PE/PP/PS^{67,141} ont été étudiés. Ma *et al.*⁶⁹ ont montré un effet synergique entre le PP et le HIPS bromé qui permet de réduire efficacement la quantité de brome dans l'huile de pyrolyse et d'augmenter la quantité d'huile récupérée. Le mécanisme de décomposition et de débromination lors de la co-pyrolyse n'a toutefois pas été encore expliqué^{48,69}.

L'effet synergique des polymères avec d'autres matériaux comme la biomasse a également été étudié mais ces recherches se focalisent majoritairement sur l'utilisation de la biomasse pour produire des produits à forte valeur ajoutée^{142,143}. Liu *et al.*¹⁴⁴ ont étudié la co-pyrolyse des D3E avec de la biomasse et ont obtenu des rendements en huile supérieurs aux rendements obtenus lors de la pyrolyse des matériaux seuls. La majorité du brome contenu dans les D3E a été retrouvée dans les cendres plutôt que dans l'huile^{48,144}.

Pyrolyse catalytique

La pyrolyse peut également être améliorée par l'addition de catalyseurs. Le craquage catalytique a pour avantage de diminuer la température et le temps de réaction, d'améliorer la sélectivité des produits et d'inhiber la formation de produits indésirables comme les hydrocarbures bromés dans le cas des matières plastiques bromées. La présence de RFB et de Sb₂O₃ dans les matières plastiques complique le procédé catalytique du fait de la formation de produits bromés et de leur dégradation thermique spécifique³⁴.

Brebu *et al.*^{70,71} ont étudié la dégradation catalytique d'un ABS bromé en utilisant des oxydes de fer et ont montré que les produits de dégradation dépendaient de la composition et de la structure cristalline des catalyseurs. Des études ont également été menées sur des additifs à base de calcium et ont montré l'efficacité du Ca(OH)₂¹⁴⁵. Les tamis moléculaires, les zéolites et les solides mésoporeux ont également été étudiés dans la littérature. Cependant, malgré l'efficacité de certains catalyseurs, le coût élevé et la quantité de catalyseur nécessaire au procédé sont des freins à l'implémentation industrielle de cette méthode⁴⁸.

L'hydrohalogénéation catalytique peut être utilisée pour améliorer la qualité de l'huile de pyrolyse⁶³. Elle consiste à transformer à basse température, les composés halogénés en composés inorganiques facilement piégeables⁴⁸.

III.1.4 Conclusions pour la suite des travaux

De nombreuses méthodes de traitement des matières plastiques bromées ont été étudiées mais très peu de solutions industrielles existent à l'heure actuelle pour résoudre le problème des matières plastiques contenant des RFB. Dans le cadre de cette étude, l'objectif est de recycler mécaniquement le polymère après traitement donc des méthodes d'extraction des RFB seront préférentiellement étudiées dans ce chapitre. En particulier, l'extraction au $sc\text{-CO}_2$ qui est une méthode utilisée au niveau industriel dans l'industrie agroalimentaire sera étudiée en détail et les résultats obtenus seront comparés avec ceux obtenus par des extractions solvant de laboratoire telles que l'extraction Soxhlet, l'extraction avec agitation magnétique et l'extraction assistée par ultrasons. La dissolution-précipitation sera également étudiée tant au niveau du laboratoire que de l'échelle pilote. Enfin, l'extrusion assistée par l'eau sera étudiée de façon inédite pour cette application. Pour chaque procédé étudié, l'efficacité de l'extraction des RFB sera mesurée et les propriétés du polymère après traitement seront déterminées afin de savoir si le traitement utilisé a dégradé la matrice polymère.

III.2 Matériel et méthodes

III.2.1 Matériel

Les essais sont réalisés sur de l'ABS contenant des RFB et issus du lot de matière étudié. L'ABS utilisé est soit sous forme de poudre micronisée à 500 μm , issue des prélèvements représentatifs, soit de granulométrie de 1-2 mm ou de 2-4 mm.

L'éther diéthylique et l'éthanol (pureté $\geq 99,8\%$) utilisés pour les extractions et l'acétate d'éthyle (pureté $\geq 99,5$) utilisé pour la dissolution de l'ABS ont été fournis par Honeywell.

Le dioxyde de carbone (CO_2) utilisé pour les extractions au CO_2 supercritique est de 99,95% de pureté et provient d'Air Liquide (France). Les co-solvants utilisés sont de l'éthanol 100% absolu fourni par Sodipro et de l'éther diéthylique de pureté $> 99,7\%$ fourni par Sigma Aldrich.

III.2.2 Extraction Soxhlet

30-50 g de matière sont étuvés pendant une nuit à 60°C puis introduits dans une cartouche en cellulose placée dans un Soxhlet de 125 mL. 250 mL de solvant (toluène, éthanol ou éther diéthylique) sont ensuite introduits dans un ballon de 500 mL. Le Soxhlet est ensuite placé sur le ballon puis surmonté d'un réfrigérant (Figure III.1). L'ensemble est placé sur une plaque chauffante munie d'un adaptateur pour ballon et chauffé pendant 6h à partir du moment où la première goutte de solvant se condense dans le Soxhlet. Le temps de cycle est mesuré afin de quantifier le nombre de cycles effectués pendant le temps d'extraction.

A la fin de l'extraction, l'ensemble est refroidi puis le solvant présent dans le ballon est évaporé grâce à un évaporateur rotatif pour ne récupérer que l'extrait. La cartouche ainsi que l'extrait sont étuvés sous vide pendant au moins 48h à 60°C pour évaporer les résidus de solvant avant d'être pesés.

III.2.3 Extraction assistée par ultrasons

La matière utilisée est issue des prélèvements représentatifs (voir Chapitre II). Elle est au préalable rincée à l'eau puis séchée à 80°C pendant au moins 4h. 10 g de matière sont placés dans un flacon laveur de 300 mL à fond plat. Le solvant est ajouté et le flacon est surmonté d'un réfrigérant. Le montage est placé dans un bain à ultrasons Elmasonic S100H de fréquence 37 kHz pendant 6h. La fonction *sweep* du bain à ultrasons qui permet de répartir les ondes sonores de façon homogène par modulation de fréquence est activée pendant l'extraction. La température du bain est mesurée tout au long de l'essai car les ultrasons génèrent un échauffement au cours du temps.

Au bout de 6h, le flacon laveur est refroidi dans un bain d'eau glacée puis son contenu est filtré sur Büchner. La poudre est rincée avec du solvant puis récupérée dans un verre de montre et étuvée sous vide pendant au moins 48h à 60°C. Le filtrat est placé dans un ballon puis le solvant est évaporé grâce à un évaporateur rotatif. Le ballon contenant l'extrait est ensuite étuvé à 60°C pendant 48h. Enfin, la perte de masse de la matière ainsi que la masse d'extrait récupérée sont mesurées.

Pour conduire cette étude, un plan d'expérience de Tagushi est réalisé en faisant varier le solvant, la granulométrie de l'échantillon et la quantité de solvant par rapport à la masse de polymère. Pour cela une table $L_8(2^3)$ est utilisée. Les expériences réalisées sont résumées dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Plan d'expérience utilisé pour l'étude.

Essai N°	Solvant	Granulométrie	Masse de matière/Volume de solvant (g/mL)
1	Éther diéthylique	500µm	1/10
4	Éther diéthylique	500µm	1/20
3	Éther diéthylique	1-2 mm	1/10
2	Éther diéthylique	1-2 mm	1/20
5	Éthanol	500µm	1/10
6	Éthanol	500µm	1/20
7	Éthanol	1-2 mm	1/10
8	Éthanol	1-2 mm	1/20

III.2.4 Extraction solvant sous agitation magnétique

La matière utilisée dans cette étude est issue des prélèvements représentatifs et elle est rincée à l'eau puis séchée au préalable à l'étuve sous vide à 80°C pendant 4h. 10 g de matière sont introduits dans un tricol muni d'un barreau magnétique. 100 mL de solvant (éthanol ou éther diéthylique) sont ajoutés. Le tricol est muni d'un thermomètre et surmonté d'un réfrigérant. Le mélange de solvant et de matière plastique est chauffé grâce à un chauffe ballon et placé sous agitation pendant 6h. La température est relevée au cours de l'extraction. Au bout de 6h, le mélange est filtré sur Büchner puis la poudre est séchée à l'étuve sous vide pendant 48h. Le solvant est évaporé sous évaporateur rotatif puis l'extrait récupéré est étuvé sous vide pendant 48h à 60°C. Enfin, la quantité d'extrait récupéré ainsi que la masse de matière après extraction sont mesurées.

III.2.5 Extraction au CO₂ supercritique

III.2.5.1 Cellule de visualisation

Une cellule de visualisation (Top Industrie) est utilisée pour observer le comportement du matériau dans les conditions supercritiques. La cellule de 30 cm³ (Inox 316 L) est régulée en température (0-150°C) et pression (0-500 bars). La pression et la température sont contrôlées et enregistrées en permanence. Une caméra, placée devant une fenêtre de saphir, permet l'observation des échantillons. L'échantillon (0,4-0,5 g) est introduit dans la chambre, la cellule est fermée par la fenêtre de saphir et remplie de CO₂ liquide à 4°C. La chambre est ensuite chauffée et pressurisée pour atteindre les conditions opératoires. La pressurisation (500 bars max) est effectuée en réduisant le volume de la chambre grâce à un piston.

III.2.5.2 Procédé d'extraction sc-CO₂

Les essais d'extraction sont réalisés dans un équipement à fluides supercritiques de laboratoire (Separex SFE 4382). Cette unité est constituée d'un autoclave de 500 mL (Inox 316L) placé dans un four pour maintenir la température d'essai constante (150°C max), d'un séparateur, d'une pompe à piston haute pression (1000 bars max, 5-50 g/min) et d'une pompe à solvant (0,01-10 mL/min). La pression est contrôlée manuellement par un déverseur de pression et le CO₂ recircule en boucle fermée.

Une quantité de matière plastique broyée (70-120 g) est placée dans l'autoclave. L'extraction est réalisée en mode dynamique avec un flux continu de $sc\text{-CO}_2$ pendant 6 heures. L'extrait est collecté chaque heure et l'échantillon est pesé 24h après l'extraction pour que le CO_2 se désorbe complètement. Il est important de souligner que la perte de masse du polymère est plus précise que la quantité d'extrait récupéré car ce dernier colle aux parois du séparateur et est plus difficile à récupérer.

Les essais à plus grande échelle sont réalisés sur un pilote de 2L (4248 SEPAREX) constitué :

- d'une pompe P200 SEPAREX d'une capacité de 15kg/h
- d'un préchauffeur de gaz
- d'un autoclave de capacité de 2L
- d'une enveloppe chauffante permettant une plage de travail de 20 à 150°C.
- d'un déverseur manuel
- de deux séparateurs en série
- d'une boucle de recirculation du CO_2

La matière est placée dans un panier dont les deux extrémités sont fermées par un disque fritté de porosité 30 micromètres.

III.2.6 Dissolution-précipitation

L'extraction par dissolution-précipitation est réalisée à l'échelle laboratoire en dissolvant la matière plastique bromée micronisée (2,5-3 g) dans 30 mL d'acétate d'éthyle. La dissolution est réalisée sous agitation et sous reflux pendant 3h. La solution obtenue est ensuite filtrée sur Büchner pour retirer les éléments non dissous puis le polymère est précipité dans 100 mL d'éther diéthylique sous forte agitation. La solution est agitée pendant environ une heure puis laissée décanter au congélateur pendant une nuit. La solution est ensuite filtrée sur Büchner pour séparer le polymère précipité de la solution contenant l'extrait. Le solvant est ensuite évaporé grâce à un évaporateur rotatif pour récupérer l'extrait. La matière ainsi que l'extrait sont ensuite séchés à 75°C pendant au moins 48h pour retirer les résidus de solvants.

L'extraction par dissolution-précipitation semi-industrielle a été sous-traitée à l'Institut Fraunhofer pour l'Ingénierie des Procédés et l'Emballage IVV afin de tester le procédé Creasolv® sur la matière étudiée. Le principe du procédé est détaillé dans la partie III.1.1. Le procédé étant breveté, peu d'informations sont données sur les détails du procédé comme par exemple les solvants utilisés. Des broyats d'ABS-D3E-Br ont été prélevés de façon arbitraire sur le haut du big bag puis broyés pour atteindre une granulométrie de 2-4 mm. Les broyats sont ensuite passés à l'aimant pour retirer les fractions métalliques ferreuses puis tamisés pour ne retenir que la fraction entre 2 et 4 mm. 5,5 kg de matière ont été envoyés et 2,38 kg de matière plastique traitée sous forme de granules ont été récupérés.

III.2.7 Caractérisation de la matière après traitement

Après chaque traitement, la matière traitée est analysée pour déterminer l'efficacité de l'extraction. Quand la granulométrie de l'échantillon est supérieure à 500 µm, les broyats de polymère sont micronisés avant les analyses pour obtenir une taille de particule inférieure à 500 µm et garantir une meilleure homogénéité des échantillons analysés. Un microniseur ZM200 (Retsch) et de l'azote liquide sont utilisés pour ce faire.

La quantité de brome résiduelle dans les échantillons est mesurée par fluorescence X (FX) puis l'efficacité de l'extraction du brome est calculée en utilisant la formule suivante :

$$\text{Efficacité de l'extraction du brome (\%)} = \frac{C_{mBr}(\text{avant traitement}) - C_{mBr}(\text{résiduel})}{C_{mBr}(\text{avant traitement})} \times 100 \quad (1)$$

où C_{mBr} est la concentration massique en brome dans l'échantillon (%m/m) déterminée par FX.

Les propriétés thermiques de la matière sont déterminées par ATG et DSC afin de connaître l'effet du traitement sur le polymère.

III.2.8 Extrusion assistée par l'eau

Des broyats d'ABS bromé issus de D3E de taille comprise entre 1 et 2 mm sont obtenus par broyage de la matière avec un broyeur Rapid 400 après aimantation de la matière pour en retirer les résidus métalliques ferreux.

Une extrudeuse bi-vis co-rotative Coperion ZSK 26 MC (diamètre de vis de 25,5 mm et L/D de 56) est utilisée pour extruder les broyats d'ABS-D3E-Br.

Le profil des vis de l'extrudeuse est schématisé sur la Figure III.8. L'eau est injectée dans le fourreau grâce à une pompe.

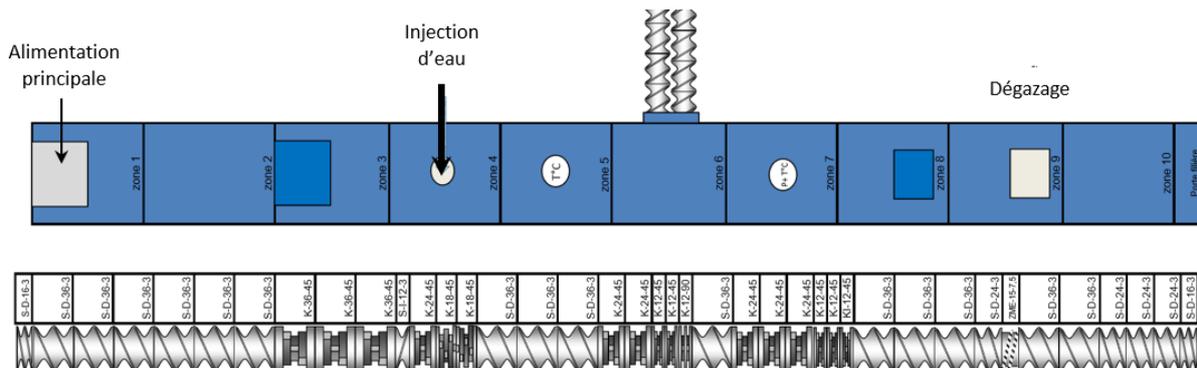


Figure III.8 : Profil de vis utilisé sur l'extrudeuse bi-vis Coperion ZSK 26 MC

Une vitesse de vis de 200 tr/min et un profil de température de 170/190/210/210/210/205/205/205/200°C sont utilisés pour ces essais. Le débit matière ainsi que le débit d'eau injecté dans le fourreau sont les paramètres du plan d'expérience réalisé. Les différents niveaux sont détaillés dans le Tableau III.4.

Tableau III.4 : Niveaux utilisés dans le plan d'expérience et facteurs correspondants

Facteur	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
Débit matière (kg/h)	7	12	15
Débit en eau (L/h)	4,9	9,4	14,7

Les expériences réalisées sont détaillées dans le Tableau III.5.

Tableau III.5 : Expériences réalisées en extrusions assistée par eau

N° Expérience	Débit matière (kg/h)	Débit en eau (L/h)
1	12	0
2	12	9,4
3	12	14,7
4	12	4,9
5	7	4,9
6	7	14,7
7	15	14,7
8	15	4,9
9	15	0
10	7	0

Au cours de chaque expérience, la matière extrudée est refroidie grâce à un bain d'eau froide puis granulée. Une quantité d'échantillon de 250 à 1 kg est récupérée au cours de chaque expérience. Les granulés sont ensuite séchés dans une étuve, à 80°C pendant 4 jours.

Pour chaque échantillon, environ 60 g de matière extrudée sont micronisés pour homogénéiser la matière avant les analyses par FX.

III.3 Résultats et discussion

III.3.1 Choix des solvants organiques

La première étape de cette étude consiste à identifier les solvants qui seront utilisés dans les parties suivantes. Les critères des choix à prendre en compte sont :

- Leur affinité avec les RFB à extraire
- Leur affinité avec l'ABS
- Leur température d'ébullition
- Leur toxicité

En effet, la température d'ébullition doit être faible pour permettre la récupération et le recyclage du solvant par évaporation mais aussi pour éviter de fondre la matière. Dans le cas de l'extraction solide-liquide, le solvant ne doit pas dissoudre l'ABS ou créer de problèmes d'agglomération entre les particules car l'objectif final est de recycler mécaniquement la matière. Concernant la dissolution-précipitation, le solvant choisi doit solubiliser à la fois les RFB et l'ABS alors que le non-solvant doit solubiliser les RFB tout en précipitant l'ABS.

Les paramètres de solubilité d'Hansen (HSP) sont utilisés pour sélectionner les solvants adéquats. Les valeurs des HSP dépendent de trois types d'interaction : les forces de dispersion (δ_D), les interactions dipôle-dipôle permanents (δ_P) et les liaisons hydrogène (δ_H) mais également de la température^{116,146}. Ici, seules les valeurs à température ambiante (25°C) sont prises en compte car des conditions douces sont utilisées par la suite. La méthode de Hansen permet donc de considérer les molécules comme des points de coordonnées (δ_D , δ_P et δ_H) dans un espace tridimensionnel. Les solvants dont les points sont les plus proches de celui du soluté sont les plus susceptibles de le solubiliser. Cet espace de solubilité est délimité par une sphère de centre (δ_D , δ_P et δ_H) et de rayon R_0 , dans laquelle les solvants ont la faculté de solubiliser une certaine quantité de soluté. Par conséquent, plus la distance entre un soluté et un solvant est faible et plus la probabilité que le solvant solubilise le soluté est importante¹⁴⁷.

Cette distance se calcule grâce à l'expression suivante :

$$R_a^2 = 4(\delta_{D,solvant} - \delta_{D,soluté})^2 + (\delta_{P,solvant} - \delta_{P,soluté})^2 + (\delta_{H,solvant} - \delta_{H,soluté})^2$$

L'affinité du solvant avec le soluté est estimée grâce à la différence d'énergie relative (RED) définie comme le rapport entre la distance soluté-solvant R_a et le rayon de la sphère de solubilité R_0 ^{116,146}:

$$RED = \frac{R_a}{R_0}$$

Le RED permet de prédire dans quelle mesure un soluté est soluble dans un solvant. Ainsi si le RED est inférieur à 1, le soluté est soluble dans le solvant car le solvant se situe à l'intérieur de la sphère de solubilité du soluté. En revanche, s'il est supérieur à 1, le solvant se situe à l'extérieur de la sphère de solubilité et ne solubilise pas le soluté. Si RED=1, alors il est partiellement soluble dans le solvant¹⁴⁶.

Les HSP des polymères peuvent varier en fonction de la masse molaire et de la structure moléculaire¹⁴⁸ donc des RED sont calculées pour différents ABS trouvés dans la littérature. Les HSP des solvants et des différents ABS utilisés pour les calculs sont tirés des publications de Peng *et al.*¹⁴⁹, de Ügdüler *et al.*¹¹⁶ et de Wypych *et al.*¹⁵⁰ et figurent en Annexe B (Tableau B1 et Tableau B2).

Le Tableau B3 de l'Annexe B regroupe les RED obtenus pour différents couples ABS/solvant. D'après les résultats obtenus, l'ABS serait soluble dans le toluène, le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle, le cyclohexanone, l'acétone, le tétrahydrofurane (THF) et l'éther diéthylique.

Ces résultats sont vérifiés expérimentalement car certains solvants dont le RED est inférieur à 1 ne dissolvent pas toujours le polymère car le modèle de Hansen ne prend pas en compte les forces électrostatiques et les interactions dipôles induits¹⁴⁶. Des granules d'ABS vierge (LG HF380G) sont donc placés dans des piluliers et quelques millilitres de solvant sont ajoutés. La Figure III.9 est une photographie des solutions obtenues au bout de 48h. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau III.6.



Figure III.9 : Résultats de l'essai de dissolution de granules d'ABS HF380G dans différents solvants

Tableau III.6 : Résultats des tests de solubilité de l'ABS

Bons solvants	Solvants partiels	Non-solvants
Toluène	Dichlorométhane	Ether diéthylique
THF	Acétate d'éthyle	Propan-2-ol
Cyclohexane	Acétone	Ethanol
		n-Hexane
		Méthanol

Les prédictions obtenues grâce au calcul des RED concordent avec les résultats obtenus sauf pour l'éther diéthylique qui ne solubilise pas le polymère.

Le toluène est cité dans de nombreuses publications comme un solvant efficace pour extraire les RFB^{53,91,151}. L'acétone ou le mélange acétone/n-hexane sont également utilisés dans la littérature mais Zhong *et al.*¹⁵¹ ont montré que l'acétone réagissait avec le TBBPA et l'HBCDD et les dégradait. Ils ont également étudié la stabilité des RFB dans le toluène, le dichlorométhane, le méthanol, l'acétate d'éthyle, le méthyl tert-butyl éther, le cyclohexane, le propan-1-ol, l'hexane et l'éther diéthylique. Tous ces solvants permettent d'extraire le décaBDE et le TBBPA. Seul l'éther diéthylique est susceptible de dégrader l'HBCDD¹⁵¹. Sachant que l'ABS-D3E-Br étudié contient très peu de HBCDD (voir Chapitre II), l'éther diéthylique reste un solvant intéressant à tester pour l'extraction. L'éthanol est un solvant du TBBPA d'après Zhang et Zhang⁵¹ qui l'ont utilisé pour leur technique solvothermale.

D'autres critères sont également pris en compte dans le choix des solvants tel que la toxicité et le point d'ébullition des solvants. D'après les données fournies par l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), le méthanol, le toluène, le cyclohexane, le THF, le dichlorométhane et l'hexane sont des solvants toxiques. Parmi les solvants d'extraction possibles, le propan-1-ol a une température d'ébullition de 97°C qui est trop élevée pour une extraction Soxhlet car cette température est proche de la T_g de l'ABS-D3E-Br étudié ($98,6 \pm 0,9^\circ\text{C}$). L'éther diéthylique, du fait de sa température d'ébullition proche de 35°C, semble être un solvant intéressant pour l'extraction Soxhlet. Pour comparer les

méthodes entre elles, ce solvant sera également utilisé pour les autres méthodes d'extraction. Les résultats seront comparés avec ceux obtenus avec l'éthanol, qui est un solvant non nocif courant, non-solvant de l'ABS et qui possède un point d'ébullition d'environ 78°C.

Concernant la dissolution-précipitation, le toluène, le THF et le cyclohexanone semblent être les meilleurs solvants d'après les tests de solubilité effectués précédemment, mais le THF et le toluène sont des solvants toxiques et le cyclohexanone a une température d'ébullition trop élevée (156°C) Parmi les solvants partiels, le dichlorométhane est toxique mais a une température d'ébullition faible (40°C), l'acétone a également un point d'ébullition faible (56°C) et n'est pas toxique mais est susceptible de dégrader les RFB¹⁵¹, enfin l'acétate d'éthyle a une température d'ébullition plus élevée (77°C) mais a pour avantage d'être non toxique. L'acétate d'éthyle semble être le meilleur compromis en termes d'efficacité, de toxicité et de température d'ébullition et sera testé en tant que solvant de l'ABS dans la partie III.3.6. Les solvants étudiés pour chaque méthode d'extraction sont résumés dans le Tableau III.7.

Tableau III.7 : Résumé des solvants choisis pour chaque méthode d'extraction

Méthode	Solvants organiques choisis
Extraction au Soxhlet	Toluène Ethanol Ether diéthylique
Extraction assistée par ultrasons	Ethanol Ether diéthylique
Extraction sous agitation magnétique	Ethanol Ether diéthylique
Dissolution-Précipitation	Solvant : Acétate d'éthyle Non-solvant : Ether diéthylique
Extraction sc-CO ₂ avec co-solvant	Ethanol Ether diéthylique

III.3.2 Extraction au Soxhlet

L'extraction Soxhlet est utilisée comme méthode de référence dans cette étude car c'est une méthode classique utilisée en laboratoire pour extraire les RFB des matières plastiques avant leur quantification.

Le toluène, l'éther diéthylique et l'éthanol sont tout d'abord étudiés sur des échantillons de granulométrie de 2 à 4 mm pendant 6h. Le toluène est utilisé comme référence car c'est le solvant préconisé pour l'extraction Soxhlet des PBBs et PBDEs pour une matrice ABS dans la norme IEC 62321-6¹⁵² qui porte sur l'extraction et la quantification des PBB et PBDE par GC-MS. Dans cette étude, une quantité plus importante de matière est utilisée comparée à la norme IEC 62321-6 qui recommande d'utiliser environ 100 mg de matière plastique.

À la fin de l'extraction, la matière est totalement fondue lorsque le toluène est utilisé alors qu'elle est agglomérée et partiellement fondue avec l'éthanol et seulement agglomérée avec l'éther diéthylique. Ce résultat était attendu car le toluène est un solvant de l'ABS et sa température d'ébullition (110°C) est supérieure à la Tg de la matière (98,6 ± 0,9°C). Néanmoins, l'ABS est resté contenu dans la cartouche en cellulose. La température d'ébullition de l'éthanol (78°C) et son effet plastifiant sont sûrement responsables de l'agglomération et du ramollissement de la matière. Au contraire, l'éther diéthylique a une température d'ébullition plus faible (35°C) donc l'échauffement de la matière est limité.

La quantité d'extrait récupérée représente 3,2 ± 0,9% en masse de la masse initiale de matière utilisée lorsque le toluène est utilisé comme solvant (environ 15 cycles en 6h, Tableau III.8, Essai 1 répliqué 4 fois), elle est de 3% avec l'éthanol (12 cycles en 6h, Tableau III.8, Essai 2) et de 8,6 ± 0,5% avec l'éther diéthylique (45 cycles en 6h, Tableau III.8, Essai 3 réalisé en double) sur une granulométrie de 2-4 mm. L'éther diéthylique semble donc être le solvant le plus adéquat du fait de sa faible température d'ébullition et de son meilleur rendement d'extraction.

Les extraits obtenus lors des essais 1 à 3 (Tableau III.8) avec chaque solvant d'extraction sont comparés par IRTF-ATR (Figure III.10). Quel que soit le solvant utilisé, les spectres des extraits sont identiques et sont associés au TBBPA grâce aux bandes de vibration d'élongation ν caractéristiques des liaisons O-H (3470-3450 cm⁻¹), C-H (3000-2850 cm⁻¹), C=C (1470-1450 cm⁻¹), C-O (1320-1230 cm⁻¹), C-(CH₃)₂ (1170-1160 cm⁻¹) et C-Br (650-540 cm⁻¹). Ce résultat confirme que ces trois solvants sont capables de solubiliser le TBBPA.

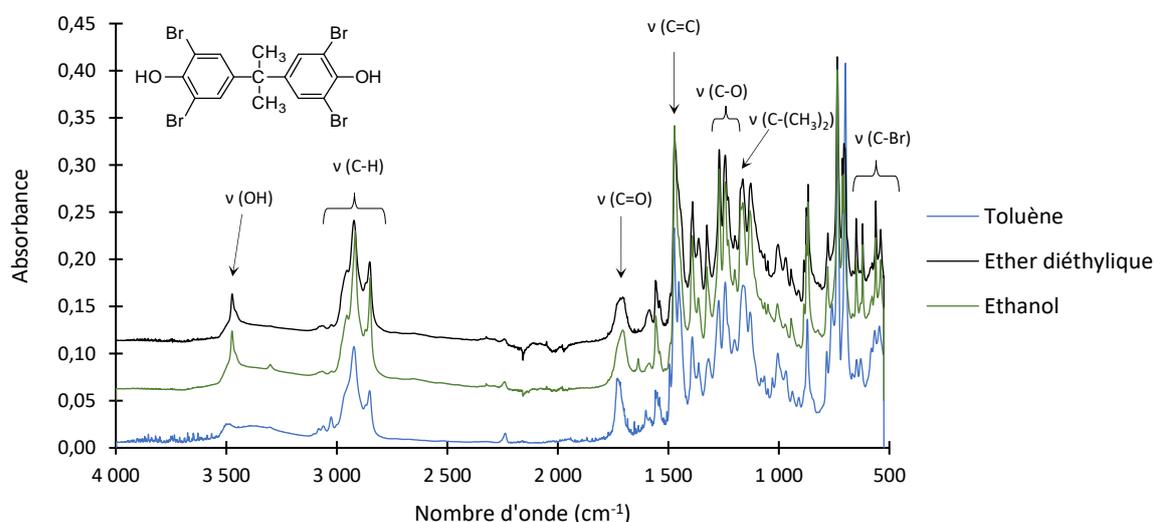


Figure III.10 : Comparaison par IRTF des extraits obtenus par extraction Soxhlet en utilisant différents solvants

La granulométrie ayant un impact sur l'efficacité de l'extraction, un essai est réalisé avec l'éther diéthylique sur une poudre de 500 µm pendant 6h (Essai 4, Tableau III.8). 30 cycles de vaporisation-condensation sont effectués lors de cet essai. Un extrait de 4% en masse est récupéré et une perte de masse de 5,9% est mesurée. Contrairement à ce qu'il était attendu, la quantité d'extrait récupérée est plus faible que celle obtenue lors de l'extraction sur des particules de 2-4 mm (Essais 3, Tableau III.8). Ce résultat peut être dû à une mauvaise diffusion du solvant du fait du gonflement et de l'agglomération des particules. En effet un bloc de poudre compact est obtenu à la fin de l'extraction. Il n'est donc pas possible de caractériser la matière dans son ensemble après traitement.

Une extraction sur une granulométrie intermédiaire de 1-2 mm est donc réalisée avec le même solvant afin de savoir si le rendement d'extraction obtenu avec la granulométrie 2-4 mm peut être amélioré (Essai 5 réalisé en double, Tableau III.8). 10,4 ± 0,3% d'extrait sont récupérés et une perte de masse de 9 ± 2% est obtenue. La granulométrie de 1-2 mm semble donc être un bon compromis entre la surface de matière en contact avec le solvant et l'espace entre les particules qui favorise la diffusion et la circulation du solvant.

Les résultats obtenus pour chaque essai ainsi que les conditions opératoires sont résumés dans le Tableau III.8.

Tableau III.8 : Résumé des extractions au Soxhlet réalisées

Essai N°	Conditions expérimentales			Résultats de l'extraction		
	Granulométrie	Nombre de cycles	Solvant utilisé	Pourcentage massique d'extrait après extraction (%)	Perte de masse de la matière après extraction (%)	Bilan de matière (%)
1	2-4 mm	20	Toluène	3,2 ± 0,9	/	/
2	2-4 mm	12	Ethanol	3,0	2,2	100,8
3	2-4 mm	45	Ether diéthylique	8,6 ± 0,5	4,5 ± 1	104 ± 2
4	< 500 µm	30	Ether diéthylique	4,0	5,9	98,2
5	1-2 mm	27	Ether diéthylique	10,4 ± 0,3	9 ± 2	101 ± 1

Cette première étude a permis de démontrer que le toluène, l'éther diéthylique et l'éthanol sont de bons solvants du TBBPA. Elle a également permis de rendre compte des limites de cette méthode pour l'application visée. En effet, la sensibilité de la matière à la chaleur et aux solvants est responsable de la formation d'agglomérats incompatibles avec le recyclage de la matière mécaniquement. Ainsi la granulométrie de l'échantillon est un paramètre important à prendre en compte pour cette méthode d'extraction car une granulométrie trop faible ne permet plus la circulation du solvant tandis qu'une granulométrie trop importante présente une surface de contact avec le solvant trop faible pour extraire suffisamment de RFB. Pour la suite de l'étude, seul l'éthanol et l'éther diéthylique sont retenus et seront utilisés pour les autres techniques d'extraction.

III.3.3 Extraction assistée par ultrasons

L'extraction assistée par ultrasons est une autre technique utilisée en laboratoire. Elle a pour avantage d'agiter le milieu en continu grâce aux ondes ultrasonores et a donc plus de chances d'éviter l'agglomération des particules qui était problématique lors de l'extraction au Soxhlet.

L'évolution de la température est un facteur important à prendre en compte car elle peut influencer le rendement d'extraction. En effet, plus la température augmente et plus l'extraction sera facilitée par diffusion. La température dans le bain à ultrasons n'est pas contrôlable car elle augmente par l'action des ultrasons au cours du temps. Ainsi la température du bain n'est pas tout à fait identique lorsque les essais ne sont pas réalisés simultanément. Au cours de chaque essai, la température du bain à ultrasons est donc mesurée. Celle-ci augmente jusqu'à atteindre un palier au bout d'environ 2h30.

Un plan d'expérience est mis en place afin de déterminer les conditions optimales d'extraction. L'éther et l'éthanol ont été comparés et l'influence de la granulométrie de l'échantillon et de la quantité de solvant ont été déterminés. Les résultats obtenus pour chaque expérience sont regroupés dans le Tableau III.9.

Tableau III.9 : Résultats obtenus lors des extractions assistées par ultrasons

N° Exp	Conditions expérimentales				Résultats de l'extraction		
	Solvant	Granulo- métrie	Quantité de solvant (mL)	Température maximale (°C)	Masse d'extrait récupéré (%)	Perte de masse de la matière (%)	Bilan matière (%)
1	Éther	500µm	100	39,5	10,3	14,6	95,8
2	Éther	500µm	200	49,0	13,8	14,5	99,3
3	Éther	1-2 mm	100	39,5	9,1	9,0	100,1
4	Éther	1-2 mm	200	43,0	11,6	9,6	102,0
5	Éthanol	500µm	100	48,0	8,7	9,7	98,9
6	Éthanol	500µm	200	48,0	7,8	9,3	98,5
7	Éthanol	1-2 mm	100	45,5	3,8	2,3	101,6
8	Éthanol	1-2 mm	200	43,0	3,8	0,9	102,9

Dans chacune des conditions opératoires testées, un extrait marron orangé est récupéré. Comme attendu, aucune agglomération des broyats ou de la poudre utilisée n'est créée grâce à l'agitation du milieu par les ondes ultrasonores. Les broyats de matière plastique traités avec l'éther diéthylique sont plus décolorés et plus gonflés que ceux traités avec l'éthanol.

Les masses d'extraits récupérés et la perte de masse de la matière après extraction sont légèrement différentes ce qui induit un bilan de matière parfois supérieur ou inférieur à 100%. Ces différences peuvent être liées à un étuvage insuffisant du polymère traité ou de l'extrait ou à une perte de matière lors de la filtration. D'après les quantités d'extraits et les pertes de masses de la matière obtenues, l'extraction dans les conditions N°2, c'est-à-dire avec l'éther diéthylique sur la granulométrie la plus faible et avec 200 mL de solvant semble être la plus optimale (Tableau III.9).

Pour confirmer cette hypothèse, chaque échantillon de matière est ensuite caractérisé par spectrométrie de FX afin de mesurer la concentration en brome résiduel et calculer le pourcentage de brome extrait. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III.10.

Tableau III.10 : Résultats obtenus en FX pour chaque échantillon du plan d'expériences

N° Exp	Facteurs			Réponse
	F1	F2	F3	% de Br extrait
1	Éther	500µm	1/10	85
2	Éther	500µm	1/20	87
3	Éther	1-2 mm	1/10	66
4	Éther	1-2 mm	1/20	70
5	Éthanol	500µm	1/10	62
6	Éthanol	500µm	1/20	58
7	Éthanol	1-2 mm	1/10	27
8	Éthanol	1-2 mm	1/20	31

Les résultats des pourcentages de brome extraits (Tableau III.10) sont utilisés pour résoudre le plan d'expérience qui permettra d'identifier les conditions expérimentales optimales pour maximiser le rendement d'extraction.

Chaque résultat de l'expérience est appelé une réponse. Le modèle utilisé pour le plan d'expérience est un modèle sans interaction de la méthode de Taguchi qui peut s'écrire sous la forme¹⁵³ :

$$y = l + [a1, a2]F1 + [b1, b2]F2 + [c1, c2]F3$$

Où $F1$, $F2$ et $F3$ sont les 3 facteurs de l'étude soit respectivement, le solvant utilisé, la granulométrie et le rapport entre la quantité de matière traitée et la quantité de solvant. Chaque facteur possède deux niveaux : l'éther et l'éthanol pour $F1$, 500 µm et 1-2 mm pour $F2$ et 1/10 et 1/20 pour $F3$ (Tableau III.10).

Les coefficients $a1$, $a2$, $b1$, $b2$, $c1$ et $c2$ sont calculés de la façon qui suit. Tout d'abord, la moyenne des réponses quand le facteur $F1$ (solvant) est au niveau 1, notée $m1(F1)$, est calculée. Elle correspond à la moyenne des réponses de toutes les expériences où l'éther est le solvant utilisé c'est-à-dire les expériences 1 à 4. Puis, la moyenne des réponses quand le facteur $F1$ (solvant) est au niveau 2 ($m2(F1)$) est calculée en moyennant les réponses de toutes les expériences où l'éthanol est utilisé (5 à 8).

Les moyennes pour chaque jeu de facteurs et niveaux ($m1(F2)$, $m2(F2)$, $m1(F3)$ et $m2(F3)$) sont calculés de la même façon. Les coefficients $a1$, $a2$, $b1$, $b2$, $c1$ et $c2$ sont calculés en utilisant les formules suivantes :

$$\begin{aligned} a1 &= m1(F1) - l & a2 &= m2(F1) - l \\ b1 &= m1(F2) - l & b2 &= m2(F2) - l \\ c1 &= m1(F3) - l & c2 &= m2(F3) - l \end{aligned}$$

Où coefficient l correspond à la moyenne totale des réponses, autrement dit, la moyenne de tous les résultats de l'expérience.

Ainsi, en considérant les résultats des pourcentages de brome extrait, le modèle s'écrit :

$$y = 60,8 + [16,2 ; -16,2]F1 + [12,2 ; -12,2]F2 + [-0,7 ; 0,7]F3$$

Le pourcentage de brome extrait maximal est donc atteint en combinant le niveau 1 du facteur $F1$, le niveau 1 du facteur $F2$ et le niveau 2 du facteur $F3$ car les coefficients correspondants sont les plus élevés. Ceci se traduit par un pourcentage de brome maximal obtenu en utilisant l'éther diéthylique

comme solvant, des échantillons de granulométrie $< 500 \mu\text{m}$ et un rapport quantité de matière/volume de solvant de 1/20.

Cette conclusion rejoint celle obtenue en comparant les quantités d'extrait et de pertes de masses obtenues. Toutefois, l'impact du volume de solvant peut être considéré comme négligeable car les coefficients correspondants (-0,7 et 0,7) sont inférieurs à 1^{153} . Cette légère variation des résultats liée au volume du solvant pourrait en réalité être liée à l'hétérogénéité des échantillons ou à la variation de température. Enfin, les valeurs des coefficients des facteurs $F1$ et $F2$ indiquent que le solvant est le paramètre qui a le plus d'impact sur les résultats d'extraction car $a1 > b1$.

Deux réplicats de l'essai N°1 (1' et 1'') sont effectués dans des conditions identiques, sur des échantillons représentatifs similaires afin d'évaluer l'erreur induite par la méthode. Le pourcentage massique d'extrait moyen après extraction est de $13,4 \pm 0,6\%$ et la perte de masse moyenne de la matière après extraction est de $14,0 \pm 0,6\%$. Les pourcentages de brome extrait obtenus par FX pour les deux réplicats sont également proches avec une moyenne de $81,3 \pm 0,7\%$. Ces faibles écarts-types sont principalement dus à l'hétérogénéité de la matière puisque les deux réplicats ont été réalisés simultanément et dans des conditions expérimentales identiques. Si l'essai N°1, qui n'a pas été réalisé simultanément, est pris en compte dans le calcul de la moyenne, le pourcentage massique d'extrait après extraction devient moins précis ($12 \pm 2\%$) tout comme le pourcentage de brome extrait ($83 \pm 2\%$) mais la perte de masse de la matière reste stable ($14,2 \pm 0,5\%$). De la même manière, des réplicats des essais 3 et 5 sont réalisés (Exp 3' et 5', Tableau III.13). Concernant les échantillons 3 et 3', un pourcentage de brome extrait de $67 \pm 2\%$ est obtenu. L'écart-type obtenu avec les échantillons 5 et 5' est plus important (58 ± 6). Finalement, un écart-type plus faible peut être attendu sur les pourcentages de brome extrait lorsque les essais sont réalisés simultanément et dans des conditions identiques mais cet écart-type peut atteindre 6% dans le cas contraire. Cette différence peut être liée à l'hétérogénéité de l'échantillon et à la variation de température dans le milieu réactionnel au cours de l'essai.

Pour résumer, les résultats obtenus pour chaque condition étudiée sont représentés sur la Figure III.11.

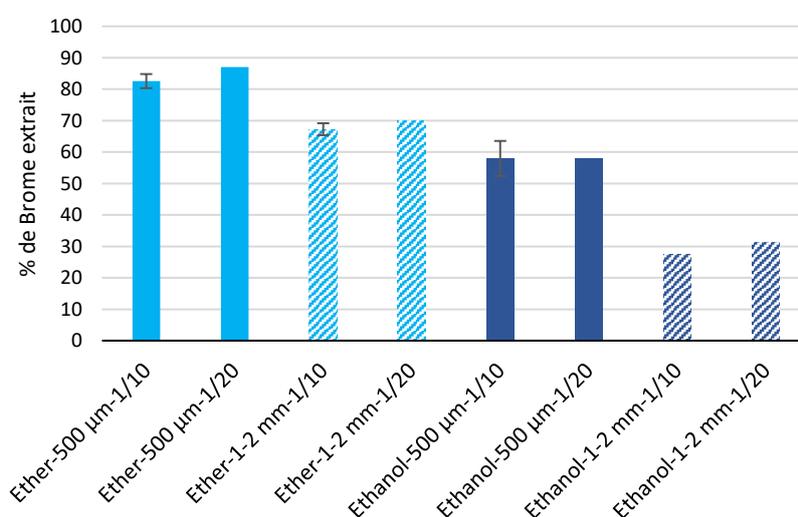


Figure III.11 : Pourcentage de brome extrait lors des extractions assistées par ultrasons en fonction des conditions expérimentales

Dans le cadre de cette étude, il est également important de connaître les RFB qui ont été extraits par les solvants étudiés car malgré les rendements d'extraction en brome importants, les PBDE-POP à éliminer sont présents en faible proportion dans les échantillons initiaux : 8% des RFB quantifiés avant

traitement contre 88% pour le TBBPA. Les RFB résiduels dans les matières traitées sont donc quantifiés par GC-MS afin de savoir si le rendement d'extraction des POPs est suffisant pour satisfaire la législation. Les extraits sont également analysés par GC-MS afin de connaître leur composition. Les résultats sont comparés dans le Tableau III.11.

La concentration résiduelle en PBDE dans la matière qui a subi l'extraction avec l'éther (Exp 2) est inférieure à la limite de détection de la machine (< 50 mg/kg) ce qui indique que 99% des PBDE ont été extraits et que la matière traitée satisfait la législation sur les POP. L'éther diéthylique est donc un bon solvant des PBDE. En revanche, la concentration résiduelle en RFB POP dans l'échantillon traité avec l'éthanol (Exp 5) reste 4 fois supérieure au seuil légal et similaire au résultat obtenu avant extraction. L'éther et l'éthanol sont également de bons solvants du TBBPA, le RFB le plus présent dans les échantillons avant extraction. La concentration résiduelle de TBBPA dans la matière est plus faible avec l'éther diéthylique qu'avec l'éthanol (731 mg/kg pour l'Ech 2 contre 3 280 mg/kg pour l'Ech 5). En comparant les résultats avec les concentrations moyennes mesurées avant traitement, l'éthanol a permis d'extraire 93,2% du TBBPA et 84,5% du total des RFB analysés tandis que l'éther a permis d'extraire 98,5% du TBBPA et du total des RFB analysés et 99% des PBDE, permettant ainsi d'abaisser la concentration en RFB POP sous la limite réglementaire (Tableau III.11).

La composition des extraits suit la même tendance avec une concentration en PBDE plus importante dans l'extrait obtenu avec l'éther. En revanche, la concentration en TBBPA dans l'extrait est plus importante pour l'échantillon extrait avec l'éthanol ce qui indique que l'éther et l'éthanol pourraient avoir une efficacité similaire sur le TBBPA.

Tableau III.11 : Concentrations en RFB présents dans l'extrait et dans la matière après extraction assistée par ultrasons et mesurées par GC-MS

	Concentration dans l'extrait (mg/kg)		Concentration dans la matière (mg/kg)		
	Exp N°2	Exp N°5	Exp N°2	Exp N°5	Avant traitement
	Ether-500 µm-1/20	Ethanol-500µm-1/10	Ether-500 µm-1/20	Ethanol-500µm-1/10	
TétraBDE	< 5	< 5	< 5	<5	< 5
PentaBDE	12,6	11,7	< 5	< 10	< 5
HexaBDE	4 680	3 660	< 5	232	350 ± 50
HeptaBDE	15 000	11 900	12,4	760	1 700 ± 500
OctaBDE	9 710	7 090	6,4	385	1 400 ± 400
NonaBDE	6 700	3 720	< 10	462	580 ± 40
DécaBDE	20 500	6 130	< 50	3 290	2 000 ± 200
∑ RFB POP*	40 198	21 707	< 50	4 292	4 000 ± 600
∑ PBDE	56 700	32 500	< 50	5 130	6 000 ± 1000
HexaBB	< 10	8	< 5	< 10	< 5
OctaBB	< 10	< 5	< 5	< 10	< 5
NonaBB	< 20	< 10	< 10	< 20	< 100
∑ PBB	101	89,5	< 50	66,8	< 10
HBCDD	< 100	< 100	< 100	< 100	442
TBBPA	141 000	166 000	731	3 280	50 000 ± 20 000
Somme des RFB analysés	197 801	198 590	831	8 477	55 000 ± 24 000

*Somme des concentrations en dérivés tétra-, penta-, hexa-, hepta- et déca-bromodiphényléthers (BDE)

Les résultats obtenus par GC-MS sur la matière sont différents de ceux obtenus par FX mais suivent la même tendance. En effet, d'après les résultats de FX, 87% de brome ont été extrait lors de l'expérience 2 et 61,9% lors de l'expérience 5. Même en considérant un écart-type de 6% sur les résultats de FX, la différence entre les rendements d'extraction calculés est importante, surtout pour l'essai réalisé avec l'éthanol (Exp 5 : 61,9% de brome extrait d'après la FX contre 84,5% d'après la GC-MS). Cette différence peut s'expliquer par le fait que l'analyse GC-MS présente de forts écarts-types et ne quantifie pas tous les RFB présents dans l'échantillon alors que la FX permet d'avoir une vue d'ensemble des RFB extraits via la détermination de la concentration en brome résiduel dans la matière. Lors de l'analyse par GC-MS des échantillons représentatifs, un pic correspondant au 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)éthane (BTBPE) a été observé mais n'a pas été quantifié. D'après la littérature, le BTBPE n'est pas soluble dans l'éthanol¹⁵⁴ donc s'il avait été inclus dans les résultats de GC-MS, le pourcentage de RFB extraits aurait été plus faible, se rapprochant ainsi des résultats obtenus en FX.

La matière est ensuite analysée par ATG, DSC et chromatographie d'exclusion stérique (SEC) afin de connaître l'impact du traitement sur la matrice polymère.

La Figure III.12 montre la différence entre les dégradations thermiques des matières issues des expériences 2 (éther diéthylique - 500 μm - 1/20) et 5 (éthanol - 500 μm - 1/10) et la matière avant extraction obtenues par ATG.

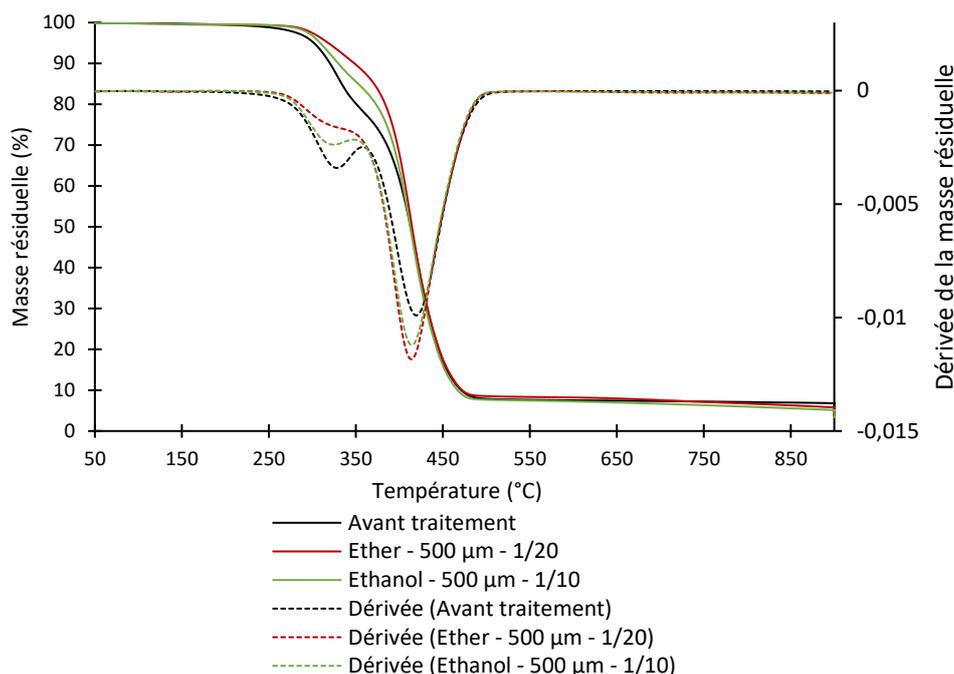


Figure III.12 : Comparaison des résultats obtenus après extraction avec les résultats avant traitement

L'extraction des RFB a pour effet de diminuer la perte de masse de la première dégradation. Elle est donc plus faible pour l'expérience N°2 (Ether diéthylique - 500 μm - 1/20) qui possède le rendement d'extraction le plus important. Par conséquent, plus le pourcentage d'extrait récupéré est important et plus la perte de masse du premier palier est faible. De plus, plus le taux d'extraction est important et plus la température de début de dégradation est haute. Ces résultats sont cohérents à la fois, avec le mode de fonctionnement des RFB qui se dégradent juste avant la matière, mais également avec l'interprétation des courbes données en partie II.4.4 du Chapitre II qui attribue la première dégradation

à celle des RFB et du Sb_2O_3 . Les résultats d'ATG permettent donc d'estimer qualitativement le rendement d'extraction des RFB et de confirmer les résultats obtenus par FX.

Les analyses DSC montrent que la température de transition vitreuse augmente après l'extraction ultrasons. La T_g moyenne obtenue est de $109 \pm 2^\circ C$ et aucune différence significative liée au solvant utilisé pour l'extraction n'est mesurée. La T_g du polymère avant traitement était de $98,6 \pm 0,9^\circ C$ ce qui représente une différence d'environ $10^\circ C$. Cette augmentation peut s'expliquer par l'extraction de plastifiants ou d'autres additifs organiques par les solvants en même temps que les RFB. L'ABS étant sensible à la dégradation thermo-oxydante, des stabilisants thermiques, anti-UV et des antioxydants sont généralement ajoutés lors de l'étape de formulation. Une augmentation de T_g a également été observée par Karahaliou et Tarantili⁸⁵ lors de leur étude de la stabilité de l'ABS, après plusieurs cycles d'extrusion. Cette augmentation a été attribuée au vieillissement physique du polymère qui peut engendrer des réticulations ou des liaisons physiques entre les produits d'oxydation générés.⁸⁵

Pour savoir si cette augmentation de la T_g est liée à une dégradation de l'ABS ou à l'extraction de plastifiants, une analyse par SEC est réalisée sur les échantillons 2 et 5. Les résultats obtenus (Tableau III.12) montrent que la masse molaire en nombre \overline{Mn} , l'indice de polydispersité \mathcal{D} et la masse molaire en poids \overline{Mw} restent stable compte tenu des écarts-types obtenus sur la matière avant extraction. De plus, les pics correspondants à l'ABS sont superposables (Figure III.13).

Tableau III.12 : Résultats obtenus par SEC et comparaison avec les résultats obtenus avant extraction

Echantillon	Temps de rétention (min)	\overline{Mn} (Daltons)	\overline{Mw} (Daltons)	Masse au pic	Dispersité \mathcal{D}
Avant extraction	12,34	$77\ 000 \pm 7\ 000$	$150\ 000 \pm 3\ 000$	$133\ 000 \pm 15\ 000$	$1,96 \pm 0,14$
Ether - 500 μm - 1/20	12,36	80 000	152 000	146 000	1,89
Ethanol - 500 μm - 1/10	12,38	80 000	151 000	145 000	1,89

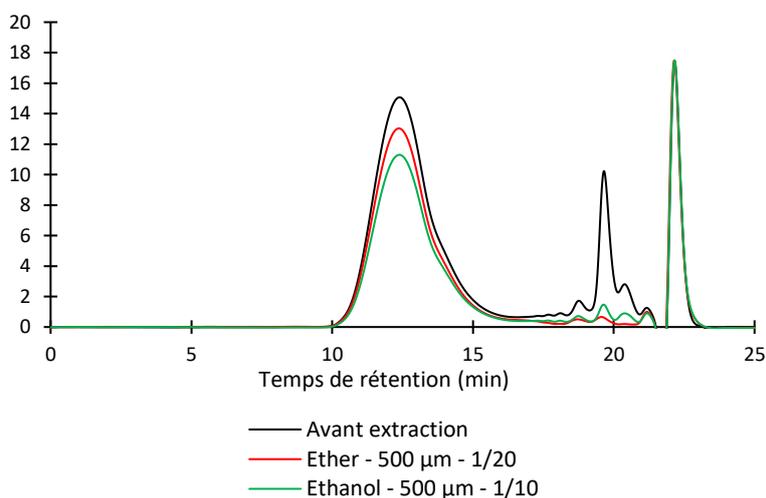


Figure III.13 : Superposition des courbes obtenues par SEC

Les résultats de SEC montrent que les chaînes de polymères n'ont pas subi de dégradation lors de l'extraction assistée par ultrasons, ce qui permet de conclure que l'augmentation de la T_g est sûrement due à l'extraction d'additifs qui jouaient un rôle de plastifiants. Les courbes de SEC permettent elles aussi de voir que l'extraction a fonctionné puisqu'un composant qui sortait à 19,6 min disparaît après l'extraction (Figure III.13). Le composant n'a pas pu être identifié car sa masse molaire n'a pas pu être déterminée.

Conclusion

Le plan d'expérience réalisé dans cette partie a permis de démontrer que l'extraction assistée par ultrasons était plus efficace avec l'éther diéthylique, sur des échantillons de granulométrie < 500 µm. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau III.13. Une quantité de solvant au moins 10 fois supérieure (en mL) à la masse (en grammes) de l'échantillon s'est révélée être suffisante car les résultats obtenus avec une quantité plus importante de solvant sont similaires. D'après les résultats obtenus en FX, l'utilisation d'éther diéthylique permet d'extraire jusqu'à 87,0% de brome alors que l'extraction avec l'éthanol permet d'en extraire au maximum 61,9%. Les résultats obtenus par GC-MS montrent que l'éther diéthylique a permis d'extraire 99% des PBDE de la matière plastique et donc de satisfaire la législation sur les POP. En revanche, l'éthanol n'a pas extrait suffisamment de PBDE pour passer sous le seuil réglementaire. L'éthanol est néanmoins un bon solvant du TBBPA avec un pourcentage d'extraction de 93,2%, tout comme l'éther diéthylique qui a permis d'en extraire 98,5%. Les résultats obtenus en ATG permettent de confirmer qualitativement les résultats obtenus en FX et en GC-MS puisque la perte de masse de la première dégradation diminue avec le rendement d'extraction des RFB. Enfin, l'extraction assistée par ultrasons augmente la Tg de la matière d'environ 10°C. Cette augmentation est attribuée à l'extraction des additifs ayant un effet plastifiant puisque l'extraction assistée par ultrasons ne semble pas engendrer de dégradation de la matrice polymère d'après les résultats obtenus par SEC et ATG. Enfin, la matière traitée n'est pas agglomérée ce qui permet d'envisager son recyclage mécanique. L'extraction assistée par ultrasons avec l'éther diéthylique semble donc être une méthode simple et efficace à mettre en œuvre à l'échelle laboratoire. Le temps d'extraction ainsi que la quantité de solvant utilisés pourraient être réduits par la suite pour optimiser le procédé.

Tableau III.13 : Résumé des résultats obtenus lors des essais d'extraction assistée par ultrasons réalisés pendant 6h

N° Exp	Conditions expérimentales				Résultats de l'extraction			Caractérisation du polymère				Caractérisation de l'extrait**		
	Solvant	Granulo-métrie	Quantité de solvant	Température maximale (°C)	Masse d'extrait récupéré (%)	Perte de masse de la matière (%)	Bilan matière (%)	Efficacité de l'extraction du brome* (%)	Efficacité de l'extraction des PBDE** (%)	Efficacité de l'extraction du TBBPA** (%)	Efficacité de l'extraction des RFB** (%)	Concentration en PDBE (mg/kg)	Concentration en TBBPA (mg/kg)	Concentration totale en RFB*** (mg/kg)
1	Éther	500µm	1/10	39,5	10,3	14,6	95,8	85,1	/	/	/	/	/	/
2	Éther	500µm	1/20	49	13,8	14,5	99,3	87,0	99	98,5	98,5	56 700	141 000	197 801
3	Éther	1-2 mm	1/10	39,5	9,1	9	100,1	65,9	/	/	/	/	/	/
4	Éther	1-2 mm	1/20	43	11,6	9,6	102	69,9	/	/	/	/	/	/
5	Éthanol	500µm	1/10	48	8,7	9,7	98,9	61,9	14,8	93,2	84,5	32 500	166 000	198 590
6	Éthanol	500µm	1/20	48	7,8	9,3	98,5	57,8	/	/	/	/	/	/
7	Éthanol	1-2 mm	1/10	45,5	3,8	2,3	101,6	27,4	/	/	/	/	/	/
8	Éthanol	1-2 mm	1/20	43	3,8	0,9	102,9	31,4	/	/	/	/	/	/
1'	Éther	500µm	1/10	40	13,0	13,6	99,4	80,8	/	/	/	/	/	/
1''	Éther	500µm	1/10	40	13,8	14,4	99,3	81,8	/	/	/	/	/	/
3'	Éther	1-2 mm	1/10	44,4	4,8	9,3	95,5	68,6	/	/	/	/	/	/
5'	Ethanol	500µm	1/10	44,4	9,5	9,8	99,7	54,0	/	/	/	/	/	/

* Déterminé par FX

** Déterminé par GC-MS

*** PBDE, TBBPA, PBB et HBCDD

III.3.4 Extraction solvant sous agitation magnétique

Pour savoir si l'effet des ultrasons est notable lors de l'extraction, des essais comparatifs sont réalisés par agitation magnétique. En effet, d'après Vandenburg *et al.*¹¹⁸ l'avantage de l'extraction par ultrasons par rapport à l'agitation de l'échantillon n'a pas été prouvé pour l'extraction d'additifs à partir de matrices polymères¹¹⁸.

La température est mesurée dans le milieu réactionnel lors de l'essai. Un essai est réalisé à température ambiante et l'autre est réalisé à la température d'ébullition du solvant. En effet, l'évolution de la température dans le bain à ultrasons est difficilement reproductible donc ces deux essais représentent les conditions de températures extrêmes de l'extraction par ultrasons réalisée précédemment. Ces essais sont réalisés en double et dans les mêmes conditions que l'essai N°1 des extractions assistées par ultrasons, c'est-à-dire sur de la poudre micronisée à 500 μm issue de prélèvements représentatifs, avec 100 mL d'éther diéthylique pendant 6h.

Les profils de température mesurés lors des essais sont représentés sur la Figure III.14. Il est important de préciser que la température est mesurée dans le bain à ultrasons pour l'extraction assistée par ultrasons et qu'elle est mesurée directement dans le milieu réactionnel lors de l'extraction avec agitation magnétique. Lors de l'extraction par agitation magnétique, la température maximale est de 34°C du fait de la température d'ébullition du solvant. Lors des extractions assistées par ultrasons, la température atteint 40°C mais en réalité la température maximale dans le milieu réactionnel devrait avoisiner les 34°C.

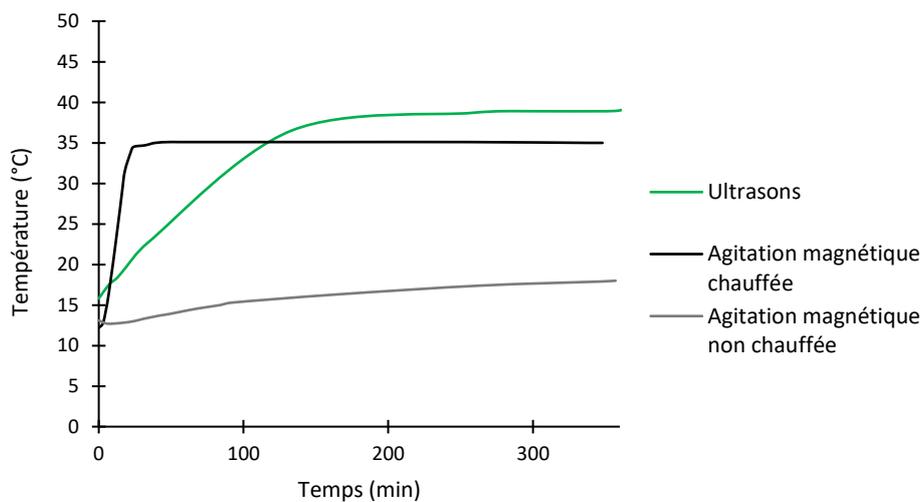


Figure III.14 : Profils de températures mesurés lors des essais d'extraction par agitation magnétique et par ultrasons sur de la poudre <500 μm en utilisant l'éther diéthylique

Pour l'essai réalisé à une température maximale de 18°C, le pourcentage massique d'extrait obtenu est de $11,9 \pm 0,4$ % alors qu'il est de $13,19 \pm 0,06$ % pour l'essai réalisé avec chauffage. La perte de masse de la matière est de $13,4 \pm 0,8$ % à température ambiante contre $14,1 \pm 0,4$ % à 34°C (Tableau III.14). L'augmentation de la température semble donc augmenter légèrement la quantité d'extrait récupéré mais son effet est négligeable au vu des écart-types obtenus sur la perte de masse de la matière.

Ce mode d'extraction a pour avantage de ne pas générer d'agglomération des particules. Les résultats obtenus par agitation magnétique à 34°C sont du même ordre de grandeur que les résultats obtenus par extraction par ultrasons ($13,4 \pm 0,6$ % d'extrait et $14,0 \pm 0,6$ % de perte de masse) (Tableau III.14).

Comme il a été démontré dans les parties précédentes, l'analyse par ATG de la matière permet d'estimer qualitativement la concentration résiduelle en brome en regardant la perte de masse du premier palier de dégradation. La dérivée de la perte de masse permet de visualiser plus facilement cette première perte de masse (Figure III.15).

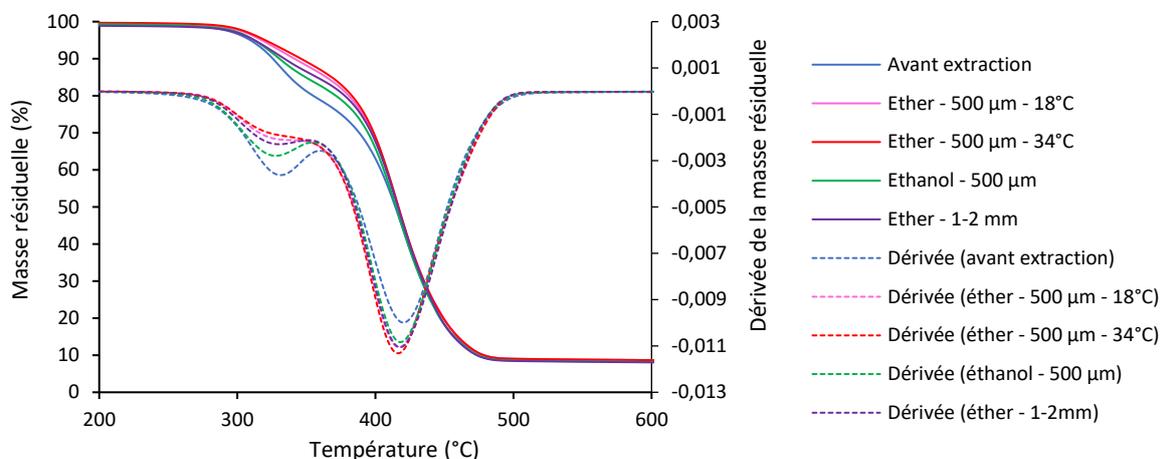


Figure III.15 : Comparaison des thermogrammes obtenus en ATG en fonction des conditions d'extraction

Comme pour l'extraction assistée par ultrasons, la perte de masse de la première dégradation est plus faible lorsque l'éther est utilisé ce qui indique que ce solvant permet d'extraire plus de RFB que l'éthanol (Figure III.15). De plus, l'extraction semble légèrement plus efficace quand le milieu est chauffé. Cependant, la différence entre les deux courbes est minime alors que l'écart de température est important ce qui signifie que la différence de profils de températures entre l'essai réalisé par agitation magnétique et l'essai effectué par ultrasons (Figure III.14) peut être négligé.

Lorsque l'extraction est réalisée à température ambiante, $79 \pm 3\%$ de brome sont extraits du polymère et $80 \pm 3\%$ quand le milieu est sous reflux d'après les résultats de FX. Ces résultats sont similaires et en accord avec les courbes d'ATG, ce qui signifie que cette différence de température n'influe pas sur l'efficacité de l'extraction.

Afin de comparer les deux méthodes, des analyses par ATG et par FX sont réalisées.

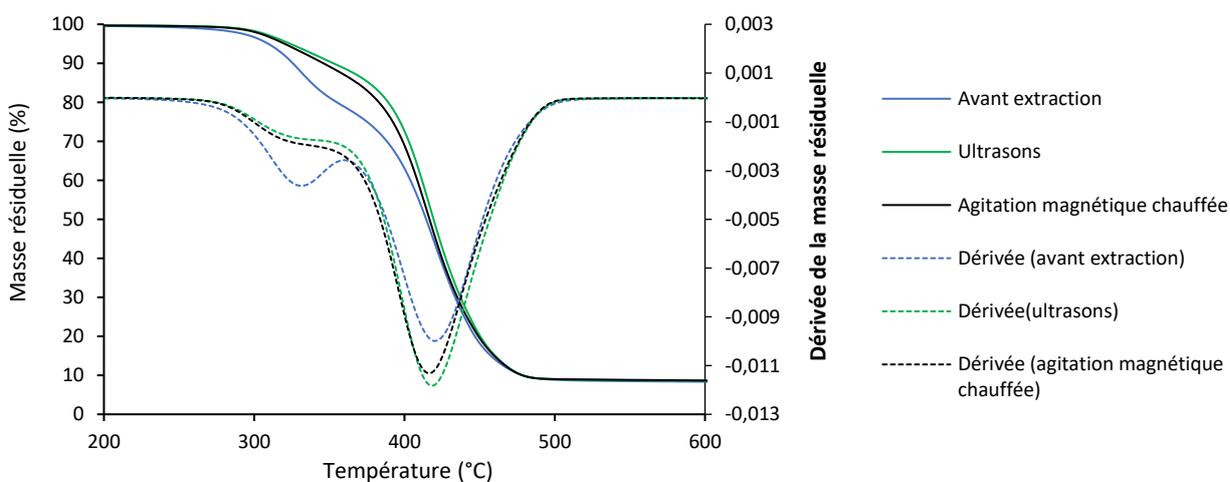


Figure III.16 : Comparaison des résultats obtenus en ATG avant et après extraction à l'éther diéthylique sur des échantillons de granulométrie < 500 µm

Comme le montre la Figure III.16, la première dégradation de la matière est légèrement plus faible après l'extraction assistée par ultrasons ce qui indique que cette méthode d'extraction serait un peu plus efficace que l'extraction avec agitation magnétique.

Une analyse par FX est ensuite effectuée afin de quantifier le brome extrait par chaque méthode. Lorsque l'extraction est réalisée sous agitation magnétique, $80 \pm 3\%$ de brome sont extraits. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus avec les ultrasons ($83 \pm 2\%$ de brome extrait) ce qui indique que les ultrasons agitent le milieu sans améliorer le rendement d'extraction (Tableau III.14).

Un essai à 34°C sur des broyats de 1-2 mm en utilisant l'éther diéthylique est également réalisé afin de savoir si la granulométrie de l'échantillon permet de différencier les deux méthodes. Une quantité d'extrait de $10,51 \pm 0,08\%$ de la masse initiale et une perte de masse de la matière de $9,5 \pm 0,4\%$ sont obtenus par agitation magnétique. Les résultats sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par extraction assistée par ultrasons ($7 \pm 3\%$ d'extrait et $9,2 \pm 0,2\%$ de perte de masse) (Tableau III.14). La superposition de leurs courbes obtenues par ATG confirme cette conclusion (Figure III.17).

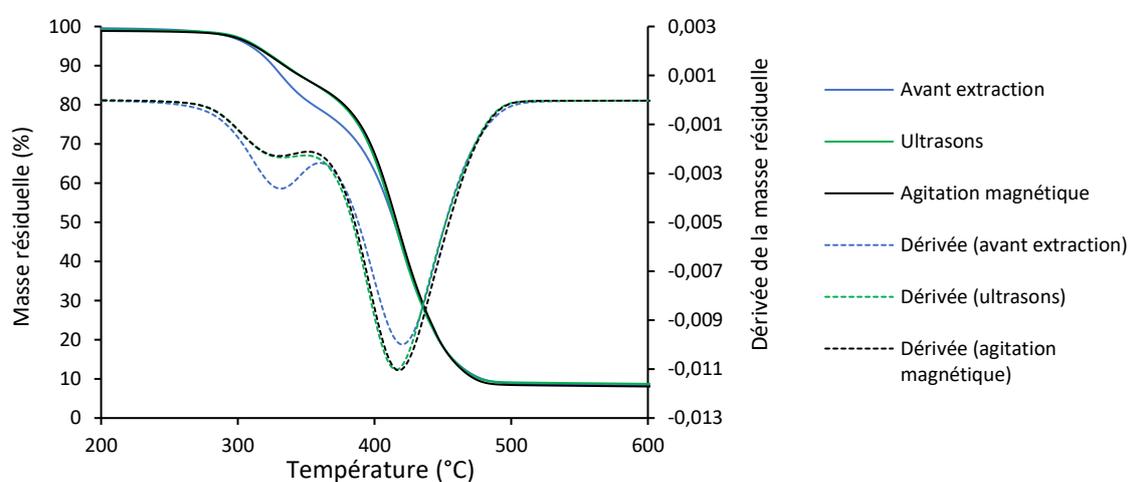


Figure III.17 : Comparaison des thermogrammes obtenus avant et après extraction à l'éther diéthylique sur une granulométrie de 1-2 mm en fonction de la méthode d'extraction utilisée

De plus, les résultats de FX indiquent que $65 \pm 1\%$ de brome sont extraits par agitation magnétique, ce qui confirme que les ultrasons, avec $67 \pm 2\%$ de brome extrait dans les mêmes conditions, ne sont pas plus performants que l'agitation magnétique.

Enfin un essai à 34°C en utilisant l'éthanol sur une granulométrie $< 500 \mu\text{m}$ est également réalisé afin de savoir si le solvant permet de distinguer les deux méthodes. $7 \pm 1\%$ d'extrait sont récupérés et $7,9 \pm 0,5\%$ de perte de masse sont obtenus par agitation magnétique. Les résultats sont inférieurs à ceux obtenus avec les ultrasons ($9,1 \pm 0,6\%$ d'extrait récupéré et $9,76 \pm 0,04\%$ de perte de masse, Tableau III.14). L'extraction semble donc a priori plus efficace en utilisant les ultrasons avec l'éthanol. De même, la perte de masse du premier palier observé en ATG est moins importante après l'extraction assistée par ultrasons qu'après l'agitation magnétique (Figure III.18).

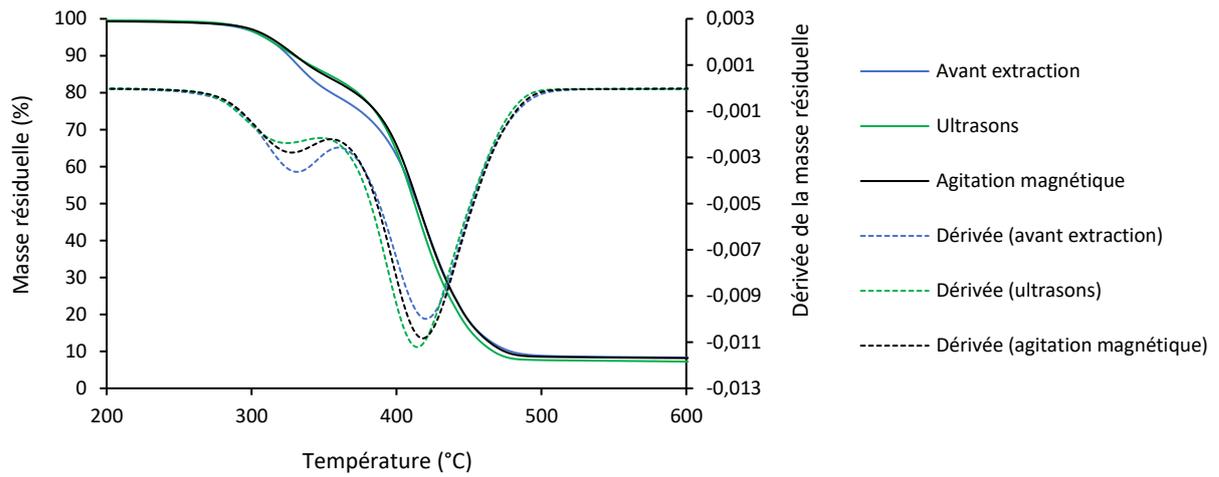


Figure III.18 : Comparaison des résultats d'ATG obtenus avant et après extraction à l'éthanol sur des échantillons de granulométrie < 500 μm

Les résultats obtenus en FX permettent de conclure que l'extraction assistée par ultrasons est plus efficace lorsque l'éthanol est utilisé car $46 \pm 3\%$ de brome ont été extraits avec l'agitation magnétique contre $58 \pm 6\%$ avec les ultrasons.

Tableau III.14 : Comparaison des résultats obtenus avec l'extraction par agitation magnétique et avec l'extraction assistée par ultrasons

Conditions expérimentales			Résultats de l'extraction par agitation magnétique				Résultats de l'extraction assistée par ultrasons			
Solvant	Granulo- métrie	Température maximale (°C)	Pourcentage massique d'extrait après extraction (%)	Perte de masse de la matière après extraction (%)	Bilan de matière (%)	Efficacité de l'extraction du brome (%)	Pourcentage massique d'extrait après extraction (%)	Perte de masse de la matière après extraction (%)	Bilan de matière (%)	Efficacité de l'extraction du brome (%)
Ether diéthylique	500 µm	18°C	11,9 ± 0,4	13,4 ± 0,8	98 ± 1	79 ± 3	/	/	/	/
		34°C	13,19 ± 0,06	14,1 ± 0,4	99,1 ± 0,4	80 ± 3	13,4 ± 0,6	14,0 ± 0,6	99,38 ± 0,05	83 ± 2
	1-2 mm	34°C	10,51 ± 0,08	9,5 ± 0,4	100,9 ± 0,5	65 ± 1	7 ± 3	9,2 ± 0,2	98 ± 3	67 ± 2
Ethanol	500 µm	34°C	7 ± 1	7,9 ± 0,5	99 ± 1	46 ± 3	9,1 ± 0,6	9,76 ± 0,04	99,3 ± 0,6	58 ± 6

Conclusion

Comme affirmé par Vandenburg *et al.*¹¹⁸, l'efficacité de l'extraction assistée par ultrasons par rapport à d'autres méthodes d'extraction n'est pas flagrante. Avec l'éther diéthylique, les résultats ne montrent aucune différence d'efficacité entre l'extraction assistée par ultrasons comparée à l'agitation magnétique. En revanche, ces deux méthodes se distinguent quand l'éthanol est utilisé (Figure III.19). L'efficacité de l'extraction assistée par ultrasons dépend donc du solvant utilisé. Cette conclusion est confirmée par Chatel¹⁵⁵ qui explique que la pression de vapeur des solvants organiques est souvent trop importante et diminue l'intensité du phénomène de cavitation généré par les ultrasons. La tension de surface et la viscosité du liquide peuvent également amoindrir la cavitation¹⁵⁵. D'après The Yaws Handbook of Vapor Pressure, les pressions de vapeur de l'éther diéthylique et de l'éthanol à 20°C sont respectivement 58,4 et 6,6 kPa¹⁵⁶. La pression de vapeur de l'éthanol étant inférieure à celle de l'éther diéthylique, le phénomène de cavitation est plus intense dans l'éthanol et facilite l'extraction des RFB. A l'inverse, dans l'éther, le phénomène de cavitation est amoindri par la forte pression de vapeur et finalement, l'efficacité de l'extraction est principalement liée à l'affinité des extractibles avec le solvant et à l'agitation du milieu. Néanmoins, l'éther diéthylique reste le solvant le plus efficace pour extraire les RFB (Figure III.19).

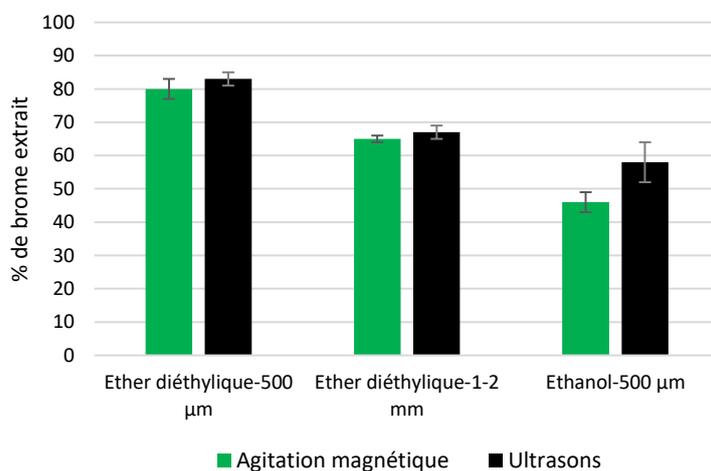


Figure III.19 : Comparaison de l'efficacité de l'extraction du brome à 34°C en fonction de la méthode d'extraction et des conditions expérimentales utilisées

III.3.5 Extraction CO₂ supercritique (sc-CO₂)

Des courbes d'extraction sont couramment tracées dans les études d'extraction avec du sc-CO₂ pour évaluer la cinétique de l'extraction et obtenir des informations sur ses facteurs limitants qui sont généralement la solubilité des molécules dans le sc-CO₂ et leur diffusion à travers la matrice polymère¹¹⁸. Étant donné la faible quantité et la viscosité de l'extrait obtenu, il n'a pas été possible de le recueillir en continu et donc, de tracer avec précision une courbe d'extraction. Pour cette raison, tous les tests d'extraction ont été effectués pendant une durée de 6h choisie arbitrairement.

Détermination de la température idéale du procédé

Selon Bunte *et al.*⁵² et Gamse *et al.*¹⁵⁷, les meilleures conditions pour extraire le TBBPA et le HBCDD d'un ABS sont 450-500 bars et 100°C. Cependant, cette température d'extraction est proche de la T_g du matériau (98-99°C) et il est connu que la température que les polymères peuvent supporter est souvent inférieure dans un environnement sc-CO₂ que dans le milieu ambiant car le sc-CO₂ est un plastifiant des polymères¹¹⁸. C'est pourquoi, des essais préliminaires ont été réalisés dans une cellule de visualisation pour déterminer la température de fonctionnement idéale en considérant l'agglomération des particules, qui, si elle se produisait, rendrait le procédé incompatible avec une mise à l'échelle industrielle et le recyclage mécanique du polymère après traitement.

Des échantillons de particules de 2 à 4 mm ont été choisis de façon similaire aux travaux de Bunte *et al.*⁵² et exposés à 100°C et 500 bars pendant 1h, avant dépressurisation. Comme observé sur la Figure III.20, le polymère fond dès que les conditions expérimentales sont atteintes et le polymère gonfle après la dépressurisation, formant un échantillon aggloméré. La température de 100°C est donc trop élevée pour l'application et elle est réduite à 80°C. Un gonflement moindre a été observé à 80°C et l'échantillon ne semble pas fondre (Figure III.20) mais reste aggloméré après dépressurisation (Figure III.21). La température est ensuite réduite à 60°C puis à 40°C. La Figure III.21 présente l'aspect des échantillons avant et après passage dans la cellule de visualisation pour chaque condition testée. À 60°C et 40°C, un gonflement est également observé mais aucune agglomération des particules ne se produit, ce qui signifie que ces températures pourraient convenir pour l'extraction avec le sc-CO₂.

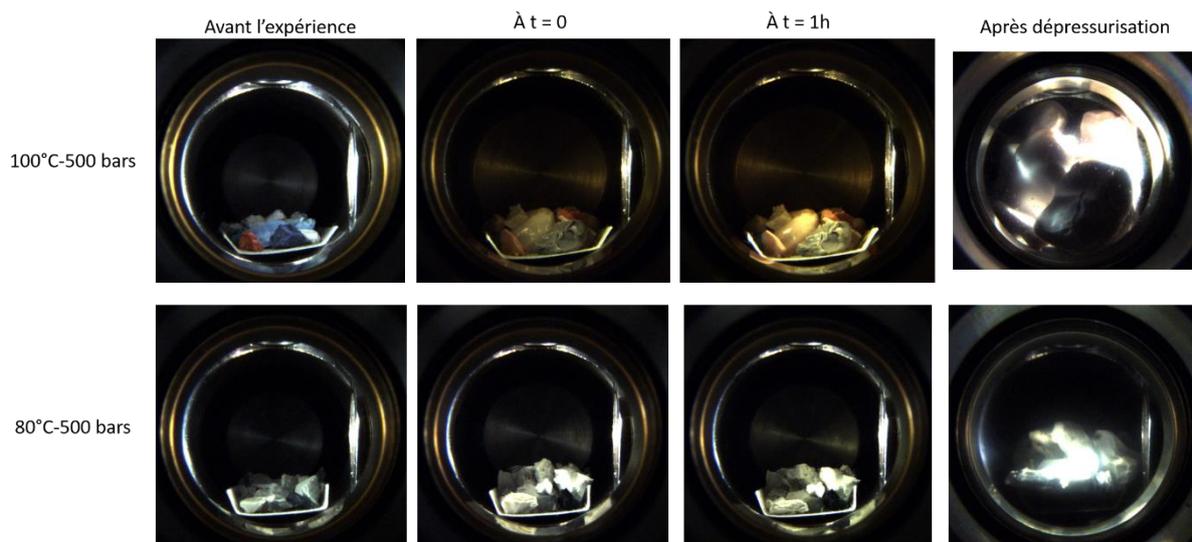


Figure III.20 : Evolution de l'apparence des échantillons pendant les expériences à 100°C et 80°C à 500 bars dans la cellule de visualisation



Figure III.21 : Apparence des échantillons avant et après l'expérience pour chaque condition expérimentale étudiée

Pour chaque température testée, une décoloration est observée, indiquant une bonne pénétration du CO_2 au cœur du matériau et la désorption du colorant. Il est à noter que la plastification et le gonflement du polymère sont des paramètres importants pour garantir une bonne diffusion du CO_2 et donc une extraction plus facile¹¹⁸.

Ces expériences préliminaires dans la cellule de visualisation ont permis de déterminer le champ de température compatible avec le matériau étudié et le processus de recyclage mécanique. Les expériences réalisées à 60°C et 40°C sous 500 bars dans la cellule de visualisation se sont révélées optimales. Ces conditions expérimentales sont donc testées dans l'extracteur avec du sc-CO_2 sur des échantillons de 2-4 mm pendant 6h.

L'extraction réalisée à 60°C a conduit à la formation d'un bloc solide (Figure III.22), qui pourrait s'expliquer par un temps d'exposition plus long de l'échantillon dans le sc-CO_2 et un taux de remplissage plus élevé de l'autoclave par rapport à la cellule de visualisation.

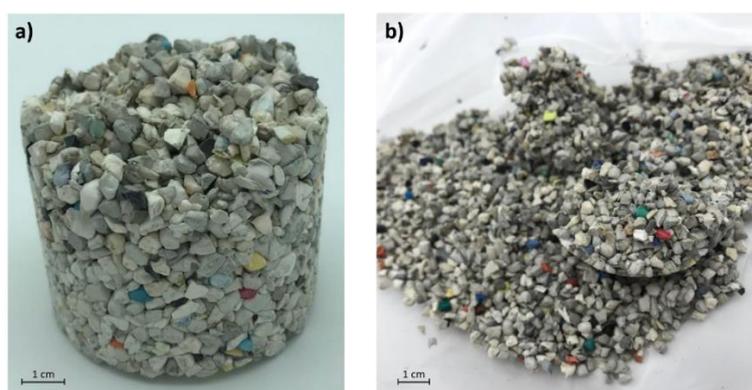


Figure III.22 : Aspect des échantillons de 2-4 mm soumis aux conditions : a) 60°C-500 bars et b) 40°C-500 bars pendant 6h

Cependant, lorsque la température est réduite à 40°C, une faible agglomération friable est obtenue (Figure III.22). C'est donc cette température qui a été choisie pour le reste de l'étude.

Effet de la granulométrie sur l'efficacité de l'extraction

L'effet de la granulométrie sur l'efficacité de l'extraction est étudié car, d'un point de vue économique, le broyage est onéreux. De plus, la diffusion à travers le matériau polymère est un paramètre important de l'extraction $sc\text{-CO}_2$ et la taille des particules a une forte influence sur la vitesse de diffusion puisqu'elle est proportionnelle à D/L^2 où L est la longueur de la dimension la plus courte et D, le coefficient de diffusion^{118,158}.

L'efficacité des extractions à 40°C, 500 bars, pendant 6h sur des échantillons de taille de particules <500 µm, de 1-2 mm et de 2-4 mm a été comparée (essais 1, 1', 2, 2', 3 et 3', Tableau III.15). Après extraction, la perte de masse du polymère est plus importante pour les échantillons de faible granulométrie, avec un maximum de $6,3 \pm 0,6$ % pour les échantillons de granulométrie <500 µm (3 et 3'). Ceci suggère que l'extraction est facilitée sur les petites particules. Cette observation est confirmée par les résultats de l'analyse par FX qui montrent que l'extraction du brome n'est réellement efficace que sur des échantillons de moins de 500 µm (essais 3 et 3', Tableau III.15). Cela pourrait s'expliquer par une surface d'échange plus élevée entre le $sc\text{-CO}_2$ et la matrice polymère¹⁵⁹ et un transfert de masse plus facile lorsque les particules sont de petite taille^{118,158}. Par conséquent, dans les parties suivantes, les extractions ont toutes été effectuées sur des particules de taille <500 µm.

Effet de la pression d'extraction sur l'efficacité de l'extraction

D'après Vandenburg *et al.*, l'augmentation de la pression peut avoir pour effet d'augmenter la densité du $sc\text{-CO}_2$ et donc la solubilité des extractibles dans le $sc\text{-CO}_2$. Elle peut également augmenter la plastification du polymère, en particulier lorsque le polymère est amorphe et donc faciliter la diffusion. Par conséquent, l'augmentation de la pression peut augmenter le taux d'extraction même si la solubilité n'est pas un facteur limitant, en améliorant la diffusion à travers la matrice polymère¹¹⁸.

Les extractions ont été effectuées sur des échantillons de taille de particules <500 µm à 40°C et 700 bars pendant 6h (essais 4 et 4', Tableau III.15). Les résultats ont été comparés à ceux obtenus à 40°C et 500 bars (essais 3 et 3', Tableau III.15). La perte de masse du matériau polymère est plus importante après l'extraction à 500 bars ($6,3 \pm 0,6$ % contre $3,3 \pm 0,4$ % à 700 bars), ce qui suggère une extraction plus efficace à cette pression. D'autres analyses ont été effectuées pour confirmer cette hypothèse.

Selon les résultats de l'analyse par FX, l'efficacité de l'extraction à 500 bars semble plus élevée qu'à 700 bars (28 ± 12 % de brome extrait à 500 bars contre 12 ± 4 à 700 bars). Cependant, les écarts-types élevés obtenus impliquent que les résultats obtenus à 500 et 700 bars pourraient être similaires.

Selon les résultats de la GC-MS (Tableau III.15), l'augmentation de la pression n'améliore pas le taux d'extraction des PBDE car leurs concentrations résiduelles pour les deux conditions expérimentales sont similaires (6200 ± 700 mg/kg à 500 bars et 7000 ± 200 mg/kg à 700 bars). La concentration en RFB POP reste également supérieure au seuil réglementaire. Cependant, le TBBPA a été mieux extrait à 500 bars car il reste $18\,000 \pm 5\,000$ mg/kg de TBBPA après le traitement à 500 bars contre $28\,000 \pm 100$ mg/kg à 700 bars, ce qui confirme que l'extraction est plus efficace à 500 bars. L'extraction du TBBPA est donc plutôt limitée par sa diffusion que par sa solubilité dans le $sc\text{-CO}_2$ puisque l'augmentation de la pression et donc de la densité du $sc\text{-CO}_2$ n'a pas eu d'effet positif sur le rendement d'extraction. L'extraction des PBDE, quant à elle, semble limitée à la fois par la diffusion et par la solubilité des molécules dans le $sc\text{-CO}_2$. La diffusion pourrait être réduite à cause de la viscosité du $sc\text{-CO}_2$ qui augmente avec la pression¹⁶⁰. De plus, la température utilisée est probablement trop basse pour observer un quelconque effet positif de la pression¹¹⁸.

Comme l'extraction est plus efficace à 500 bars, cette pression a été utilisée pour les études suivantes.

Tableau III.15 : Résumé des résultats obtenus en fonction des conditions expérimentales appliquées dans l'extracteur.

Essai N°	Conditions expérimentales					Résultats de l'extraction				Caractérisation du polymère		
	Température (°C)	Pression (bars)	Temps (h)	Granulométrie	Co-solvant	Pourcentage en masse d'extrait collecté (%)	Perte de masse de la matière après extraction sc-CO ₂ (%)	Bilan de matière (%)	Brome extrait* (%)	Concentration en PDBE** (mg/kg)	Concentration en TBBPA** (mg/kg)	Concentration totale en RFB*** (mg/kg)
1	40	500	6	2-4 mm	/	0,14	1,11	99,03	3,6	/	/	/
1'						0,04	0,11	99,93	0	/	/	/
2	40	500	6	1-2 mm	/	1,1	2,13	99,00	0	/	/	/
2'						0,1	1,13	99,01	5,6	/	/	/
3	40	500	6	< 500 µm	/	3,69	6,71	96,97	36,0	5 330	12 100	17 430
3'						0,28	5,84	94,44	19,7	6 700 ± 200	20 700 ± 600	27 300 ± 500
4	40	700	6	< 500 µm	/	1,14	2,99	98,15	9,0	7 080	28 100	35 180
4'						1,98	3,53	98,45	14,9	6857	27 900	34 757
5	40	500	6	< 500 µm	Ethanol	11,54	7,28	104,27	42,9	5 300	12 500	17 800
5'						8,58	8,22	100,37	44,2	4 740	15 800	20 540
6	40	500	6	< 500 µm	Ether	2,99	3,84	99,15	33,3	6 020	25 900	31 920
6'						5,36	-22,43	127,79	35,6	7 220	18 000	25 220

NS: non-significatif

* Déterminé par FX et calculé grâce à l'Eq. (1)

** Déterminé par GC-MS

*** Somme des concentrations en PBDE, TBBPA, PBB et HBCDD

Effet de l'ajout d'un co-solvant sur l'efficacité de l'extraction

Les co-solvants sont utilisés pour améliorer l'affinité du $sc\text{-CO}_2$ avec les RFB et/ou pour favoriser la diffusion des molécules à travers la matrice polymère en augmentant son gonflement. Des résultats satisfaisants ont été obtenus en utilisant le toluène comme co-solvant⁵³, cependant l'utilisation de ce solvant génère des contraintes d'exposition environnementale et personnelle, c'est pourquoi des solvants moins toxiques tels que l'éthanol et l'éther diéthylique ont été utilisés dans cette étude. De plus, ces derniers ont prouvé leur capacité à extraire les RFB dans les parties précédentes. Les résultats obtenus avec ces co-solvants (5, 5', 6 et 6', Tableau III.15) ont été comparés aux résultats obtenus sans co-solvants (essais 3, 3', Tableau III.15).

Selon les résultats de l'analyse par FX, l'éthanol améliore le taux d'extraction du brome et permet d'atteindre $43,5 \pm 0,9$ % d'extraction, mais en raison de l'écart-type élevé des échantillons traités sans co-solvant (28 ± 12 %), la quantification de l'amélioration est approximative (entre 3 et 28 %). Pour la même raison, les résultats obtenus avec l'éther diéthylique (34 ± 2 %) n'ont pas permis de confirmer l'efficacité de ce co-solvant. Cependant, les écarts-types des expériences réalisées en présence d'un co-solvant sont faibles, permettant de conclure que l'éthanol est entre 7 et 12 % plus efficace que l'éther diéthylique.

Sachant que les PBDE représentent uniquement ~11% de la concentration totale des RFB analysés dans les échantillons originaux (voir Chapitre II), l'analyse des RFB résiduels dans les échantillons traités est essentielle pour savoir si la limite réglementaire est respectée. Cette investigation par GC-MS permet également d'identifier les RFB extraits préférentiellement lors de l'utilisation d'un co-solvant.

Des écarts-types élevés ont été obtenus sur les résultats de GC-MS et impliquent des difficultés pour conclure sur l'efficacité des co-solvants utilisés (Figure III.23). Les résultats obtenus sans co-solvant et avec l'éther diéthylique sont similaires si l'on considère les écarts-types, ce qui confirme que l'éther diéthylique n'a pas amélioré le taux d'extraction. Les concentrations résiduelles en TBBPA dans les échantillons sont proches de celles obtenues sans co-solvants si on considère les écarts-types ($18\ 000 \pm 5\ 000$ mg/kg sans co-solvant, $14\ 000 \pm 2\ 000$ mg/kg avec l'éthanol et $22\ 000 \pm 6\ 000$ mg/kg avec l'éther diéthylique). L'éthanol semble légèrement améliorer l'affinité du $sc\text{-CO}_2$ avec le TBBPA, qui possède deux substituants polaires, en augmentant la polarité du fluide. Au contraire, l'éther diéthylique qui est un solvant non polaire et n'a pas eu d'effet. En ce qui concerne les PBDE, aucune différence significative n'a été observée entre les conditions d'extraction et la concentration résiduelle reste supérieure à la limite réglementaire.

Les résultats de GC-MS ne permettent pas de confirmer les résultats de FX. Cette différence peut être liée aux autres RFB qui peuvent être présents dans les échantillons mais qui n'ont pas été quantifiés par GC-MS.

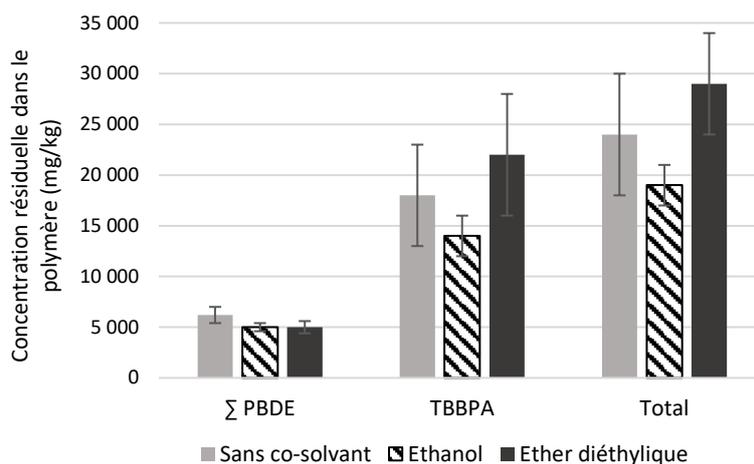


Figure III.23 : Comparaison de l'impact des co-solvants sur la concentration résiduelle en PBDE, en TBBPA et en RFB totaux dans l'échantillon

Les PBDE semblent plus difficiles à extraire que le TBBPA. Cette différence peut s'expliquer par les polarités, les grandes tailles et les masses molaires plus élevées des PBDE hautement bromés (contenant plus de 6 Br) par rapport au TBBPA. Selon Vandenburg *et al.*¹¹⁸, ces caractéristiques peuvent entraver l'extraction car les composés de masse molaire élevée sont moins solubles dans le *sc*-CO₂ et ont une diffusion plus lente.

Effet du procédé *sc*-CO₂ sur la matrice polymère ABS

Comme l'objectif final de cette étude est de recycler mécaniquement le polymère après extraction des RFB, il est important d'étudier l'effet de l'extraction par *sc*-CO₂ sur la matrice polymère.

Une analyse DSC a été effectuée sur les échantillons après le traitement au *sc*-CO₂ (à 40°C, 500 bars sur une granulométrie de 500 μm) et comparée aux résultats obtenus avant le traitement (Figure III.24).

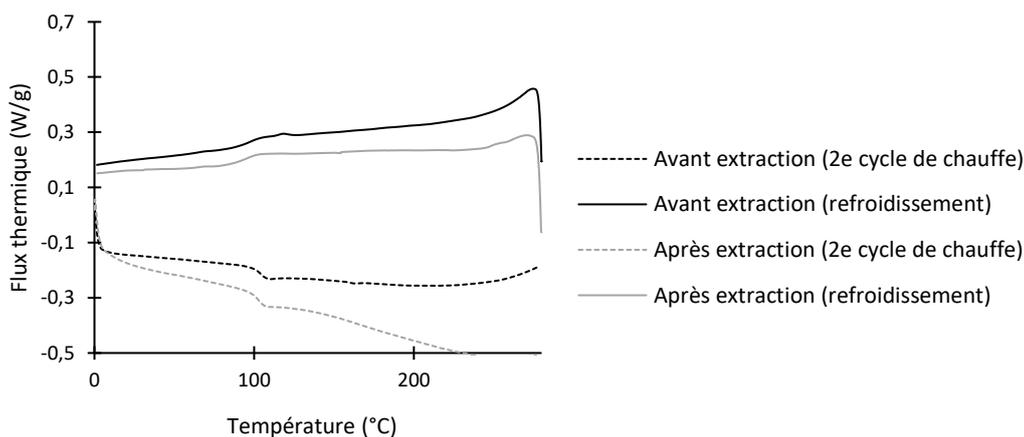


Figure III.24 : Comparaison des courbes de DSC obtenues avant et après extraction

Comme pour la matière traitée par ultrasons, la Tg du polymère est passée de 98°C avant le traitement à 109°C après l'extraction au *sc*-CO₂ et tend à augmenter avec l'efficacité de l'extraction. Cela peut s'expliquer par l'extraction de plastifiants et/ou d'autres additifs en même temps que les RFBs, au cours du processus d'extraction. En effet, l'ABS est sensible à la dégradation thermo-oxydante, de sorte que

des additifs tels que des stabilisants à la chaleur et à la lumière et des antioxydants sont généralement ajoutés à la formulation⁸⁵.

Les thermogrammes obtenus par ATG des échantillons traités sont similaires à ceux obtenus avant l'extraction car ils présentent deux décompositions. En revanche, comme dans les parties précédentes, la perte de masse de la première dégradation diminue lorsque l'efficacité de l'extraction du brome augmente. Cette observation confirme que la première dégradation est liée aux RFB comme indiqué au §II.4.4 du Chapitre II et que l'extraction au *sc*-CO₂ n'a eu aucun effet dégradant sur la matrice polymère.

Enfin, l'analyse par SEC montre que la masse molaire du polymère n'est pas affectée par le traitement au *sc*-CO₂, ce qui est une preuve supplémentaire que ce processus n'a aucun effet de dégradation sur la matrice polymère. Ce procédé est donc une technique de prétraitement intéressante et prometteuse pour éliminer les RFB avant le recyclage mécanique.

Changement d'échelle et impact du temps d'extraction

Un essai est réalisé sur une quantité de matière de 805,5 g soit environ 10 fois supérieure à la quantité de matière utilisée dans les expériences précédentes (essais 1 à 6'), pendant 18h en effectuant des prélèvements au bout de 2, 4, 6, 10, 14 et 18h d'extraction. A chaque fois, l'autoclave est dépressurisé pour prélever environ 60 g de matière traitée. L'essai d'extraction est ensuite poursuivi avec la matière restante. Le débit de CO₂ est adapté en fonction de la masse à traiter afin de conserver le même taux de charge tout au long de l'essai, c'est-à-dire le même rapport entre la masse de CO₂ utilisée et la masse de matière dans l'autoclave. Chaque prélèvement est ensuite réduit en échantillons représentatifs grâce à un diviseur rotatif avant d'effectuer les caractérisations.

L'analyse par ATG (Figure III.25) permet de confirmer que l'extraction a bien fonctionné car la première décomposition liée aux RFB diminue lorsque le temps d'extraction augmente ce qui indique qu'il y a de moins en moins de RFB présent dans la matière au cours du temps. La première décomposition n'a pas disparu au bout de 18h ce qui permet de dire que l'extraction n'a pas permis d'extraire tous les RFB.

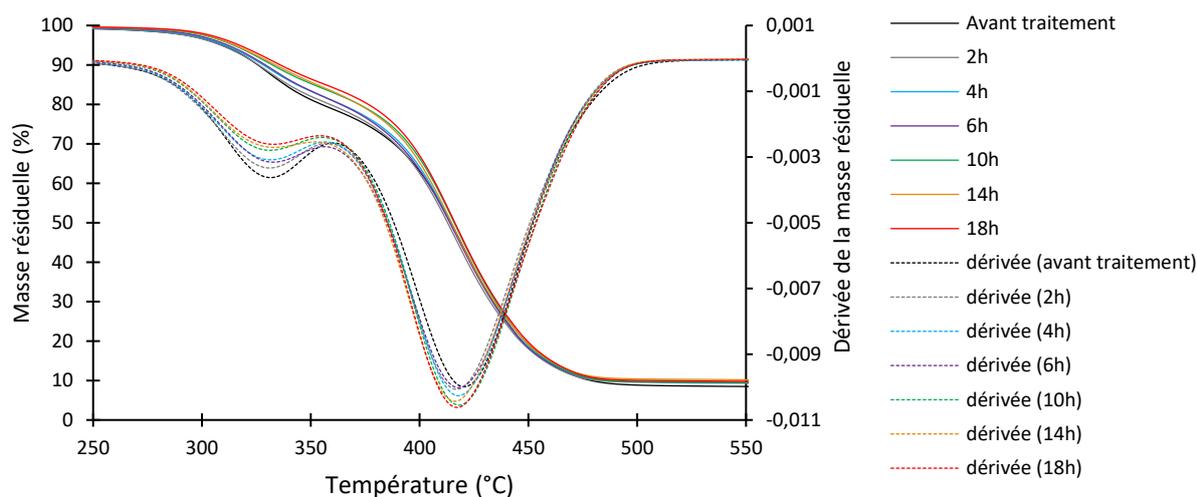


Figure III.25 : Evolution du profil de décomposition de la matière en fonction du temps de traitement par *sc*-CO₂

La quantification du brome résiduel dans l'échantillon est réalisée en double pour chaque prélèvement grâce à une analyse par FX. La Figure III.26 présente l'évolution du pourcentage de brome extrait avec le temps d'extraction en tenant compte des écarts-types obtenu sur les mesures.

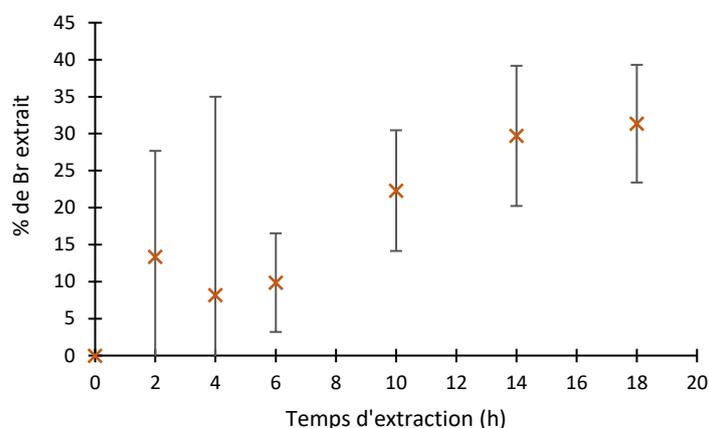


Figure III.26 : Evolution du pourcentage de brome extrait en fonction du temps d'extraction

A cause des écarts-types importants sur les faibles temps d'extraction, il est difficile de tirer des conclusions. Mais le pourcentage de brome extrait semble augmenter avec le temps puis tend vers la stabilisation entre 14 et 18h. Un pourcentage d'extraction de $31 \pm 8\%$ est obtenu au bout de 18h. Ces résultats sont en accord avec les conclusions de l'analyse par ATG.

Au bout de 6h, un pourcentage d'extraction de $28 \pm 12\%$ de brome avait été obtenu dans l'extracteur de 500 mL tandis que $10 \pm 7\%$ de brome sont extraits dans l'extracteur de 2L. L'extraction est donc plus efficace dans le petit extracteur, sans doute car la diffusion du $sc\text{-CO}_2$ est plus facile quand la quantité de matière est plus faible.

Conclusion

L'extraction $sc\text{-CO}_2$ des RFB a été réalisée sur des ABS issus de D3E post-consommation dans le but de satisfaire au règlement 2019/1021/UE en éliminant les molécules de RFB, reconnues comme POP, avant le recyclage mécanique. L'effet de la température, de la pression, de la granulométrie et du co-solvant a été déterminé dans cette étude. La température a été choisie de manière à éviter l'agglomération des particules et a été réduite à 40°C . L'efficacité de l'extraction a ensuite été améliorée en réduisant la granulométrie de l'échantillon. L'augmentation de la pression n'a pas augmenté l'efficacité de l'extraction, mais l'ajout d'éthanol comme co-solvant a amélioré le taux d'extraction du TBBPA. L'efficacité maximale d'extraction du brome obtenue est de $43,6 \pm 0,9\%$ lorsque l'extraction est effectuée à 40°C , 500 bars pendant 6h sur des échantillons de granulométrie $< 500\ \mu\text{m}$ en utilisant l'éthanol comme co-solvant. Cependant, la concentration de PBDE-POP dans le polymère reste supérieure à la limite réglementaire. Malgré cela, l'extraction au $sc\text{-CO}_2$ s'est avérée être une technique prometteuse pour éliminer le TBBPA du lot testé avant le recyclage mécanique, car aucun effet de dégradation sur la matrice polymère n'a été mesuré. L'étude réalisée sur un pilote de 2L a montré que le pourcentage de brome extrait était moins important qu'à petite échelle (500 mL). Le pourcentage de brome extrait augmente avec le temps mais même au bout de 18h, seulement $31 \pm 8\%$ de brome sont extraits ce qui reste insuffisant pour satisfaire la législation. La méthode a encore besoin d'être optimisée pour maximiser le rendement d'extraction.

III.3.6 Dissolution-Précipitation

III.3.6.1 Etude de laboratoire

La dissolution-précipitation avec l'acétate d'éthyle et l'éther diéthylique a été réalisée en triplicat sur des échantillons représentatifs ($< 500 \mu\text{m}$) issus du lot d'étude. La matière précipite bien mais le mélange de solvant reste trouble ce qui indique que la précipitation n'est pas complète. Une quantité d'extrait représentant $20,6 \pm 0,8\%$ de la masse initiale est récupérée et seulement $51 \pm 3\%$ de la matière utilisée sont récupérés. Ceci est dû à une quantité importante d'insolubles correspondant à la fois, à des impuretés présentes dans la matière mais aussi à de l'ABS mal solubilisé dans l'acétate d'éthyle ou mal précipité dans l'éther diéthylique. La masse de matière récupérée est similaire ($1,343 \pm 0,009 \text{ g}$) pour chaque extraction même si les masses de matières initiales introduites sont différentes ce qui met en évidence la limite de solubilité de l'ABS dans le solvant.

Afin de savoir si l'extraction des RFB a fonctionné, l'extrait est caractérisé par IRTF-ATR puis par FX. Les spectres infrarouges des répliqués étant similaires, la Figure III.27 présente un seul spectre de l'extrait. Ce dernier est similaire à celui du TBBPA avec la présence de bandes caractéristiques de la liaison éther entre 1000 et 1200 cm^{-1} et la présence de bandes caractéristiques de la vibration δ (C-H) du CH_3 autour de $1350\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$. Toutefois, la présence de bandes à 2240 cm^{-1} caractéristique de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ indique la présence d'ABS dans l'extrait et la bande caractéristique de la liaison O-H vers 3500 cm^{-1} est peu visible. La dissolution-précipitation a bien permis d'extraire du TBBPA mais une partie de l'ABS n'a pas précipité ce qui explique sa présence dans l'extrait et le taux de récupération de la matière de $51 \pm 3\%$. Les résultats de FX montrent que $94 \pm 2\%$ du brome initialement présent dans l'échantillon ont été extraits ce qui confirme l'efficacité de cette méthode.

La matière est ensuite analysée par IRTF puis par ATG afin de savoir si l'extraction a eu un impact sur les propriétés du polymère. Le spectre infrarouge de la matière traitée (Figure III.27) est un spectre classique de l'ABS qui ne présente pas de signe de dégradation.

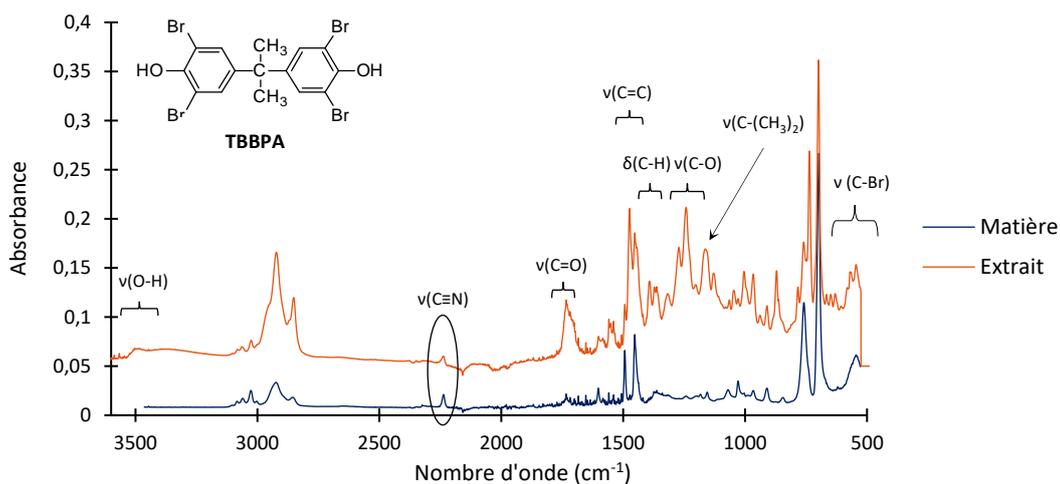


Figure III.27 : Spectres infrarouge de l'extrait et de la matière après dissolution-précipitation

L'analyse par ATG de la matière va dans le même sens que les conclusions précédentes car la première dégradation, associée à la présence de RFB et de Sb_2O_3 et initialement présente dans la matière avant traitement a disparu. De plus, la dégradation de la matière commence à plus haute température ce qui indique que le procédé n'a pas d'effet dégradant sur la matrice polymère.

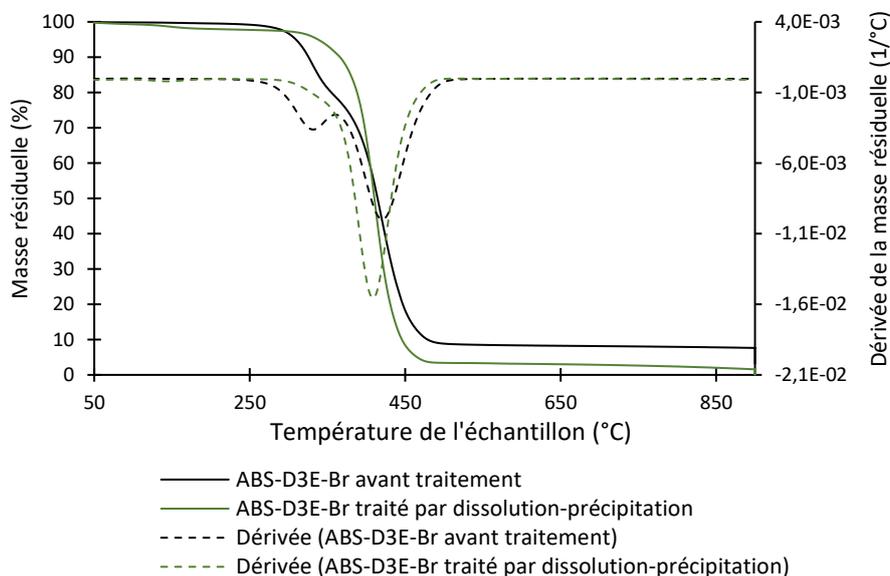


Figure III.28 : Comparaison des dégradations de la matière avant et après traitement par dissolution-précipitation

Comme pour les autres types d'extraction, une augmentation de la T_g de la matière est observée et serait due à l'extraction de plastifiants.

III.3.6.2 Etude semi-industrielle

5,5 kg de matière ont été traités par le procédé Creasolv[®] et 2,38 kg de matière plastique traitée sous forme de granulés ont été récupérés. Un rendement de 43,2% de matière est donc obtenu. L'extrait et la fraction non dissoute n'ont pas été fournis. Les propriétés de la matière traitée sont comparées à celles de la matière avant extraction afin de connaître l'efficacité de l'extraction des RFB ainsi que l'impact du procédé sur la dégradation de la matière plastique (Tableau III.16).

Les résultats obtenus en FX indiquent que $97,69 \pm 0,05\%$ du brome initialement présent dans la matière a été extrait. L'analyse par GC-MS de la matière traitée montre que la concentration en PBDE est inférieure à la limite de détection de l'appareil et que la majorité du TBBPA a été extrait puisque sa concentration résiduelle dans l'échantillon est de 269 mg/kg. L'efficacité de l'extraction permet donc de satisfaire la législation sur les POP⁷. L'analyse FX montre également qu'environ 90% du chlore provenant probablement de retardateurs de flammes chlorés a été extrait. La quantité d'antimoine, utilisée comme agent synergique des retardateurs de flammes bromés dans la matière, a été réduite de 48%.

Une analyse ATG est utilisée pour comparer le comportement de l'ABS-D3E-Br avant et après traitement. La décomposition de l'échantillon traité s'effectue en une seule étape alors que la dégradation de la matière avant traitement se dégrade en deux étapes comme discuté dans le Chapitre II (§II.4.4) : une première étape correspondant à la décomposition des RFBs avec le Sb_2O_3 et une partie de l'ABS puis une deuxième étape qui correspond à la dégradation de l'ABS. La disparition de la première étape est donc liée à l'extraction des RFBs. La dégradation de la matière traitée commence

environ 80°C après celle de la matière non traitée du fait de l'extraction des RFB qui se décomposent en premier pour former des radicaux inhibiteurs de flamme. L'échantillon traité possède également moins de charges résiduelles que l'échantillon initial (Tableau III.16). Cette observation est liée aux étapes de filtration du procédé qui permettent de retirer les éléments insolubles comme les éléments métalliques non ferreux, le CaCO₃, les fibres provenant des cartes de circuits imprimés et les élastomères présents en tant qu'impuretés dans le lot initial qui avaient été présentés dans le Chapitre II (§II.2).

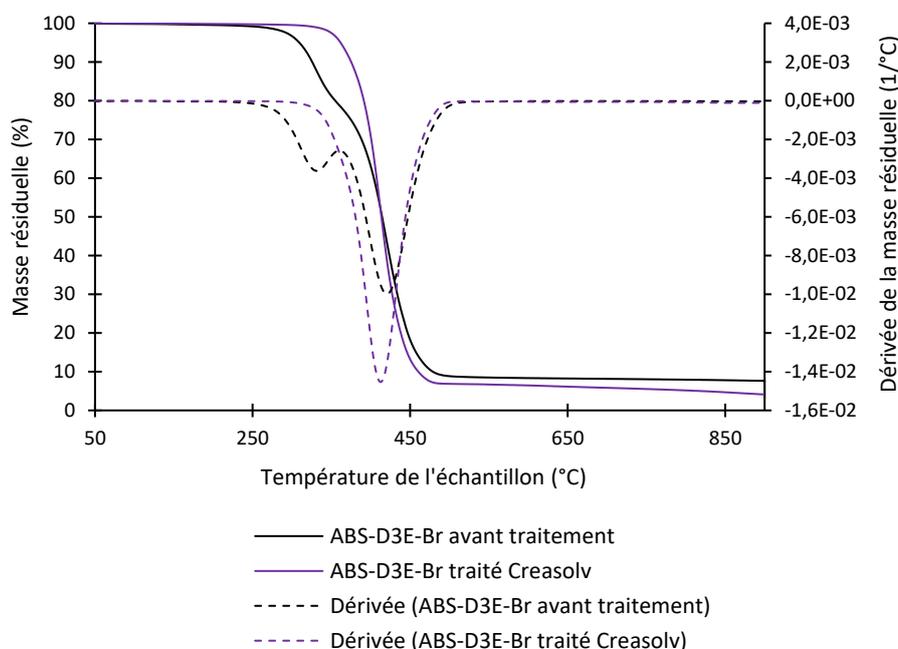


Figure III.29 : Comparaison des dégradations de la matière avant et après extraction par dissolution-précipitation avec le procédé Creasolv®

Tableau III.16 : Comparaison des propriétés de la matière traitée par le procédé Creasolv® avec la matière avant traitement

	ABS-D3E-Br	ABS traité par Creasolv®		
Propriétés chimiques	Valeur	Valeur	Unité	Norme du test
Concentration en brome	4,0 ± 0,2	0,093 ± 0,002	%m/m	/
Concentration en PBDE	6 000 ± 1 000	< 50	ppm	IEC 62321
Concentration en RFB-POP	4 000 ± 500	< 50	ppm	IEC 62321
Concentration en TBBPA	50 000 ± 20 000	269	ppm	IEC 62321
\overline{Mn}	77 000 ± 7 000	70 100 ± 600	Daltons	/
\overline{D}	2,0 ± 0,1	2,01 ± 0,01	/	/
Taux de cendres	4,1 ± 0,3	4,4 ± 0,2	%m/m	ISO 3451-1
Taux de résidus totaux	8,1 ± 0,7	3,7 ± 0,6	%	ATG
Taux de résidus inorganiques	3,4 ± 0,2	2 ± 1	%	ATG
Propriétés thermiques	Valeur	Valeur	Unité	Norme du test
T _g	98-99	111-114	°C	/
T _(début dégradation)	300-310	380-390	°C	/

L'analyse par DSC montre que l'échantillon traité possède une Tg supérieure d'environ 10°C à la Tg de l'ABS avant traitement. Une augmentation de Tg similaire a également été observée après les extractions précédentes et serait liée à l'extraction de plastifiants. Les résultats obtenus par SEC permettent d'appuyer cette hypothèse car la masse molaire et la dispersité de la matière traitée sont similaires à celles de la matière avant traitement (Tableau III.16). De plus, les spectres IRTF ne présentent qu'une légère bande caractéristique de la liaison C=O (autour de 1730 cm⁻¹) généralement présente lorsqu'une dégradation de l'ABS a eu lieu (Figure III.30)⁷⁶. Cette bande était présente avant traitement et elle est moins accentuée sur le spectre de la matière traitée ce qui indique qu'il n'y a pas eu de dégradation supplémentaire du polymère.

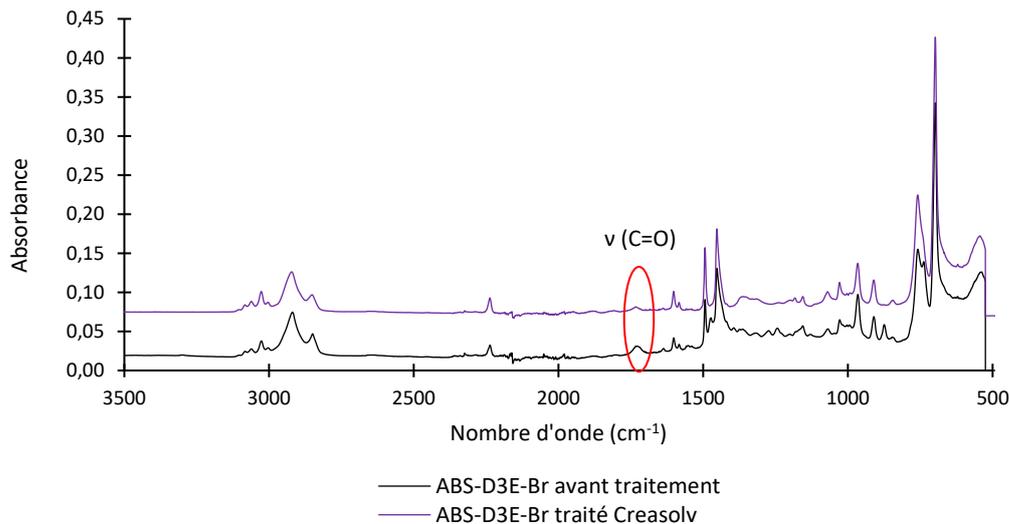


Figure III.30 : Comparaison des spectres IRTF de la matière avant et après traitement

Conclusion

La dissolution-précipitation est une méthode efficace pour extraire les RFB car elle permet d'atteindre des taux d'extraction supérieurs à 94% sans affecter les propriétés physico-chimiques du polymère. Les propriétés mécaniques de la matière traitée seront étudiées dans le Chapitre IV et comparées à des ABS de référence. L'inconvénient de ce procédé est son faible taux de récupération de la matière (51 ± 3% pour l'étude en laboratoire et 43,2% pour le procédé Creasolv®) ce qui implique qu'environ la moitié de la matière à traiter ne sera pas recyclée. Pour améliorer ce taux de récupération, il faudrait améliorer l'affinité de l'ABS avec le solvant ou augmenter la quantité de solvant utilisée pour dissoudre la matière puisqu'elle semblait être un facteur limitant lors de l'étude en laboratoire. Une perte de matière a également lieu lors de l'étape de précipitation puisque de l'ABS est identifié dans l'extrait. Une étape de centrifugation pourrait permettre au polymère de précipiter plus facilement. Concernant l'étude semi-industrielle, aucune information n'a été transmise pour expliquer le faible rendement de récupération de la matière.

III.3.7 Extrusion assistée par l'eau

Le procédé d'extrusion assistée par l'eau consiste à injecter de l'eau dans la zone de compression de l'extrudeuse. L'eau est ensuite éliminée dans la zone de dégazage.^{161,162} Ce procédé est principalement utilisé pour disperser et exfolier des nanocharges dans la matrice polymère grâce à la haute pression de l'eau appliquée combinée au fort cisaillement dans l'extrudeuse et à la plastification du polymère par l'eau.¹⁶¹ Cette méthode est utilisée dans cette étude de façon inédite comme méthode pouvant possiblement dégrader ou extraire les RFB.

En effet, les retardateurs de flammes bromés sont légèrement solubles dans l'eau comme le montre le Tableau III.17.

Tableau III.17 : Solubilités $S_{w,25}$ dans l'eau des RFB à 25°C, température de fusion et constantes de Henry à 25°C¹⁶³

BFR ^a	$S_{w,25}$ (g/L)	T_m (°C)	H_{25} (Pa m ³ /mol)
HBB	0.0000030 ± 0.0000005	326–327	0.14
BDE-15	0.00013 ± 0.00002	57–58	21
BDE-28	0.00007 ± 0.00001	64–64.5	5.1
BDE-47	0.000015 ± 0.000002	83.5–84.5	1.5
BDE-66	0.000018 ± 0.000003	104–108	0.50
BDE-77	0.000006 ± 0.0000001	96.5–98	1.2
BDE-85	0.000006 ± 0.0000001	119–121	0.11
BDE-99	0.0000094 ± 0.0000008	90.5–94.5	0.23
BDE-100	0.00004 ± 0.00001	100–101	0.069
BDE-153	0.00000087 ± 0.00000006	160–163	0.067
BDE-154	0.00000087 ± 0.00000009	131–132.5	0.24
BDE-183	0.0000015 ± 0.0000003	171–173	0.0074

HBB : hexabromobiphényle ; BDE-15 : DiBDE ; BDE-28 : TriBDE ; BDE-47, 66 et 77 : TétraBDE ; BDE-85, 99 et 100 : PentaBDE ; BDE-153 et 154 : HexaBDE ; BDE-183 : HeptaBDE

Deng *et al.*⁴⁹ ont ainsi détecté du décaBDE dans l'eau de refroidissement lors de leur étude des émissions de PBDE lors de l'extrusion de matière plastique bromée. De plus, la solubilité de composés non solubles à température ambiante augmente à haute température et pression. Hyötyläinen *et al.*¹⁶⁴ ont réussi à extraire des RFB de sédiments en utilisant de l'eau chaude (200-350°C) sous pression (118 bars). En outre, la méthode hydrothermale utilisant de l'eau à 280°C et 5 MPa a permis d'extraire 90% du brome présent dans du PS choc⁵⁹.

L'extrusion sous eau pourrait donc permettre d'extraire ou de modifier chimiquement les RFB. La faisabilité de cette méthode est donc étudiée dans cette partie.

Comme détaillé dans la partie III.2.8, un plan d'expérience est mis en place en faisant varier le débit d'eau injecté dans l'extrudeuse et le débit de matière. Plus le débit de matière et la quantité d'eau injectée dans l'extrudeuse sont importantes, plus le jonc gonfle comme le montrent les photos des échantillons sur la Figure III.31.

Débit matière de 7 kg/h



Sans eau



4,9 L/h



14,7 L/h

Débit matière de 12 kg/h



Sans eau



4,9 L/h



9,4 L/h



14,7 L/h

Débit matière de 15 kg/h



Sans eau



4,9 L/h



14,7 L/h

Figure III.31 : Aspect des échantillons obtenus pour chaque jeu de paramètres

Chaque échantillon obtenu est ensuite analysé par FX. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau III.18 et sur la Figure III.32.

Tableau III.18 : Quantification du brome contenu dans les échantillons extrudés avec de l'eau (en % m/m) en fonction du débit de matière et du débit d'eau injecté dans l'extrudeuse

		Débit matière (kg/h)		
		7 kg/h	12 kg/h	15 kg/h
		Concentration en brome (mg/kg)		
Débit d'eau (L/h)	0 L/h	2,91	2,84	2,83
	4,9 L/h	2,83	2,88	2,83
	9,4 L/h	/	2,75	/
	14,7 L/h	2,70	2,89	2,79

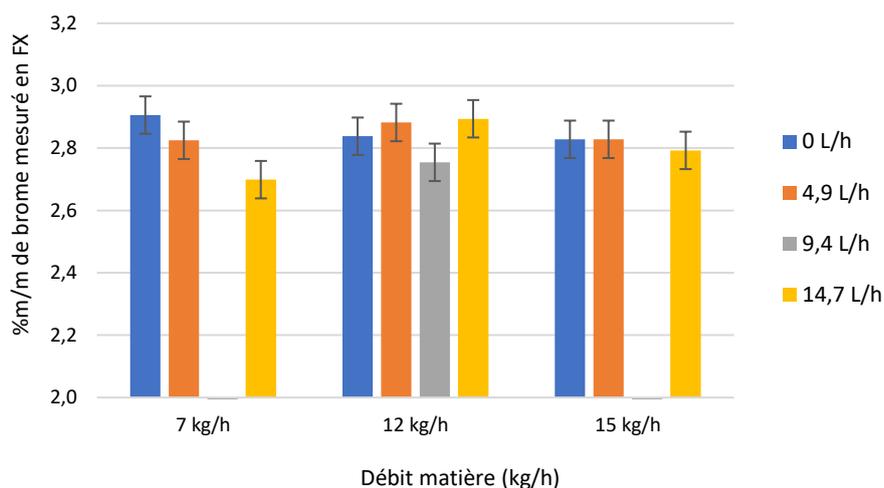


Figure III.32 : Evolution de la concentration en brome des échantillons en fonction du débit de matière et du débit d'eau

Les écarts-types représentés sur la figure correspondent à l'écart-type calculé sur les 5 échantillons représentatifs issus du big bag (0,06 %m/m).

La majorité des échantillons présente une concentration en brome similaire à l'échantillon témoin, extrudé sans eau pour chaque débit de matière. Seul l'échantillon extrudé à 7 kg/h avec un débit d'eau de 14,7 kg/h (expérience N°6, Tableau III.5) présente une diminution significative de sa teneur en brome. Ceci peut s'expliquer par le fait que plus le débit de matière est faible et le débit d'eau est élevé, plus la surface de contact entre la matière et l'eau est importante ce qui facilite les échanges. Une analyse de cet échantillon par GC-MS est effectuée pour savoir si l'extraction des RFB est notable mais les résultats obtenus n'ont pas permis de distinguer cet échantillon d'un échantillon non traité.

Cette méthode ne semble donc pas efficace pour extraire ou dégrader les retardateurs de flammes bromés. L'eau n'a pas suffisamment d'affinité avec les RFB, même à haute température. L'étude de cette méthode pourrait être intéressante à poursuivre en remplaçant l'eau par un autre solvant. L'éthanol est un solvant peu nocif qui solubilise les RFB comme il a été démontré dans les parties précédentes. Néanmoins, l'équipement utilisé nécessite certaines adaptations pour pouvoir réaliser les essais en toute sécurité, telles qu'un système de récupération et de condensation des vapeurs en sortie du puit de dégazage et un meilleur système d'aspiration des vapeurs et fumées en sortie de filière et de puit de dégazage.

III.4 Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de présenter et d'étudier différentes méthodes de traitement des matières plastiques contenant des RFB afin de réduire la concentration en RFB-POP et satisfaire la législation et ainsi pouvoir recycler mécaniquement la matière. Pour chaque méthode d'extraction étudiée, l'efficacité de l'extraction a été mesurée et l'impact du procédé sur la matière plastique a été déterminé. Les efficacités des différentes méthodes d'extractions sont comparées dans le Tableau III.19.

Dans un premier temps, des extractions solide-liquide utilisant des solvants organiques ont été étudiées : l'extraction au Soxhlet, l'extraction assistée par ultrasons et l'extraction sous agitation magnétique. Ces études ont montré l'influence de la granulométrie de l'échantillon et de l'agglomération de la matière sur le rendement de l'extraction. Ainsi l'efficacité de l'extraction Soxhlet est fortement réduite par l'agglomération de la matière qui dépend de la température d'ébullition du solvant. Malgré la faible température d'ébullition de l'éther diéthylique, une agglomération importante a lieu rendant ce procédé incompatible avec le recyclage mécanique de la matière. Les extractions par ultrasons et par agitation magnétique ont montré une bonne efficacité de l'éther diéthylique sur une granulométrie $< 500 \mu\text{m}$ qui a permis d'extraire environ 80% de brome et environ 99% des RFB POP. Le polymère traité est tout à fait compatible avec le recyclage mécanique car il ne présente pas de signe de dégradation liée au procédé et n'est pas aggloméré. La comparaison des deux méthodes a montré que les ultrasons n'avaient pas d'effet supplémentaire sur le rendement de l'extraction par rapport à l'agitation magnétique lorsque l'éther diéthylique est utilisé. En revanche, les ultrasons sont efficaces lorsque l'éthanol est utilisé car le phénomène de cavitation peut avoir lieu.

Ensuite, une étude complète a été menée sur l'extraction $sc\text{-CO}_2$. L'impact de la température a d'abord été déterminé afin d'obtenir un échantillon traité non aggloméré. Puis les impacts de la pression, de la granulométrie et de l'ajout d'un co-solvant ont été étudiés. Une température de 40°C est idéale pour éviter l'agglomération de la matière et une granulométrie $< 500 \mu\text{m}$ s'est révélée nécessaire pour permettre l'extraction des RFB. L'augmentation de la pression jusqu'à 700 bars n'a pas augmenté le rendement d'extraction donc une pression 500 bars a été conservée. Enfin l'éthanol et l'éther diéthylique ont été étudiés en tant que co-solvants car ils ont démontré leur efficacité pour extraire les RFB lors des extractions avec des solvants organiques. L'éthanol a permis d'améliorer le rendement d'extraction et est plus efficace que l'éther diéthylique. Un rendement d'extraction maximal de $43,6 \pm 0,9\%$ en brome a été obtenu lors de cette étude. Cependant, peu de PBDE ont été extraits ce qui ne permet pas de satisfaire la législation sur les POPs. Enfin, l'étude à plus grande échelle a montré que l'extraction était plus efficace dans l'autoclave de 500 mL.

La dissolution-précipitation est une méthode efficace pour extraire les RFB. Un rendement d'extraction de $94 \pm 2\%$ de brome a été obtenu à l'échelle laboratoire et de $97,69 \pm 0,05\%$ avec le procédé Creasolv[®]. En revanche, un faible rendement de matière traitée est obtenu puisque qu'uniquement 43,2% de la matière introduite dans le procédé Creasolv[®] est récupérée. Enfin, le procédé d'extrusion assistée par l'eau a été étudiée mais n'a pas donné de résultats concluants.

Dans la suite de cette étude, l'impact environnemental des procédés d'extraction étudiés dans ce chapitre sera déterminé et comparé afin d'estimer l'impact environnemental de la matière traitée qui sera recyclée mécaniquement. La matière traitée par le procédé Creasolv[®] sera utilisée par la suite comme modèle de la matière dépolluée et recyclée qui respecte les réglementations. Ses propriétés seront comparées à celles d'ABS commerciaux de référence. Puis une application de cette matière sera étudiée.

Tableau III.19 : Comparaison de l'efficacité des méthodes d'extraction étudiées dans ce chapitre en fonction des conditions expérimentales

	Conditions expérimentales		Méthode de traitement					Creasolv® ***
	Granulométrie	Solvant ou co-solvant*	Extraction Soxhlet	Extraction solvant avec agitation magnétique	Extraction assistée par ultrasons	Extraction sc-CO ₂ sans co-solvant**	Extraction sc-CO ₂ avec co-solvant**	
% massique d'extrait	500 µm	Ether diéthylique	4	13,19 ± 0,06	13,4 ± 0,6	2 ± 2	4 ± 2	/
Perte de masse de la matière (%)			5,9	14,1 ± 0,4	14 ± 0,6	6,3 ± 0,6	/	/
% de Br extrait			/	80 ± 3	83 ± 2	28 ± 12	34 ± 2	97,69 ± 0,05
% massique d'extrait	500 µm	Ethanol	/	7 ± 1	9,1 ± 0,6	2 ± 2	10 ± 2	/
Perte de masse de la matière (%)			/	7,9 ± 0,5	9,76 ± 0,04	6,3 ± 0,6	7,8 ± 0,7	/
% de Br extrait			/	46 ± 3	58 ± 6	28 ± 12	43,6 ± 0,9	/
% massique d'extrait	1-2 mm	Ether diéthylique	10,7	10,51 ± 0,08	7 ± 3	0,6 ± 0,7	/	/
Perte de masse de la matière (%)			10,3	9,5 ± 0,4	9,2 ± 0,2	1,6 ± 0,7	/	/
% de Br extrait			/	65 ± 1	67 ± 2	3 ± 4	/	/

* Sauf pour l'extraction sc-CO₂ sans co-solvant et Creasolv®

** À 40°C et 500 bars

*** 2-4 mm de granulométrie, solvants inconnus

Chapitre IV

Etude du matériau recyclé :
impact environnemental,
propriétés et application

Chapitre IV : Etude du matériau recyclé : impact environnemental, propriétés et application

IV.1 Etat de l'art.....	137
IV.1.1 Impact environnemental de la fin de vie de la matière plastique bromée	137
IV.1.2 Les systèmes multicomposants et l'adhésion interfaciale	139
IV.1.2.1 Procédés de mise en œuvre de multicomposants.....	139
IV.1.2.2 Adhésion interfaciale entre deux couches de polymères.....	141
IV.1.3 Conclusions pour la suite de l'étude	149
IV.2 Matériel et méthodes	150
IV.2.1 Etude des impacts environnementaux.....	150
IV.2.2 Simulation numérique du procédé de surmoulage.....	152
IV.2.3 Description du procédé de surmoulage	154
IV.2.4 Caractérisations mécaniques des multicouches	155
IV.2.4.1 Préparation des éprouvettes pour la mesure de l'adhésion par cisaillement en traction	155
IV.2.4.2 Préparation des éprouvettes pour la mesure des propriétés mécaniques des multicouches ..	157
IV.3 Résultats et discussion	158
IV.3.1 Comparaison des impacts écologiques des fins de vie possibles des plastiques bromés	158
IV.3.2 Caractérisation et comparaison des propriétés de l'ABS-D3E-Br traité avec des ABS de référence	166
IV.3.2.1 Comparaison des propriétés thermiques des ABS.....	166
IV.3.2.1 Comparaison des propriétés physico-chimiques des ABS	167
IV.3.2.2 Comparaison des propriétés rhéologiques des ABS	168
IV.3.2.3 Comparaison des propriétés mécaniques des ABS.....	169
IV.3.3 Calcul du coefficient d'autodiffusion des chaînes de polymères à l'interface	171
IV.3.4 Caractérisations mécaniques des multicouches obtenus par surmoulage.....	177
IV.3.4.1 Caractérisation de l'adhésion interfaciale	177
IV.3.4.2 Caractérisation des propriétés mécaniques de multicouches.....	178
IV.4 Conclusion	181

Introduction

Après s'être intéressé au traitement et à la dépollution des matières plastiques contenant des retardateurs de flammes bromés, cette partie traite de l'impact environnemental, des propriétés et propose d'étudier une application de la matière traitée.

L'impact environnemental de la matière plastique traitée et recyclée est un paramètre important à prendre en compte car il indique si le recyclage de cette matière est viable comparé à l'incinération, qui est la solution utilisée à l'heure actuelle pour la fin de vie des matières plastiques bromées. L'impact environnemental de la matière dépend en partie du procédé de traitement choisi car il ajoute une étape supplémentaire au procédé de recyclage mécanique. Les impacts environnementaux des traitements étudiés dans le Chapitre III seront donc comparés dans un premier temps. Ensuite, des méthodes de recyclage comprenant une étape de pré-traitement de la matière et une étape de recyclage mécanique seront comparés à l'incinération.

Les propriétés des matières plastiques recyclées sont souvent inférieures à celles d'un polymère vierge. Il est donc important de caractériser la matière plastique recyclée et de la comparer à des matériaux équivalents pour savoir si ses propriétés sont suffisantes ou si une étape de formulation est nécessaire avant qu'elle ne soit utilisée dans une nouvelle application.

Enfin, une application de la matière recyclée dans des multicouches est proposée. L'intérêt des multicouches serait d'élargir le champ d'application de la matière recyclée en améliorant ses propriétés mécaniques et esthétiques. Cette amélioration dépend néanmoins de l'adhésion générée à l'interface entre les couches.

IV.1 Etat de l'art

IV.1.1 Impact environnemental de la fin de vie de la matière plastique bromée

Différentes fins de vie des matières plastiques issues des D3E sont envisageables et ont été décrites dans le §I.1.4 du Chapitre I. Différentes méthodes de recyclage existent également et ont un impact environnemental différent. Dans le cas des matières plastiques contenant des retardateurs de flamme bromés, aucune étude comparative de l'impact environnemental de leur fin de vie n'a été trouvée dans la littérature. En effet, la principale fin de vie actuelle recommandée de ces matières est l'incinération avec les déchets dangereux après séparation des matières plastiques non bromées qui elles, sont recyclées mécaniquement⁷.

Selon Kiddee *et al.*, les D3E peuvent contenir jusqu'à 1000 substances toxiques parmi lesquelles les RFB figurent¹⁰⁸. Ces derniers peuvent engendrer des problèmes lors de la fin de vie de la matière plastique comme il a été vu dans le §I.1.4 du Chapitre I. Les recyclages mécanique et chimique ont pour avantage de préserver les ressources mais peuvent également relarguer des composés nocifs pour la santé et pour l'environnement comme des retardateurs de flammes ou des dioxines et des furanes polybromés issus de la décomposition des RFB. Des PBDE ont ainsi été détectés dans l'eau de refroidissement et dans l'air d'une usine de recyclage mécanique de matières plastiques contenant des RFBs⁴⁹.

Il existe néanmoins des études qui portent sur les différentes fins de vie possibles des matières plastiques issues des D3E et qui utilisent des méthodes d'analyse de cycle de vie (ACV). D'après Kousaiti *et al.*, le recyclage des polymères issus des D3E permettrait d'économiser environ 80% d'énergie par rapport à la production de polymères vierges²⁴. D'après Wäger *et al.*, la production de matières plastiques vierges a un impact 6 à 10 fois supérieur aux matières plastiques recyclées post-consommateur et le recyclage des matières plastiques issus des D3E crée 4 fois moins d'impact que l'incinération avec les déchets solides municipaux¹⁶⁵. D'après Deng *et al.*, l'ACV ne met pas en évidence de solutions parfaites pour la fin de vie des matières plastiques issus des D3E, toutefois, différentes études ont montré que le recyclage mécanique était une solution plus favorable que l'incinération avec récupération d'énergie⁴⁹.

Alston *et al.*¹⁶⁶ ont étudié l'impact environnemental de la pyrolyse des matières plastiques issues des D3E et l'ont comparée à celui de l'incinération et de l'enfouissement. Selon eux, l'enfouissement est la méthode qui a le moins d'impact sur le changement climatique à court terme (< 100 ans) mais il requiert du terrain et possède d'autres effets indésirables¹⁶⁶. En effet, des études ont rapporté de hautes concentrations en métaux lourds et en composés organiques polybromés incluant les PBDE dans les lixiviats d'enfouissement¹⁰⁸. L'incinération a pour avantage de réduire le dépôt de carbone et donc l'espace de stockage par enfouissement mais a un impact important sur le changement climatique¹⁶⁶ car lors de l'incinération des D3E, des gaz à effet de serre, du mercure et des dioxines peuvent être relargués dans l'environnement¹⁰⁸. La pyrolyse a pour avantage de proposer à la fois, une solution rejetant moins de gaz à effet de serre, nécessitant moins d'ensevelissement des déchets et préservant autant de ressources que l'incinération¹⁶⁶.

Dans le cas des matières plastiques bromées issues des D3E, le problème est plus complexe car les réflexions sur les fins de vie de ces matériaux s'appliquent, mais en plus s'ajoute la question de l'impact environnemental des procédés de traitement pour enlever le brome avant recyclage mécanique. Parmi les méthodes étudiées dans le Chapitre IV, l'extraction solide-liquide par Soxhlet et la dissolution-précipitation ont été comparées par Ügdüler *et al.*¹¹⁶ D'après leurs calculs, l'extraction solide-liquide est le procédé le plus écologique et le plus économiquement viable. L'impact environnemental du polymère traité devient inférieur à celui du polymère vierge correspondant dès que le taux d'extraction des additifs est supérieur à 50% ou si le solvant est récupéré à plus de 50%. Au contraire, à cause de l'utilisation d'une quantité importante de solvants avec un fort impact environnemental, la dissolution-précipitation devient viable seulement si le rendement d'extraction et la récupération des solvants et non-solvants sont élevés. Néanmoins, dans l'industrie des matières plastiques, les procédés d'extraction solide-liquide sont peu utilisés à l'échelle pilote comparé à la dissolution-précipitation. L'extraction solide-liquide pourrait devenir une méthode compétitive si les difficultés de diffusion étaient surmontées. La technique de dissolution-précipitation, quant à elle, est viable d'un point de vue économique et écologique uniquement si l'extraction des additifs est très efficace, le volume de solvant utilisé est réduit au minimum, le prix des solvants utilisé est bas et si les conditions opératoires nécessitent peu d'énergie¹¹⁶.

IV.1.2 Les systèmes multicomposants et l'adhésion interfaciale

Les techniques d'assemblage de matériaux polymères permettent de combiner les propriétés de différents matériaux au sein d'un même système. Plusieurs techniques permettent d'obtenir des matériaux multicomposants comme la coextrusion, le soudage thermoplastique et l'injection multicomposants. Les performances mécaniques des systèmes multicomposants reposent sur l'adhésion entre les polymères utilisés. Dans les structures multicouches par exemple, une mauvaise adhésion entre les polymères peut conduire à une délamination du film ou de la pièce et à terme, à une rupture interfaciale. L'étude de l'adhésion interfaciale est donc déterminante dans la conception de nouvelles structures multicomposants¹⁶⁷.

IV.1.2.1 Procédés de mise en œuvre de multicomposants

La coextrusion

La co-extrusion est un procédé qui permet de fabriquer des structures multicouches (films, feuilles, plaques, profilés, tubes...) par superposition et/ou juxtaposition de différentes couches de polymères. Les polymères composant les différentes couches sont alors extrudés simultanément à partir de plusieurs extrudeuses puis réunis dans un même écoulement pour une mise en forme commune. Ce procédé a pour avantage de conférer au produit les propriétés intrinsèques de chacune des couches qui le composent.

Il existe deux grands types de procédés : le procédé à bloc de répartition et le procédé multicanal. Le premier consiste à rassembler les polymères dans une boîte de coextrusion avant la filière (Figure IV.1, a)). Dans le cas du procédé multicanal, plusieurs filières avec une partie finale commune distribuent chacune un polymère (Figure IV.1, b)).

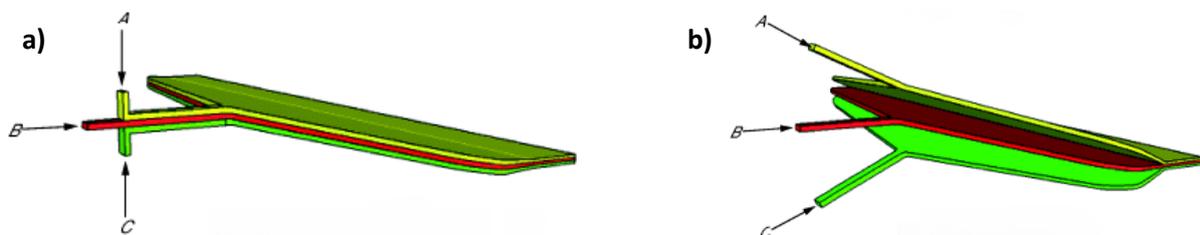


Figure IV.1 : Procédé à bloc de répartition (a) et procédé multicanal (b)¹⁶⁸

La co-extrusion a pour inconvénient de présenter des défauts liés aux propriétés rhéologiques viscoélastiques des polymères. Ces défauts peuvent être liés à une mauvaise adhésion entre les couches, au phénomène d'enrobage d'une couche par une autre et aux irrégularités d'interface. Les variations d'épaisseur des différentes couches peuvent altérer les propriétés esthétiques ou optiques des films et engendrer des problèmes d'adhésion entre les couches et/ou de perméabilité si une couche barrière est utilisée. Afin d'obtenir des configurations stables, il faut optimiser les paramètres du procédé et le dimensionnement des outillages et/ou optimiser les propriétés des produits¹⁶⁹.

Injection multimatières et surmoulage

Différents procédés permettent de mettre en œuvre des pièces multicomposants par injection. Il s'agit de l'injection multimatières et du surmoulage.

L'injection multimatières ou sandwich nécessite l'utilisation de plusieurs groupes de plastification pour fondre les matières et les injecter séquentiellement ou simultanément dans le moule. Elle permet d'obtenir des structures cœur/peau. Dans le cas de l'injection séquentielle, le polymère A qui doit constituer la peau est injecté en premier puis le polymère B est injecté à la suite du polymère A pour former le cœur en profitant de l'effet fontaine pour pousser le polymère A qui formera la peau. Enfin, le polymère A est réinjecté pour fermer l'alimentation de la pièce. Dans le cas de l'injection simultanée, les polymères A et B sont injectés en même temps. Comme précédemment, le polymère A constituera la peau et le polymère B au centre du flux constituera le cœur de la pièce grâce à l'effet fontaine (voir Figure IV.2)¹⁷⁰. Dans le premier cas, l'interruption de l'écoulement entre l'injection des divers composants peut générer localement des défauts de surface. Dans le second cas, la qualité de surface est meilleure et la répartition d'épaisseur cœur/peau est plus régulière ce qui permet de réaliser de grandes pièces¹⁷¹.

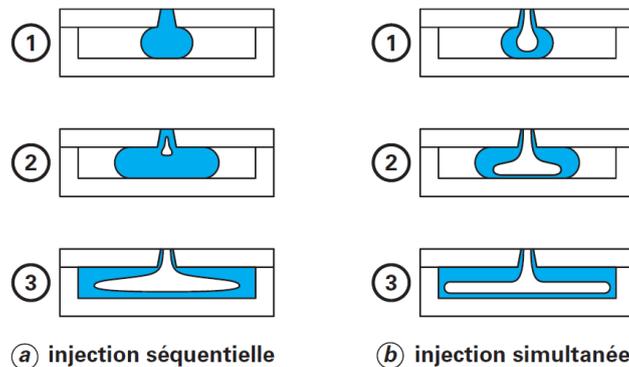


Figure IV.2 : Représentation schématique des écoulements de matière lors de l'injection séquentielle et lors de l'injection simultanée de deux polymères¹⁷¹

Le procédé de surmoulage quant à lui, consiste à produire le premier composant (insert A) puis à sur-injecter une matière B sur cette pièce placée dans l'empreinte de la cavité du moule d'injection afin d'obtenir une pièce moulée constituée de matériaux différents (Figure IV.3). L'insert peut être métallique ou être constitué de matière plastique moulée de nature différente ou identique à la matière B. Les principales contraintes du surmoulage sont liées à la nature de l'insert. Ainsi, des problématiques de refusion partielle de l'insert, de déplacement de l'insert dans le moule et d'adhésion entre les matières peuvent être rencontrées¹⁷².

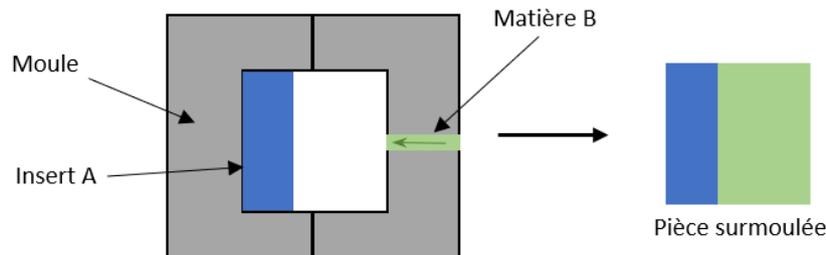


Figure IV.3 : Schéma explicatif du procédé de surmoulage

IV.1.2.2 Adhésion interfaciale entre deux couches de polymères

L'adhésion est la force nécessaire pour séparer deux surfaces¹⁷³. Elle est également caractérisée par les interactions interatomiques et intermoléculaires à l'interface entre deux matériaux^{174,175}. Lors de la réalisation de pièces multicomposants, l'adhésion entre les éléments est primordiale pour assurer l'intégrité de la structure, c'est pourquoi les mécanismes d'adhésion seront détaillés dans cette partie.

Théories et mécanismes d'adhésion

L'adhésion est un phénomène complexe car elle regroupe des notions sur les polymères, sur la chimie de surface, les mécanismes de rupture, la mécanique des matériaux et la rhéologie, entre autres. Les performances adhésives d'un polymère dépendent de sa viscoélasticité, de sa masse molaire, de sa transition vitreuse et de la distribution des groupes fonctionnels à la surface. D'autres paramètres extérieurs tels que la température, l'humidité, la rugosité de surface, l'énergie libre de surface du substrat et le temps de contact interfacial sont également à prendre en compte lors de l'évaluation de l'adhésion¹⁷⁵.

Plusieurs mécanismes peuvent contribuer à l'adhésion interfaciale et différentes théories qui dépendent de la nature des matériaux en contact et des conditions de formation de l'assemblage ont été formulées¹⁷⁶. La Figure IV.4 résume les différents mécanismes d'adhésion entre deux surfaces qui existent.

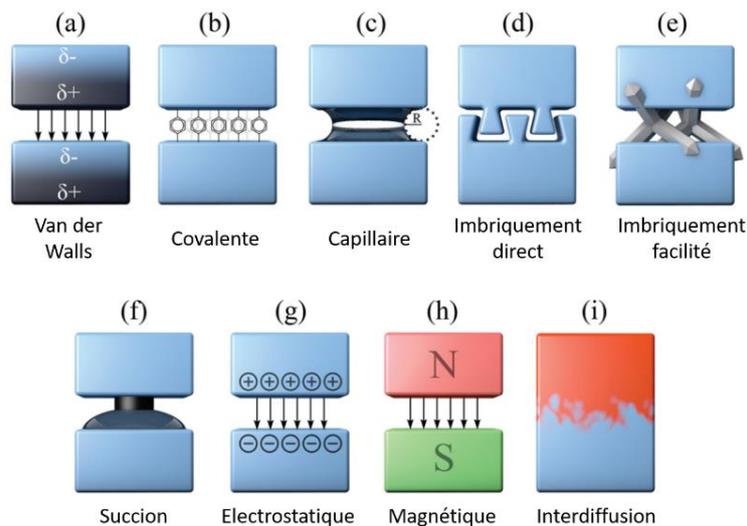


Figure IV.4 : Résumé des différents mécanismes d'adhésion entre deux surfaces¹⁷³

La **théorie de l'adhésion mécanique** est la plus ancienne. Elle a été proposée en 1925 par McBain qui travaillait principalement sur le collage du bois. Elle considère que l'adhésion est le résultat de l'imbrication mécanique du polymère dans les pores et dans les aspérités de surface du substrat (Figure IV.4 (d)). La rugosité et la porosité du substrat sont donc des paramètres favorables à l'adhésion à condition que la mouillabilité du substrat par le polymère soit suffisante¹⁷⁷. Le polymère doit également avoir des caractéristiques rhéologiques lui permettant de pénétrer dans les pores en un temps raisonnable¹⁷⁵. Si ce n'est pas le cas, les zones non mouillées donneront naissance à des ruptures (Figure IV.5)¹⁷⁷. Cette théorie est soumise à débat car d'autres chercheurs estiment que la rugosité de surface augmente simplement la surface de contact et permet de créer plus d'interactions moléculaires¹⁷⁴. De plus, elle n'est pas universelle car une bonne adhésion peut être obtenue entre deux surfaces lisses¹⁷⁵.

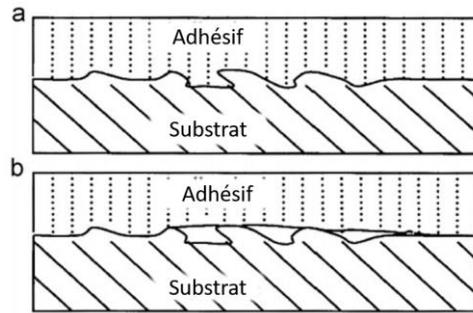


Figure IV.5 : a) Mouillage suffisant, b) Mouillage insuffisant¹⁷⁵

La **théorie électrique** compare le système adhésif-substrat à un condensateur plan dont les plaques sont composées d'une double couche électrique créée lorsque deux matériaux de natures différentes sont mis en contact (Figure IV.4 (g))¹⁷⁷. Des forces d'attraction entre les deux surfaces apparaissent quand une surface possède une charge positive et l'autre possède une charge négative comme dans le cas des interactions acide-base ou des liaisons ioniques. Ces forces sont mises en évidence par l'observation de décharges électriques lors du pelage de l'adhésif de son substrat¹⁷⁵. Ce modèle est seulement applicable aux matériaux incompatibles comme un polymère et un métal¹⁷⁷.

Le **modèle thermodynamique** ou **théorie d'absorption** considère que les forces interatomiques et intermoléculaires établies entre les atomes et les molécules à la surface de l'adhésif et du substrat sont responsables de l'adhésion. Ces forces peuvent correspondre à des interactions de Van der Waals ou à des interactions hydrogène ou à des liaisons primaires (covalentes, ioniques, métalliques) ou à des interactions donneur-accepteur¹⁷⁵. Cependant, un contact intime ou un bon mouillage entre les deux surfaces est nécessaire¹⁷⁷. Le coefficient d'étalement S permet de déterminer la qualité du mouillage. Il se calcule grâce à l'énergie de surface des polymères ($\Gamma_{\text{polymère 1}}$ et $\Gamma_{\text{polymère 2}}$) et l'énergie interfaciale entre les phases ($\Gamma_{\text{interfaciale}}$) selon la formule suivante :

$$S = \Gamma_{\text{polymère 1}} + \Gamma_{\text{polymère 2}} - \Gamma_{\text{interfaciale}} \quad (\text{IV-1})$$

Un coefficient d'étalement S positif correspond à un bon mouillage.

Après l'étape de mouillage et si la température est supérieure aux températures de transitions vitreuses des deux polymères en contact intime et que ces derniers sont miscibles et compatibles, leurs chaînes peuvent diffuser à l'interface entre les deux polymères et former une zone de transition nommée interphase (Figure IV.6)^{175,177}.

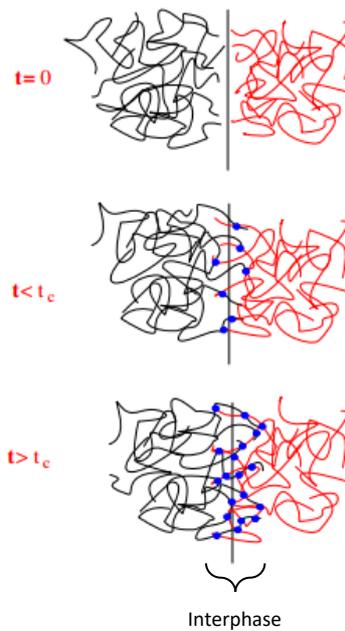


Figure IV.6 : Schématisation du mécanisme de diffusion et d'enchevêtrement des chaînes de polymères à l'interface¹⁷⁸

L'interphase est une région intermédiaire entre les deux polymères en contact dont la structure et les propriétés se distinguent des deux phases en contact¹⁷⁵. La **théorie de la diffusion ou de l'interdiffusion** explique ces mécanismes (Figure IV.4 (i)). La cinétique et la profondeur d'interdiffusion dépendent de la longueur et de la mobilité des chaînes, de leurs enchevêtrements, de la compatibilité des polymères mis en contact, de la concentration et de la température^{173,175}. La théorie de la diffusion se restreint à l'explication de l'autoadhésion et de l'adhésion entre polymères compatibles ainsi qu'au soudage de thermoplastiques¹⁷⁷. Dans le cas de l'adhésion entre deux polymères identiques, l'adhésion pour une pression de contact constante, suit une loi de Fick en fonction de la température T et du temps de contact t . La profondeur d'interpénétration x d'une phase dans l'autre s'exprime donc¹⁷⁵ :

$$x \approx \exp\left(-\frac{E}{2RT}\right) \cdot t^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV-2})$$

E : Energie d'activation de la diffusion

R : Constante des gaz parfaits

La mobilité des chaînes de polymères et leur diffusion sont plus complexes que celles des petites molécules à cause de leur longueur et du fait qu'elles soient entourées d'autres chaînes de polymères qui peuvent s'enchevêtrer. La **théorie de la reptation** formulée par de Gennes¹⁷⁹ permet de comprendre le mouvement diffusif des chaînes interpénétrées à l'échelle moléculaire. Elle considère une chaîne de polymère entourée d'un réseau en trois dimensions comme un gel polymère. La chaîne est contrainte dans ses mouvements car elle n'a pas le droit de croiser les obstacles qui l'entourent mais elle peut bouger entre eux. La chaîne est donc confinée dans un tube virtuel défini par les obstacles et son mouvement est appelé reptation (Figure IV.7).

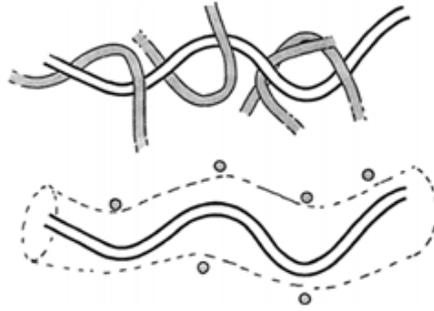


Figure IV.7 : Enchevêtrements d'une chaîne de polymères avec ses voisines créant un tube virtuel dans lequel la chaîne est contrainte¹⁸⁰

La relation qui relie le coefficient de diffusion translationnelle D_L des chaînes interpénétrées à leur degré de polymérisation \overline{DP} a été démontrée grâce à la théorie de la reptation :

$$D_L = \frac{D_m}{\overline{DP}^2} \quad (\text{IV-3})$$

où D_m est un coefficient de diffusion caractéristique du mouvement Brownien d'un monomère¹⁸⁰.

La profondeur d'interpénétration peut être évaluée en connaissant le temps de contact t et le nombre de monomères N par chaîne de polymères grâce à l'expression suivante¹⁷⁵ :

$$x(t) \approx t^{\frac{1}{4}} N^{-\frac{1}{4}} \quad (\text{IV-4})$$

Le **modèle rhéologique** a été créé en observant que l'énergie de rupture lors d'un test de pelage variait en fonction de la vitesse de séparation et de la température. Il considère que l'adhésion est dépendante des caractéristiques rhéologiques de l'adhésif. La dissipation de l'énergie lors de la déformation irréversible de l'adhésif viscoélastique est donc prise en compte lors du calcul de l'énergie de rupture de l'assemblage¹⁷⁷.

La **théorie de l'adhésion chimique** considère l'adhésion créée par la formation de liaisons covalentes à l'interface (Figure IV.4 b)). Les interactions physiques de type Van der Waals sont considérées comme secondaires car leurs énergies de liaisons sont plus faibles. L'adhésion résultante dépend de la densité de liaisons entre les deux matériaux. Ces liaisons peuvent être obtenues par réaction chimique lors du contact avec le substrat^{176,177}. La force d'adhésion dépend du nombre de liaisons chimiques à l'interface et passe par un maximum. Ainsi, une quantité excessive de liaisons chimiques à l'interface peut conduire à une concentration de la contrainte mécanique à l'interface et diminuer l'adhésion¹⁷⁴.

Enfin, Bikerman¹⁸¹ a montré en 1961 que la propagation d'une rupture ne se passe pas exactement à l'interface mais qu'elle se propage de manière cohésive dans l'un ou l'autre des solides en contact. La résistance de l'assemblage dépend donc des propriétés physiques des solides mais également de la présence d'air, de contaminants ou d'altérations au voisinage de l'interface¹⁷⁷. La **théorie des couches interfaciales de faible cohésion** fait donc intervenir le concept d'interphase, c'est-à-dire, une couche interfaciale qui aurait des propriétés différentes de celles des matériaux situés de part et d'autre, notamment par la présence de ces indésirables (Figure IV.8)¹⁷⁶.

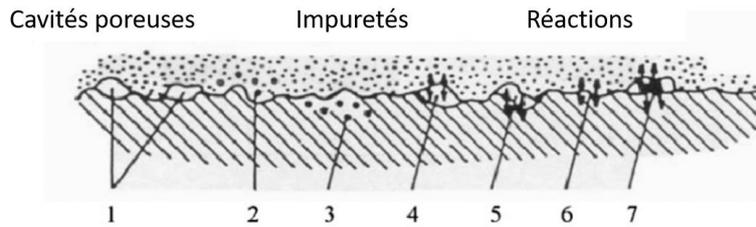


Figure IV.8 : Schématisation de la théorie des couches interfaciales de faible cohésion et des sept classes de faiblesses selon Bikerman : 1) Cavités poreuses, 2) et 3) Impuretés à l'interface, 4) à 7) Réactions entre les composés et le milieu¹⁷⁵

La cristallinité complique l'adhésion entre les polymères. Cela est mis en évidence lorsque l'un des polymères est semi-cristallin et le second cristallin ou amorphe car les deux polymères ont alors des coefficients de dilatation thermique différents. Les différences de propriétés thermiques entraînent la création de contraintes résiduelles à l'interface et ont alors un effet négatif sur la force de pelage entre les deux couches de polymère^{167,173}.

Optimisation de l'adhésion lors du procédé de surmoulage

L'adhésion entre les constituants d'une pièce surmoulée est primordiale pour garantir les propriétés mécaniques et esthétiques de la pièce finale¹⁸². Lors du procédé d'injection en une seule étape, plusieurs paramètres peuvent impacter la résistance de la ligne de soudure : la température de la matière, la température du moule, la pression d'injection, le débit d'injection, la pression de maintien, les propriétés du polymère, l'orientation moléculaire des chaînes par rapport à l'interface (effet fontaine) et la présence de bulles d'air ou de contaminants autour de la ligne de soudure. Huang et Chen¹⁸³ ont étudié les effets des principaux paramètres de mise en œuvre sur la résistance de l'interface solide-fondu lors du procédé d'injection en deux étapes ou surmoulage. La création d'interface lors du procédé de surmoulage est schématisée sur la Figure IV.9¹⁸³.

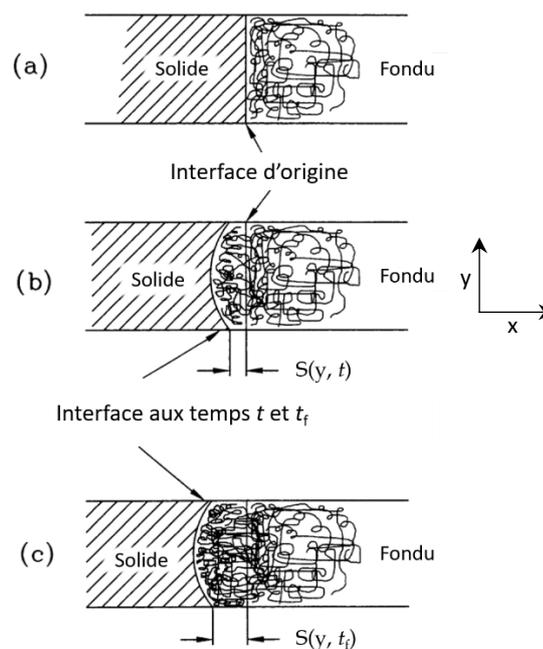


Figure IV.9 : Etapes de la création de l'interface entre le solide injecté à la première étape et le fondu injecté à la seconde étape du procédé de surmoulage¹⁸³

À l'instant où le polymère fondu entre en contact avec le solide injecté lors de la première injection, aucune chaîne macromoléculaire ne migre à l'interface (Figure IV.9 (a)). Lorsque la chaleur apportée par le polymère fondu est transmise à travers l'interface, une diffusion moléculaire a lieu si la température à l'interface solide-fondu est supérieure à la température de transition vitreuse (Figure IV.9 (b))¹⁸³.

Une estimation rapide de la température à l'interface T_i après contact du polymère fondu avec la pièce solide placée dans le moule peut être effectuée en utilisant la relation suivante :

$$T_i = \frac{T_1 \times b_1 + T_2 \times b_2}{b_1 + b_2} \quad (\text{IV-5})$$

où T_1 et T_2 correspondent respectivement à la température du moule similaire à celle de l'insert et à la température de la matière injectée et où b_1 et b_2 sont les coefficients d'effusivité thermique des matériaux mis en contact ($b = \sqrt{k\rho C_p}$ avec k : conductivité thermique, ρ : masse volumique et C_p : capacité calorifique)¹⁸².

La profondeur de pénétration des chaînes de polymères à travers l'interface $S(y,t)$ augmente au fil du temps jusqu'à ce que la température à l'interface chute sous la T_g (Figure IV.9 (c)). Le refroidissement de la pièce n'étant pas uniforme sur toute son épaisseur, un refroidissement rapide aura lieu près de la surface du moule et limitera la diffusion des chaînes de polymères¹⁸³.

La profondeur de pénétration moyenne des chaînes $\langle S^2(y,t) \rangle$ peut être reliée au temps t et au coefficient d'autodiffusion D_s du polymère par la relation¹⁸³⁻¹⁸⁵ :

$$\langle S^2(y,t) \rangle = 2D_s t \quad (\text{IV-6})$$

où

$$D_s = \left(\frac{\rho RT}{270} \right) \left(\frac{M_c}{M} \right)^2 \left(\frac{R_g^2}{M} \right) \left(\frac{1}{\eta_{M_c,T}} \right) \quad (\text{IV-7})$$

ρ : masse volumique

R : constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : Température de mise en œuvre (K)

M : masse molaire absolue (g/mol)

M_c : masse molaire critique (g/mol) ($M_c = 2M_e$ où M_e est la masse molaire d'enchevêtrement)

R_g : rayon de giration

$\eta_{M_c,T}$: viscosité intrinsèque à la masse molaire critique et à la température de mise en œuvre (Pa.s)

La masse molaire critique M_c est reliée à la masse molaire d'enchevêtrement M_e par la relation suivante. La masse molaire d'enchevêtrement dépend du module au plateau de cisaillement G_N^0 obtenu par rhéologie dynamique¹⁷⁸.

$$M_c = 2M_e = 2 \frac{\rho RT}{G_N^0} \quad (\text{IV-8})$$

$\eta_{M_c,T}$ est lié au coefficient de friction moléculaire et peut s'exprimer comme une fonction exponentielle de la température (loi de Andrade-Eyring)^{183,184} :

$$\eta_{M_c,T} = A \times e^{\left(\frac{Ea}{RT}\right)} \quad (\text{IV-9})$$

où Ea correspond à l'énergie d'activation du flux. De petits changements de température affectent donc grandement le coefficient de diffusion et la soudure¹⁸³.

Plus la température du moule et la température de la matière injectée sont élevées, plus le degré de liaison à l'interface est important. Plus le temps de refroidissement est long et plus le degré de liaison est grand. À des températures matière élevées, le temps de refroidissement nécessaire pour atteindre le degré de liaison maximum est plus court qu'à plus basse température car le taux de diffusion est plus rapide. Une température matière trop basse, en revanche, diminuera le temps de refroidissement ce qui limitera la diffusion du polymère et un degré de liaison plus faible sera obtenu¹⁸³.

D'après Carella *et al.*¹⁸², l'augmentation de la pression de maintien peut améliorer l'adhésion entre les couches à des températures de moule et de la matière constantes. Cet effet dépend néanmoins des températures de la matière et du moule choisies. En effet, lorsque la matière chaude arrive en contact avec le polymère solide plus froid, des gradients de température entre le liquide et le solide sont générés par conduction thermique. À des températures proches de la température de fusion, le gradient de température dans le liquide va causer des différences de dilations et de contractions thermiques qui seront plus importantes à l'interface que dans le volume. Ces dilatations et contractions peuvent conduire à la formation de cavités à l'interface. Une pression de maintien suffisante permet d'éviter la formation de ces cavités, de conserver un bon transfert de chaleur à l'interface et de permettre au solide de recevoir suffisamment de chaleur pour fondre sur une fine couche près de l'interface. La diffusion et l'enchevêtrement des chaînes de polymère à l'interface peuvent donc avoir lieu avant que la température de l'interface diminue et que la contraction ait lieu. Cependant, quand la température de la matière injectée est trop faible, il n'y a pas suffisamment de solide fondu à l'interface et la pression de maintien ne peut pas éviter la formation des cavités et favoriser l'adhésion¹⁸².

Islam *et al.*¹⁸⁶ ont étudié l'impact des températures du moule et de la matière injectée, du débit d'injection, des pressions d'injection et de maintien et des temps de maintien et de refroidissement sur l'adhésion interfaciale lors du surmoulage. Leurs résultats ont permis de mettre en évidence que les températures du moule et de la matière étaient les paramètres ayant le plus d'influence sur l'adhésion car elles impactent la température de l'interface. Le débit et la pression d'injection sont des paramètres dépendants l'un de l'autre mais l'augmentation de ces deux paramètres augmente l'adhésion interfaciale. En effet, si le débit d'injection augmente, la température de la matière augmente et la viscosité diminue grâce au cisaillement. La pression et le débit d'injection influent également sur l'imbriquement mécanique des matériaux surmoulés ce qui augmente leur adhésion. De la même façon, la pression de maintien augmente l'imbriquement mécanique du polymère fondu à l'interface. Les résultats de leur étude montrent néanmoins que la pression de maintien et le temps de refroidissement affectent l'adhésion seulement quand ils sont réglés à une valeur insuffisante et que l'augmentation de la valeur au-dessus de celle nécessaire n'a pas d'effet plus positif sur l'adhésion¹⁸⁶. Les effets des paramètres d'injection sur l'adhésion interfaciale sont résumés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Résumé des effets des paramètres d'injection sur l'adhésion

Paramètre	Effet positif sur l'adhésion
Température du moule et de la matière injectée	↗ Température de l'interface ↘ Viscosité de la matière ↗ Diffusion des chaînes de polymère
Débit et pression d'injection	↗ Température de la matière ↘ Viscosité de la matière ↗ Imbricement mécanique
Pression de maintien	↗ Imbricement mécanique si les températures sont suffisantes Une fois la pression de maintien suffisante atteinte, pas plus d'effet positif
Temps de refroidissement	Plus la température est élevée et moins le temps de refroidissement nécessaire est grand Impacte la diffusion des chaînes de polymère S'il est suffisamment long, pas plus d'effet positif

Caractérisation mécanique de l'adhésion

D'un point de vue technique, l'adhésion est déterminée en mesurant la force nécessaire pour séparer deux objets. Pour cela, des essais de traction ou de pelage peuvent être effectués. Des exemples de tests sont schématisés sur la Figure IV.10.

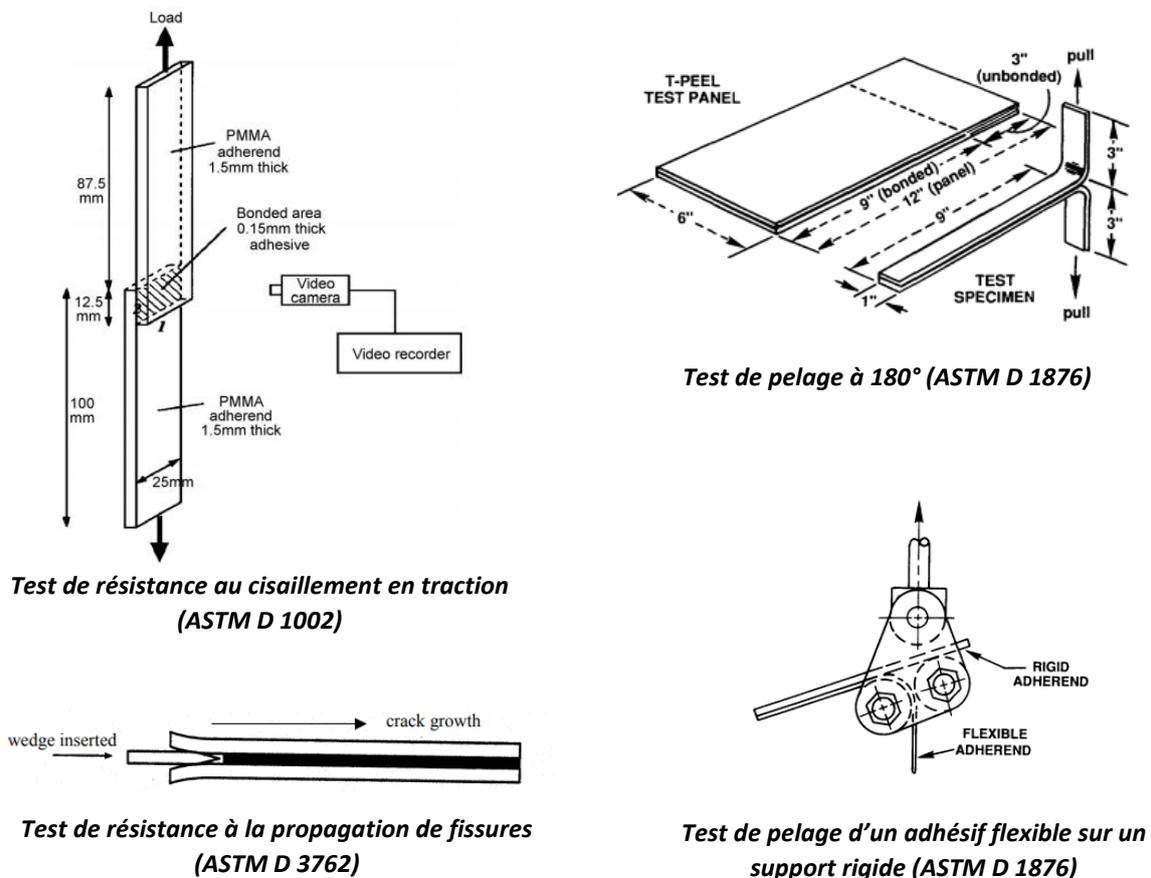


Figure IV.10 : Présentation de différentes techniques de mesure de l'adhésion^{174,187,188}

D'autres analyses peuvent également être intéressantes comme la détermination de la morphologie et de l'énergie de surface et de la composition chimique de la surface avant et après séparation. La caractérisation chimique de surface peut être réalisée par spectrométrie de masse à ionisation secondaire temps de vol (ToF-SIMS), par spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) ou encore par spectroscopie à réflectance totale atténuée (IRTF-ATR). La morphologie de surface peut être étudiée par microscopie à force atomique (AFM) et par microscopie électronique à balayage (MEB). Enfin l'énergie de surface peut être mesurée par l'analyse de l'angle de contact.¹⁷⁴

IV.1.3 Conclusions pour la suite de l'étude

La fin de vie actuelle des matières plastiques bromées est l'incinération car elle permet de détruire les RFB POP. Si une méthode de traitement pour enlever le brome est mise en place pour pouvoir recycler la matière plastique, il est important de s'intéresser à l'impact environnemental de ce procédé afin de savoir s'il est viable. A l'heure actuelle, seule une étude comparative de procédés de traitement des matières plastiques a été publiée et compare d'un point de vue économique et environnemental le procédé d'extraction par Soxhlet et la dissolution-précipitation.¹¹⁶ L'objectif de notre étude est de comparer les méthodes de traitement par extraction solide-liquide (extraction Soxhlet, extraction assistée par ultrasons, extraction avec agitation magnétique) à la dissolution-précipitation et à l'extraction *sc*-CO₂ sous forme d'une étude d'impacts environnementaux. Chaque méthode pourra être décomposée afin de connaître les paramètres du procédé qui ont le plus d'impact sur l'environnement.

L'impact environnemental du procédé de recyclage qui comprend une étape de traitement préliminaire et le recyclage mécanique est important à prendre en compte car il permet de connaître l'impact environnemental de la matière recyclée. Les différentes méthodes de recyclage étudiées seront donc comparées avec la fin de vie actuelle des matières plastiques bromées, c'est-à-dire l'incinération, afin de savoir si d'un point de vue environnemental, il est intéressant de recycler cette matière plastique quand une étape de traitement doit être ajoutée.

Les techniques d'assemblage de matériaux telles que la co-extrusion, la co-injection et le surmoulage permettent de combiner les propriétés des matériaux. Ces techniques de mise en œuvre pourraient permettre de s'affranchir de l'aspect gris et terne de la matière plastique recyclée en la recouvrant d'une couche de polymère vierge. La structure bi-couche pourrait également permettre d'améliorer les propriétés mécaniques de la matière recyclée, à condition que l'adhésion entre les couches soit forte. Pour cette étude, le procédé de surmoulage a été retenu car la plupart des pièces plastiques sont aujourd'hui transformées par injection et ce procédé peut être effectué sur une presse à injecter disposant d'un seul fourreau. Afin de comprendre les paramètres du procédé ayant un impact sur l'adhésion entre les couples de matières étudiées, une étude théorique utilisant la modélisation numérique et les théories d'interdiffusion sera effectuée. Des essais pratiques permettront de vérifier ces prédictions par une caractérisation mécanique de l'adhésion obtenue. Enfin les propriétés mécaniques des multicouches seront évaluées et comparées aux propriétés des polymères les constituant afin de savoir si le surmoulage permet une amélioration de leurs propriétés mécaniques.

IV.2 Matériel et méthodes

IV.2.1 Etude des impacts environnementaux

L'objectif de cette étude est de comparer les procédés de traitement étudiés dans le Chapitre III en termes d'impact environnemental puis de comparer des solutions de recyclage comprenant un pré-traitement et une étape de recyclage mécanique à l'incinération. Le logiciel SimaPro MultiUser 7.3.3 et la base de données EcoInvent sont utilisés pour cette étude avec la méthode de calcul CML 2 baseline 2000 V2.05/World 1990.

Une unité fonctionnelle de 1 kg de matière traitée est définie. Comme la collecte et le tri sont des étapes communes à tous les traitements, ceux-ci ne sont pas inclus dans le système. Pour la comparaison des procédés de traitement entre eux, l'étape de recyclage mécanique n'est pas prise en compte. Elle est cependant incluse lors de la comparaison de chaque procédé avec l'incinération. Les impacts environnementaux liés au transport et aux infrastructures ne sont pas pris en compte dans cette étude. L'impact environnemental de la production des machines et équipements utilisés est supposé négligeable par rapport à l'impact environnemental de leur utilisation.

La méthode de calcul utilisée repose sur différents indicateurs d'impacts¹⁸⁹⁻¹⁹¹ :

- **L'effet de serre** (en kg de CO₂ équ.) : les émissions dans l'air anthropiques participant au réchauffement climatique global à l'horizon des 100 ans. Le potentiel de réchauffement climatique d'une substance correspond au rapport entre son absorption des radiations infrarouges et celle d'1 kg de CO₂ de référence.
- **L'acidification** (en kg de SO₂ équ.) : le potentiel d'acidification correspond au nombre d'ions H⁺ produits par 1 kg d'une substance par rapport à 1 kg de SO₂ lorsqu'elle se dépose sur une surface. Cet indicateur prend en compte le problème des pluies acides responsables de la baisse de productivité des écosystèmes naturels.
- **La toxicité humaine** (en kg de 1,4-dichlorobenzène équ.) : exposition et effet de substances toxiques sur la santé humaine sur les 100 ans à venir.
- **La déplétion de la couche d'ozone** (en kg de trichlorofluorométhane (CFC-11) équ.) : traite de l'amincissement de la couche d'ozone causé par une substance par rapport au CFC-11, la substance de référence.
- **L'écotoxicité** (en kg de 1,4-dichlorobenzène équ.) : impact de l'émission de substances toxiques sur les écosystèmes aquatiques et terrestres. Elle prend en compte leur persistance dans l'environnement, le type d'exposition et leurs effets sur l'environnement. Cet impact est divisé en trois catégories qui portent sur l'eau douce, l'eau de mer et la terre.
- **L'eutrophisation** (en kg d'ions phosphate PO₄³⁻) : accumulation de phosphore et d'azote dans l'environnement responsables d'une augmentation de la production de biomasse dans les milieux aquatiques et terrestres comme la prolifération d'algues.
- **La consommation des ressources naturelles abiotiques** (en kg d'antimoine équ./kg d'extraction) : épuisement des ressources énergétiques (pétrole, gaz naturel, etc.) et minérales.
- **L'oxydation photochimique** (en kg d'éthylène (C₂H₄)) : formation d'un smog photochimique par réaction de composés organiques volatiles (COVs) et d'oxydes d'azote (NO_x) en présence de chaleur et de rayons UV. La méthode modélise la quantité d'ozone créée par une substance en comparaison avec celle formée par l'éthylène.

Chaque procédé est schématisé de façon à mettre en évidence les flux entrants et sortants (Figure IV.11). A ces flux s'ajoute l'eau de refroidissement utilisée dans les procédés a) à d) lorsque le milieu réactionnel est chauffé et lors des distillations.

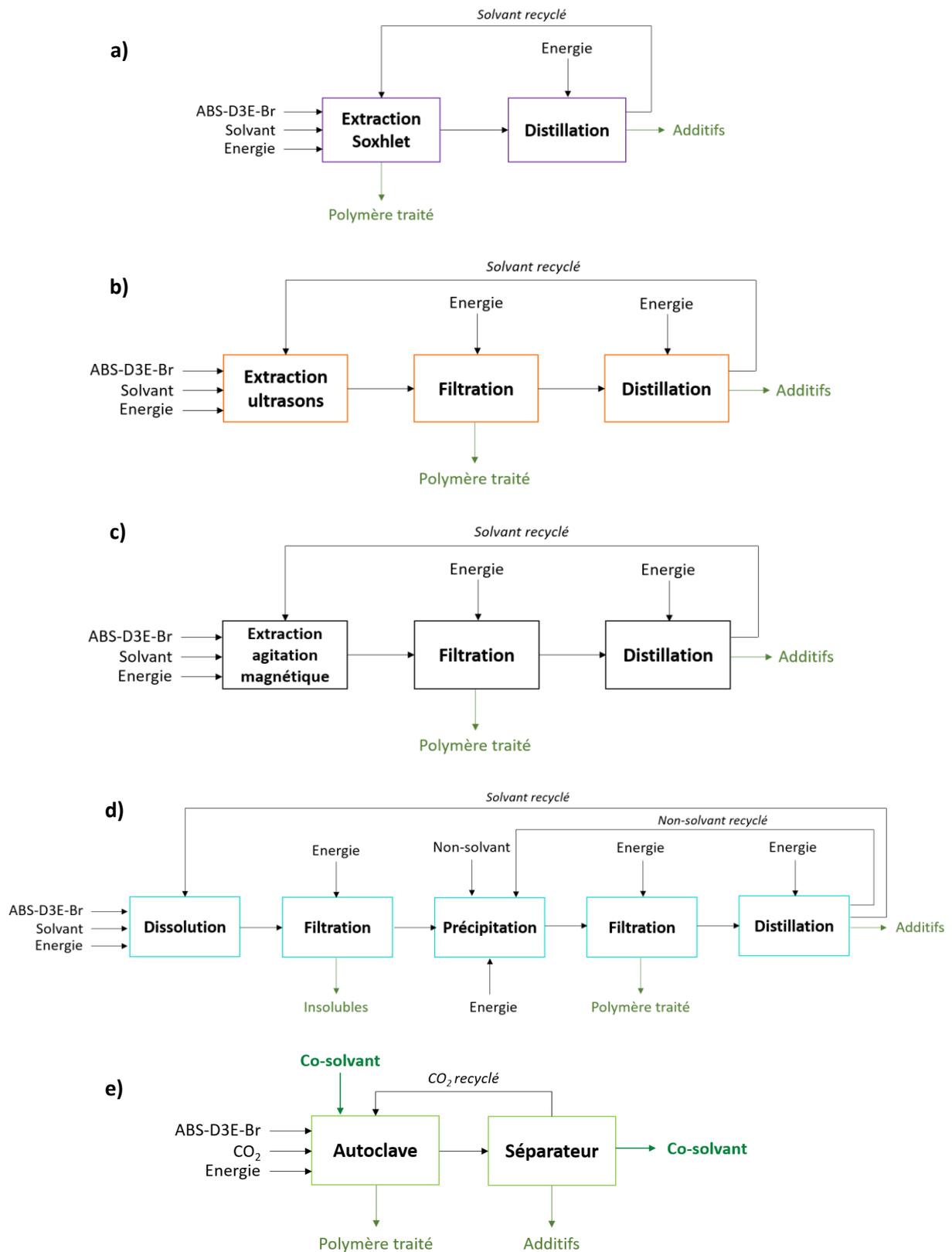


Figure IV.11 : Schémas des procédés d'extraction étudiés, a) Extraction Soxhlet, b) Extraction assistée par ultrasons, c) Extraction par agitation magnétique, d) Dissolution-Précipitation et e) Extraction par CO₂ supercritique

IV.2.2 Simulation numérique du procédé de surmoulage

L'objectif est de calculer l'évolution de la température dans l'épaisseur de la pièce au cours de l'injection, en fonction des matières utilisées et des paramètres du procédé appliqués. L'évolution de la température permettra ensuite de calculer le coefficient d'autodiffusion et la distance d'autodiffusion à l'interface et ainsi d'estimer l'adhésion entre les couches injectées.

Le logiciel Autodesk Moldflow Synergy est utilisé pour simuler le surmoulage. Le multicouche est tout d'abord dessiné. Une première plaque de 10 cm par 10 cm de cotés et de 2 mm d'épaisseur est représentée puis une seconde plaque de mêmes dimensions est placée juste au-dessus, collée à la première. Un maillage 3D est appliqué à chaque couche. Les points d'injection sont placés tout le long de la pièce représentant la première couche, au centre d'un des côtés les plus fins. Les points d'injection de la deuxième couche sont placés du même côté, au centre du côté le plus fin, comme représenté sur la Figure IV.12.

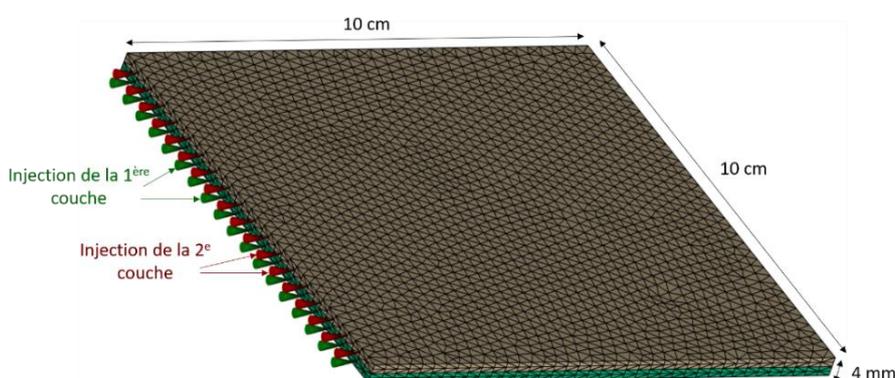


Figure IV.12 : Multicouche dessiné dans Moldflow avec les points d'injection de la première couche en vert et ceux de la deuxième couche en rouge

Le procédé « Fill + Pack + Overmolding Fill + Overmolding Pack » est choisi pour réaliser la simulation. Les matières plastiques constituant chaque couche peuvent être modifiées. Pour les besoins de l'étude, les matières plastiques utilisées sont créées en prenant pour base l'ABS HF380 de LG Chem qui est présent dans la base de données du logiciel. Les propriétés thermiques, rhéologiques et mécaniques de chaque matière, déterminées au préalable, sont renseignées dans la fiche matière de Moldflow. Les paramètres qui n'ont pas pu être déterminés comme la conductivité thermique, les données pression-volume-température (PVT) et le coefficient de Poisson des matières sont laissés tels quels dans la fiche matière.

Les paramètres du procédé sont ensuite renseignés dans le logiciel. La première couche est injectée de façon arbitraire à 220°C, de façon automatique dans un moule régulé en température à 40°C ou à 60°C en fonction des paramètres d'injection de la seconde couche. Un temps de refroidissement de 60 secondes est choisi pour assurer une température uniforme dans la pièce servant d'insert avant la seconde injection. Pour l'étape du surmoulage, un plan d'expériences faisant varier la température du moule, la température de la matière et le débit d'injection est mis en place. Les paramètres du plan d'expériences sont détaillés dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Paramètres du plan d'expériences

Expérience N°	Température du moule (°C)	Température de la matière (°C)	Débit d'injection (cm ³ /s)
1	40	220	40
2	40	240	70
3	60	220	70
4	60	240	40

Un temps de refroidissement de 40 secondes est appliqué pour être sûr que la pièce soit complètement refroidie en fin de simulation.

Pour chaque couple de matière et chaque jeu de conditions, l'évolution de la température dans la pièce est simulée. Par soucis de simplification, l'évolution de la température est mesurée dans l'épaisseur de la pièce au centre de la pièce. La figure est donc découpée en quatre : d'abord en deux selon le plan de symétrie xz puis une nouvelle fois en deux dans le plan de symétrie yz.

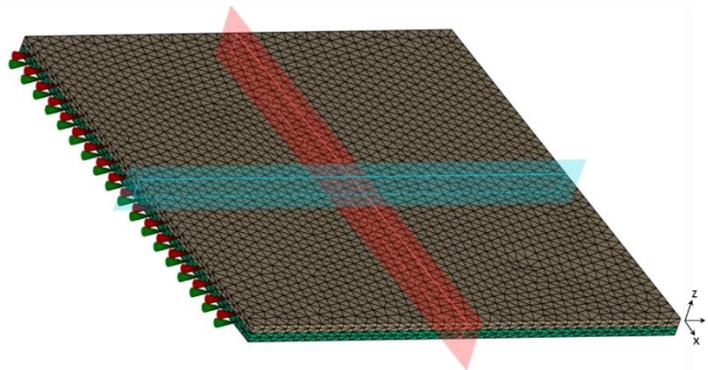


Figure IV.13 : Schéma de découpe de la pièce selon deux plans de symétrie

Plus précisément, les 22 nœuds du maillage situés dans l'angle de la pièce découpée qui correspondent au centre de la pièce avant découpe (Figure IV.14) sont étudiés. Ces nœuds sont répartis tout le long de l'épaisseur du multicouche et sont espacés de 0,2 mm. L'évolution de la température en fonction du temps pour chaque nœud est ensuite tracée grâce à la fonction Probe XY Plot.

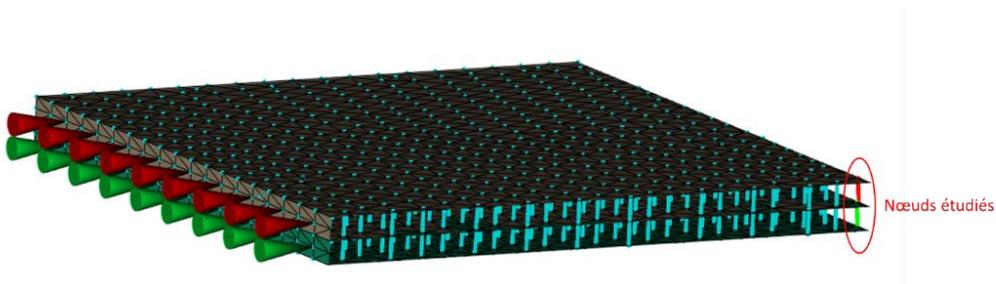


Figure IV.14 : Emplacement des nœuds étudiés dans la pièce découpée

Le coefficient d'autodiffusion, comme défini dans le §IV.1.2.2, dépend de la température, qui elle-même dépend de la position dans l'épaisseur de la pièce et du temps. Il peut donc être calculé en chaque point de l'épaisseur de la pièce en prenant en compte l'évolution de la température au cours de l'injection. La distance quadratique de diffusion en chaque point peut ensuite être calculée.

IV.2.3 Description du procédé de surmoulage

Les essais de surmoulage sont réalisés sur une presse Krauss Maffei EX 80-380 équipée d'un moule permettant d'injecter des plaques de 10x10 cm, de 2 mm ou de 4 mm d'épaisseur. La première étape consiste à injecter des plaques de 2 mm d'épaisseur qui serviront d'insert par la suite (Figure IV.15). Les paramètres utilisés sont décrits dans le Tableau IV.3.

Deux types d'insert sont utilisés : un en ABS vierge et un en ABS/PC. Il est supposé que l'adhésion obtenue entre l'ABS/PC et l'ABS recyclé sera inférieure à celle d'un couple d'ABS car l'ABS/PC possède une miscibilité partielle avec l'ABS⁷⁶.

Tableau IV.3 : Paramètres utilisés lors de l'injection de plaques de 2 mm d'épaisseur

	ABS HF380G	ABS/PC Novodur H801
Machine utilisée	KM EX 80-380	KM 110-390 C2
Etuvage de la matière	Une nuit à 80°C	Une nuit à 80°C
Température de la matière	250/250/245/235/230/225/45	260/255/255/245/240/235/225/50
Température du moule	50 °C	60°C
Débit d'injection	21,2 cm ³ /s	48,1 cm ³ /s
Pression d'injection	700 bars	450 bars
Course d'injection	6,73 cm ³	9,6 cm ³
Volume de dosage	33,67 + 4,81 cm ³	37,5 + 4,8 cm ³
Vitesse de vis	200 tr/min	250 tr/min
Contrepression	50 bars	100 bars
Pression de maintien	350 bars	400 bars
Temps de maintien	10 s	15 s
Temps de refroidissement	20 s	20 s

Les plaques de 2 mm d'épaisseur sont ensuite étuvées pendant au moins 1h à la température du moule qui sera utilisée pour l'étape de surmoulage. Puis, la plaque de 2 mm d'épaisseur est introduite dans l'empreinte de 4 mm d'épaisseur et une nouvelle matière est injectée par-dessus afin d'obtenir une plaque bicouche de 4 mm d'épaisseur par surmoulage (Figure IV.15). Les paramètres utilisés pour le plan d'expériences sont ceux du Tableau IV.2. Les autres paramètres sont fixés et sont listés dans le Tableau IV.4.

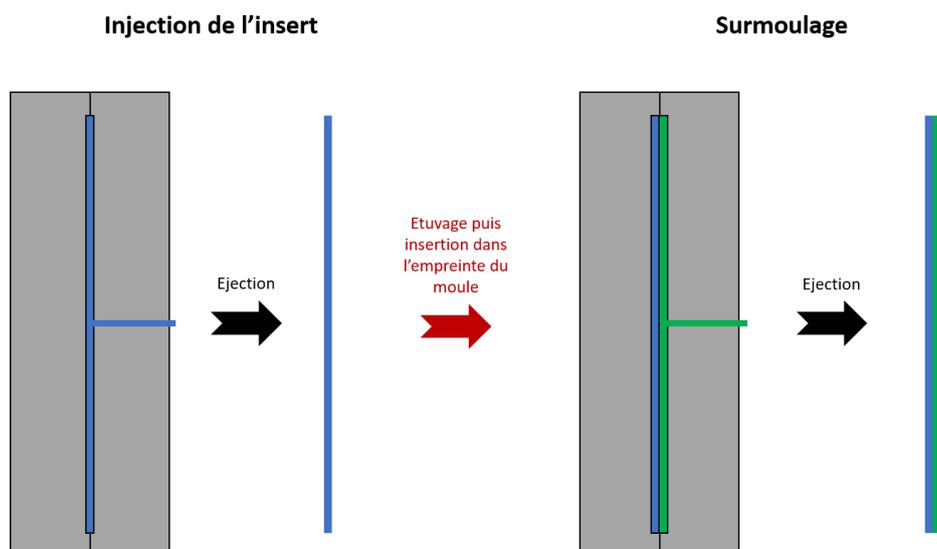


Figure IV.15 : Schéma du procédé de surmoulage

Tableau IV.4 : Paramètres d'injection utilisés lors du surmoulage

Pression d'injection	1200 bars
Volume d'injection	4,80 cm ³
Dosage	33,67 + 4,81 cm ³
Vitesse de rotation de la vis	200 mm/s
Contrepression	50 bars
Pression de maintien	350 bars
Temps de maintien	10 s
Temps de refroidissement	20 s

IV.2.4 Caractérisations mécaniques des multicouches

IV.2.4.1 Préparation des éprouvettes pour la mesure de l'adhésion par cisaillement en traction

La méthode utilisée pour mesurer l'adhésion entre les couches s'inspire de la norme ASTM D 1002. La méthode utilisée pour fabriquer les éprouvettes est détaillée ci-dessous.

La réalisation des plaques multicouches est effectuée par surmoulage selon la méthode détaillée précédemment (partie IV.2.3). Cependant, les plaques de 2 mm d'épaisseur obtenues lors de la première injection sont recouvertes de 2 bandes de poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) adhésif de 0,12 mm d'épaisseur avant surmoulage, pour éviter l'adhésion entre les couches à certains endroits comme illustré par la Figure IV.16.

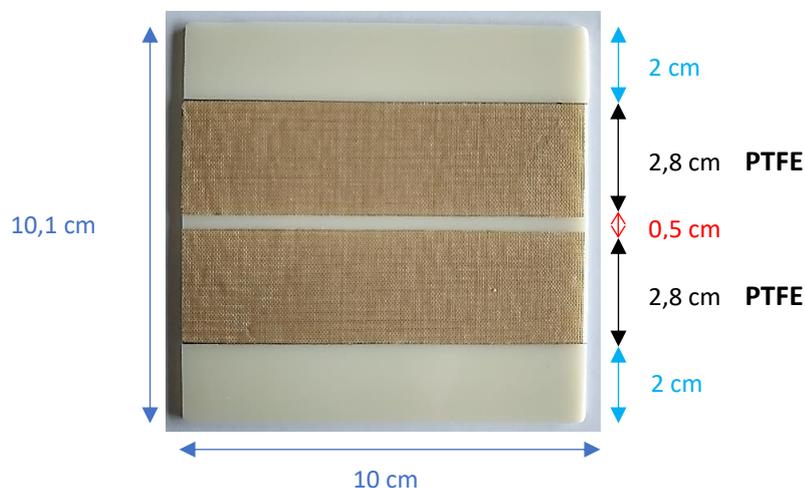


Figure IV.16 : Plaque de 2 mm servant d'insert recouverte de PTFE adhésif

La deuxième injection est réalisée perpendiculairement aux bandes de PTFE pour que le front de matière arrive au même moment au niveau de la zone centrale qui sera étudiée pour l'adhésion.

Une fois la deuxième couche injectée, les plaques sont découpées pour obtenir des éprouvettes comme représentée sur la Figure IV.17 a). Les lignes de découpe sont détaillées sur la Figure IV.17 b).

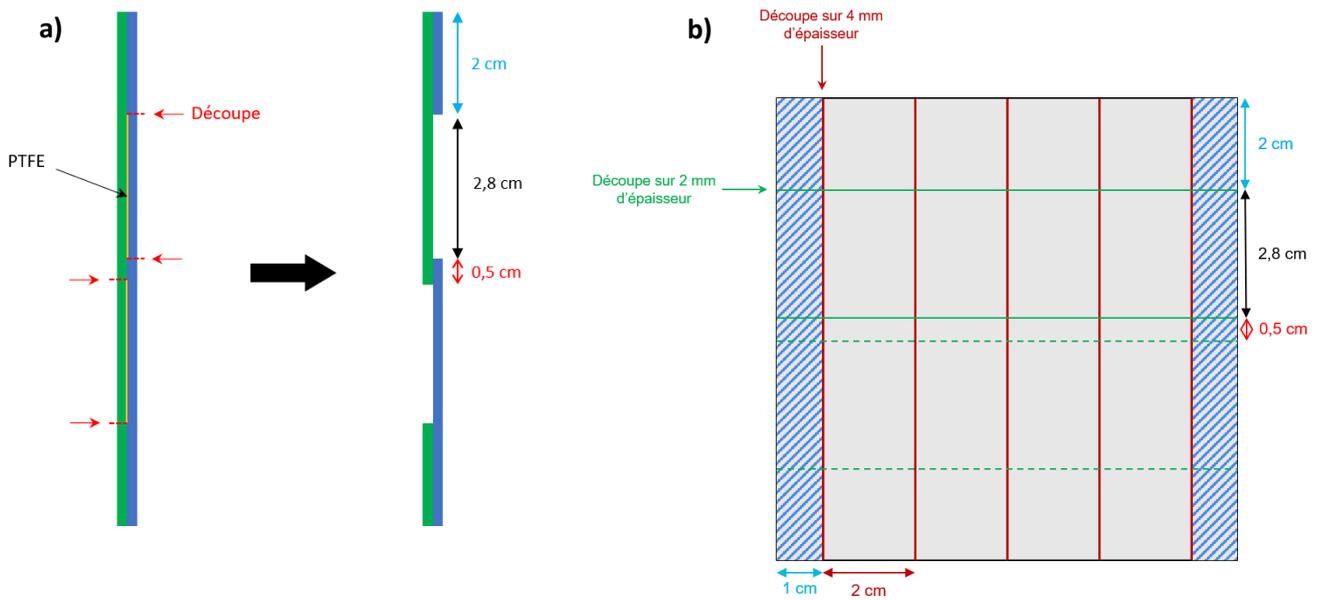


Figure IV.17 : Préparation des éprouvettes : a) Schéma des éprouvettes obtenues après découpe (vue de profil), b) Explication de lignes de coupes effectuées (vue de face)

Tout d'abord, sur chaque face de la plaque, des coupes de 2 mm de profondeur sont réalisées dans les zones délimitées par le PTFE grâce à un appareil de découpe laser Gravograph LS100 Energy (Figure IV.17 a et b) pour les couches en ABS et à la scie manuelle pour l'ABS/PC car le laser brûle la matière. Cette opération permet d'enlever une couche de matière de chaque côté de l'éprouvette entre les lignes de coupes horizontales afin de ne mesurer que la résistance au cisaillement en traction de la zone de soudure de 0,5 cm (en rouge) (Figure IV.17 a). Ensuite, de chaque côté des plaques, 1 cm est retiré afin de limiter les effets de bords liés au refroidissement plus rapide de la pièce au contact du moule. Enfin, des éprouvettes de 2 cm de largeur sont découpées en suivant les lignes rouges verticales (Figure IV.17 b) grâce à jet d'eau (SAS Madelaine, Saint-Germain-d'Aunay).

Les éprouvettes sont ensuite testées en traction grâce une machine d'essais mécaniques AGS-X de Shimadzu avec une vitesse de traction de 1 mm/min. Pour chaque type de multicouche, 10 éprouvettes sont testées.

IV.2.4.2 Préparation des éprouvettes pour la mesure des propriétés mécaniques des multicouches

L'objectif de cette étude est de comparer les propriétés mécaniques du multicouches à celles des matières le constituant. Des plaques de 10 x10 cm et de 4 mm d'épaisseur sont tout d'abord injectées pour chaque matière utilisée dans les multicouches. Les paramètres d'injection utilisés sont détaillés dans le Tableau IV.5. Seul le profil de température d'injection varie, pour les ABS, le profil utilisé est 240/240/235/235/225/220/45°C et pour l'ABS/PC, les températures utilisées sont 260/255/245/240/235/225/50°C

Tableau IV.5 : Paramètres utilisés pour injecter des plaques de 4 mm d'épaisseur mono-matériaux

Température du moule	40 °C
Vitesse d'injection	25 cm ³ /s
Pression d'injection	1200 bars
Course d'injection	4,50 cm ³
Dosage	57 + 4,5 cm ³
Vitesse de vis	200 mm/s
Contrepression	50 bars
Pression de maintien	330 bars
Temps de maintien	10 s
Temps de refroidissement	20 s

Des plaques bicouches de 10 x 10 cm et d'épaisseur totale de 4 mm sont réalisées par surmoulage selon la méthode décrite dans la partie IV.2.3.

Des éprouvettes de 1 cm de largeur, 10 cm de longueur et de 4 mm d'épaisseur sont découpées dans le sens d'injection, au laser pour les éprouvettes ABS HF380G/ABS recyclé (Gravogaph LS100 Energy) et au jet d'eau (SAS Madelaine, Saint-Germain-d'Aunay) pour les éprouvettes ABS/PC-ABS recyclé (Figure IV.18).

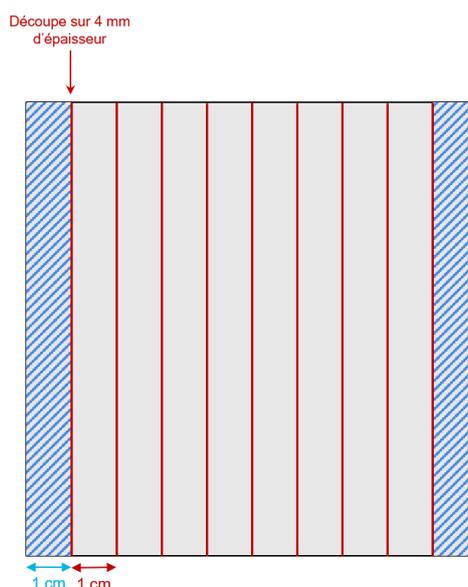


Figure IV.18 : Schéma des coupes effectuées dans les plaques de 4 mm d'épaisseur pour obtenir des éprouvettes

Ces éprouvettes sont ensuite utilisées pour les essais de traction et de choc qui sont réalisés dans les conditions détaillées dans la Partie Expérimentale. Pour chaque essai, 10 éprouvettes sont analysées.

IV.3 Résultats et discussion

IV.3.1 Comparaison des impacts écologiques des fins de vie possibles des plastiques bromés

Cette partie consiste à réaliser une étude d'impact de la fin de vie de la matière plastique bromée et donc d'évaluer l'impact environnemental de la matière plastique traitée puis recyclée. Dans un premier temps, chaque procédé étudié dans le Chapitre III est analysé afin de connaître les paramètres qui ont le plus d'impact sur l'environnement. Ensuite, les différents traitements sont comparés entre eux pour mettre en évidence la ou les solution(s) les plus viable(s) pour obtenir une matière recyclée à faible impact environnemental. Enfin, l'incinération, actuellement utilisée pour la fin de vie des matières contenant des retardateurs de flammes bromés, sera comparée au recyclage mécanique de la matière traitée.

Il est important de préciser que les données utilisées sont des estimations et sont optimisables. Elles sont extrapolées des résultats des essais effectués dans le Chapitre III. Cependant, cette étude ne prend pas en compte l'efficacité des méthodes, seulement les consommations en ressources et en énergie. Les données énergétiques sont estimées à l'aide des fiches techniques d'équipements trouvées sur des sites de fournisseurs et de calculs utilisant des mesures de consommation réelles réalisées avec un wattmètre. Les flux entrant et sortants des procédés de traitement étudiés sont détaillés sur la Figure IV.11 de la partie IV.2.1.

Les calculs prennent en compte plusieurs hypothèses :

- Les solvants organiques utilisés puis recyclés sont récupérés à 80% (pour a) à d) Figure IV.11)
- Le CO₂ utilisé est récupéré à 90% (pour e) Figure IV.11)
- L'eau utilisée pour le refroidissement provient du robinet et elle est rejetée à l'égout
- L'énergie utilisée provient d'électricité produite en France
- Les additifs récupérés à la fin de chaque traitement ainsi que les insolubles dans le cas d) (Figure IV.11) sont incinérés avec les déchets dangereux^{xi}.
- Le procédé de dissolution-précipitation permet de récupérer 50% de la matière utilisée
- La matière contient 11,5% d'additifs qui sont extraits à 100% par tous les procédés
- Le volume de non-solvant utilisé dans la méthode de dissolution-précipitation est 3,3% plus important que le volume de solvant utilisé

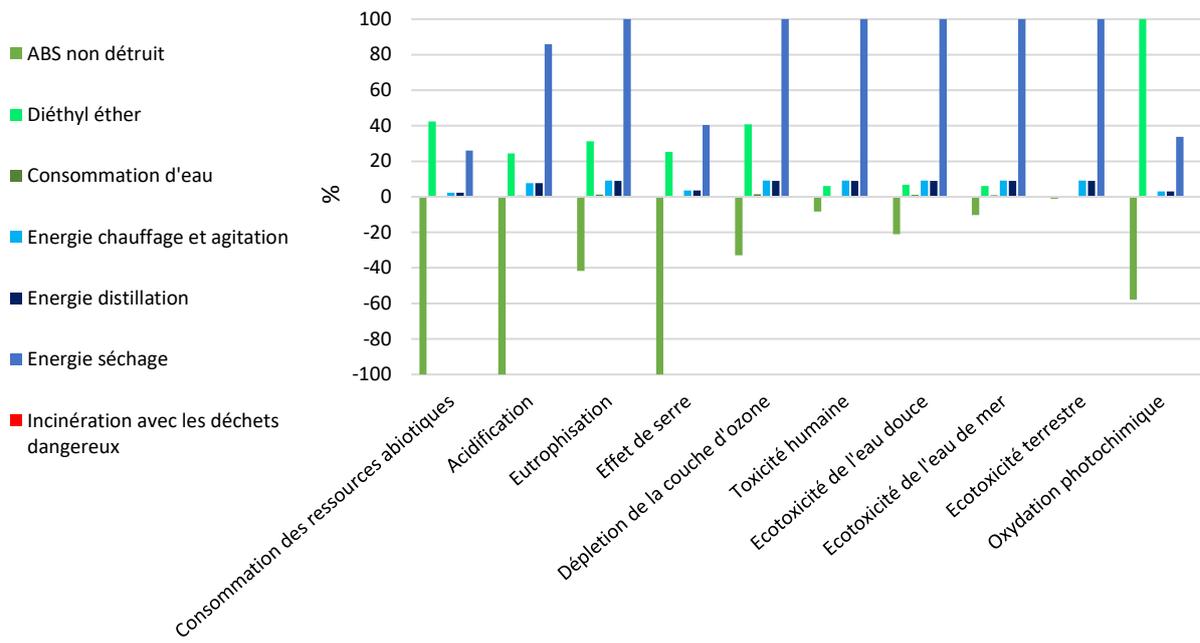
Les données utilisées pour l'étude sont détaillées en Annexe C.

Il est important de préciser que les indicateurs d'impact, définis dans la partie IV.2.1, ne sont pas comparables entre eux car ils ne disposent pas de la même unité ni de la même méthode de calcul. Ils ne sont pas non plus cumulables et ne peuvent pas se compenser. Les données obtenues sont normalisées par rapport à la plus grande valeur de la catégorie d'impact et sont représentées en pourcentages sur les graphiques de la Figure IV.19.

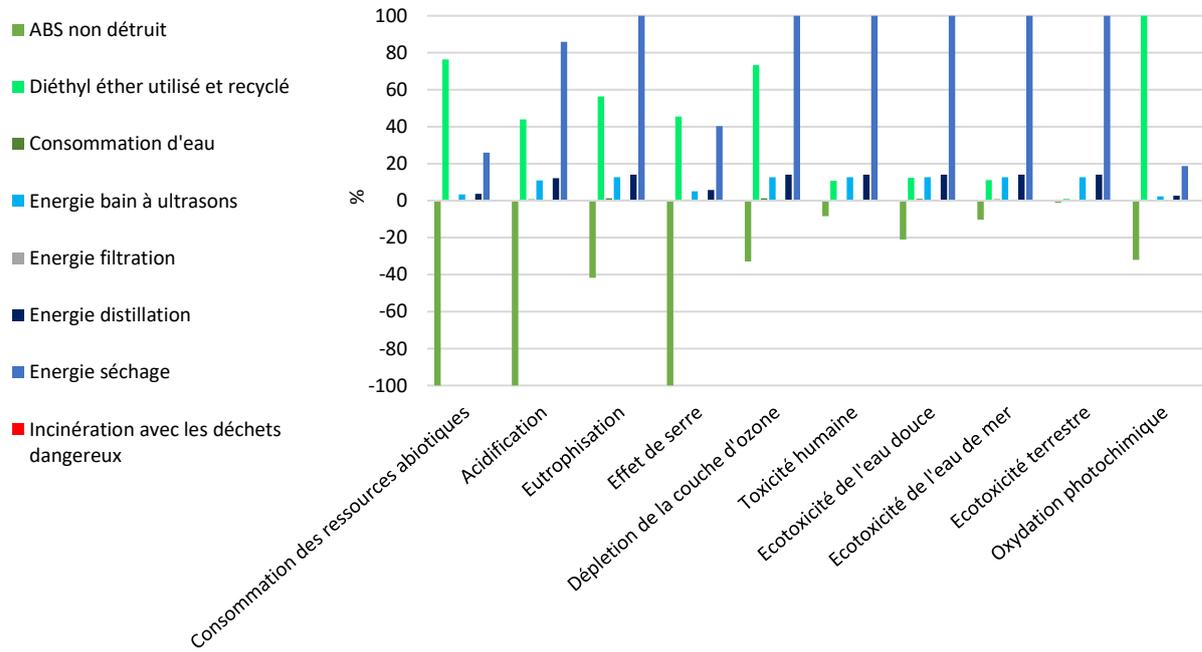
Pour chaque indicateur d'impact, il est possible de déterminer les paramètres du procédé qui ont le plus d'impact et ceux qui ont un impact bénéfique (valeur en ordonnée <0%).

^{xi} Process specific burdens, hazardous waste incineration plant/CH S (EcoInvent)

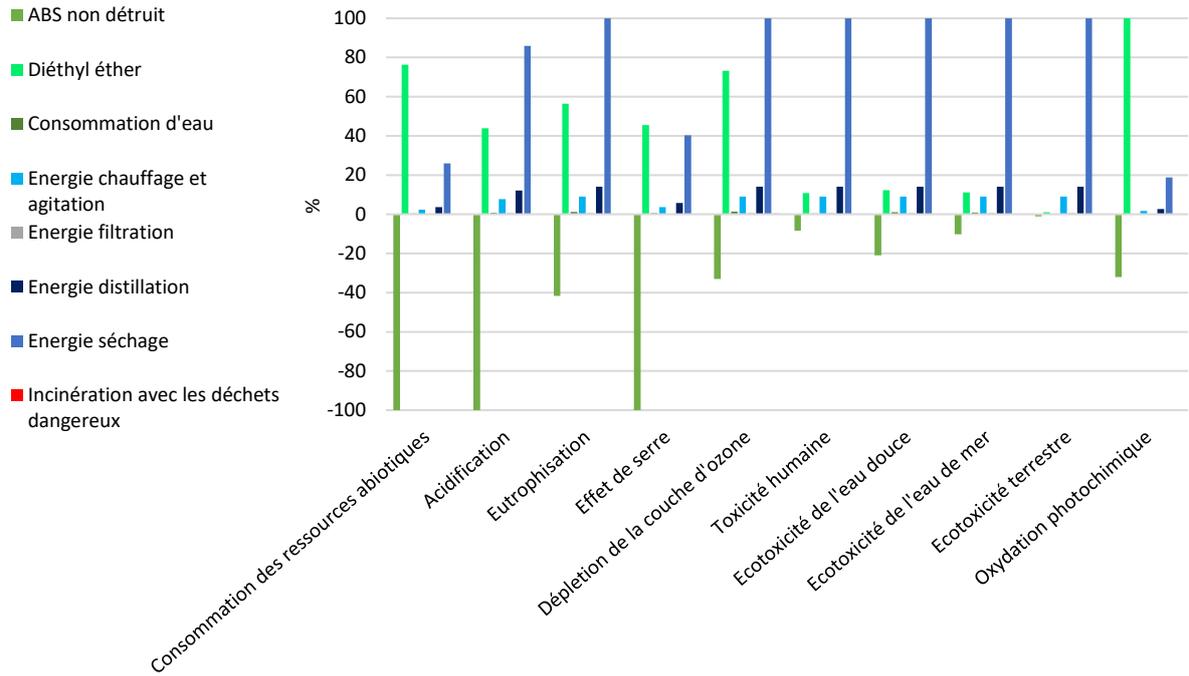
Extraction Soxhlet



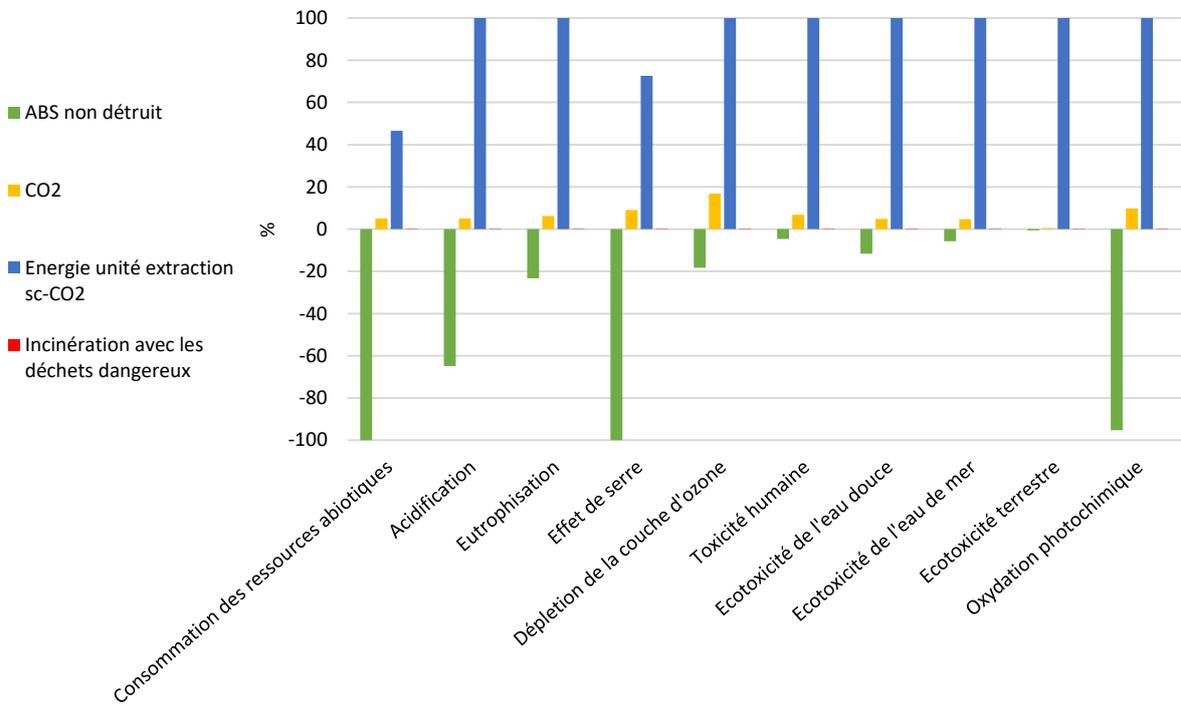
Extraction assistée par ultrasons



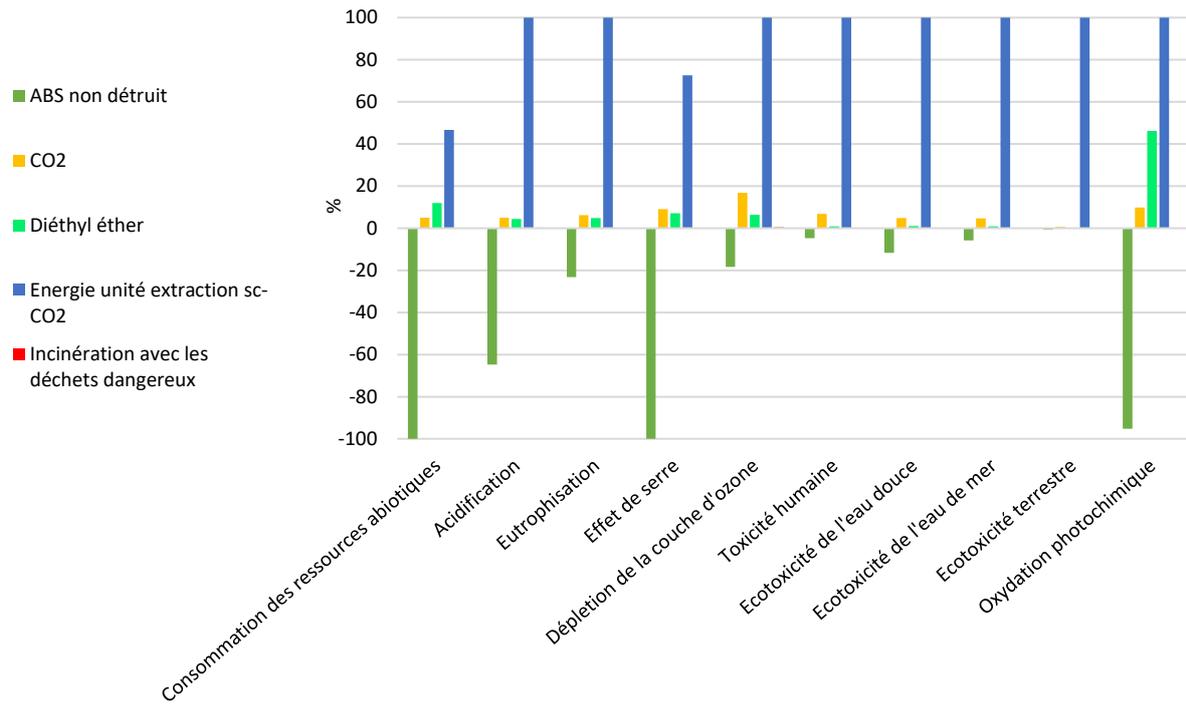
Extraction avec agitation magnétique



Extraction sc-CO₂



Extraction sc-CO₂ avec co-solvant



Dissolution-précipitation

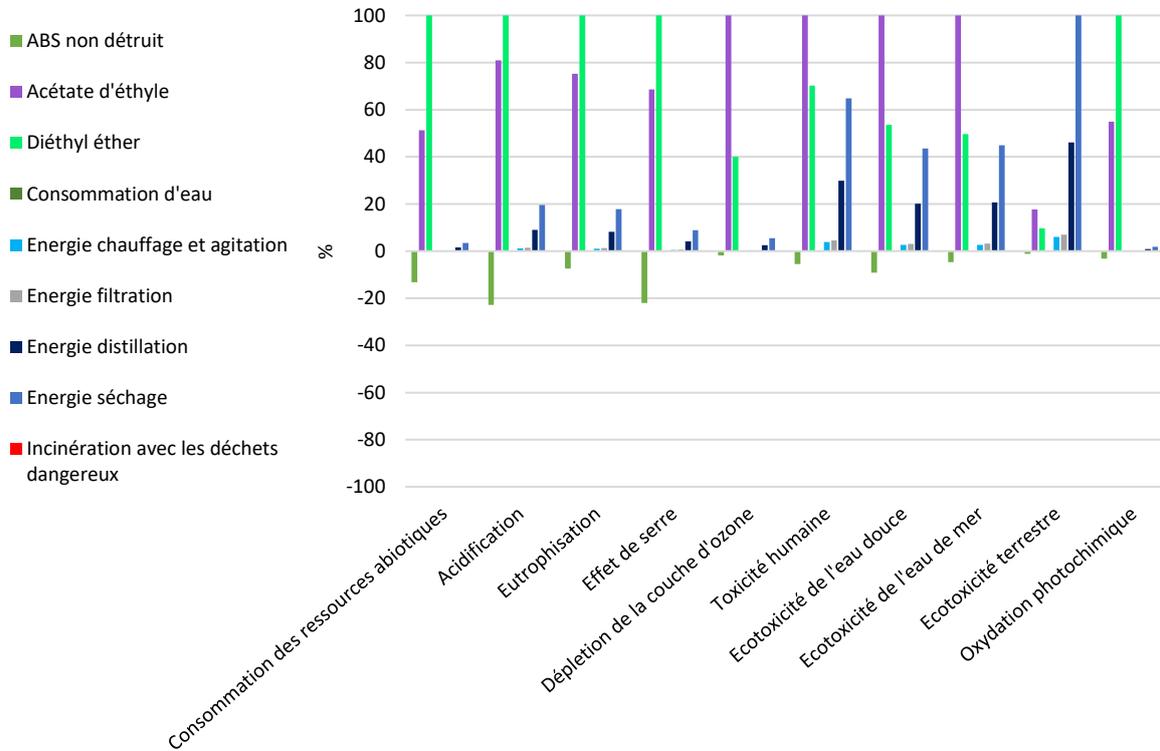


Figure IV.19 : Effet des paramètres de chaque méthode de traitement sur les indicateurs d'impact

Dans chaque étude d'impact, le fait de recycler l'ABS au lieu de fabriquer de l'ABS vierge à partir de ressources fossiles est bénéfique pour tous les facteurs étudiés car les valeurs obtenues sont inférieures à 0. Pour tous les procédés sauf la dissolution-précipitation, la consommation énergétique du procédé est le paramètre qui a le plus d'influence sur les facteurs d'impact. En particulier, l'énergie nécessaire pour sécher la matière est le paramètre principal à optimiser pour réduire l'impact environnemental des extractions solide-liquide.

La consommation d'éther diéthylique, même s'il est recyclé à 80%, est le second paramètre ayant le plus d'influence sur l'environnement et contribue majoritairement à la consommation des ressources abiotiques et à l'oxydation photochimique dans le cas des extractions solide-liquide. L'impact de l'éther diéthylique est d'ailleurs supérieur à celui du CO₂ pour ces deux critères dans le cas de l'extraction sc-CO₂ avec co-solvant alors qu'il est utilisé en faible proportion comparé au CO₂ (5% de CO₂). Le CO₂ est donc un solvant qui possède un faible impact environnemental.

Concernant la dissolution-précipitation, la consommation de solvant est le paramètre qui a le plus d'impact sur tous les critères excepté l'écotoxicité terrestre, même en considérant que l'éther diéthylique et l'acétate d'éthyle sont recyclés à 80%. L'acétate d'éthyle a plus d'impact que l'éther diéthylique sur la déplétion de la couche d'ozone, la toxicité humaine et les écotoxicités. De plus, l'effet bénéfique du recyclage de l'ABS est réduit pour ce procédé comparé aux autres procédés car seulement 50% de la matière introduite dans le système est recyclée. Pour réduire l'impact environnemental de ce procédé, il faudrait donc, non seulement réduire la consommation de solvants et améliorer leur recyclage, mais aussi améliorer le rendement de récupération de la matière traitée. Des conclusions similaires ont également été obtenues par Ügdüler et al¹¹⁶.

Ces procédés sont ensuite comparés entre eux. La Figure IV.20 présente les résultats obtenus.

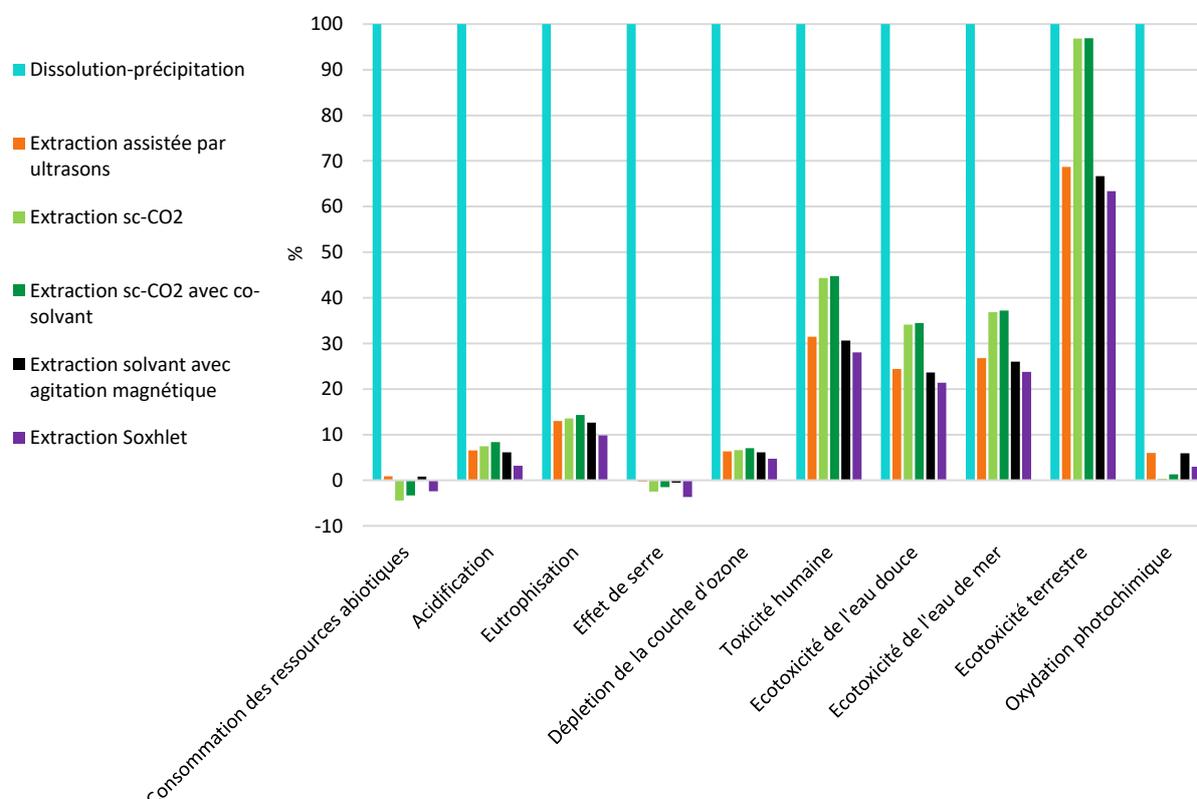


Figure IV.20 : Comparaison des impacts de méthodes de traitement sur l'environnement

La dissolution-précipitation est le procédé qui a le plus d'impact environnemental car son impact est largement supérieur aux autres procédés pour la plupart des critères. Les extractions *sc*-CO₂ ont un impact environnemental plus important que les extractions solides-liquides pour la majorité des indicateurs sauf pour la consommation des ressources abiotiques et l'effet de serre où elles sont vertueuses et l'oxydation photochimique pour laquelle leur impact est presque nul. Les extractions par agitation magnétique et par ultrasons ont des effets similaires sur tous les critères. Enfin l'extraction Soxhlet semble être la solution optimale car son impact est le plus faible sur la majorité des critères. Ce procédé est en effet celui qui utilise le moins de solvant organique et qui nécessite, par la même occasion, moins d'énergie pour recycler le solvant.

Les méthodes d'extraction par agitation magnétique et par ultrasons pourraient avoir un impact environnemental similaire à celui de l'extraction Soxhlet si la quantité de solvant utilisée était réduite ou si le solvant était recyclé à plus de 80%. L'impact environnemental des extractions *sc*-CO₂ pourrait être réduit en optimisant les dépenses énergétiques de l'unité de traitement. Enfin la dissolution-précipitation est la méthode avec le plus fort impact environnemental. La réduction de son impact nécessite plus d'effort car les quantités de solvant utilisées doivent être réduites, les solvants mieux recyclés et le rendement de matière traitée doit être amélioré.

A ces méthodes de traitement est ensuite ajoutée une étape de recyclage mécanique^{xii} afin de modéliser le recyclage complet de la matière avant sa réutilisation dans d'autres applications. Ces procédés de recyclage sont comparés à des méthodes d'incinération issues de la base EcoInvent : une méthode d'incinération pour les déchets dangereux^{xiii} et une méthode d'incinération municipale spécifique aux D3E ménagers^{xiv}. Le pré-traitement par dissolution-précipitation n'a pas été pris en compte dans cette étude.

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure IV.21.

^{xii} Extrusion, plastic pipes /RER S (EcoInvent)

^{xiii} Disposal, hazardous waste, 25% water, to hazardous waste incineration/CH (EcoInvent)

^{xiv} Disposal, plastic, consumer electronics, 15.3% water, to municipal incineration/CH S (EcoInvent)

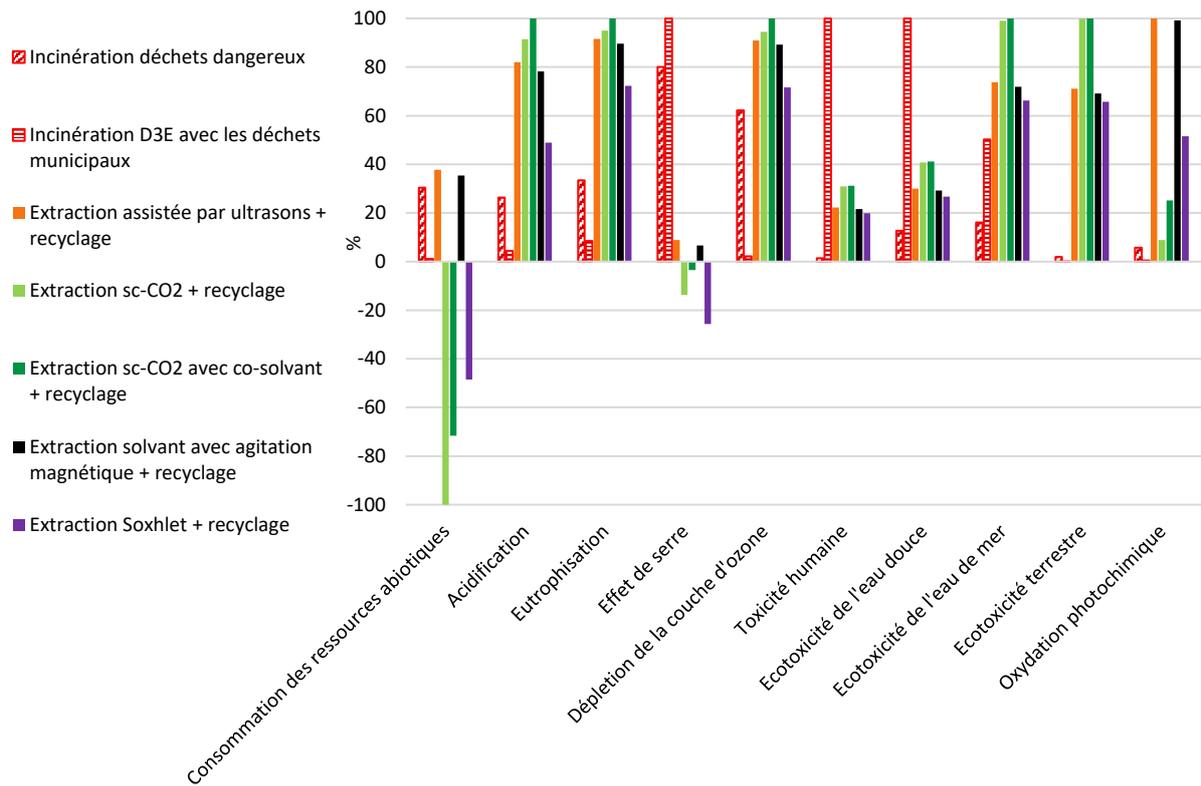


Figure IV.21 : Comparaison des impacts environnementaux de différentes méthodes d'incinération avec les méthodes de recyclage étudiées

Les résultats sont également représentés de façon plus visuelle sur un diagramme radar (Figure IV.22).

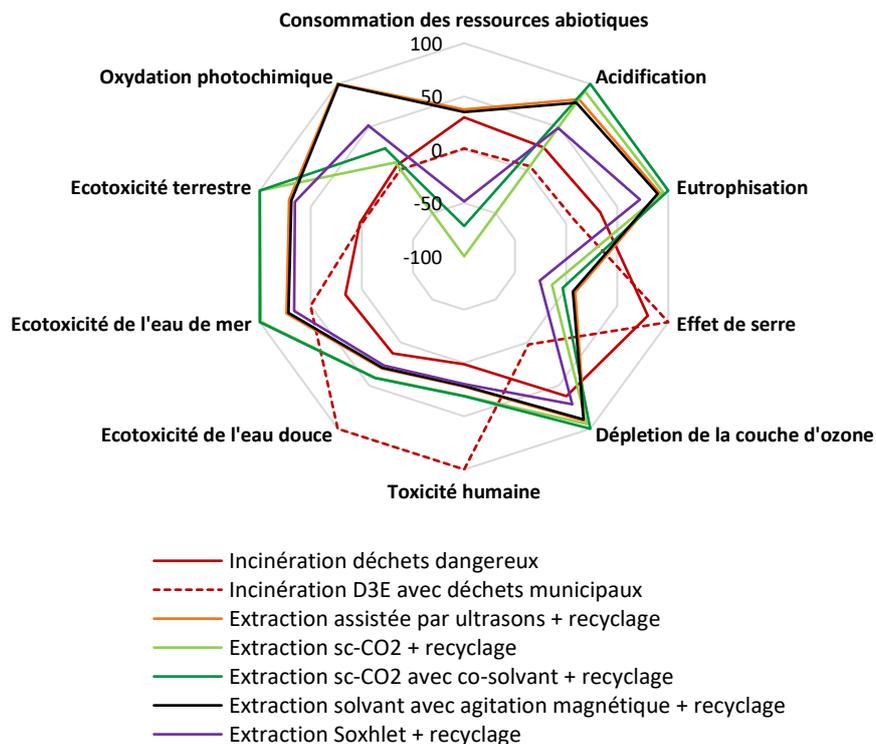


Figure IV.22 : Comparaison des procédés de recyclage à l'incinération

Les résultats montrent que l'incinération est plus favorable que les méthodes de recyclage en ce qui concerne l'acidification, l'eutrophisation, la déplétion de la couche d'ozone, les écotoxicités de l'eau de mer et terrestre et l'oxydation photochimique. En revanche, les solutions de recyclage ont toutes moins d'impact que l'incinération des D3E avec les déchets municipaux sur la toxicité humaine et l'écotoxicité de l'eau douce. De plus, les méthodes de recyclage sont bien plus favorables que les deux méthodes d'incinération sur l'effet de serre. Les consommations des ressources abiotiques des méthodes utilisant l'extraction $sc\text{-CO}_2$ et de l'extraction Soxhlet sont également plus faibles que celle de l'incinération avec les déchets dangereux.

L'incinération semble posséder un impact environnemental global plus faible que les solutions de recyclage étudiées. En optimisant les méthodes de pré-traitement de la matière contenant des RFB, il semble toutefois possible d'atteindre un impact environnemental proche de l'incinération. Une étude supplémentaire avec des consommations d'énergie et de solvants organiques optimisées permettra de dire si l'impact environnemental du recyclage peut être inférieur à celui de l'incinération. Il est également difficile de s'assurer que les données de la base EcoInvent sont réellement représentatives de l'incinération spécifique des matières plastiques contenant des RFB en France. Enfin, cette étude ne prend pas en compte l'impact environnemental du transport, du fonctionnement des infrastructures, de la collecte et du tri des déchets entre autres, qui sont des paramètres qui peuvent avoir une forte influence sur les résultats.

Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence les paramètres à optimiser pour réduire l'impact environnemental des méthodes de traitements de la matière. En particulier, la consommation d'énergie est le principal paramètre à optimiser pour la majorité des procédés excepté la dissolution-précipitation dont l'impact environnemental élevé provient principalement de la consommation importante de solvants organiques. L'extraction Soxhlet est la méthode testée ayant le plus faible impact, suivie de l'extraction $sc\text{-CO}_2$ puis des extractions par agitation magnétique et ultrasons. La dissolution-précipitation, avec sa faible récupération de matière traitée, a un impact supérieur aux autres méthodes et sera viable uniquement quand elle sera optimisée. Avant optimisation, certains impacts environnementaux de ces procédés, alliés au recyclage mécanique sont d'ores et déjà plus favorables que ceux de l'incinération. Cependant, toutes choses égales par ailleurs, l'incinération semble, pour le moment, la solution la plus viable d'un point de vue environnemental comparée aux méthodes de recyclage proposées. Il est donc nécessaire d'optimiser les procédés de pré-traitement étudiés pour que le recyclage devienne la solution la plus viable et limite la consommation des ressources primaires. Il serait également intéressant de comparer l'impact environnemental de la matière recyclée à celle d'une matière vierge produite à partir de ressources fossiles afin de démontrer l'intérêt écologique du recyclage.

IV.3.2 Caractérisation et comparaison des propriétés de l'ABS-D3E-Br traité avec des ABS de référence

L'objectif de cette partie est de comparer les propriétés de l'ABS-D3E-Br traité par le procédé Creasolv® avec celles d'un ABS vierge (ABS HF380G) et d'un ABS recyclé commercial (ABS-recyclé) afin de déterminer si ses propriétés sont suffisantes pour une future application. Les résultats des caractérisations seront également utilisés pour l'étude théorique du surmoulage.

IV.3.2.1 Comparaison des propriétés thermiques des ABS

L'analyse thermogravimétrique des ABS montre peu de différences entre l'ABS-D3E-Br traité et les ABS de référence mis à part des températures de début de dégradation et de décomposition sont plus faibles (Figure IV.23, Tableau IV.6). Les résidus obtenus sont également plus importants pour les deux ABS recyclés par rapport au polymère vierge qui ne possède pas de charges minérales.

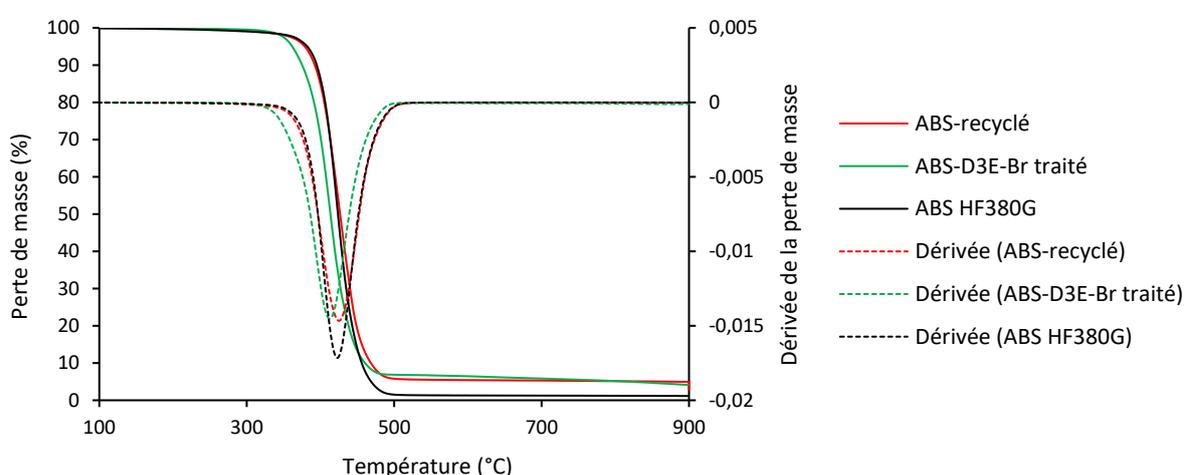


Figure IV.23 : Comparaison des profils de dégradation thermique des ABS étudiés

Tableau IV.6 : Comparaison des résultats obtenus en ATG pour les différents ABS étudiés

	Perte de masse (%)	Température de début dégradation (°C)	Température de décomposition (°C)	Résidus totaux (%)	Résidus après passage sous air (%)
ABS HF380G	98,81 ± 0,05	399,2 ± 0,6	422,7 ± 0,2	1,19 ± 0,05	0,10 ± 0,2
ABS-recyclé	94,99 ± 0,09	394,4 ± 0,4	425,8 ± 0,8	5,01 ± 0,09	2,91 ± 0,02
ABS-D3E-Br traité	96,3 ± 0,7	388 ± 6	418 ± 3	3,7 ± 0,6	2 ± 1

La température de transition vitreuse de l'ABS-D3E-Br traité est plus élevée que les deux autres ABS ($113 \pm 1^\circ\text{C}$ contre $106,3 \pm 0,7^\circ\text{C}$ pour l'ABS HF380G et $108 \pm 1^\circ\text{C}$ pour l'ABS-recyclé), sûrement à cause de l'extraction des plastifiants comme il a été vu dans le Chapitre III.

IV.3.2.1 Comparaison des propriétés physico-chimiques des ABS

Les masses molaires en nombre ainsi que les dispersités des polymères ont été mesurées par SEC. Chaque échantillon a été analysé au moins deux fois. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure IV.24 et détaillés dans le Tableau IV.7.

Tableau IV.7 : Résultats obtenus en SEC pour les trois ABS étudiés

	\overline{M}_n (Daltons)	\overline{M}_w (Daltons)	Masse molaire au pic	Dispersité \overline{D}
ABS HF380G	51 105	110 446	128 866	2,16
	62 669	136 752	116 449	2,18
	61 795	135 891	114 386	2,20
Moyenne	59 000	128 000	120 000	2,18
Ecart type	6 000	15 000	8 000	0,02
ABS-recyclé	51 155	126 123	100 462	2,47
	53 196	127 869	101 179	2,40
	Moyenne	52 000	127 000	100 800
Ecart type	1 000	1 000	500	0,04
ABS-D3E-Br traité	70 559	141 521	116 056	2,006
	69 669	140 419	117 121	2,016
	Moyenne	70 000	141 000	116 600
Ecart type	600	800	800	0,007

L'ABS HF380G et l'ABS-recyclé possèdent des masses molaires en nombre et en masse similaires alors que l'ABS-D3E-Br traité a des masses molaires en nombre et en masse plus importantes. En revanche, la masse molaire au pic de l'ABS-D3E-Br traité est similaire à celle de l'ABS HF380G et supérieure à celle de l'ABS-recyclé et la dispersité de l'ABS-D3E-Br est plus faible que les deux autres ABS. L'ABS-D3E-Br possède donc la plus grande concentration en polymères de haute masse molaire.

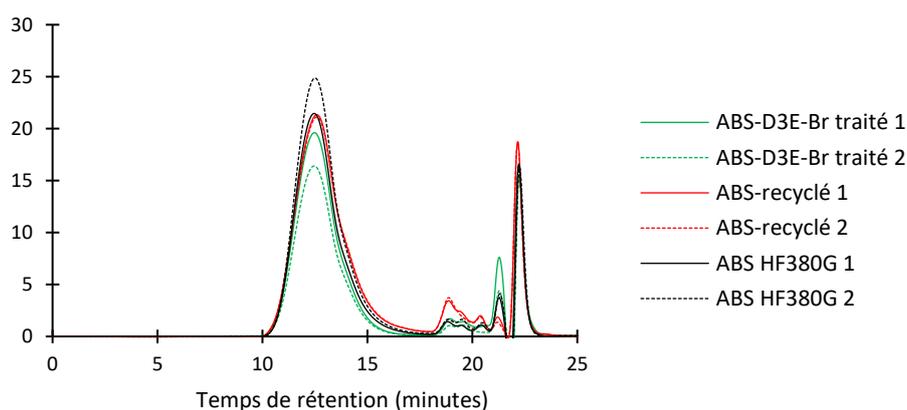


Figure IV.24 : Chromatogrammes obtenus lors de l'analyse par SEC des différents ABS

Les courbes de la Figure IV.24 sont superposables. Sachant que les chaînes les plus longues ont un temps de rétention plus court, l'ABS-D3E-Br possède une plus petite proportion de courtes chaînes car la largeur de son pic est plus faible vers les temps de rétention élevés.

La densité de l'ABS-D3E-Br traité est plus importante que celle de l'ABS-recyclé ($1,095 \pm 0,001$ contre $1,0613 \pm 0,0003$). L'ABS HF380G présente la densité la plus faible ($1,0415 \pm 0,0008$). Cette différence est liée aux charges contenues dans la matrice polymère car comme il a été observé lors de l'analyse par ATG, les deux ABS recyclés sont chargés tandis que l'ABS vierge ne l'est pas. La densité à chaud déterminée lors de la mesure du MFI des polymères varie dans le même sens (voir Tableau IV.8).

IV.3.2.2 Comparaison des propriétés rhéologiques des ABS

La fluidité de la matière est tout d'abord déterminée grâce à un gradeur à 220°C et sous une charge de 10 kg. La matière traitée est moins fluide que les deux autres ABS et possède une densité à chaud plus importante (Tableau IV.8).

Tableau IV.8 : Comparaison des indices de fluidité et de la densité à chaud des ABS étudiés

	MVI ($\text{cm}^3/10 \text{ min}$)	MFI ($\text{g}/10 \text{ min}$)	Densité à chaud
ABS HF380G	$54,2 \pm 0,7$	$50,7 \pm 0,6$	$0,936 \pm 0,003$
ABS-recyclé	$21,2 \pm 0,4$	$19,9 \pm 0,8$	$0,94 \pm 0,04$
ABS-D3E-Br traité	$12,8 \pm 0,2$	$12,8 \pm 0,6$	$1,00 \pm 0,05$

Les matières sont ensuite analysées par rhéométrie capillaire à différentes températures (200 , 230 et 250°C) afin d'obtenir une courbe maîtresse grâce au principe de superposition temps-température (voir Annexe D). Les courbes obtenues sont ensuite ajustées au modèle de Cross-WLF (Williams-Landel-Ferry) dont les paramètres devront être renseignés dans la fiche matière du logiciel de simulation Moldflow qui sera utilisé par la suite. Les relations qui décrivent le modèle de Cross-WLF sont détaillées en Annexe E.

Les courbes ajustées au modèle sont représentées sur la Figure IV.25.

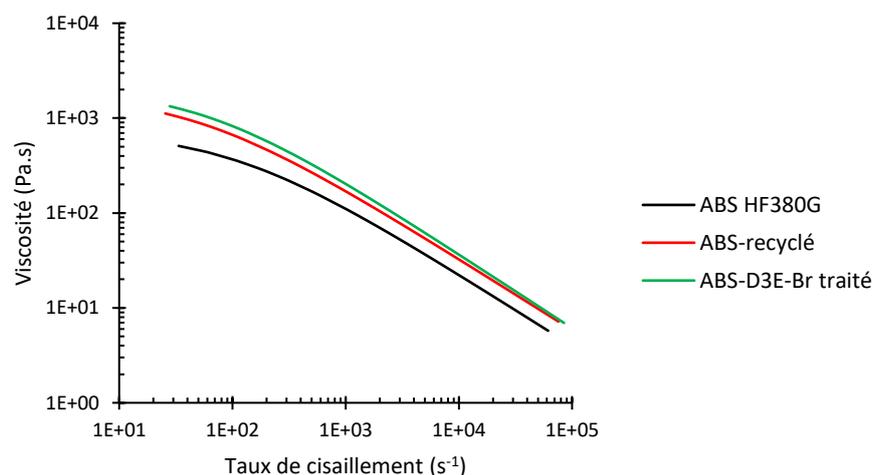


Figure IV.25 : Comparaison du comportement viscoélastique des ABS étudiés par rhéométrie capillaire

Les ABS analysés présentent tous un caractère rhéofluidifiant. L'ABS HF380G est le polymère le plus fluide tandis que l'ABS-D3E-Br traité est le polymère le plus visqueux. La viscosité de l'ABS-D3E-Br peut s'expliquer par le fait que cet ABS possède la plus grande concentration en chaînes de polymères de haute masse molaire comparé aux autres et par sa teneur en charges comme les précédentes analyses

l'ont démontré. L'extraction des plastifiants lors du procédé de traitement (voir Chapitre III) peut également être responsable de cette viscosité plus importante car les plastifiants facilitent le glissement des chaînes de polymères entre elles. Pour finir, les viscosités mesurées suivent la même tendance que les valeurs de MVI et MFI obtenues précédemment.

Les paramètres du modèle de Cross-WLF sont détaillés dans le Tableau IV.10 et seront utilisés pour la simulation numérique.

IV.3.2.3 Comparaison des propriétés mécaniques des ABS

Les propriétés mécaniques de l'ABS-D3E-Br traité sont comparées à celles de l'ABS HF380G et de l'ABS-recyclé de référence (Tableau IV.9).

La matière traitée est plus rigide que les matières de référence car elle présente une résilience plus faible et elle est plus résistante à la rupture en traction. Sa déformation à la rupture reste cependant similaire aux ABS de référence. Cette rigidité importante peut être liée à la structure du polymère qui possède probablement une proportion de polybutadiène (PBD) greffé plus faible que les ABS de référence. En effet, comme il a été mentionné dans le Chapitre II, la résistance au choc de l'ABS augmente lorsque le taux de PBD greffé et la masse molaire de la matrice SAN augmentent^{76,84}. Or, la masse molaire de l'ABS-D3E-Br traité est plus importante que les ABS de référence mais sa résistance au choc est plus faible ce qui indique que son taux de PBD est sûrement inférieur. L'absence ou la faible teneur en plastifiants comparé aux deux autres ABS ainsi que le taux de charges minérales présentes dans la matière peut également diminuer la résistance au choc et augmenter le module d'Young.

Une étape de formulation pourra permettre d'améliorer la résistance au choc de la matière par l'ajout de modifiants au choc. La flexibilité de la matière pourra être améliorée par l'ajout de plastifiants.

Tableau IV.9 : Comparaison des propriétés mécaniques des ABS étudiés

	ABS HF380G	ABS-recyclé	ABS-D3E-Br traité
Résilience (kJ/m ²)	22,5 ± 0,7	9,8 ± 0,5	6,9 ± 0,4
Module d'Young (MPa)	1500 ± 100	1500 ± 70	1700 ± 100
Contrainte à la rupture (MPa)	28,5 ± 0,4	29,3 ± 0,4	35,6 ± 0,9
Déformation à la rupture (%)	22 ± 7	21 ± 4	18 ± 4
Contrainte maximale (MPa)	34,6 ± 0,4	36,1 ± 0,3	47,9 ± 0,6
Déformation à la contrainte maximale (%)	3,2 ± 0,2	3,7 ± 0,1	4,6 ± 0,3

Conclusion

Les propriétés de l'ABS-D3E-Br traité ont été comparées à celles d'ABS commerciaux de référence. Les résultats sont résumés dans le Tableau IV.10. Outre sa faible résistance au choc, l'ABS-D3E-Br traité présente des propriétés similaires aux ABS recyclé et vierge commerciaux étudiés. Il serait donc facilement recyclable et des additifs tels que des stabilisants, des plastifiants et des modifiants au choc pourront être ajoutés pour améliorer ses propriétés lors d'une étape de formulation si cela est nécessaire pour l'application envisagée.

Tableau IV.10 : Résumé des propriétés des ABS étudiés

	ABS HF380G	ABS-recyclé	ABS traité par CreaSolv		
Propriétés chimiques	Valeur	Valeur	Valeur	Unité	Norme du test
Masse molaire	59 000 ± 6 000	52 000 ± 1 000	70 100 ± 600	Daltons	/
Dispersité	2,18 ± 0,02	2,43 ± 0,04	2,01 ± 0,01	/	/
Propriétés thermiques	Valeur	Valeur	Valeur	Unité	Norme du test
T _g	106,3 ± 0,7	108 ± 1	113 ± 1	°C	/
T _{début dégradation}	399,2 ± 0,6	394,4 ± 0,4	388 ± 6	°C	/
T _{dégradation}	422,7 ± 0,2	425,8 ± 0,8	418 ± 3		/
Résidus totaux	1,19 ± 0,05	5,01 ± 0,09	3,7 ± 0,6	%	/
Résidus inorganiques	0,1 ± 0,02	2,91 ± 0,03	2 ± 1	%	/
Propriétés mécaniques	Valeur	Valeur	Valeur	Unité	Norme du test
Résilience	22,5 ± 0,7	9,8 ± 0,5	6,9 ± 0,4	kJ/m ²	ISO 179 entaille de type A
Module d'Young en traction	1500 ± 100	1500 ± 70	1700 ± 100	MPa	ISO 527
Contrainte maximale	34,6 ± 0,4	36,1 ± 0,3	47,9 ± 0,6	MPa	ISO 527
Déformation à la contrainte maximale	3,2 ± 0,2	3,7 ± 0,1	4,6 ± 0,3	%	ISO 527
Contrainte à la rupture	28,5 ± 0,4	29,3 ± 0,4	35,6 ± 0,9	MPa	ISO 527
Déformation à la rupture	22 ± 7	21 ± 4	18 ± 4	%	ISO 527
Propriétés rhéologiques	Valeur	Valeur	Valeur	Unité	Norme du test
MFI	50,7 ± 0,6	19,9 ± 0,8	12,8 ± 0,6	g/10 min	ISO 1133
MVI	54,2 ± 0,7	21,2 ± 0,4	12,8 ± 0,2	cm ³ /10 min	ISO 1133
n	0,257	0,248	0,218		
Tau *	62081	88530,7	120250,9		
D1	1,62E+13	6,74E+12	6,43E+12		
D2	373	380,02	401,12		
D3	0	0	0		
A1	100,72	29,06	27,62		
A3	428,20	39,15	26,92		
G _c	50825	36560		Pa	
A	0,24	6,15E-06	3,23E-06	Pa.s	
E _a	35596,5	83397,4	84744,0	J/mol	
Propriétés diverses	Valeur	Valeur	Valeur	Unité	Norme du test
Densité	1,0415 ± 0,0008	1,0613 ± 0,0003	1,095 ± 0,001	/	ISO 1183
Densité à chaud	0,936 ± 0,003	0,94 ± 0,04	1,00 ± 0,05	/	ISO 1133
Taux de cendres	0,1013 ± 0,0008	3,096 ± 0,001	4,4 ± 0,2	%m/m	ISO 3451-1

IV.3.3 Calcul du coefficient d'autodiffusion des chaînes de polymères à l'interface

La simulation numérique avec le logiciel Moldflow permet d'obtenir l'évolution de la température dans l'épaisseur de la pièce au cours de l'injection, en fonction des grandeurs thermiques des matériaux et des paramètres appliqués. L'évolution de la température est ensuite utilisée pour calculer le coefficient d'autodiffusion et la distance d'interpénétration des polymères à l'interface. Si cette dernière est suffisante, alors une bonne adhésion entre les couches sera obtenue.

Cette simulation est effectuée pour 4 couples de matières détaillés dans le Tableau IV.11 avec une première couche de polymère vierge et une deuxième couche de polymère recyclé.

Tableau IV.11 : Matières utilisés pour la simulation numérique du surmoulage

Couche N°1	Couche N°2
ABS HF380G	ABS-recyclé
ABS/PC Novodur H801	ABS-D3E-Br traité

Une quantité insuffisante d'ABS-D3E-Br a été récupérée après le traitement par le procédé Creasolv, ne permettant pas de réaliser l'étude de surmoulage en pratique. Seules les propriétés de la matière traitée ont pu être déterminées et permettent de réaliser l'étude théorique. L'ABS-recyclé est donc utilisé dans l'étude pratique pour simuler l'ABS-D3E-Br traité et les résultats obtenus seront comparés avec les prévisions théoriques. L'ABS/PC est utilisé car il présente une miscibilité partielle avec l'ABS qui peut influencer de façon plus marquée sur l'adhésion qu'un couple ABS vierge/ABS recyclé.

Chaque matière est créée dans le logiciel à partir de la fiche matière de l'ABS HF380. Les propriétés insérées dans le logiciel pour l'ABS HF380G, l'ABS traité et l'ABS-recyclé ont été déterminées dans la partie IV.3.2 et sont résumées dans le Tableau IV.10. Les propriétés qui n'ont pas pu être déterminées expérimentalement sont laissées telles quelles. Les propriétés de l'ABS/PC Novodur H801 sont déjà renseignées dans Moldflow par le fournisseur.

Pour rappel, les conditions de mise en œuvre testées dans le plan d'expériences sont les suivantes (Tableau IV.2) et sont appliquées pour chaque couple de matières.

Tableau IV.2 : Paramètres du plan d'expérience

Expérience N°	Température du moule et de l'insert (°C)	Température de la matière (°C)	Débit d'injection (cm ³ /s)
1	40	220	40
2	40	240	70
3	60	220	70
4	60	240	40

Les profils de température dans l'épaisseur totale de la pièce (4 mm) obtenus pour les couples ABS HF380G/ABS-D3E-Br traité et ABS HF380G/ABS-recyclé dans les conditions définies par les expériences 1 à 4 sont représentés sur la Figure IV.26 et la Figure IV.27. Pour les expériences réalisées avec l'ABS/PC comme insert, les courbes sont présentées en Annexe F. Le zéro est placé à l'interface entre les deux couches. L'insert est placé entre les points -2 et 0 et la couche injectée entre les points 0 et 2. Sur chaque graphique, chaque courbe correspond au profil de température dans la pièce à un instant t lors de l'injection et du refroidissement de la pièce. Les courbes en rouge possèdent une température à l'interface supérieure à la Tg de l'ABS HF380G, celles en orange sont proches de la Tg et celles en bleu sont inférieures à la Tg.

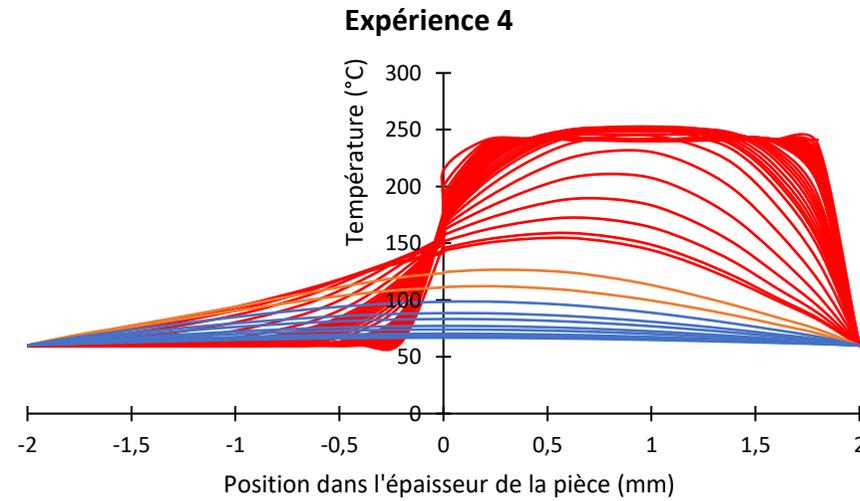
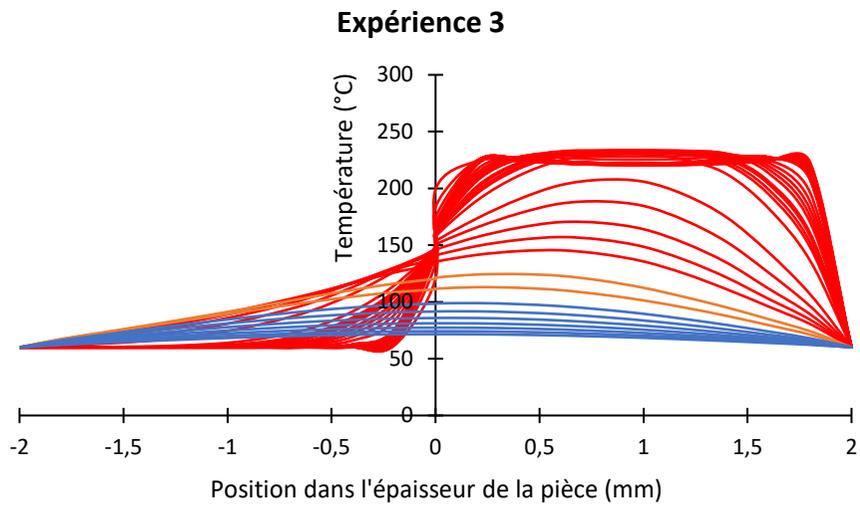
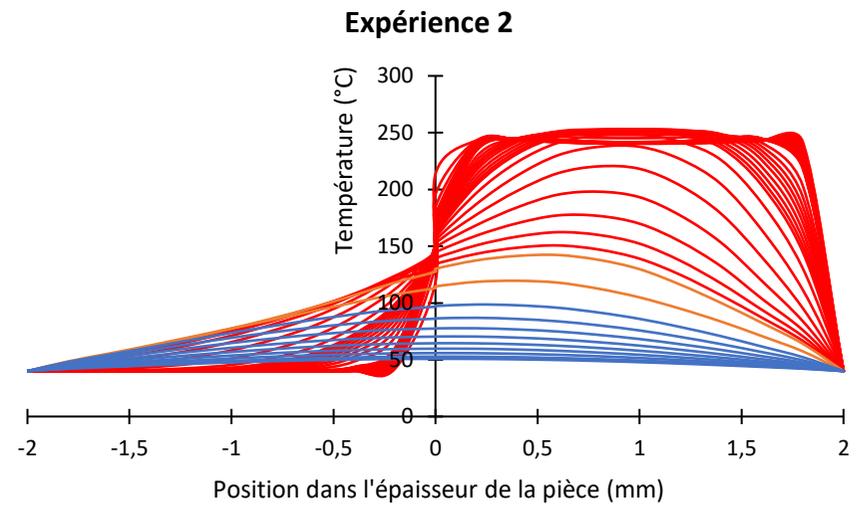
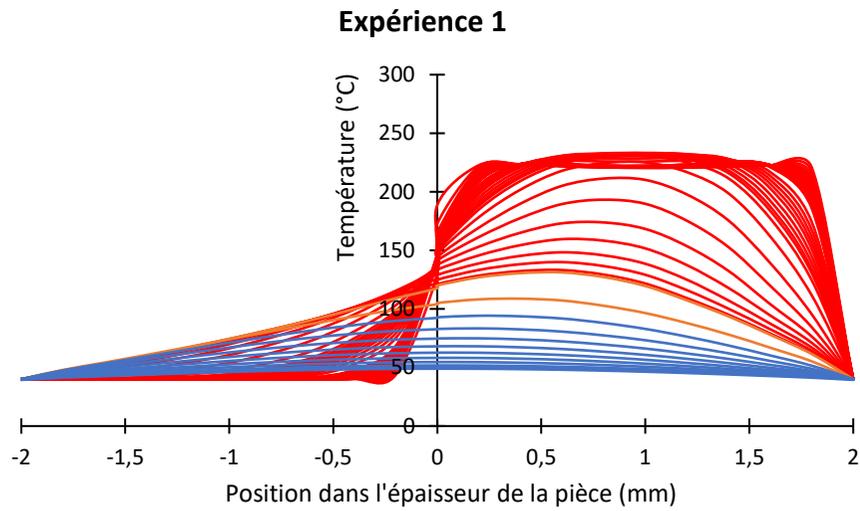


Figure IV.26 : Evolution de la température dans l'épaisseur de la pièce au cours du temps et en fonction des conditions expérimentales pour le multicouche ABS HF380G/ABS-D3E-Br traité

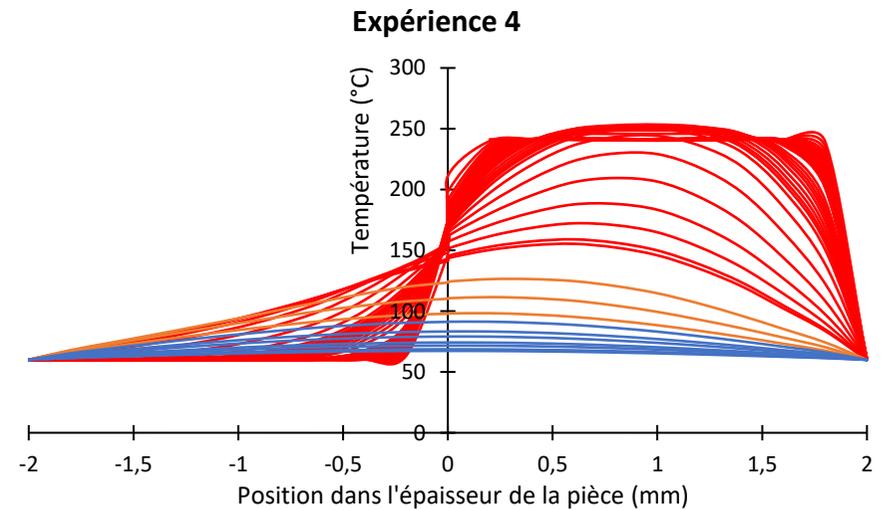
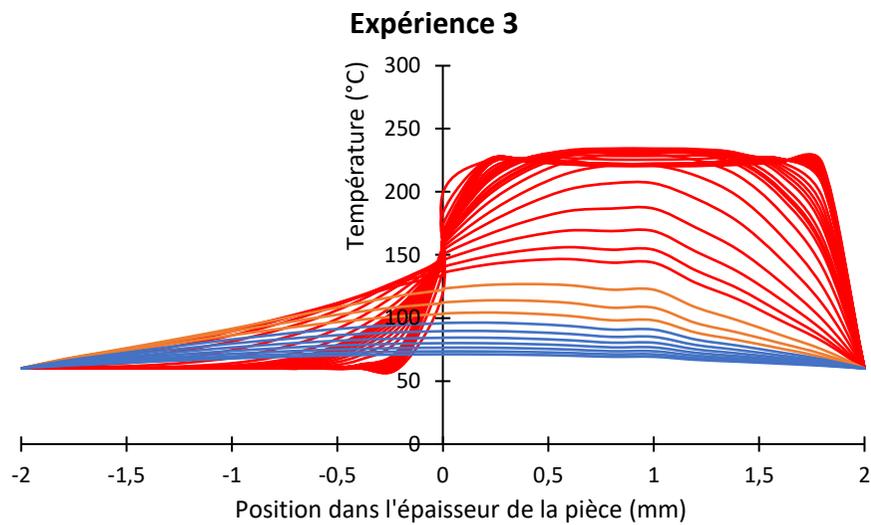
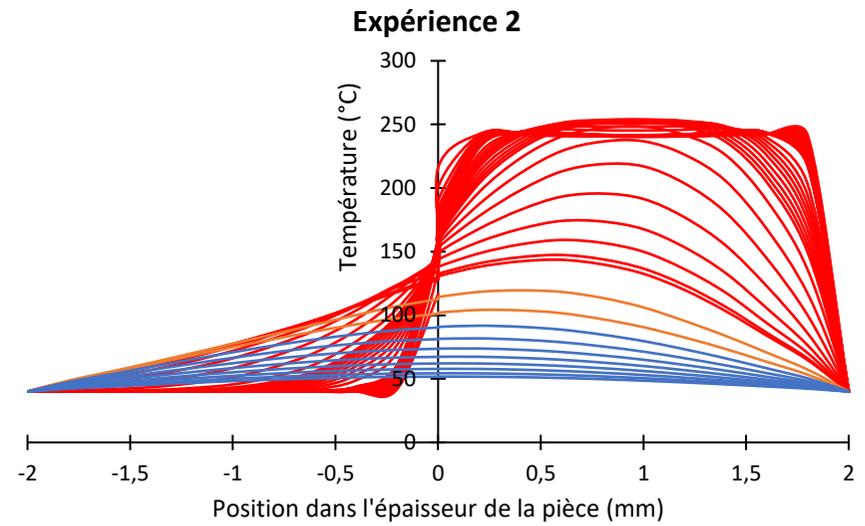
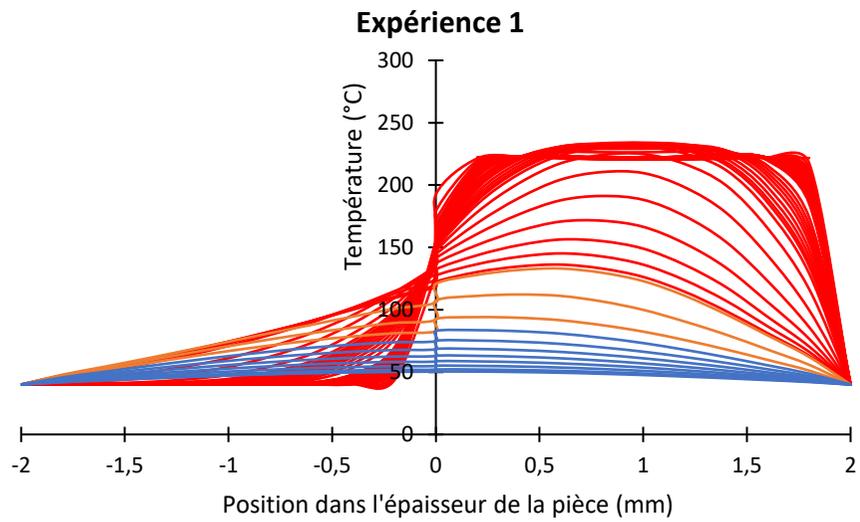


Figure IV.27 : Evolution de la température dans l'épaisseur de la pièce au cours du temps et en fonction des conditions expérimentales pour le couple ABS HF380G/ABS recyclé

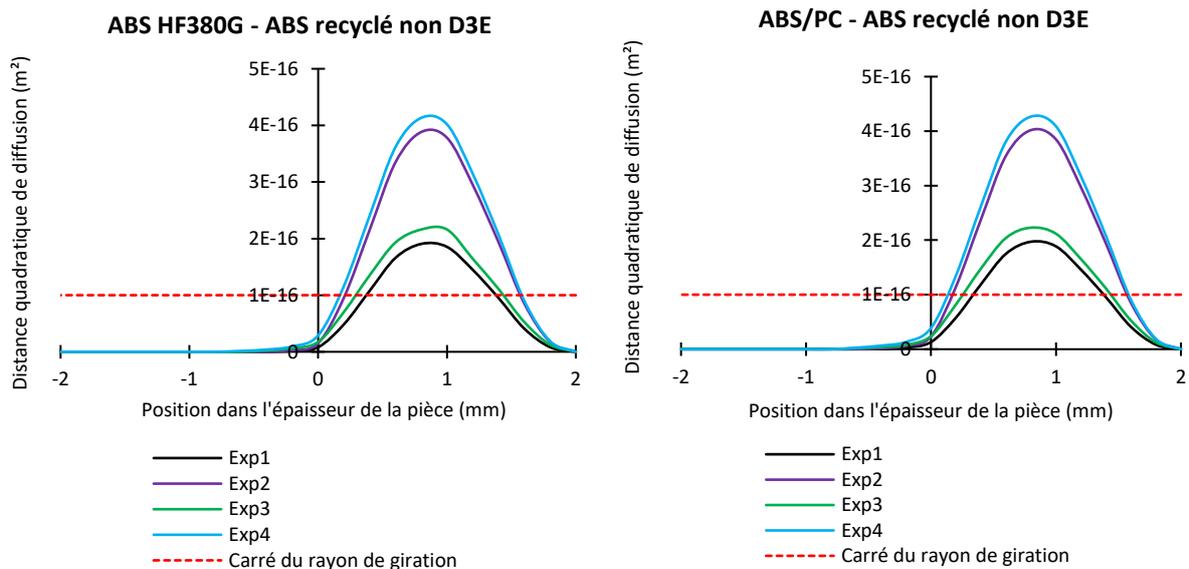
Dans chaque expérience, les températures à l'interface et dans l'insert varient tout comme la durée pendant laquelle ces températures sont plus élevées que les T_g de la matière injectée et de la matière utilisée dans l'insert. Ces conditions sont déterminantes pour la diffusion des chaînes de polymères à l'interface.

Pour déterminer le coefficient d'autodiffusion et la profondeur d'interpénétration à l'interface dans l'épaisseur de la pièce, les formules du §IV.1.2.2 sont utilisées.

Les paramètres dépendants de la température sont calculés en prenant en compte l'évolution de la température obtenue précédemment puis le coefficient de diffusion D_s est calculé à chaque instant t et en chaque point où $T > T_g$. La distance d'interpénétration totale en chaque point dans l'épaisseur de la pièce est ensuite déterminée en intégrant la formule (IV-6) (IV.1.2.2) en fonction du temps t pendant lequel $T > T_g$:

$$\langle S^2(t) \rangle = 2 \int_0^t D_s(t) dt \quad (IV-10)$$

Les résultats permettent de tracer pour chaque couple de matière, la profondeur d'interpénétration des chaînes de polymères en fonction de la distance dans l'épaisseur de la plaque. Le zéro en abscisse correspond à l'interface entre les couches. Les résultats obtenus pour chaque expérience sont représentés sur la Figure IV.28.



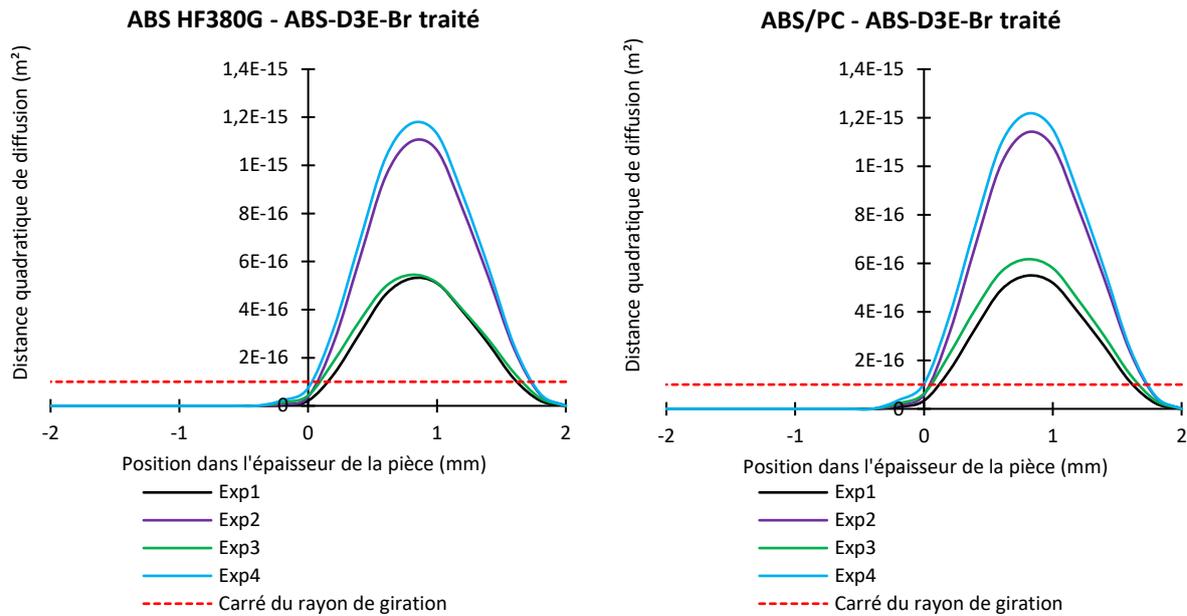


Figure IV.28 : Représentation de la distance quadratique de diffusion dans l'épaisseur de la pièce pour chaque couple de matières étudié

Pour chaque couple de matière, la distance quadratique de diffusion est plus importante avec les paramètres de l'expérience 4 puis avec les paramètres de l'expérience 2 tandis qu'elle est beaucoup plus faible avec les paramètres des expériences 1 et 3 (Figure IV.28). Les résultats obtenus à l'interface sont utilisés pour résoudre le plan d'expériences du Tableau IV.2 et déterminer les paramètres qui ont le plus d'influence sur l'adhésion. Pour les quatre types de multicouches, le paramètre ayant le plus d'impact sur la distance quadratique de diffusion est la température du moule suivie par la température de la matière. Ces deux températures doivent être augmentées pour améliorer la diffusion des chaînes de polymères. Enfin, le débit d'injection a un impact plus faible mais les résultats indiquent qu'une petite vitesse favoriserait la diffusion. Ce résultat est différent des conclusions de Islam *et al.*¹⁸⁶ qui considèrent que l'augmentation du débit d'injection augmente la température de la matière et donc la diffusion des chaînes de polymères.

Pour générer de l'adhésion et obtenir une structure cohésive, la distance quadratique de diffusion ($S^2(t)$) doit être suffisante pour créer des enchevêtrements entre les chaînes. Cette distance minimale de diffusion correspond généralement à la moyenne du rayon de gyration au carré $R_g^2 = 10^{-16}$ m du polymère, d'après la littérature^{183,184,192}. Comme le montre la Figure IV.29, la distance quadratique de diffusion à l'interface est inférieure à R_g^2 sauf pour le couple ABS/PC - ABS-D3E-Br traité dans les conditions de l'expérience 4. La température à l'interface et le temps pendant lequel la température est supérieure à la T_g sont donc insuffisants pour permettre l'enchevêtrement des chaînes de polymère dans la majorité des cas. Cependant, une bonne adhésion devrait être obtenue pour le multicouche ABS/PC - ABS-D3E-Br traité. Toutefois, il est important de préciser que cette étude est réalisée au centre de la pièce (Figure IV.13) et qu'il n'y a pas donc d'effets de bords associés au refroidissement plus rapide de la matière au contact du moule. Par conséquent, il est prévisible que l'adhésion entre les couches soit inférieure sur le pourtour de la pièce qu'au centre.

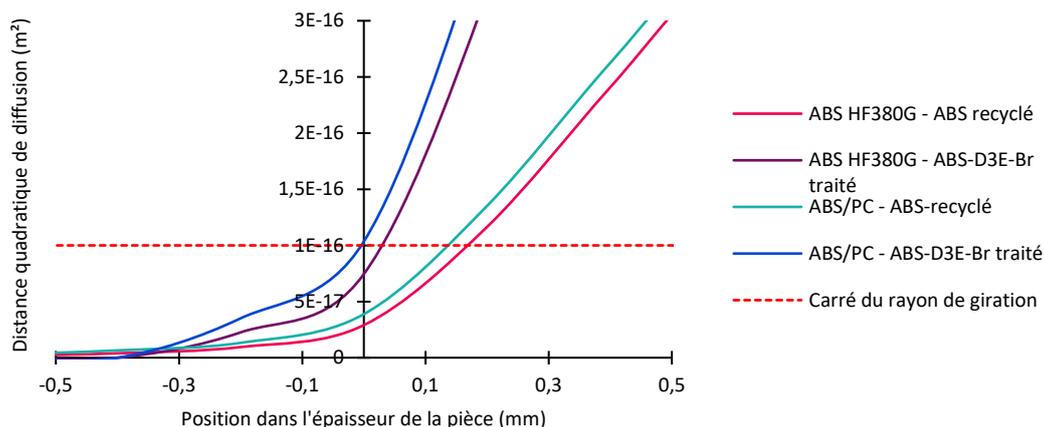


Figure IV.29 : Comparaison des distances quadratiques de diffusion à l'interface pour chaque couple de polymère avec les paramètres de l'expérience 4

Afin d'obtenir une parfaite autodiffusion des chaînes de polymères et donc une parfaite cohésion entre les couches de polymères par surmoulage, la température du moule ainsi que la température de la matière devront toutes deux être augmentées. Dans la partie suivante, le surmoulage est réalisé en pratique pour les couples ABS HF380G – ABS-recyclé et ABS/PC – ABS-recyclé et leurs propriétés mécaniques seront ensuite caractérisés. En particulier, l'adhésion entre les couches sera mesurée et les résultats seront comparés aux prédictions théoriques.

IV.3.4 Caractérisations mécaniques des multicouches obtenus par surmoulage

Comme il a été expliqué dans la partie précédente, ces essais pratiques n'ont pas pu être effectués en utilisant l'ABS-D3E-Br traité par manque de matière. L'ABS-recyclé est donc utilisé pour simuler la matière recyclée traitée et pour comparer les résultats obtenus en pratique à ceux obtenus par simulation Moldflow.

IV.3.4.1 Caractérisation de l'adhésion interfaciale

Les éprouvettes issues des plaques multicouches obtenues par surmoulage (IV.2.4.1) sont caractérisées par cisaillement en traction afin de déterminer l'adhésion entre les couches.

L'adhésion entre les couches d'ABS HF380G et d'ABS-recyclé est importante puisque quelles que soient les conditions expérimentales, la rupture de l'éprouvette s'effectue dans la couche d'ABS HF380G juste avant la zone de contact entre les deux couches (Figure IV.30) et non à l'interface. La contrainte maximale supportée par l'éprouvette est de $6,8 \pm 0,2$ MPa.

Dans le cas du multicouches ABS/PC – ABS-recyclé, l'adhésion entre les couches est moins forte avec les paramètres de l'expérience 1 (température du moule de 40°C, température matière de 220°C et vitesse d'injection de 40 cm³/s) car 4 éprouvettes sur 10 se cassent à l'interface. Pour les autres conditions expérimentales, la rupture a lieu dans l'ABS recyclé avant la zone de soudure et non à l'interface (Figure IV.30). La contrainte maximale supportée par l'éprouvette est de $9,56 \pm 0,8$ MPa.



Figure IV.30 : Emplacement de la rupture des éprouvettes (en rouge)

Ces résultats sont différents de ceux attendus car une bonne adhésion entre les couches est obtenue expérimentalement alors que la théorie prédisait une interpénétration des chaînes insuffisante pour garantir l'adhésion. Cette différence peut être liée aux paramètres des matières qui n'ont pas pu être déterminés expérimentalement et ajoutés dans le logiciel comme par exemple la conductivité thermique des matières. Comme il a été détaillé dans la partie IV.1.2.2, l'adhésion peut également être liée à d'autres phénomènes tels que des interactions interatomiques qui ne sont pas prédites dans l'étude théorique. De plus, le calcul de l'autodiffusion est réalisé en utilisant la masse molaire moyenne en masse $\overline{M_w}$ et ne tient pas compte des petites chaînes de polymères présentes dans la matière et qui ont plus de facilité à migrer. Enfin, même si le surmoulage pratique et le surmoulage théorique ont été réalisés avec les mêmes paramètres, des variations de température et de pression ont lieu et peuvent influencer sur l'adhésion.

Les distances quadratiques de diffusion des multicouches constitués d'ABS-D3E-Br traité étaient plus importantes que celles des multicouches contenant de l'ABS-recyclé (§IV.3.3). Il est donc supposé que l'adhésion entre les couches d'ABS ou d'ABS/PC vierge et d'ABS-D3E-Br sera meilleure que celle prédite théoriquement et qu'elle sera suffisante pour garantir l'intégrité de la structure.

IV.3.4.2 Caractérisation des propriétés mécaniques de multicouches

Les multicouches obtenus par surmoulage selon la méthode décrite dans le paragraphe IV.2.4.2 sont caractérisés et comparés aux matériaux seuls. L'objectif est de déterminer si la réalisation d'une structure multicouche par injection permet d'obtenir des propriétés mécaniques équivalentes voire meilleures que ses constituants. Les propriétés de la structure dépendent de l'adhésion générée entre ses couches. L'étude est donc réalisée avec les mêmes paramètres d'injection que pour l'étude de l'adhésion interfaciale.

Les résultats obtenus pour le multicouche ABS HF380G - ABS-recyclé ainsi que leurs écart types respectifs sont représentés sur la Figure IV.31.

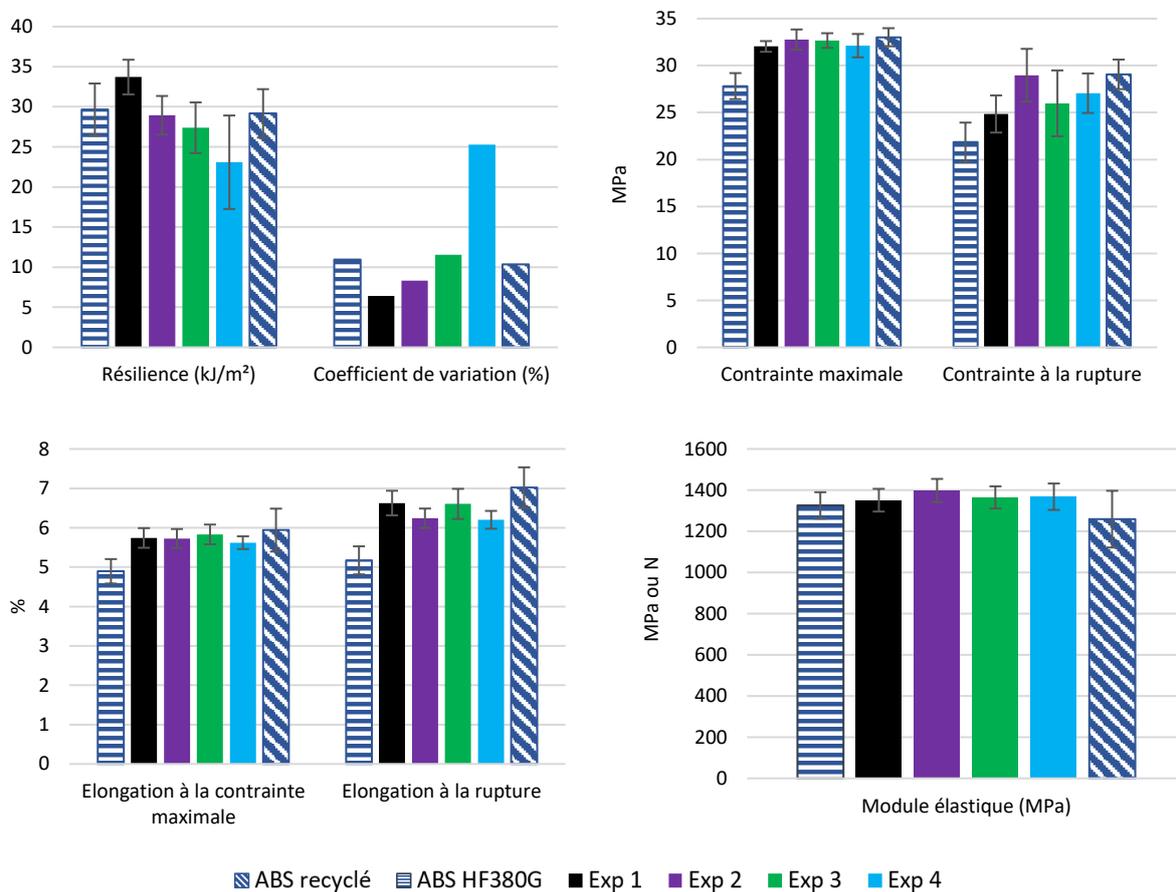


Figure IV.31 : Comparaison des propriétés mécaniques des éprouvettes multicouches en ABS HF380G et ABS-recyclé avec celles des éprouvettes mono-matière en fonction des paramètres du plan d'expérience

D'un point de vue général, les propriétés mécaniques des multicouches ABS HF380G - ABS-recyclé se situent entre celles de leurs constituants. L'adhésion entre les couches est donc plutôt bonne et aucune délamination n'a été observée lors des essais.

Les résiliences des structures multicouches sont du même ordre de grandeur que leurs deux constituants pour toutes les conditions expérimentales. Cependant le coefficient de variation est faible pour les expériences 1 et 2 et très élevé pour l'expérience 4. Ceci peut être dû à une variabilité au cours de la préparation des échantillons liée à une température du moule et de la matière éloignées de la température ambiante.

Concernant les contraintes, les contraintes maximales des multicouches sont supérieures à celle de l'ABS HF380G et similaires à celles de l'ABS-recyclé. En revanche, les contraintes à la rupture des expériences 1 et 3 sont similaires à celle de l'ABS HF380G et celles des expérience 2 et 4 sont similaires à celle de l'ABS-recyclé et supérieures à celle de l'ABS HF380G. D'après le plan d'expérience, une température matière et une vitesse d'injection élevées ainsi qu'une faible température de moule amélioreraient la contrainte à la rupture.

Les élongations à la contrainte maximale et à la rupture sont similaires pour tous les multicouches et proches de celles de l'ABS-recyclé qui possède l'élongation la plus élevée. Enfin, les valeurs des modules élastiques sont toutes du même ordre de grandeur au vu des écart types obtenus.

Les résultats obtenus pour le bicouche constitué d'ABS/PC et d'ABS recyclé sont représentés sur la Figure IV.32.

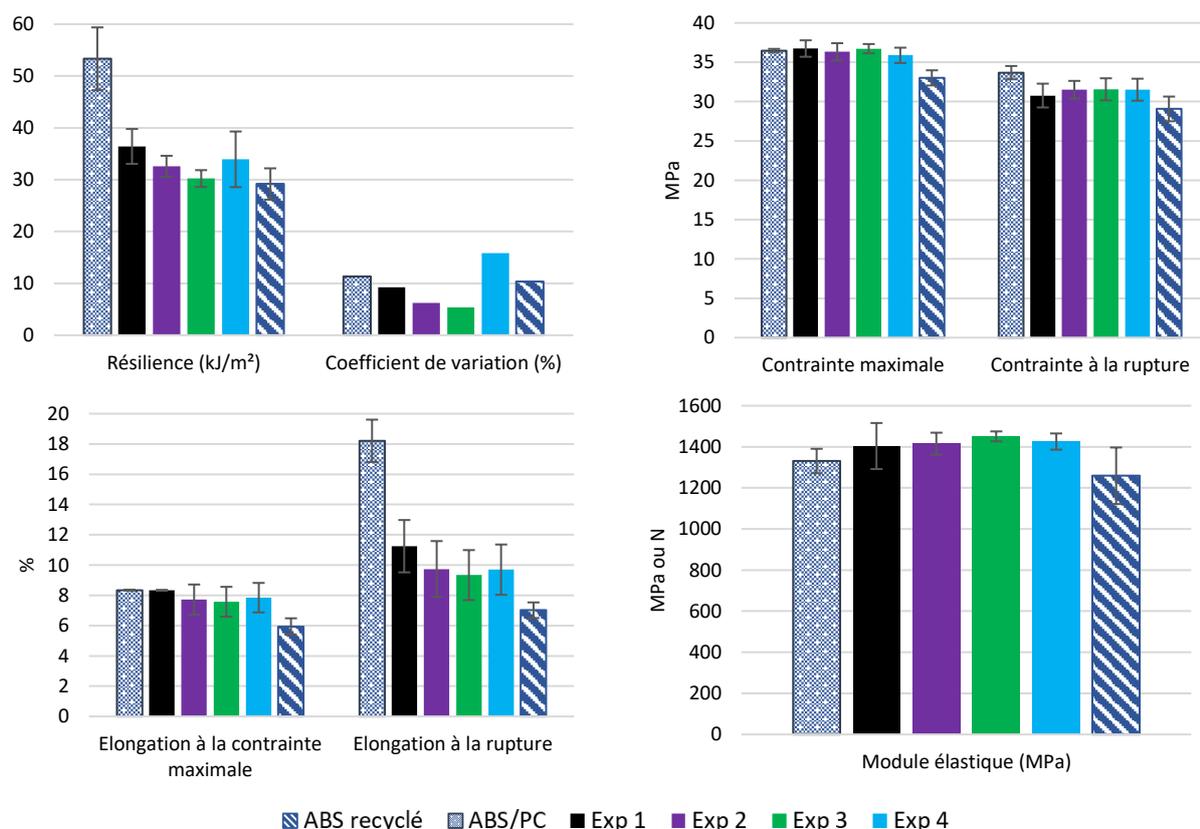


Figure IV.32 : Comparaison des propriétés mécaniques des éprouvettes multicouches en ABS/PC et ABS recyclé avec celles des éprouvettes mono-matière en fonction des paramètres du plan d'expérience

La résistance au choc du multicouche ABS/PC-ABS recyclé est similaire à celle de l'ABS recyclé. Seule une légère amélioration de la résistance au choc est obtenue avec les paramètres de l'expérience 1. La réalisation d'un multicouche contenant une matière très résistante au choc n'a donc pas permis d'améliorer la résilience de la structure avec les conditions expérimentales étudiées.

En revanche, les contraintes maximales ont été améliorées puisque les multicouches présentent tous une résistance similaire à celle de l'ABS/PC. Les contraintes à la rupture sont également similaires entre elles et présentent majoritairement des valeurs intermédiaires entre celles de l'ABS/PC et l'ABS recyclé. Les élongations sont similaires entre elles pour chaque condition expérimentale testée et supérieures à celle de l'ABS recyclé ce qui montre une amélioration liée à la présence de la couche d'ABS/PC. Enfin le module élastique reste inchangé car les deux matières ont des modules élastiques proches.

Pour conclure, la réalisation d'une structure multicouche confère à l'ensemble des propriétés équivalentes à celles du matériau disposant des meilleures propriétés ou intermédiaires aux propriétés de ses constituants. L'adhésion entre les couches semble donc suffisamment importante pour obtenir des propriétés mécaniques améliorées. L'effet est particulièrement marqué sur les résistances à la contrainte maximale et sur les élongations. En revanche, très peu ou pas d'amélioration a été obtenue sur la résilience alors que l'ABS/PC possède une résistance au choc bien plus importante que l'ABS recyclé. Les résultats obtenus pour les deux types de multicouches ne semblent pas influencés par les conditions de surmoulage utilisées car à chaque fois les résultats obtenus sont similaires pour toutes les expériences.

IV.4 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'étudier la matière plastique bromée dépolluée et de s'intéresser à la faisabilité de son recyclage mécanique. Dans un premier temps, l'impact environnemental du recyclage de la matière plastique bromée a été déterminé en tenant compte de l'impact environnemental des procédés nécessaires pour éliminer les RFB réglementés. Puis les propriétés mécaniques de la matière traitée et recyclée ont été comparées à celles d'ABS de référence. Enfin, une application visant à élargir son champ d'utilisation a été proposée et consiste à réaliser une pièce multicouche constituée d'une couche de matière recyclée recouverte d'une couche d'ABS vierge qui constituera la face visible de la pièce.

L'analyse des impacts environnementaux a montré que les pré-traitements physico-chimiques visant à extraire les RFB avaient une influence importante sur l'impact global du procédé de recyclage. Ainsi l'incinération avec les déchets dangereux reste plus favorable que les méthodes de recyclage pour la plupart des critères sauf pour l'effet de serre. Les méthodes d'extraction doivent nécessairement être optimisées en termes de dépense énergétique et d'utilisation de solvant, lorsque c'est le cas, pour que le procédé de recyclage devienne plus viable que l'incinération avec les déchets dangereux. Une étude supplémentaire avec les paramètres optimisés permettra de dire si l'impact environnemental du recyclage peut être inférieur à celui de l'incinération et ainsi permettre la préservation des ressources fossiles.

Les propriétés de l'ABS-D3E-Br traité ont ensuite été comparées à celles d'ABS commerciaux de référence : un ABS vierge et un ABS recyclé. L'ABS-D3E-Br traité possède des propriétés similaires aux ABS de référence et ne présente pas de signe de dégradation. Seule sa résistance au choc pourrait être améliorée. Cette matière est donc facilement recyclable et des additifs tels que des stabilisants, des plastifiants et des modifiants au choc pourront être ajoutés pour adapter ses propriétés au cahier des charges de sa future application.

Pour améliorer l'aspect visuel de la matière recyclée, une solution consiste à la recouvrir d'une couche de polymère vierge qui présentera la face visible de l'objet. L'intégrité de la structure repose néanmoins sur l'adhésion générée entre les couches. Ce fut l'objet de la dernière partie de cette étude. Malgré le fait que l'étude théorique prédisait que l'interdiffusion des chaînes des polymères à l'interface était insuffisante pour garantir une bonne adhésion quels que soient les paramètres du plan d'expériences étudié, l'étude expérimentale a montré qu'une bonne adhésion était obtenue entre les couches d'ABS vierge ou d'ABS/PC vierge et l'ABS-recyclé. De plus, la réalisation du composé multicouche confère à la pièce des propriétés soit intermédiaires entre celles de ses constituants, soit similaires à celles du constituant disposant des meilleures propriétés. Très peu ou pas d'amélioration a cependant été obtenue sur la résistance au choc. La distance quadratique de diffusion calculée pour les multicouches contenant de l'ABS-D3E-Br traité est supérieure à celles des multicouches contenant l'ABS-recyclé. Il est donc envisageable que l'adhésion de l'ABS HF380G ou de l'ABS/PC avec l'ABS-D3E-Br sera suffisante pour garantir de bonnes propriétés mécaniques à la structure multicouche. La résistance au choc, en revanche, devra être améliorée lors d'une étape de formulation.

Partie expérimentale

Partie expérimentale : matériaux, procédés et techniques de caractérisation

1. Matériaux	185
1.1. Polymères.....	185
1.2. Matériaux pour la préparation et la caractérisation des échantillons	185
2. Caractérisations chimiques et physico-chimiques	186
2.1. Infrarouge (IRTF-ATR).....	186
2.2. Fluorescence X	186
2.3. Quantification des RFB par GC-MS.....	186
2.4. Chromatographie d'exclusion stérique	187
2.5. Taux de cendres	187
2.6. Détermination de la densité.....	188
3. Caractérisations thermiques	188
3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	188
3.2. Analyse enthalpique différentielle (DSC)	189
4. Caractérisations rhéologiques.....	189
4.1. Indice de fluidité à chaud (MVI et MFI).....	189
4.2. Rhéologie dynamique plan-plan	189
4.3. Rhéologie capillaire	190
5. Caractérisations mécaniques	191
5.1. Mesure de la résistance au choc Charpy.....	191
5.2. Mesure des propriétés en traction.....	191
6. Procédés de mise en œuvre	192
6.1. Extrusion bi vis	192
6.2. Injection.....	193

1. Matériaux

1.1. Polymères

L'étude porte sur un lot de 600 kg d'ABS issus de Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques (D3E) de la catégorie des petits équipements et fourni par un centre de démantèlement et de tri des déchets. Ce lot est constitué de broyats d'environ 1 cm isolés lors du tri car leur composition en brome était supérieure au seuil de détection fixé. L'ABS étant un des polymères majoritaires présent dans les D3E, c'est sur cette matière que se concentre cette étude. En effet, l'ABS représente environ 30% des matières plastiques issues des D3E. Le lot étudié a donc subi un tri par type de polymères afin de n'en retenir que la fraction majoritairement constituée d'ABS. Cette matière est nommée ABS-D3E-Br.

Un second ABS 100% recyclé issu de déchets post-industriel non D3E et recompoundé par une société de recyclage sera également étudié et sera nommé ABS-recyclé. Enfin, un ABS vierge de marque LG Chem et de référence HF380G sera utilisé comme référence d'étude. Ce grade a été choisi pour son indice de fluidité similaire à celui de l'ABS-D3E-Br.

Enfin, un ABS/PC Novodur H801 fourni par Ineos Styrolution est utilisé en tant qu'insert pour les essais de surmoulage dans le Chapitre IV.

1.2. Matériaux pour la préparation et la caractérisation des échantillons

Pour le broyage des échantillons d'ABS, l'azote liquide utilisé est fourni par Air Liquide (France).

Pour les extractions des RFB avant analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC), le toluène utilisé est un grade de 100% de pureté obtenu chez VWR (Radnor, Etats-Unis) filtré à 0,2 μm et conditionné sous atmosphère azote avant usage.

Les RFB de référence utilisés pour la GC-MS sont : un mélange de PBB et PBDE en solution (entre 1 et 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ dans l'hexane selon les analytes) fourni par BCP Instrument (Oullins, France), BDE-197 en solution de 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ dans le nonane fourni par Cluzeau Info Labo (Sainte-Foy-la-Grande, France), TBBPA de pureté > 97% et 1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododécane (HBCDD) de pureté > 95% obtenu par Sigma-Aldrich (Darmstadt, Germany).

Les étalons utilisés pour l'analyse par GC-MS sont : les polychlorobiphényles (PCB) 180 et 209 (pureté > 99% et 98% respectivement, Sigma-Aldrich) et le 4'-chloro-2,2',3,3',4,5,5',6,6'-nonabromodiphényléther (4ClNBDE) (50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ dans l'isooctane, Techlab (Metz, France)).

De l'acide sulfurique (95% de pureté, VWR) est utilisé pour éliminer les interférents. L'hexane utilisé pour l'analyse GC-MS est un grade de pureté > 99% fourni par Carlo Erba (Val-de-Reuil, France).

Le tétrahydrofurane (THF) utilisé pour les analyses SEC est fourni par Carlo Erba et est stabilisé avec du BHT.

2. Caractérisations chimiques et physico-chimiques

2.1. Infrarouge (IRTF-ATR)

Les analyses infrarouges sont réalisées par InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) à Réflectance Totale Atténuée (ATR) à l'aide d'un spectromètre Nicolet iS50 FT-IR de ThermoScientific. Chaque échantillon est analysé avec une résolution de 2 cm^{-1} en réalisant au moins 64 balayages dans l'intervalle spectral $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. Le logiciel OMNIC ainsi que sa bibliothèque de comparaison spectrale sont utilisés pour l'analyse des spectres.

2.2. Fluorescence X

Un spectromètre séquentiel à dispersion d'énergie, ARL Quant'X de Thermo Fisher Scientific est utilisé pour déterminer la concentration en éléments chimiques (tous les éléments excepté C, N, H, O, F, Be et B) présents dans l'échantillon grâce à une méthode semi-quantitative réalisée par le logiciel UniQuant¹⁵. Les analyses sont réalisées sous vide avec l'anode du tube RX en rhodium sur des pastilles d'environ 0,2 mm d'épaisseur obtenues par compression de poudre micronisée $< 500\text{ }\mu\text{m}$ à 190°C . Les résultats sont normalisés en utilisant la somme des concentrations en éléments présent dans la partie inorganique de la matière (Na, Si, P, Ca, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Zr, Mo, Nb, Sn, Sb, Ba, Ta, Au, Pb et Tl) et la quantité de matière inorganique (ou charges) présente dans les échantillons après combustion dans un four à moufle selon la méthode décrite dans la partie 2.5.

Un spectromètre Epsilon 4 (Malvern Panalytical) a également été utilisé avec une méthode semi-quantitative Omnian¹⁶.

2.3. Quantification des RFB par GC-MS

Les retardateurs de flammes bromés présents dans les échantillons issus du big bag sont extraits puis quantifiés en utilisant une méthode qui s'inspire de la norme IEC 62321-6125.

Les retardateurs de flammes à analyser sont extraits d'une prise d'essai de 1 g d'échantillon micronisé ($< 500\text{ }\mu\text{m}$) avec 50 mL de toluène grâce à un Soxhlet pendant 2h ou dans un bain à ultrasons pendant 1h à 60°C . Après refroidissement, 1 mL de la solution d'extrait dans le toluène est prélevé et dilué par 10 dans de l'hexane. Pour le dosage des PBB, des PBDE, de l'HBCDD et du TBBPA, l'extrait est purifié par ajout d'1 mL d'acide sulfurique à 95%. La solution est placée dans un pilulier est les étalons internes (PCB-180, PCB-209 and 4CINBDE) sont ajoutés pour corriger l'effet de matrice. La solution est ensuite injectée dans le chromatographe Agilent 7890B équipé d'un spectromètre de masse 5977A. La méthode utilisée permet d'analyser les PBB, le PBDE, le TBBPA et le HBCDD.

¹⁵ ThermoScientific, « ThermoScientific UniQuant - Program for quantitative XRF analysis using Thermo Scientific ARL WDXRF Spectrometers », 2013, <https://www.thermofisher.com/document-connect/document-connect.html?url=https%3A%2F%2Fassets.thermofisher.com%2FFTFS-Assets%2FCAD%2FSpecification-Sheets%2FXR-PS41207-UniQuant-1113.pdf&title=VW5pUXVhbnQgLSBQcm9ncmFtIGZvciBxdWFudGI0YXRpdmdUgWFJGIGFuYWx5c2lziHVzaW5nIEFSTCBXRfHsRiBTcGVjdHJvbWV0ZXJz>.

¹⁶ <https://www.malvernpanalytical.com/fr/products/category/software/x-ray-fluorescence-software/omnian>

2.4. Chromatographie d'exclusion stérique

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique sont réalisées à l'aide d'un équipement Waters équipé d'un injecteur automatique Waters 2707, d'une pompe Waters 1515, d'une pré-colonne (Waters, styragel guard column, 4.6*30 mm) suivie de deux colonnes (Waters, styragel HR4 THF, 300*7,8 mm et Waters, styragel HR2 THF, 300*7,8 mm) conditionnées dans un four à 35 °C. Le matériel utilisé comprend aussi un détecteur UV-visible (de 190 à 800 nm) à barette de diodes Waters 2998 et un détecteur à réfractométrie différentielle Waters 2414 réglé à une température de 30 °C.

La phase mobile utilisée est du THF préalablement filtré sur une membrane en polytétrafluoroéthylène (PTFE) de 0,45 µm. Le débit pendant les analyses est de 1 ml/min.

L'étalonnage des colonnes est effectué avec des polymères standard de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) de masses moyennes \overline{M}_p connues (de 810 à 30 5000 g/mol).

Les échantillons sont préparés de la manière suivante : 5 à 25 mg de polymère sont mis en solution dans 2-4 ml de mélange THF/toluène (1000/1 v/v). La solution obtenue est filtrée sur un filtre en PTFE de 0,45 µm à l'aide d'une seringue dans un vial à septum. Les masses molaires moyennes en nombre et les indices de polydispersité ont été calculées à l'aide du logiciel Breeze2.

2.5. Taux de cendres

La détermination des taux de cendres est basée sur la norme ISO 3451-1. Une calcination directe dans un four à moufle Nabertherm à 850°C est effectuée.

Le creuset en céramique est d'abord mis à température d'essai dans le four à moufle pendant au moins 30 min puis il est placé dans un dessiccateur pendant 30 min afin de le laisser refroidir. Il est ensuite pesé à 0,1 mg près grâce à une balance analytique Denver Instrument APX-200.

5 g d'échantillon sont ensuite introduits dans le creuset. Le creuset est ensuite introduit dans le four à moufle à 850°C afin de calciner l'échantillon. Au bout de 30 min, le creuset est retiré du four et mis à refroidir dans le dessiccateur pendant 30 min. Une fois le creuset refroidit, il est pesé à 0,1 mg près.

L'échantillon est calciné une nouvelle fois dans les mêmes conditions et l'opération est renouvelée jusqu'à l'obtention d'une masse constante, c'est-à-dire jusqu'à ce que les résultats de deux pesées successives diffèrent de moins de 0,5 mg¹⁷.

¹⁷ ISO, Plastiques - Détermination du taux de cendres -Partie 1: Méthodes générales, ISO 3451, 2008, <https://www.iso.org/fr/standard/41663.html>.

2.6. Détermination de la densité

La densité est déterminée grâce à un pycnomètre à hélium Pentapyc 5200 (Quantachrome Instruments). Ce dernier calcule de façon précise le volume d'un échantillon solide de masse connue par pesée, ce qui permet d'accéder à sa masse volumique. La mesure consiste à injecter un gaz inerte (ex : hélium) à une pression donnée dans une cellule de mesure scellée, de volume connu, contenant l'échantillon. Ce gaz est ensuite détendu dans une cellule de référence et la nouvelle pression du gaz dans cette enceinte est mesurée¹⁸. Les pressions mesurées lors du remplissage de la cellule contenant l'échantillon et lors de la détente dans la cellule de référence permettent le calcul du volume de l'échantillon grâce à la formule suivante :

$$V_E = V_M - V_R \left(\frac{P_R}{P_M} - 1 \right)$$

Avec :

V_E : le volume de l'échantillon

V_M : le volume de l'enceinte de mesure

V_R : le volume de l'enceinte de référence

P_R : la pression du gaz dans l'enceinte de référence

P_M : la pression du gaz après détente dans l'enceinte de mesure

L'échantillon doit occuper les 2/3 de la cellule pour avoir la mesure la plus fiable possible. L'hélium est utilisé en raison de son faible rayon atomique qui lui permet de pénétrer dans de très petites cavités. La pression à la sortie de la bouteille de gaz est de 1,4 bar.

La densité d est ensuite calculée en faisant le rapport de la masse m insérée dans l'enceinte de mesure et du volume de l'échantillon mesuré V_E : $d = \frac{m}{V_E}$

3. Caractérisations thermiques

3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Un appareillage TGA1 STARe system de Mettler Toledo est utilisé pour mesurer les dégradations thermiques des échantillons selon la norme ISO 11358¹⁹. La méthode utilisée consiste tout d'abord à prélever un échantillon d'environ 10-20 mg et à le placer dans un creuset en alumine. L'échantillon subit :

- Un gradient de température de 30°C jusqu'à 900°C à une vitesse de 10°C/min sous flux d'azote sec avec un débit de 45 mL/min
- Un isotherme à 900°C pendant 10 min sous air sec avec un débit de 45 mL/min afin d'oxyder les dérivés carbonés et de les éliminer

Chaque échantillon est analysé en double. Les thermogrammes sont analysés grâce au logiciel STARe Evaluation de Mettler Toledo.

¹⁸ « Pycnomètre AccuPyc II 1340 | Micromeritics », consulté le 31 octobre 2018, <http://www.micromeritics.fr/Produits/Pycnom%C3%A8tre-AccuPyc-II-1340.aspx>.

¹⁹ ISO, Plastiques — Thermogravimétrie (TG) des polymères, ISO 11358, 2014, <https://www.iso.org/cms/render/live/fr/sites/isoorg/contents/data/standard/05/97/59710.html>.

3.2. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Un appareil DSC Q100 fourni par TA Instrument est utilisé pour mesurer les transitions thermiques des échantillons. L'échantillon de 3 à 5 mg est placé dans un creuset en aluminium serti d'un couvercle. Le creuset contenant l'échantillon ainsi que le creuset de référence vide sont placés dans l'enceinte thermique de l'appareil. Les échanges de chaleur (endothermiques et exothermiques) sont mesurés lors d'un programme de chauffe et de refroidissement.

Un premier cycle de chauffe jusqu'à 200°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min est réalisé pour effacer l'histoire thermique du polymère. Il est ensuite refroidi jusqu'à 0°C à 10°C/min puis à nouveau chauffé à 200°C à la même vitesse de chauffe. Chaque échantillon est analysé en triplicat.

Les thermogrammes sont analysés grâce au logiciel TA Universal Analysis.

4. Caractérisations rhéologiques

4.1. Indice de fluidité à chaud (MVI et MFI)

Les échantillons sont analysés à l'aide d'un plastomètre Mflow de Zwick/Roell selon la norme ISO 1133²⁰. Avant d'être analysés, les échantillons sont étuvés pendant au moins 4h à 80°C. L'appareil est réglé à 220°C et une masse de 10 kg est sélectionnée pour les analyses d'ABS. Environ 7 g de matière sont introduits dans le fourreau et préchauffés pendant 5 min avant d'appliquer la masse. Des extrudats sont coupés automatiquement et pesés un à un.

L'appareil calcule le Melt Volume Index (MVI) c'est-à-dire l'indice de fluidité à chaud volumique. L'indice de fluidité à chaud en masse autrement appelé Melt Flow Index (MFI), est obtenu grâce à la formule suivante qui tient compte de la masse de l'extrudat, de l'intervalle entre les découpes et du temps de référence de 10 min :

$$MFI = \frac{\text{masse moyenne}}{\text{intervalle de découpe}} \times 600$$

Plus le MFI et le MVI sont importants, plus le polymère est fluide.⁵

4.2. Rhéologie dynamique plan-plan

Les mesures des propriétés viscoélastiques des matières étudiées sont effectuées grâce à un rhéomètre HAAKE MARS III de ThermoScientific équipé d'une géométrie plan-plan de 35 mm de diamètre. Afin de déterminer le domaine de viscoélasticité linéaire pour chaque matériau analysé, un balayage en déformation de 0,1 à 20% d'amplitude, à une fréquence de 100 rad/s est effectué à la température de mesure. Une diminution des modules G' et G'' avec l'augmentation de la déformation indique la limite de la déformation acceptable. Un balayage en fréquence est ensuite effectué afin de mesurer la viscosité et les modules de conservation et de perte (respectivement G' et G'') de 100 à 0,1 rad/s à une température donnée (entre 190 et 270°C) et sous une déformation rentrant dans le

²⁰ ISO, Plastiques -Détermination de l'indice de fluidité à chaud des thermoplastiques, en masse (MFR) et en volume (MVR), ISO 1133, 2005, <http://www.iso.org/cms/render/live/fr/sites/isoorg/contents/data/standard/03/12/31267.html>.

domaine linéaire pour chaque matériau. Les essais sont réalisés sur des disques injectés de 2 mm d'épaisseur et sous balayage inerte d'azote afin de limiter la dégradation de l'ABS et éviter la variation du module viscoélastique lors de la mesure. Chaque ABS analysé est au préalable étuvé à 80°C pendant au moins 4h. Un entrefer de 1 mm est choisi pour faire tous les essais.

4.3. Rhéologie capillaire

Un rhéomètre capillaire CEAST SR50 (INTRON) est utilisé pour déterminer la viscosité du polymère en fonction du taux de cisaillement. Trois filières de 1 mm de diamètre et de longueurs différentes ont été utilisées ($L/R = 5, 40$ ou 60) pour les mesures permettant ainsi d'effectuer la correction de Bagley²¹. Cette correction de la contrainte de cisaillement permet de s'affranchir des effets d'entrée et de sortie liés à la réduction de diamètre entre le fourreau et le capillaire. La contrainte de cisaillement corrigée $\tau_{\text{corrigé}}$ s'exprime alors :

$$\tau_{\text{corrigé}} = \frac{P}{2 \times \left(\frac{L}{R} + e\right)}$$

où P : Pression appliquée (Pa)
 L : longueur du capillaire (mm)
 R : rayon du capillaire (mm)
 e : longueur équivalente

La longueur équivalente e est déterminé en traçant la droite $P = f\left(\frac{L}{R}\right)$ pour un même taux de cisaillement. e correspond à l'abscisse du point d'ordonnée 0 de cette droite.

La correction de Rabinowitsch est également nécessaire lors de l'analyse d'un fluide non-newtonien et corrige le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ qui est mesuré en admettant une viscosité constante comme c'est le cas pour un fluide newtonien.

$$\dot{\gamma}_{\text{corrigé}} = \frac{3n + 1}{4n} \times \dot{\gamma}$$

n correspond au coefficient de la loi de puissance de la courbe $\tau_{\text{corrigé}} = f(\dot{\gamma})$ et il est déterminé par le logiciel de l'appareil.

Chaque matériau est analysé à 200, 230 et 250 afin de construire une courbe maîtresse grâce à la superposition temps-température (Annexe D). Les ABS sont préalablement étuvés à 80°C pendant au moins 4h avant les analyses.

²¹ E. B. Bagley, « End Corrections in the Capillary Flow of Polyethylene », Journal of Applied Physics 28, no 5 (mai 1957): 624-27, <https://doi.org/10.1063/1.1722814>.

5. Caractérisations mécaniques

5.1. Mesure de la résistance au choc Charpy

La résistance au choc Charpy est mesurée selon la norme ISO 179-1:2010²². Des éprouvettes normalisées de type 1 (longueur : 80 ± 2 mm ; largeur : $10,0 \pm 0,2$ mm ; épaisseur : $4,0 \pm 0,2$ mm) sont moulées par injection. Un moule possédant 4 empreintes est utilisé. Un ensemble de 10 éprouvettes par matériau est soumis à essai. Les épaisseurs et les largeurs de chaque éprouvette issue d'une empreinte différente du moule sont mesurées. L'appareil utilisé est un Zwick/Roell HITS.5P disposant de trois percuteurs (0,5, 2 et 5 Joules). Le choix du percuteur dépend de l'énergie absorbée mesurée. Elle doit se situer entre 10 et 80% de l'énergie disponible au moment du choc, c'est-à-dire de l'énergie fournie par le percuteur. Si plusieurs percuteurs conviennent, celui ayant la plus grande énergie est utilisé, c'est pourquoi, les premiers essais sont toujours effectués avec le percuteur de 5 J. Si le percuteur de 5 J ne suffit pas pour briser le matériau, une entaille de type A est réalisée au centre de chaque éprouvette. Les essais sont réalisés avec l'éprouvette en position debout.

La résistance au choc Charpy a_c , exprimée en kJ/m^2 se calcule selon la formule suivante :

$$a_c = \frac{E_c}{h \cdot b} \times 10^3$$

où

E_c : énergie corrigée absorbée par la rupture de l'éprouvette (J)

h : épaisseur de l'éprouvette (mm)

b : largeur de l'éprouvette ou largeur restante dans le cas d'une éprouvette entaillée (mm)

5.2. Mesure des propriétés en traction

La résistance en traction est mesurée selon la norme ISO 527²³. Une machine d'essais mécaniques AGS-X de Shimadzu est utilisée pour réaliser les essais mécaniques. Des éprouvettes normalisées de type haltère (1A) injectées sont utilisées. Le module d'Young est déterminé à une vitesse de 1 mm/min jusqu'à 0,3% de déformation. La vitesse de traction est ensuite augmentée à 5 mm/min pour déterminer les propriétés de rupture du matériau. La courbe de la contrainte en fonction de la déformation est enregistrée. Pour chaque matière, 10 éprouvettes sont testées.

²² ISO, Plastiques - Détermination des caractéristiques au choc Charpy - Partie 1: Essai de choc non instrumenté, ISO 179-1, 2010, <https://www.iso.org/fr/standard/44852.html>.

²³ ISO, Plastiques - Détermination des propriétés en traction, ISO 527, 2012, <https://www.iso.org/cms/render/live/fr/sites/isoorg/contents/data/standard/05/60/56045.html>.

6. Procédés de mise en œuvre

6.1. Extrusion bi vis

Une extrudeuse bi-vis co-rotative ZSK18 de Coperion est utilisée pour extruder les broyats de D3E et obtenir des granulés. Elle est équipée d'une filière de type jonc de 3 mm de diamètre, d'un doseur gravimétriques K-Tron K-CL-SFS-KQX4 (2-20 kg/h) et de 2 doseurs K-Tron K-CL-SFS-KT20 (1-10 kg/h et 0,25-2,5 kg/h).

Les principales caractéristiques de la compoundeuse ZSK 18 sont listées dans le Tableau P.E 1.

Tableau P.E 1: Caractéristiques de la compoundeuse ZSK18

Diamètre de la vis (mm)	18
Rapport L/D	40
Plage de débit (kg/h)	1 à 40
Vitesse de rotation maximale (tr/min)	1200
Pression maximale (bar)	100
Diamètre des filières (mm)	3
Température maximale (°C)	450

Les profils des vis utilisées sont schématisés sur la Figure P.E 1.

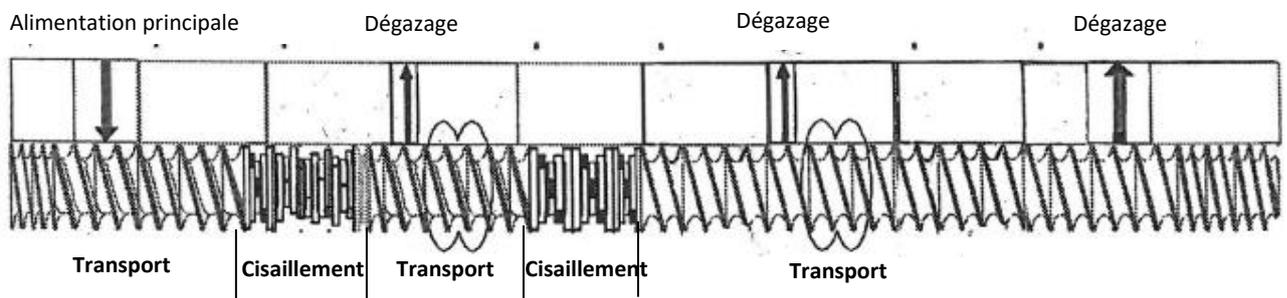


Figure P.E 1 : Profils de vis utilisés sur la compoundeuse ZSK18

Les broyats de D3E prélevés arbitrairement dans le lot sont au préalable rebroyés afin d'obtenir des morceaux de 2 à 4 mm grâce à un broyeur à disques Rapid 200 (Figure II.15). Ces broyats sont ensuite placés dans le doseur K-Tron K-CL-SFS-KQX4 (2 à 20 kg/h) puis extrudés grâce à l'extrudeuse bi-vis co-rotative Coperion ZSK18, avec un profil de température de 150/170/190/200/200/200/200/200/200°C et une vitesse de vis de 200 tr/min pour obtenir des granulés.

6.2. Injection

Une presse à injecter Krauss Maffei 110-390C2 est utilisée pour injecter les éprouvettes de traction et de choc ainsi que des plaques 10 cm x 10 cm de 2 ou 4 mm d'épaisseur. Les caractéristiques de la presse sont listées dans le Tableau P.E 2.

Tableau P.E 2: Caractéristiques de la presse KM 110-390 C2

Force de fermeture	1100 kN
Type de fermeture	Hydraulique
Epaisseur moule minimum	300 mm
Epaisseur moule maximum	600 mm
Passage entre colonnes	470 x 470 mm
Course de fermeture du moule maximum	600 mm
Diamètre de vis	35 mm
Course de dosage maximum	162 mm
Pression d'injection spécifique	2429 bars
Volume injectable théorique	156 cm ³
Pression hydraulique de service	175 bars

Un presse KM EX 80-380 presse électrique a également été utilisée, ses caractéristiques sont listées dans le Tableau P.E 3.

Tableau P.E 3: Caractéristiques de la presse KM EX 80-380

Force de fermeture	800 kN
Type de fermeture	Hydraulique
Epaisseur moule minimum	150 mm
Epaisseur moule maximum	450 mm
Passage entre colonnes	420 x 420 mm
Course d'ouverture du moule maximum	361 mm
Diamètre de vis	35 mm
Course de dosage maximum	156 mm
Pression d'injection spécifique	2429 bars
Volume injectable théorique	150 cm ³

Différents moules sont utilisés pour faire les éprouvettes de traction, de choc et les plaques (Figure P.E 2).

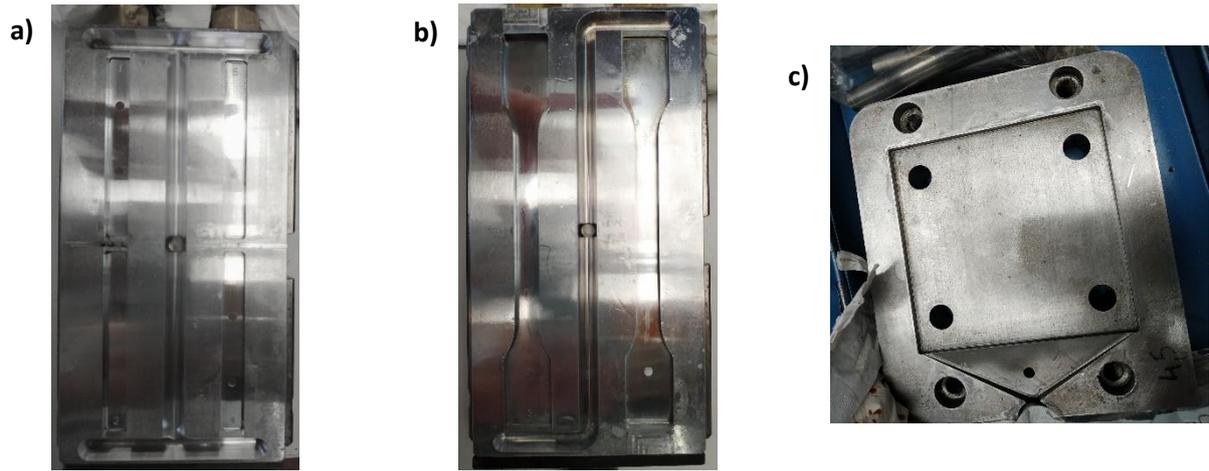


Figure P.E 2: Empreintes de moules utilisées lors des essais d'injection : a) Eprouvettes de choc, b) Eprouvettes de traction et c) Plaques de 10 x 10 cm

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était d'étudier la faisabilité du recyclage mécanique de matières plastiques contenant des retardateurs de flammes bromés (RFB). Cette étude s'est concentrée sur un gisement industriel provenant de D3E post-consommation afin de prendre en compte les difficultés intrinsèques de ces lots de matière et envisager leur recyclage à l'échelle industrielle. Un gisement d'ABS a été choisi pour l'étude puisque ce polymère est le plus présent dans les D3E.

La synthèse bibliographique a permis de faire un état des lieux sur les retardateurs de flamme bromés les plus couramment utilisés, leur mécanisme d'action et les réglementations d'utilisation et de valorisation en vigueur. Elle a également permis de mettre en évidence les problématiques liées à la présence de RFB dans la matière plastique concernant la valorisation de ces matières.

La première partie de l'étude avait pour objectif de caractériser le gisement d'étude afin de déterminer les impuretés qu'il contient, mesurer ses propriétés mécaniques et physico-chimiques et déterminer sa concentration en RFB réglementés. Une étape d'échantillonnage de ce gisement de D3E a dû être réalisée en amont pour obtenir des échantillons représentatifs qui ont été utilisés pour les analyses. En effet, le lot d'étude est un big bag d'environ 600 kg constitué de broyats d'environ 1 cm. Lors de cette étape d'échantillonnage, des éléments indésirables ont été observés et retirés manuellement tels que des pièces métalliques, des câbles électriques et des cartes de circuit imprimé. L'analyse des broyats par IRTF a également mis en évidence la présence d'autres impuretés, constituées majoritairement d'autres types polymères que l'ABS, à hauteur de 11%. Toutes ces impuretés peuvent être responsables d'hétérogénéités dans la matière et de l'amoindrissement des propriétés mécaniques mesurées. En particulier, une faible résilience de la matière ainsi qu'une forte disparité du comportement en traction ont été obtenus.

La quantification des RFB a été une étape primordiale de l'étude du fait de la législation qui s'applique sur la valorisation de la matière contenant des polluants organiques persistants (POP). Une concentration en RFB POP environ quatre fois supérieure au seuil autorisant la valorisation a été mesurée par GC-MS. Il est donc nécessaire d'extraire ces RFB pour pouvoir recycler mécaniquement la matière plastique.

Après une synthèse des différentes méthodes de traitement des matières plastiques contenant des RFB existantes dans la littérature, les méthodes consistant à extraire les RFBs ont été préférablement étudiées. L'objectif était de réduire la concentration en RFB POP pour satisfaire le seuil réglementaire et ainsi pouvoir recycler mécaniquement la matière traitée.

Des extractions solide-liquide telles que l'extraction Soxhlet, l'extraction avec agitation magnétique et l'extraction assistée par ultrasons ont donc été étudiées. Une étude sur la dissolution-précipitation de la matière a également été menée tant à l'échelle laboratoire qu'à l'échelle pilote. Une étude comparative des solvants organiques a été réalisée en amont afin de sélectionner les solvants adéquats pour ces extractions. L'éthanol et l'éther diéthylique ont été choisis pour les extractions solide-liquide tandis que le couple solvant/non-solvant acétate d'éthyle/éther diéthylique a été sélectionné pour la dissolution-précipitation réalisée à l'échelle laboratoire. Une méthode d'extraction n'utilisant pas de solvant organique mais du CO₂ supercritique (sc-CO₂) a également été étudiée car c'est une méthode réputée verte et déjà industrialisée, par exemple, dans le secteur agroalimentaire. Pour améliorer les rendements d'extraction, il est également possible d'ajouter un solvant organique au sc-CO₂ qui va

favoriser soit la diffusion des molécules à extraire dans la matrice polymère, soit leur solubilisation dans le solvant d'extraction. L'éthanol et l'éther diéthylique ont donc aussi été étudiés en tant que co-solvant lors de l'extraction $sc\text{-CO}_2$ afin de déterminer leur effet sur le rendement d'extraction des RFB. Enfin, une étude de faisabilité a été réalisée sur l'extrusion assistée par l'eau pour savoir si elle pourrait permettre d'extraire ou de modifier chimiquement les RFB. Dans chaque étude, l'efficacité de l'extraction des RFB a été mesurée ainsi que l'impact du procédé sur la matrice polymère. En effet, les pré-traitements ne doivent pas dégrader le polymère qui sera recyclé mécaniquement.

Les extractions par ultrasons et par agitation magnétique ont montré une bonne efficacité de l'éther diéthylique sur une granulométrie $< 500 \mu\text{m}$ qui a permis d'extraire environ 80% de brome et environ 99% des RFB POP. Aucune différence entre ces deux méthodes d'extraction n'a été mise en évidence avec ce solvant. En revanche, l'éthanol, certes moins efficace que l'éther diéthylique pour extraire les RFB, a montré que les ultrasons pouvaient favoriser l'extraction. En effet, $46 \pm 3\%$ de brome ont été extraits par agitation magnétique avec l'éthanol alors que $58 \pm 6\%$ de brome ont été extraits par ultrasons. L'extraction Soxhlet n'a, quant à elle, pas permis d'obtenir de résultats concluants car l'agglomération de la matière limite la diffusion des molécules à extraire et n'est pas compatible avec le recyclage mécanique.

L'extraction $sc\text{-CO}_2$ a montré son efficacité pour extraire les RFB. Les meilleurs résultats ont été obtenus à 40°C et 500 bars sur une granulométrie de $500 \mu\text{m}$. Dans ces conditions, $28 \pm 12\%$ de brome ont été extraits. Au maximum, $43,6 \pm 0,9\%$ de brome ont été extraits en utilisant l'éthanol comme co-solvant. Cependant, le rendement d'extraction doit encore être amélioré pour satisfaire le seuil légal car le brome extrait provient principalement du TBBPA qui n'est pas considéré, à ce jour, comme POP.

La dissolution-précipitation a permis d'extraire efficacement les RFB car des rendements d'extraction de $94 \pm 2\%$ de brome à l'échelle laboratoire et de $97,69 \pm 0,05\%$ à l'échelle pilote avec le procédé Creasolv[®] ont été obtenus. Cependant, seul 43,2% de la matière entrante a été récupérée à la suite du traitement Creasolv[®].

Le procédé d'extrusion assistée par l'eau n'a pas démontré d'efficacité pour extraire les RFB et l'étude n'a donc pas été poursuivie.

Tous ces procédés ont pour avantage de conserver les propriétés du polymère qui n'a pas montré de signe de dégradation à la suite de ces traitements physico-chimiques.

L'impact environnemental de ces pré-traitements a ensuite été analysé en tenant compte des flux entrants et sortants. Ces analyses ont montré que la consommation énergétique et l'utilisation de solvant étaient les principaux paramètres qui influaient sur l'impact environnemental de ces procédés. Ces paramètres devront être optimisés afin de rendre le procédé de recyclage plus viable d'un point de vue environnemental.

En considérant à la fois l'efficacité et l'impact environnemental des procédés d'extraction étudiés, l'extraction solide-liquide avec l'éther diéthylique est le meilleur compromis. En effet, l'extraction $sc\text{-CO}_2$ présente un rendement d'extraction des RFB encore insuffisant et la dissolution-précipitation a un impact environnemental important à cause de sa consommation en solvants organiques et de son faible rendement de matière traitée.

Les propriétés de l'ABS-D3E-Br traité ont ensuite été comparées à celles d'ABS commerciaux de référence. Il ne présente pas de signe de dégradation et possède des propriétés similaires à celles des ABS de référence. Cependant, sa résistance au choc est amoindrie et pourra être améliorée lors d'une étape de formulation si cela est nécessaire pour sa future application.

Enfin, pour améliorer l'aspect visuel de l'ABS traité, une solution consistant à recouvrir la matière recyclée d'une couche de matière vierge a été étudiée. Les structures bi-couches ont été réalisées par surmoulage d'un ABS-recyclé modèle sur un insert d'ABS ou d'ABS/PC vierge. Une étude théorique consistant à calculer la distance quadratique de diffusion des chaînes de polymère à l'interface a également été menée en parallèle avec l'ABS-recyclé modèle et l'ABS-D3E-Br traité. Une bonne adhésion entre les couches a été obtenue en pratique ainsi que des propriétés mécaniques supérieures ou égales à celles de la matière disposant des meilleures propriétés. Cependant, peu d'amélioration de la résilience a été obtenue donc une étape de formulation sera nécessaire si elle doit être améliorée pour l'application ciblée. Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux attendus car l'étude théorique prédisait que l'autodiffusion des chaînes de polymères ne serait pas suffisante pour garantir une bonne adhésion. La distance quadratique de diffusion à l'interface étant plus importante pour les multicouches contenant l'ABS-D3E-Br traité, il est supposé que l'adhésion entre les couches sera suffisante en pratique.

Afin de compléter ces travaux de recherches, quelques études supplémentaires pourraient être envisagées. Tout d'abord une étude d'optimisation des procédés d'extraction pourra être menée afin d'améliorer les rendements d'extraction mais aussi de diminuer les quantités de solvants utilisés et le temps d'extraction. Ensuite, l'étude pourrait être élargie à d'autres lots de matière afin de mettre en évidence l'impact de la variabilité de la composition du gisement sur l'efficacité du traitement. Il serait également intéressant d'étudier d'autres types de polymères contenant des RFB. Une étude de changement d'échelle pourra aussi être réalisée dans l'optique d'industrialiser le procédé de pré-traitement le plus efficace, à plus long terme. Enfin, d'un point de vue industriel, il serait également important de déterminer l'impact environnemental et le coût des procédés de pré-traitement optimisés en prenant en compte toutes les étapes et les intrants du procédé.

Annexes

Annexes

Annexe A : Composés détectés lors de l'ATG/GC-MS à 200°C et à 250°C	201
Annexe B : Paramètres de solubilité de Hansen et RED.....	203
Annexe C : Données utilisées pour l'étude des impacts environnementaux.....	204
Annexe D : Principe de superposition temps-température	205
Annexe E : Modèle de WLF.....	206
Annexe F : Evolution de la température dans l'épaisseur de la pièce en fonction des paramètres d'injection.....	207

Annexe A : Composés détectés lors de l'ATG/GC-MS à 200°C et à 250°C

Molécules détectées à 200°C	Molécules détectées à 250°C
Anhydride maléique	Vinyl-4 cyclohexène
Styrène	3-hydroxypropanenitrile
Benzaldéhyde	Anhydride maléique
Phénol	Ethylbenzène
α-Methylstyrène	Styrène
Benzèneacétaldéhyde	(1-méthyléthyl)benzène
Acétophénone	Benzaldéhyde
2-Phenylisopropanol	Phénol
Acide benzoïque	α-Methylstyrène
Dodéc-1-ène	Octaméthylcyclotérasiloxane
Cyclododécane	2-Méthylundécane-2-thiol
3,3'-Oxydipropionitrile	(E)-3-ethenyloct-2-en-1-ol
2,6-dibromophénol	3-benzyloxy-2-fluoro-4-methoxybenzaldéhyde
4-Phenylcyclohexene	Acétophénone
Alcool tridécylique	3-Isopropyl-2-phényl-pent-4-en-2-ol
Pentadecyl pentafluoropropionate	(Z)-Dodéc-6-ène
Cyclotétradécane	Acide benzoïque
Naphthalene-1-carbonitrile	Z,Z,Z-1,4,6,9-Nonadécatétraène
Naphthalene-2-carbonitrile	3,3-Oxydipropionitrile
2,4-bis(1,1-diméthyléthyl)phénol	tert-butyl-4 phénol
Hydroxytoluène butylé	Acide phthalamique
Acide dodécanoïque	4-phenylbutyronitrile
1-bromo-undécane	2,4-dibromophénol
1-bromo-nonane	2-Bromo-1-isopropyl-4-méthylbenzène
1-bromo-tridécane	2,4-Diméthylquinoléine
2,3,5-tribromophénol	trans-1,2-Diphénylcyclobutane
1,3-Diphénylpropane	Tétradécan-1-ol
Acrylate de dodécyle	Naphthalene-2-carbonitrile
Acrylate de tridécyle	2,4-bis(1,1-diméthyléthyl)phénol
Acide tétradécanoïque	Hydroxytoluène butylé
trans-1,2-diphénylcyclobutane	Falcarinol
(15E)-15-Heptadécéanal	[5,9-Diméthyl-1-(3-phényl-oxiran-2-yl)-déca-4,8-dienylidène]-(2-phényl-aziridin-1-yl)-amine
Hexadéc-1-ène	Rétinol
(3E)-3-Octadécène	5-Alpha-androstane-3,17-dione 17-monooxime
Acide n-hexadécanoïque	tert-Butyl-3-méthylcyclopentadécylcarbamate
Acide tridécanoïque	(1E)-4-Isopropyl-1-phényl-1,5-hexadiène-3-ol
Hexadécanal	2-Cyclohexyltéréphtalonitrile
Pentadécanal	Tris(2,3-diméthyl-2-butanyl)boroxin
Octadécanal	Dibromo(dibutyl)stannane
3-[1-(4-Cyano-1,2,3,4-tétrahydronaphthyl)]propanenitrile	2,3,5-tribromophénol
Octadec-1-ène	1,1'-(1,3-propanediyl)bis-benzène
(14E)-14-Hexadécéanal	Acrylate de dodécyle
Cyclohexadécane	2,5-Dibromo-1-benzothiophène
2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-5-méthylphénol	1-(1,3-diméthyl-3-butenyl)-4-methoxy-benzène
2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-méthylphénol	1',4',2,6,6-pentaméthyl-spiro-1-(cyclohex-2-ene)-2'-(5'-oxabicyclo[2.1.0]pentane)
4-(2-Cyanoéthyl)-1,2,3,4-tétrahydro-1-naphtalènecarbonitrile	Éthyl(diméthyl)phénylsilane
1-Bromo-octadécane	2-Phényl-1,2,3,4-tétrahydronaphtalène
Bromure de 1-hexadécylpyridinium	1,1'-(1,1-Cyclopropanediyl)dibenzène
1-Bromotétradécane	2-Méthyl-4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol

Molécules détectées à 200°C	Molécules détectées à 250°C
<p>Icosane Dodécane Tétratétracontane</p>	<p>4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol 1,1'-(1,2-Cyclobutanediyl)dibenzène Acétate de (3β,22E)-ergosta-5,7,22-trién-3-yle 1,1'-(4-Méthyl-1-pentène-2,4-diyl)dibenzène (3E)-1,1-Diphényl-4-(phénylsulfanyl)-3-butén-1-ol 5,8,11-Heptadécatriynoate de méthyle 1-Heptyl-4-méthyl-1,2,3,4-tétrahydronaphtalène 1-[2-(Hydroxyméthyl)phényl]-4-(2-méthyl-2-propanyl)cyclohexanol Heptadécanenitrile 3-Cyclohexén-1-ylbenzène 6-Quinoléinecarbonitrile Acide palmitique 4-(1-Cyanoéthyl)-1,2,3,4-tétrahydro-1-naphtalènegcarbonitrile (17β)-Estra-1,3,5(10)-trién-17-ol Palmitate de (2S)-2-hydroxy-2-[(2R)-3-hydroxy-5-oxo-4-(palmitoyloxy)-2,5-dihydro-2-furanyl]éthyle Acétate de (8Z)-7-méthyl-8-tétradécén-1-yle 8-(3-Octyl-2-oxiranyl)octanoate d'isopropyle 4-(2-Cyanoéthyl)-1,2,3,4-tétrahydro-1-naphtalènegcarbonitrile Octadécane-1-ol 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-méthylphénol Acide (9Z)-9-hexadécénoïque (9E)-9-Octadécénoate de (2-phényl-1,3-dioxolan-4-yl)méthyle 1,1'-(1,5-Hexadiène-2,5-diyl)bis(4-méthylbenzène) 1-Bromoheptadécane Acétate de (8Z)-7-méthyl-8-tétradécén-1-yle 2-(4-Nitrobutanoyl)cyclooctanone (1-Chloro-2-propanyl)benzène Diméthylcarbamothioate de S-[(2E)-1,3-diphényl-2-butén-1-yle] Acide 5,8,11,14-icosatétraynoïque Acétate de (8Z)-7-méthyl-8-tétradécén-1-yle 4-[2-(Diphénylméthyl)-2-propén-1-yl]-1-cyclopentène-1-carboxylate de méthyle Acide 2-[[2-(éthylhexyl)oxy]carbonyl]benzoïque 2,2,4,4,6,6-Hexaméthyl-1,3,5,2,4,6-trioxatrisilane</p>

Annexe B : Paramètres de solubilité de Hansen et RED

Tableau B1 : Paramètres de solubilité de Hansen des solvants^{116,150}

Solvant	V1, kmol/m ³	δ (MJ/m ³) ^{1/2}	δ_d (MJ/m ³) ^{1/2}	δ_p (MJ/m ³) ^{1/2}	δ_h (MJ/m ³) ^{1/2}
Toluène	106,8	18,2	18	1,4	2
Dichlorométhane	63,9	20,3	18,2	6,3	7,8
Ether diéthylique	85,7	20,5	19	1,8	7,4
Acétone	74	19,9	15,5	10,4	6,9
Cyclohexanone	104	18,8	16,3	7,1	6,1
Acétate d'éthyle	98,5	18,6	15,8	5,3	7,2
Méthanol	40,7	29,1	15,1	12,2	22,2
Ethanol	66,8	26,4	15,8	8,8	19,4
propan-1-ol	75,2	24,4	15,8	6,7	17,3
2-Propanol	76,8	23,5	15,8	6,1	16,4
Eau	18	47,9	15,5	16	42,3
Tétrahydrofurane (THF)	79,9	22,5	19	10,2	3,7

Tableau B2 : Paramètres des solubilité de Hansen pour l'ABS¹⁴⁹

Polymère	δ_d (MJ/m ³) ^{1/2}	δ_p (MJ/m ³) ^{1/2}	δ_h (MJ/m ³) ^{1/2}	R ₀
ABS (1:2:4)	21,72	8,56	3,89	12,1
ABS (40% SAN)	20,04	10,59	5,06	11,8
ABS CR	16,3	2,7	7,1	7,8
R ABS	17,6	8,6	6,4	10,9

Tableau B3 : RED calculés pour différents couples de solvants et d'ABS

Solvants	Ra/R0			
	ABS (1:2:4)	ABS (40% SAN)	ABS CR	R ABS
Toluène	0,87	0,89	0,80	0,78
Dichlorométhane	0,69	0,53	0,68	0,27
Ether diéthylique	0,77	0,79	0,70	0,68
Acétone	1,07	0,79	1,01	0,42
Cyclohexanone	0,92	0,71	0,58	0,28
Acétate d'éthyle	1,05	0,87	0,36	0,45
Méthanol	1,89	1,68	2,31	1,56
Ethanol	1,61	1,42	1,76	1,24
propan-1-ol	1,48	1,30	1,41	1,07
2-Propanol	1,44	1,26	1,28	1,00
Eau	3,39	3,28	4,83	3,38
Tétrahydrofurane (THF)	0,47	0,21	1,26	0,39

Annexe C : Données utilisées pour l'étude des impacts environnementaux

Procédé	Entrées connues de la technosphère		Sortants connus vers la technosphère	
	Matériaux, produits	Energies	Produits évités	Déchets pour traitement
Extraction Soxhlet	Ether diéthylique : 4,46 kg Eau de refroidissement : 70 kg	Chauffage et agitation : 1512 Wh Distillation : 1483 Wh Séchage : 16694 Wh	ABS : 1 kg Ether diéthylique : 3,57 kg	Additifs : 0,13 kg
Extraction assistée par ultrasons	Ether diéthylique : 8,023 kg Eau de refroidissement : 70 kg	Ultrasons : 2127 Wh Filtration : 90 Wh Distillation : 2356 Wh Séchage : 16694 Wh	ABS : 1 kg Ether diéthylique : 6,42 kg	Additifs : 0,13 kg
Extraction avec agitation magnétique	Ether diéthylique : 8,023 kg Eau de refroidissement : 70 kg	Chauffage et agitation : 1512 Wh Filtration : 90 Wh Distillation : 2356 Wh Séchage : 16694 Wh	ABS : 1 kg Ether diéthylique : 6,42 kg	Additifs : 0,13 kg
Extraction sc-CO ₂	CO ₂ liquide : 5 kg	Unité extraction sc-CO ₂ : 30 000 Wh	ABS : 1 kg CO ₂ liquide : 4,5 kg	Additifs : 0,13 kg
Extraction sc-CO ₂ avec co-solvant	CO ₂ liquide : 5 kg Ether diéthylique : 0,25 kg	Unité extraction sc-CO ₂ : 30 000 Wh	ABS : 1 kg CO ₂ liquide : 4,5 kg	Additifs : 0,13 kg Co-solvant : 0,25 kg
Dissolution-précipitation	Acétate d'éthyle : 24 kg Ether diéthylique : 79,92 kg Eau de refroidissement : 35 kg	Chauffage et agitation : 1008 Wh Filtration : 1170 Wh Distillation : 7701 Wh Séchage : 16694 Wh	ABS : 1 kg Acétate d'éthyle : 19,20 kg Ether diéthylique : 63,93 kg	ABS et additifs : 1 kg

Annexe D : Principe de superposition temps-température

Le principe de superposition temps-température est utilisé pour former des courbes maîtresses à la température de référence de 230°C et élargir la gamme de fréquence d'analyse. Ce principe considère une équivalence entre le temps et la température, c'est-à-dire qu'un phénomène physique se produisant à une température donnée et en un temps donné se produira en un temps plus court si la température est plus élevée. Par exemple, les mouvements moléculaires sont facilités par une augmentation de température donc les temps de relaxation d'un polymère diminuent lorsque la température est plus élevée. Il est donc possible de superposer des courbes obtenues à différentes températures et d'obtenir une courbe maîtresse à une température choisie comme référence (Figure D1).¹⁹³

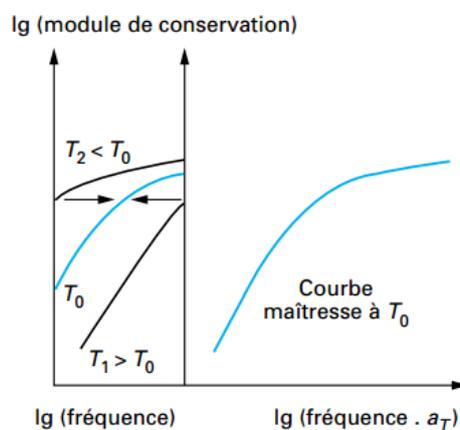


Figure D1 : Application de la superposition temps-température pour obtenir une courbe maîtresse à une température de référence T_0 .¹⁹³

Annexe E : Modèle de WLF

La relation qui décrit le modèle de Cross-WLF est la suivante :

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau^*}\right)^{1-n}}$$

où :

- η est la viscosité de la matière (Pa.s)
- η_0 est la viscosité pour un taux de cisaillement nul (Pa.s)
- $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement (s^{-1})
- τ^* est la contrainte critique à la transition avec le plateau newtonien
- n est l'indice de la loi de puissance

La viscosité au taux cisaillement nul est définie par l'équation suivante :

$$\eta_0 = D_1 \exp\left(-\frac{A_1(T - T^*)}{A_2 + (T - T^*)}\right)$$

où

- T est la température (K)
- T^* est la température de transition vitreuse définie par $T^* = D_2 + D_3P$ où P est la pression (Pa)
- $A_2 = A_3 + D_3P$
- D_1 est la viscosité à une température de référence et A_1, A_3, D_2 et D_3 sont des paramètres à ajuster

Annexe F : Evolution de la température dans l'épaisseur de la pièce en fonction des paramètres d'injection

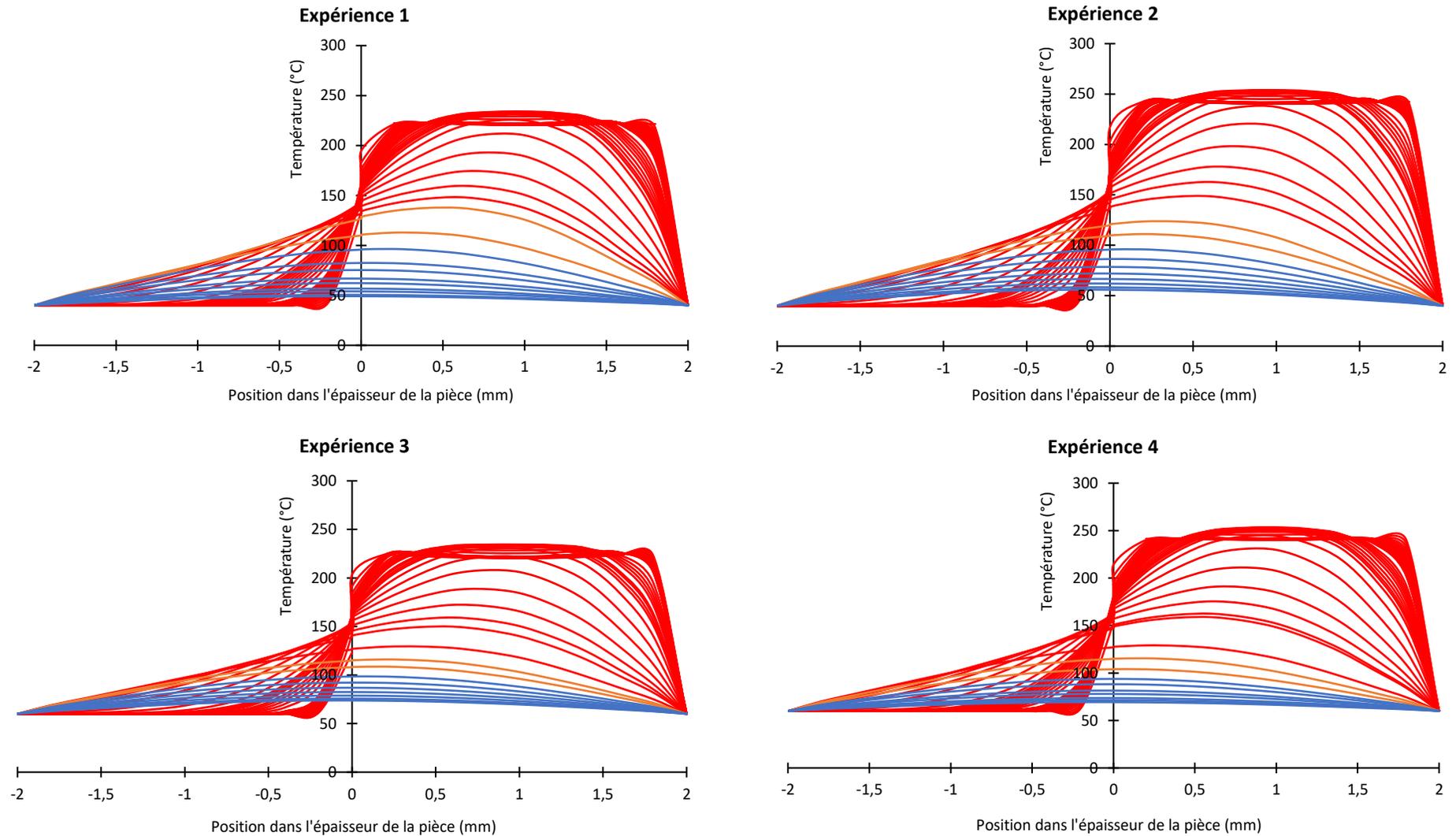


Figure F1 : Profils de température obtenus dans l'épaisseur de la pièce en fonction des conditions expérimentales pour le multicouche ABS/PC – ABS recyclé

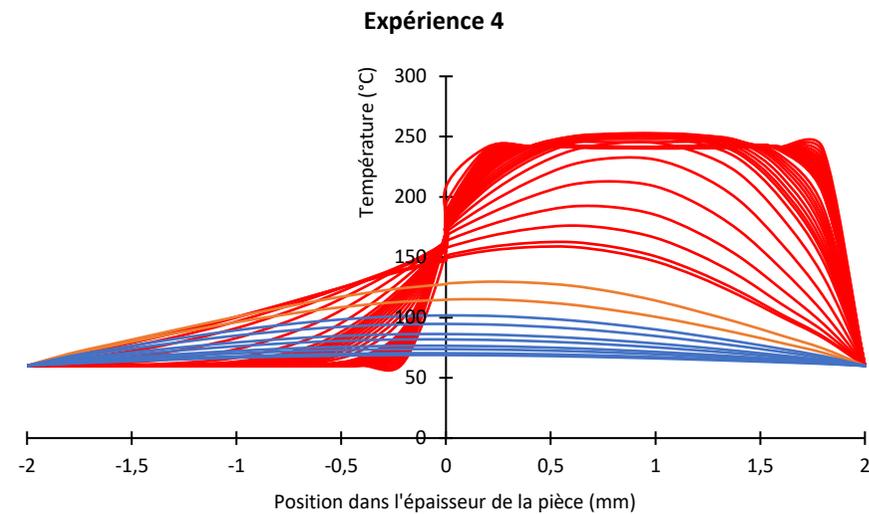
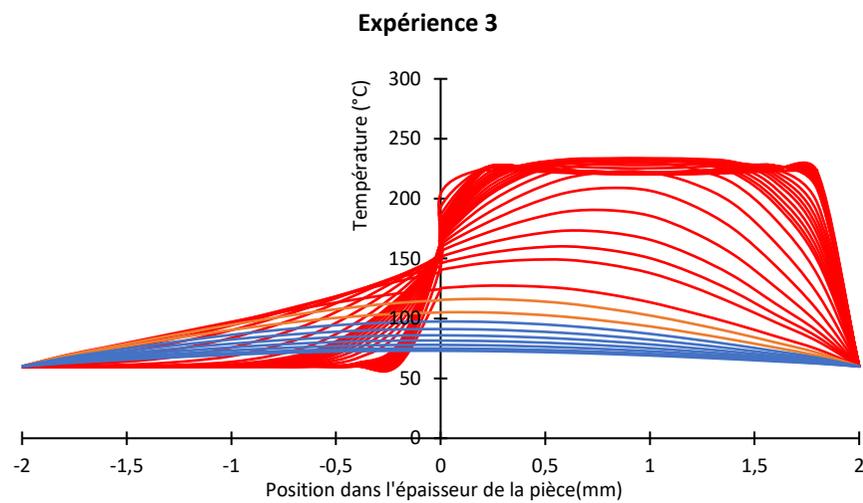
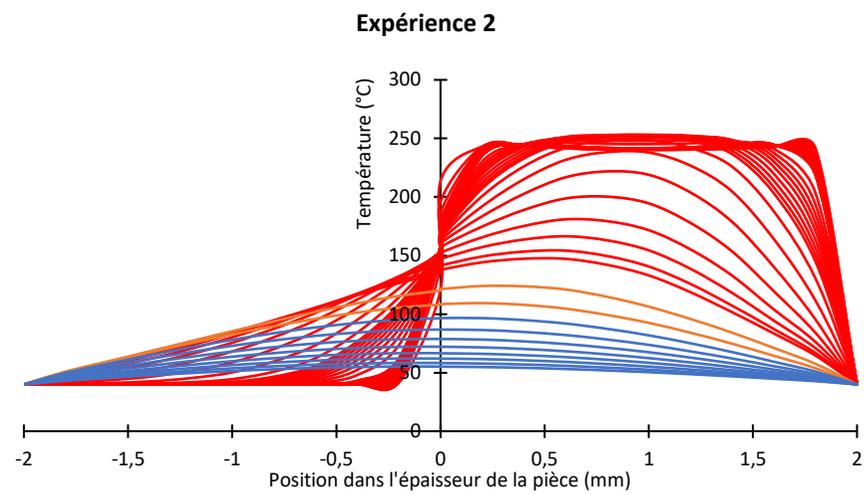
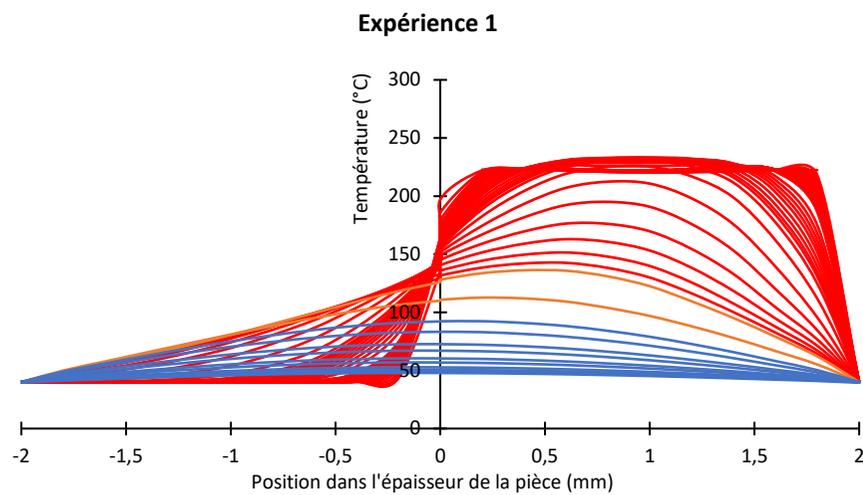


Figure F2 : Evolution de la température dans l'épaisseur de la pièce en fonction des paramètres d'injection pour le multicouche ABS/PC – ABS-D3E-Br traité

Références bibliographiques

- (1) Fangeat, E.; Deprouw, A.; Jover, M.; Borie, M. *Rapport annuel du registre des déchets d'équipements électriques et électroniques - données 2018*; 2019; p 112.
- (2) Deprouw, A.; Jover, M.; Chouvinc, S.; Fangeat, E. *Rapport Annuel Du Registre Des Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques*; Deloitte Développement Durable et ADEME, 2017; p 132.
- (3) *Directive 2008/98/CE du Parlement européen et du Conseil du 19 novembre 2008 relative aux déchets et abrogeant certaines directives (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)*; 2008; Vol. OJ L.
- (4) *2012/19/EU. Directive 2012/19/EU of the European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)*; 2012.
- (5) Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (POP). Les 9 Nouveaux POP. 2010.
- (6) UNEP. *Report of the Conference of the Parties to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants on the Work of Its Eighth Meeting*; UNEP/POPS/COP.8/32; 2017.
- (7) *Règlement (UE) 2019/1021 du Parlement européen et du Conseil du 20 juin 2019 concernant les polluants organiques persistants (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE.)*; 2019; Vol. 169.
- (8) Delavelle, C.; Fayolles, D. *Caractérisation Des Plastiques Contenus Dans Les DEEE et État Des Lieux de La Valorisation de Ces Plastiques*; AJI-EUROPE & ADEME, 2005.
- (9) Maris, E.; Botané, P.; Wavrer, P.; Froelich, D. Characterizing Plastics Originating from WEEE: A Case Study in France. *Miner. Eng.* **2015**, *76*, 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.12.034>.
- (10) Brossas, J. *Retardateurs de Flammes*; Ed. Techniques Ingénieur, 1999.
- (11) Pivnenko, K.; Granby, K.; Eriksson, E.; Astrup, T. F. Recycling of Plastic Waste: Screening for Brominated Flame Retardants (BFRs). *Waste Manag.* **2017**, *69*, 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.038>.
- (12) Brominated Flame Retardants, Danish Environmental Protection Agency https://www2.mst.dk/udgiv/Publications/1999/87-7909-416-3/html/helepubl_eng.htm (accessed Feb 15, 2018).
- (13) Lucas, D.; Petty, S. M.; Keen, O.; Luedeka, B.; Schlummer, M.; Weber, R.; Yazdani, R.; Riise, B.; Rhodes, J.; Nightingale, D.; Diamond, M. L.; Vijgen, J.; Lindeman, A.; Blum, A.; Koshland, C. P. Methods of Responsibly Managing End-of-Life Foams and Plastics Containing Flame Retardants: Part II. *Environ. Eng. Sci.* **2017**. <https://doi.org/10.1089/ees.2017.0380>.
- (14) Camino, G.; Costa, L.; Luda di Cortemiglia, M. P. Overview of Fire Retardant Mechanisms. *Polym. Degrad. Stab.* **1991**, *33* (2), 131–154. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(91\)90014-I](https://doi.org/10.1016/0141-3910(91)90014-I).
- (15) Bourbigot, S.; Duquesne, S. Fire Retardant Polymers: Recent Developments and Opportunities. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17* (22), 2283. <https://doi.org/10.1039/b702511d>.
- (16) Le triangle du feu <http://tpe-llmt.e-monsite.com/pages/le-developpement-d-un-incendie/i-le-fonctionnement-du-feu.html> (accessed Sep 25, 2018).
- (17) Zope, I. S. *Fire Retardancy Behavior of Polymer/Clay Nanocomposites*, Springer, 2018.
- (18) Cottrell, T. L. *The Strengths of Chemical Bonds*, 2d ed.; Butterworth, 1958.
- (19) Hahladakis, J. N.; Velis, C. A.; Weber, R.; Iacovidou, E.; Purnell, P. An Overview of Chemical Additives Present in Plastics: Migration, Release, Fate and Environmental Impact during Their Use, Disposal and Recycling. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *344*, 179–199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.014>.
- (20) Ezechiáš, M.; Covino, S.; Cajthaml, T. Ecotoxicity and Biodegradability of New Brominated Flame Retardants: A Review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2014**, *110*, 153–167. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.08.030>.
- (21) *Note d'appui Scientifique et Technique de l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et Du Travail Relative à La Présence de Composés Polybromés Dans Les Eaux Continentales et Les Eaux Destinées à La Consommation Humaine*; Appui scientifique et technique de l'Anses Saisine n°2009-SA-0331; Anses, 2014.

- (22) UNEP. *Guidance on Best Available Techniques and Best Environmental Practices for the Recycling and Disposal of Wastes Containing Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) Listed under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*; Stockholm Convention, 2017.
- (23) Zhou, H.; Yin, N.; Faiola, F. Tetrabromobisphenol A (TBBPA): A Controversial Environmental Pollutant. *J. Environ. Sci.* **2020**, *97*, 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.04.039>.
- (24) Kousaiti, A. Assessment of Tetrabromobisphenol-A (TBBPA) Content in Plastic Waste Recovered from WEEE. *J. Hazard. Mater.* **2019**, 121641. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121641>.
- (25) Kacew, S.; Blais, M. S.; Hayes, A. W.; Droege, W.; Osimitz, T. G. Benefit versus Risk Associated with the Use of Brominated Flame Retardants. *Curr. Opin. Toxicol.* **2020**, *22*, 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.cotox.2020.05.003>.
- (26) Shaw, S. D.; Blum, A.; Weber, R.; Kannan, K.; Rich, D.; Lucas, D.; Koshland, C. P.; Dobraca, D.; Hanson, S.; Birnbaum, L. S. Halogenated Flame Retardants: Do the Fire Safety Benefits Justify the Risks? *Rev. Environ. Health* **2010**, *25* (4), 261–305.
- (27) Drage Daniel; Harden Fiona; Jeffery Tomas. Human Biomonitoring in Australian Children: Brominated Flame Retardants Decrease from 2006 to 2015. *Environ. Int.* **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.11.044>.
- (28) Kuo, L.-J.; Cade, S. E.; Cullinan, V.; Schultz, I. R. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Plasma from E-Waste Recyclers, Outdoor and Indoor Workers in the Puget Sound, WA Region. *Chemosphere* **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.006>.
- (29) Lee, H.-J.; Jung, J.-H.; Kwon, J.-H. Evaluation of the Bioaccumulation Potential of Selected Alternative Brominated Flame Retardants in Marine Fish Using in Vitro Metabolic Transformation Rates. *Sci. Total Environ.* **2019**, *653*, 1333–1342. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.432>.
- (30) Ontiveros-Cuadras, J. F.; Ruiz-Fernández, A. C.; Sanchez-Cabeza, J. A.; Sericano, J.; Pérez-Bernal, L. H.; Páez-Osuna, F.; Dunbar, R. B.; Mucciarone, D. A. Recent History of Persistent Organic Pollutants (PAHs, PCBs, PBDEs) in Sediments from a Large Tropical Lake. *J. Hazard. Mater.* **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.010>.
- (31) Harju, M.; Heimstad, E.; Herzke, D.; Sandanger, T.; Posner, S.; Wania, F. *Emerging “New” Brominated Flame Retardants in Flame Retarded Products and the Environment: Current State of Knowledge and Monitoring Requirements*; Norwegian Pollution Control Authority, 2009; p 114.
- (32) 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.147>.
- (33) *Règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l’enregistrement, l’évaluation et l’autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) n° 793/93 du Conseil et le règlement (CE) n° 1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et 2000/21/CE de la Commission*; 2006; Vol. 396.
- (34) *Règlement (UE) 2017/227 de la Commission du 9 février 2017 modifiant l’annexe XVII du règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l’enregistrement, l’évaluation et l’autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), en ce qui concerne l’oxyde de bis(pentabromophényle) (Texte présentant de l’intérêt pour l’EEE.)*; 2017; Vol. 035.
- (35) *Directive 2011/65/UE du Parlement européen et du Conseil du 8 juin 2011 relative à la limitation de l’utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques Texte présentant de l’intérêt pour l’EEE*; 2011; Vol. OJ L.
- (36) Demain Environnement. Valorisation et traitement des matières <http://www.groupe-demain.coop/activites/demain-environnement/valorisation-matiere-premiere-2.html> (accessed Jul 30, 2018).

- (37) NOR : DEVP1238608C. *Circulaire Du 30 Novembre 2012 Relative à La Gestion Des Plastiques Issus Des Déchets d'équipements Électriques et Électroniques*; 2012.
- (38) *Tri et Classement Des Plastiques Des Déchets d'équipements Électriques et Électroniques*; INERIS-DRC-17-164547-01461B; INERIS, 2017.
- (39) Schlummer, M. Recycling of Postindustrial and Postconsumer Plastics Containing Flame Retardants. In *Polymer Green Flame Retardants*; Elsevier, 2014; pp 869–889. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53808-6.00025-1>.
- (40) Gundupalli, S. P.; Hait, S.; Thakur, A. A Review on Automated Sorting of Source-Separated Municipal Solid Waste for Recycling. *Waste Manag.* **2017**, *60*, 56–74. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.09.015>.
- (41) CRITT. *Techniques de Tri /Séparation Des Matières Plastiques : Avantages, Limitations et Nouveautés Technologiques*, 2011.
- (42) Delavelle, C. *Etat de l'art des technologies d'identification et de tri des déchets*; ADEME, 2012; p 169.
- (43) Turner, A. Black Plastics: Linear and Circular Economies, Hazardous Additives and Marine Pollution. *Environ. Int.* **2018**, *117*, 308–318. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.04.036>.
- (44) Schlummer, M.; Mäurer, A. Recycling of Styrene Polymers from Shredded Screen Housings Containing Brominated Flame Retardants. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102* (2), 1262–1273. <https://doi.org/10.1002/app.24377>.
- (45) Ausset, S. *Procédé de Recyclage de Mélanges ABS-PC Issus de Déchets d'équipements Électriques et Électroniques (DEEE)*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2013.
- (46) Maris, J.; Bourdon, S.; Brossard, J.-M.; Cauret, L.; Fontaine, L.; Montembault, V. Mechanical Recycling: Compatibilization of Mixed Thermoplastic Wastes. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *147*, 245–266. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.001>.
- (47) Clift, R. Overview Clean Technology—The Idea and the Practice. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *68* (4), 347–350. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199704\)68:4<347::AID-JCTB667>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199704)68:4<347::AID-JCTB667>3.0.CO;2-L).
- (48) Ma, C.; Yu, J.; Wang, B.; Song, Z.; Xiang, J.; Hu, S.; Su, S.; Sun, L. Chemical Recycling of Brominated Flame Retarded Plastics from E-Waste for Clean Fuels Production: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *61*, 433–450. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.020>.
- (49) Deng, C.; Li, Y.; Li, J.; Chen, Y.; Li, H. Emission Characteristics of PBDEs during Flame-Retardant Plastics Extruding Process: Field Investigation and Laboratorial Simulation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, *24* (28), 22450–22457. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9685-y>.
- (50) Imai, T.; Hamm, S.; Rothenbacher, K. P. Comparison of the Recyclability of Flame-Retarded Plastics. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37* (3), 652–656. <https://doi.org/10.1021/es025771c>.
- (51) Zhang, C.-C.; Zhang, F.-S. Removal of Brominated Flame Retardant from Electrical and Electronic Waste Plastic by Solvothermal Technique. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *221–222*, 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.033>.
- (52) Bunte, G.; Härdle, Th.; Krause, H.; Marioth, E. Extraction of Brominated Flame Retardants with Supercritical CO₂. *Process Technol. Proc.* **1996**, 535–539. [https://doi.org/10.1016/S0921-8610\(96\)80093-8](https://doi.org/10.1016/S0921-8610(96)80093-8).
- (53) Altwaiq, A. mnim; Wolf, M.; van Eldik, R. Extraction of Brominated Flame Retardants from Polymeric Waste Material Using Different Solvents and Supercritical Carbon Dioxide. *Anal. Chim. Acta* **2003**, *491* (1), 111–123. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00785-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00785-2).
- (54) Peng, S.; Liang, S.; Yu, M. Extraction of Polybrominated Diphenyl Ethers from Plastic Solution by Supercritical Carbon Dioxide Anti-Solvent. *Procedia Environ. Sci.* **2012**, *16*, 327–334. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.046>.
- (55) Cagnetta, G.; Zhang, K.; Zhang, Q.; Huang, J.; Yu, G. Mechanochemical Pre-Treatment for Viable Recycling of Plastic Waste Containing Haloorganics. *Waste Manag.* **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.008>.
- (56) Grause, G.; Fonseca, J. D.; Tanaka, H.; Bhaskar, T.; Kameda, T.; Yoshioka, T. A Novel Process for the Removal of Bromine from Styrene Polymers Containing Brominated Flame Retardant.

- Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *112*, 86–93.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.017>.
- (57) Maschke, U.; Poutch, F.; Khelifi, S.; Debert, J.-M.; Agguine, Y.; Laouedj, N. E. N.; Khouba, Z.; Bouberka, Z.; Nadim, A.; Gobert, P.; Evrard, L. A Method of Deactivating Derivatives of Brominated Contained in Plastic Materials. FR3009684B1, July 21, 2017.
- (58) Zhan, L.; Zhao, X.; Ahmad, Z.; Xu, Z. Leaching Behavior of Sb and Br from E-Waste Flame Retardant Plastics. *Chemosphere* **2020**, *245*, 125684.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125684>.
- (59) Brebu, M.; Bhaskar, T.; Muto, A.; Sakata, Y. Alkaline Hydrothermal Treatment of Brominated High Impact Polystyrene (HIPS-Br) for Bromine and Bromine-Free Plastic Recovery. *Chemosphere* **2006**, *64* (6), 1021–1025. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.036>.
- (60) Creacycle - Plants <https://www.creacycle.de/en/creasolv-plants.html> (accessed Jul 24, 2020).
- (61) Perrut, M. Supercritical Fluid Applications: Industrial Developments and Economic Issues. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39* (12), 4531–4535. <https://doi.org/10.1021/ie000211c>.
- (62) Maschke, U.; Poutch, F.; Khelifi, S.; Debert, J.-M.; Agguine, Y.; Laouedj, née E. N.; Khouba, Z.; Bouberka, Z.; Nadim, A.; Gobert, P.; Evrard, L. Procédé de Désactivation de Dérivés Bromés Contenus Dans Des Matériaux Plastiques. EP2839863A1, February 25, 2015.
- (63) Yang, X.; Sun, L.; Xiang, J.; Hu, S.; Su, S. Pyrolysis and Dehalogenation of Plastics from Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE): A Review. *Waste Manag.* **2013**, *33* (2), 462–473. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.07.025>.
- (64) Onwudili, J. A.; Williams, P. T. Degradation of Brominated Flame-Retarded Plastics (Br-ABS and Br-HIPS) in Supercritical Water. *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *49* (3), 356–368. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.03.006>.
- (65) Wang, Y.; Zhang, F.-S. Degradation of Brominated Flame Retardant in Computer Housing Plastic by Supercritical Fluids. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *205–206*, 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.055>.
- (66) Hall, W. J.; Mitan, N. M. M.; Bhaskar, T.; Muto, A.; Sakata, Y.; Williams, P. T. The Co-Pyrolysis of Flame Retarded High Impact Polystyrene and Polyolefins. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *80* (2), 406–415. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.05.002>.
- (67) Brebu, M.; Bhaskar, T.; Murai, K.; Muto, A.; Sakata, Y.; Uddin, Md. A. The Effect of PVC and/or PET on Thermal Degradation of Polymer Mixtures Containing Brominated ABS. *Fuel* **2004**, *83* (14), 2021–2028. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.04.011>.
- (68) 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. <https://doi.org/10.1007/s10163-010-0306-9>.
- (69) Ma, C.; Sun, L.; Jin, L.; Zhou, C.; Xiang, J.; Hu, S.; Su, S. Effect of Polypropylene on the Pyrolysis of Flame Retarded High Impact Polystyrene. *Fuel Process. Technol.* **2015**, *135*, 150–156. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.12.011>.
- (70) Brebu, M.; Uddin, M. A.; Muto, A.; Sakata, Y.; Vasile, C. Catalytic Degradation of Acrylonitrile–Butadiene–Styrene into Fuel Oil 1. The Effect of Iron Oxides on the Distribution of Nitrogen-Containing Compounds. *Energy Fuels* **2001**, *15* (3), 559–564. <https://doi.org/10.1021/ef000124x>.
- (71) Brebu, M.; Uddin, M. A.; Muto, A.; Sakata, Y.; Vasile, C. Catalytic Degradation of Acrylonitrile–Butadiene–Styrene into Fuel Oil 2. Changes in the Structure and Catalytic Activity of Iron Oxides. *Energy Fuels* **2001**, *15* (3), 565–570. <https://doi.org/10.1021/ef000125p>.
- (72) Vasile, C.; Brebu, M. A.; Karayildirim, T.; Yanik, J.; Darie, H. Feedstock Recycling from Plastics and Thermosets Fractions of Used Computers. II. Pyrolysis Oil Upgrading. *Fuel* **2007**, *86* (4), 477–485. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.010>.
- (73) Arrêté du 20/09/02 relatif aux installations d’incinération et de co-incinération de déchets dangereux | AIDA https://aida.ineris.fr/consultation_document/5277 (accessed Apr 22, 2020).

- (74) Cosate de Andrade, M. F.; Souza, P. M. S.; Cavalett, O.; Morales, A. R. Life Cycle Assessment of Poly(Lactic Acid) (PLA): Comparison Between Chemical Recycling, Mechanical Recycling and Composting. *J. Polym. Environ.* **2016**, *24* (4), 372–384. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0787-2>.
- (75) Perugini, F.; Mastellone, M. L.; Arena, U. A Life Cycle Assessment of Mechanical and Feedstock Recycling Options for Management of Plastic Packaging Wastes. *Environ. Prog.* **2005**, *24* (2), 137–154. <https://doi.org/10.1002/ep.10078>.
- (76) Barthès, M.-L. Régénération d'ABS et de PC Issus de DEEE Sous Forme d'alliages de Polymères Techniques Ou de Nanocomposites. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2010.
- (77) Locatelli, P. J.-L.; Riess, G. Etude de copolymères greffés ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène) V. Mécanisme et cinétique de la réaction de greffage. *Angew. Makromol. Chem.* **1974**, *35* (1), 57–74. <https://doi.org/10.1002/apmc.1974.050350105>.
- (78) Alkhuder, A. Structuration Des Mélanges ABS/PC En Vue Du Recyclage Des DEEE. Thèse de doctorat, Conservatoire national des arts et métiers-CNAM, 2014.
- (79) INRS. Poly(Acrylonitrile/Butadiène/Styrène) ABS.
- (80) Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Polymers. In *Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2010; pp 211–267. <https://doi.org/10.1002/9780470881712.ch8>.
- (81) Kim, H.; Keskkula, H.; Paul, D. R. Effect of Acrylonitrile Content on the Toughness of ABS Materials. *Polymer* **1991**, *32* (8), 1447–1455. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(91\)90425-l](https://doi.org/10.1016/0032-3861(91)90425-l).
- (82) Tan, Z. Y.; Xu, X. F.; Sun, S. L.; Zhou, C.; Ao, Y. H.; Zhang, H. X.; Han, Y. Influence of Rubber Content in ABS in Wide Range on the Mechanical Properties and Morphology of PC/ABS Blends with Different Composition. *Polym. Eng. Sci.* **2006**, *46* (10), 1476–1484. <https://doi.org/10.1002/pen.20584>.
- (83) Balart, R.; López, J.; García, D.; Dolores Salvador, M. Recycling of ABS and PC from Electrical and Electronic Waste. Effect of Miscibility and Previous Degradation on Final Performance of Industrial Blends. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41* (9), 2150–2160. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.04.001>.
- (84) Kulich, D.; Gaggari, S.; Lowry, V.; Stepien, R. *Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Polymers-Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; 2001.
- (85) Karahaliou, E.-K.; Tarantili, P. A. Stability of ABS Compounds Subjected to Repeated Cycles of Extrusion Processing. *Polym. Eng. Sci.* **2009**, *49* (11), 2269–2275. <https://doi.org/10.1002/pen.21480>.
- (86) Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3. ed.; Wiley: Chichester, 2001.
- (87) Afnor. XP CEN/TS 17188 - Matériaux obtenus à partir de pneus usagés non réutilisables (PUNR) - Méthode d'échantillonnage de granulats et de poudrettes stockés dans des big-bags <https://www.boutique.afnor.org/norme/xp-cen-ts-17188/materiaux-obtenus-a-partir-de-pneus-usages-non-reutilisables-punr-methode-d-echantillonnage-de-granulats-et-de-poudrettes-stocke/article/922730/fa188286> (accessed Nov 19, 2019).
- (88) Rabeau Epsztein, S.; de Fombelle, M. A. J.; Falher, T.; Jouannet, D.; Gallone, T.; Cauret, L. Substitution of Virgin Material by Recycled Material from End-of-Life Vehicle (ELV). *Key Eng. Mater.* **2014**, *611–612*, 836–843. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.611-612.836>.
- (89) Legodi, M. A.; de Waal, D.; Potgieter, J. H.; Potgieter, S. S. Rapid Determination of CaCO₃ in Mixtures Utilising FT—IR Spectroscopy. *Miner. Eng.* **2001**, *14* (9), 1107–1111. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(01\)00116-9](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(01)00116-9).
- (90) Barthès, M.-L. Régénération d'ABS et de PC Issus de DEEE Sous Forme d'alliages de Polymères Techniques Ou de Nanocomposites, Université Bordeaux 1, 2010.
- (91) International Electrotechnical Commission. *Determination of Certain Substances in Electrotechnical Products - Part 6: Polybrominated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl*

- Ethers in Polymers by Gas Chromatography -Mass Spectrometry (GC-MS)*, IEC 62321-6:2015.; 2015.
- (92) 850/2004/EC. Regulation (EC) NO 850/2004 of the European Parliament and of the Council of 29 April 2004 on persistent organic pollutants and amending Directive 79/117/EEC; 2004; Vol. 158.
- (93) Wypych, G. *Handbook of Polymers*, 2nd edition.; CP, ChemTec Publishing: Toronto, 2016.
- (94) Liu, X.; Wu, Q. PP/Clay Nanocomposites Prepared by Grafting-Melt Intercalation. *Polymer* **2001**, 42 (25), 10013–10019. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00561-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00561-4).
- (95) Grause, G.; Ishibashi, J.; Kameda, T.; Bhaskar, T.; Yoshioka, T. Kinetic Studies of the Decomposition of Flame Retardant Containing High-Impact Polystyrene. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, 95 (6), 1129–1137. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.008>.
- (96) Grause, G.; Karakita, D.; Ishibashi, J.; Kameda, T.; Bhaskar, T.; Yoshioka, T. TG–MS Investigation of Brominated Products from the Degradation of Brominated Flame Retardants in High-Impact Polystyrene. *Chemosphere* **2011**, 85 (3), 368–373. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.06.104>.
- (97) Czégény, Zs.; Jakab, E.; Blazsó, M.; Bhaskar, T.; Sakata, Y. Thermal Decomposition of Polymer Mixtures of PVC, PET and ABS Containing Brominated Flame Retardant: Formation of Chlorinated and Brominated Organic Compounds. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, 96, 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.03.006>.
- (98) Jakab, E.; Uddin, Md. A.; Bhaskar, T.; Sakata, Y. Thermal Decomposition of Flame-Retarded High-Impact Polystyrene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2003**, 68–69, 83–99. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00075-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00075-5).
- (99) Universalis, E. RUTILE <http://www.universalis.fr/encyclopedie/rutile/> (accessed Oct 19, 2018).
- (100) Universalis, E. ILMÉNITE <http://www.universalis.fr/encyclopedie/ilmenite/> (accessed Oct 19, 2018).
- (101) Almashhori, K.; Ali, T. T.; Saeed, A.; Alwafi, R.; Aly, M.; Al-Hazmi, F. E. Antibacterial and Photocatalytic Activities of Controllable (Anatase/Rutile) Mixed Phase TiO₂ Nanophotocatalysts Synthesized *via* a Microwave-Assisted Sol–Gel Method. *New J. Chem.* **2020**, 44 (2), 562–570. <https://doi.org/10.1039/C9NJ03258D>.
- (102) Guillemot, M.; Patrascu, C. Plastiques, Risque et Analyse Thermique - Les Additifs. INRS April 2019.
- (103) Comment le dioxyde de titane protège-t-il les plastiques exposés aux éléments naturels? TDMA, 2018.
- (104) Taghinejad, S. F.; Behrouzi, M.; Asiaban, S. Investigation of the Rheological Behavior of Titanium Dioxide Pigmented Acrylonitrile–Butadiene–Styrene Polymer. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 124 (3), 2016–2021. <https://doi.org/10.1002/app.35225>.
- (105) Wyart, D. *Colorants et pigments*; Ed. Techniques Ingénieur, 2010.
- (106) Dalbin, S.; Pommier, N. Métallisation des plastiques - Préparation par voie chimique. **2009**, 24.
- (107) Evangelopoulos, P.; Persson, H.; Kantarelis, E.; Yang, W. Performance Analysis and Fate of Bromine in a Single Screw Reactor for Pyrolysis of Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE). *Process Saf. Environ. Prot.* **2020**, 143, 313–321. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.07.006>.
- (108) Kiddee, P.; Pradhan, J. K.; Mandal, S.; Biswas, J. K.; Sarkar, B. An Overview of Treatment Technologies of E-Waste. In *Handbook of Electronic Waste Management*; Elsevier, 2020; pp 1–18. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817030-4.00022-X>.
- (109) Dossiers CHSCT : La prévention des risques dans les industries et laboratoires de micro-électronique http://www.officiel-prevention.com/formation/fiches-metier/detail_dossier_CHSCT.php?rub=89&ssrub=206&dossid=411 (accessed Apr 8, 2020).
- (110) Armelle Roncin. Etude de la modification des propriétés rhéologiques linéaires et non linéaires par ingénierie moléculaire. Vers le contrôle des propriétés adhésives de matériaux autocollants., Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2011.

- (111) Bertin, M.-P.; Marin, G.; Montfort, J.-P. Viscoelastic Properties of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Polymers in the Molten State. *Polym. Eng. Sci.* **1995**, *35* (17), 1394–1406. <https://doi.org/10.1002/pen.760351711>.
- (112) Ragaert, K.; Delva, L.; Van Geem, K. Mechanical and Chemical Recycling of Solid Plastic Waste. *Waste Manag.* **2017**, *69*, 24–58. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>.
- (113) Arostegui, A.; Sarrionandia, M.; Aurrekoetxea, J.; Urrutibeascoa, I. Effect of Dissolution-Based Recycling on the Degradation and the Mechanical Properties of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91* (11), 2768–2774. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.03.019>.
- (114) ISO 6427:2013(Fr), Plastiques — Détermination Des Matières Extractibles Par Des Solvants Organiques (Méthodes Conventionnelles).
- (115) Möller, J.; Strömberg, E.; Karlsson, S. Comparison of Extraction Methods for Sampling of Low Molecular Compounds in Polymers Degraded during Recycling. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44* (6), 1583–1593. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.03.027>.
- (116) Ügdüler, S.; Van Geem, K. M.; Roosen, M.; Delbeke, E. I. P.; De Meester, S. Challenges and Opportunities of Solvent-Based Additive Extraction Methods for Plastic Recycling. *Waste Manag.* **2020**, *104*, 148–182. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.003>.
- (117) Evangelopoulos, P.; Arato, S.; Persson, H.; Kantarelis, E.; Yang, W. Reduction of Brominated Flame Retardants (BFRs) in Plastics from Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) by Solvent Extraction and the Influence on Their Thermal Decomposition. *Waste Manag.* **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.018>.
- (118) Vandenburg, H. J.; Clifford, A. A.; Bartle, K. D.; Carroll, J.; Newton, I.; Garden, L. M.; Dean, J. R.; Costley, C. T. Analytical Extraction of Additives From Polymers. *The Analyst* **1997**, *122* (9), 101R–116R. <https://doi.org/10.1039/a704052k>.
- (119) Capelo-Martínez, J.-L. *Ultrasound in Chemistry: Analytical Applications*; John Wiley & Sons, 2009.
- (120) Pöhlein, M.; Llopis, A. S.; Wolf, M.; Eldik, R. van. Rapid Identification of RoHS-Relevant Flame Retardants from Polymer Housings by Ultrasonic Extraction and RP-HPLC/UV. *J. Chromatogr. A* **2005**, *1066* (1), 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.01.036>.
- (121) Martins, P. F.; de Melo, M. M. R.; Sarmiento, P.; Silva, C. M. Supercritical Fluid Extraction of Sterols from *Eichhornia Crassipes* Biomass Using Pure and Modified Carbon Dioxide. Enhancement of Stigmasterol Yield and Extract Concentration. *J. Supercrit. Fluids* **2016**, *107*, 441–449. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.09.027>.
- (122) Gamse, T.; Steinkellner, F.; Marr, R.; Alessi, P.; Kikic, I. Solubility Studies of Organic Flame Retardants in Supercritical CO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39* (12), 4888–4890. <https://doi.org/10.1021/ie000231e>.
- (123) Xia, D.; Maurice, A.; Leybros, A.; Lee, J.-M.; Grandjean, A.; Gabriel, J.-C. P. On-Line Spectroscopic Study of Brominated Flame Retardant Extraction in Supercritical CO₂. *Chemosphere* **2021**, *263*, 128282. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128282>.
- (124) Maeurer, A.; Schlummer, M.; Beck, O. Method for Recycling Plastic Materials and Use Thereof. US8138232B2, March 20, 2012.
- (125) Maurer, A.; Wolz, G.; Schlummer, M.; Luck, T.; Knauf, U.; Kippenhahn, R. Method for Separating and Recovering Target Polymers and Their Additives from a Material Containing Polymers. CA2417819C, October 19, 2010.
- (126) Creacycle - Flame Retardant Issue <https://www.creacycle.de/en/projects/electro-nic-waste-recycling/flame-retardant-issue.html> (accessed Aug 3, 2018).
- (127) Schlummer, M.; Mäurer, A.; Altnau, G. Recycling of High Performance Polymers from Electro(Nic) Scrap; IEEE: Berlin, 2012.
- (128) Freegard, K.; Tan, G.; Morton, R. *Develop a Process to Separate Brominated Flame Retardants from WEEE Polymers*; ISBN: 1-84405-315-6; The Waste & Resources Action Programme, 2006.
- (129) Schlummer, M.; Popp, L.; Trautmann, F.; Zimmermann, D.; Maurer, A. Recovery of Bromine and Antimony from WEEE Plastics; IEEE, 2016; pp 1–5. <https://doi.org/10.1109/EGG.2016.7829830>.

- (130) PolyStyrene Loop: Retrieving Bromine <http://2017.icl-group-sustainability.com/reports/polystyrene-loop-retrieving-bromine-launching-of-the-polystyreneloop-project-circular-economy-in-action/> (accessed Sep 16, 2020).
- (131) Schlummer, M.; Mäurer, A.; Leitner, T.; Spruzina, W. Report: Recycling of Flame-Retarded Plastics from Waste Electric and Electronic Equipment (WEEE). *Waste Manag. Res.* **2006**, *24* (6), 573–583. <https://doi.org/10.1177/0734242X06068520>.
- (132) Wang, R.; Tang, T.; Lu, G.; Huang, K.; Chen, M.; Tao, X.; Yin, H.; Dang, Z. Formation and Degradation of Polybrominated Dibenzofurans (PBDFs) in the UV Photolysis of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Various Solutions. *Chem. Eng. J.* **2018**, *337*, 333–341. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.103>.
- (133) 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. <https://doi.org/10.1021/es049830t>.
- (134) 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. <https://doi.org/10.1021/es034682c>.
- (135) Wang, R.; Tang, T.; Feng, S.; Chen, X.; Dang, D.; Huang, K.; Tao, X.; Yin, H.; Dang, Z.; Lu, G. Experimental and Theoretical Investigations on Debromination Pathways of Polybrominated Biphenyls (PBBs) under Ultraviolet Light. *Chemosphere* **2018**, *212*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.063>.
- (136) 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. <https://doi.org/10.1021/es051415t>.
- (137) 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. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00704-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00704-5).
- (138) Wang, R.; Tang, T.; Xie, J.; Tao, X.; Huang, K.; Zou, M.; Yin, H.; Dang, Z.; Lu, G. Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Their Conversion to Polybrominated Dibenzofurans (PBDFs) by UV Light: Mechanisms and Pathways. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *354*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.057>.
- (139) Miskolczi, N.; Hall, W. J.; Angyal, A.; Bartha, L.; Williams, P. T. Production of Oil with Low Organobromine Content from the Pyrolysis of Flame Retarded HIPS and ABS Plastics. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, *83* (1), 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.06.010>.
- (140) Hall, W. J.; Bhaskar, T.; Merpati, N. M. M.; Muto, A.; Sakata, Y.; Williams, P. T. Pyrolysis of Waste Electrical and Electronic Equipment: Effect of Antimony Trioxide on the Pyrolysis of Styrenic Polymers. *Environ. Technol.* **2007**, *28* (9), 1045–1054. <https://doi.org/10.1080/09593332808618865>.
- (141) Bhaskar, T.; Hall, W. J.; Mitan, N. M. M.; Muto, A.; Williams, P. T.; Sakata, Y. Controlled Pyrolysis of Polyethylene/Polypropylene/Polystyrene Mixed Plastics with High Impact Polystyrene Containing Flame Retardant: Effect of Decabromo Diphenylethane (DDE). *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92* (2), 211–221. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.11.011>.
- (142) Shadangi, K. P.; Mohanty, K. Co-Pyrolysis of Karanja and Niger Seeds with Waste Polystyrene to Produce Liquid Fuel. *Fuel* **2015**, *153*, 492–498. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.017>.
- (143) Sajdak, M.; Muzyka, R. Use of Plastic Waste as a Fuel in the Co-Pyrolysis of Biomass. Part I: The Effect of the Addition of Plastic Waste on the Process and Products. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, *107*, 267–275. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.03.011>.
- (144) Liu, W.-J.; Tian, K.; Jiang, H.; Zhang, X.-S.; Yang, G.-X. Preparation of Liquid Chemical Feedstocks by Co-Pyrolysis of Electronic Waste and Biomass without Formation of Polybrominated Dibenzo-p-Dioxins. *Bioresour. Technol.* **2013**, *128*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.160>.
- (145) Jung, S.-H.; Kim, S.-J.; Kim, J.-S. Fast Pyrolysis of a Waste Fraction of High Impact Polystyrene (HIPS) Containing Brominated Flame Retardants in a Fluidized Bed Reactor: The Effects of

- Various Ca-Based Additives (CaO, Ca(OH)₂ and Oyster Shells) on the Removal of Bromine. *Fuel* **2012**, *95*, 514–520. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.048>.
- (146) Zhao, Y.-B.; Lv, X.-D.; Ni, H.-G. Solvent-Based Separation and Recycling of Waste Plastics: A Review. *Chemosphere* **2018**, *209*, 707–720. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.095>.
- (147) Benazzouz, A. Approches comparées des paramètres de Hansen et du modèle COSMO-RS pour l'étude des phénomènes de solubilisation. **2014**, 343.
- (148) Weeden, G. S.; Soepriatna, N. H.; Wang, N.-H. L. Method for Efficient Recovery of High-Purity Polycarbonates from Electronic Waste. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49* (4), 2425–2433. <https://doi.org/10.1021/es5055786>.
- (149) Peng, P.; Shi, B.; Jia, L.; Li, B. Relationship between Hansen Solubility Parameters of ABS and Its Homopolymer Components of PAN, PB, and PS. *J. Macromol. Sci. Part B* **2010**, *49* (5), 864–869. <https://doi.org/10.1080/00222341003603693>.
- (150) General Principles Governing Dissolution of Materials in Solvents. In *Handbook of Solvents (Third Edition)*; Wypych, G., Ed.; ChemTec Publishing, 2001; pp 133–275. <https://doi.org/10.1016/B978-1-927885-38-3.50006-1>.
- (151) Zhong, Y.; Li, D.; Zhu, X.; Huang, W.; Peng, P. Solvent Effects on Quantitative Analysis of Brominated Flame Retardants with Soxhlet Extraction. *Environ. Geochem. Health* **2018**, *40* (5), 1955–1964. <https://doi.org/10.1007/s10653-017-9979-5>.
- (152) International Electrotechnical Commission; International Electrotechnical Commission; Technical Committee 111. Part 6 : Diphényles Polybromés et Diphényléthers Polybromés Dans Des Polymères Par Chromatographie En Phase Gazeuse–Spectrométrie de Masse (GC-MS). In *Determination of certain substances in electrotechnical products.*; 2015.
- (153) Sabre, R. Plans d'expériences - Méthode de Taguchi. **2007**, 17.
- (154) 1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane | C₁₄H₈Br₆O₂ - PubChem https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_2-Bis_2_4_6-tribromophenoxy_ethane#section=Solubility (accessed Mar 30, 2020).
- (155) Chatel, G. Liquides ioniques et ultrasons pour l'époxydation d'oléfines: combinaison synergique plus éco-compatible, Université de Grenoble, 2012.
- (156) Yaws, C. L. *The Yaws Handbook of Vapor Pressure*; Elsevier, 2015. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-03590-3>.
- (157) Gamse, T.; Steinkellner, F.; Marr, R.; Alessi, P.; Kikic, I. Solubility Studies of Organic Flame Retardants in Supercritical CO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39* (12), 4888–4890. <https://doi.org/10.1021/ie000231e>.
- (158) Anouar, B. S.; Guinot, C.; Ruiz, J.-C.; Charton, F.; Dole, P.; Joly, C.; Yvan, C. Purification of Post-Consumer Polyolefins via Supercritical CO₂ Extraction for the Recycling in Food Contact Applications. *J. Supercrit. Fluids* **2015**, *98*, 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.12.022>.
- (159) Ashraf-Khorassani, M.; Levy, J. M. Quantitative Analysis of Polymer Additives in Low Density Polyethylene Using Supercritical Fluid Extraction/Supercritical Fluid Chromatography. *J. High Resolut. Chromatogr.* **1990**, *13* (11), 742–747. <https://doi.org/10.1002/jhrc.1240131104>.
- (160) Ouyang, L.-B. New Correlations for Predicting the Density and Viscosity of Supercritical Carbon Dioxide Under Conditions Expected in Carbon Capture and Sequestration Operations. *Open Pet. Eng. J.* **2011**, *4* (1).
- (161) Charlon, S.; Follain, N.; Chappey, C.; Dargent, E.; Soulestin, J.; Sclavons, M.; Marais, S. Improvement of Barrier Properties of Bio-Based Polyester Nanocomposite Membranes by Water-Assisted Extrusion. *J. Membr. Sci.* **2015**, *496*, 185–198. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.043>.
- (162) Lecouvet, B.; Sclavons, M.; Bourbigot, S.; Devaux, J.; Bailly, C. Water-Assisted Extrusion as a Novel Processing Route to Prepare Polypropylene/Halloysite Nanotube Nanocomposites: Structure and Properties. *Polymer* **2011**, *52* (19), 4284–4295. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.07.021>.

- (163) Tittlemier, S. A.; Halldorson, T.; Stern, G. A.; Tomy, G. T. Vapor Pressures, Aqueous Solubilities, and Henry's Law Constants of Some Brominated Flame Retardants. *Environ. Toxicol. Chem.* **2002**, *21* (9), 1804–1810. <https://doi.org/10.1002/etc.5620210907>.
- (164) Hyötyläinen, T.; Hartonen, K.; Säynäjoki, S.; Riekkola, M.-L. Pressurised Hot-Water Extraction of Brominated Flame Retardants in Sediment Samples. *Chromatographia* **2001**, *53* (5–6), 301–305. <https://doi.org/10.1007/BF02490428>.
- (165) Wäger, P. A.; Hischer, R. Life Cycle Assessment of Post-Consumer Plastics Production from Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Treatment Residues in a Central European Plastics Recycling Plant. *Sci. Total Environ.* **2015**, *529*, 158–167. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.043>.
- (166) Alston, S. M.; Arnold, J. C. Environmental Impact of Pyrolysis of Mixed WEEE Plastics Part 2: Life Cycle Assessment. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45* (21), 9386–9392. <https://doi.org/10.1021/es2016654>.
- (167) Cole, P. J.; Macosko, C. W. Polymer-Polymer Adhesion in Melt-Processed Layered Structures. *J. Plast. Film Sheeting* **2000**, *16* (3), 213–222. <https://doi.org/10.1106/6N2B-V63L-32AW-4JYD>.
- (168) Pinsolle, F. *Coextrusion de feuilles et plaques*; 2010.
- (169) Valette, R. *Coextrusion des polymères : instabilités d'interface*, Ed. Techniques Ingénieur.; 2010.
- (170) Keestra, B. J.; Anderson, P. D.; Meijer, H. E. H. Two Component Injection Molding of Phase Separating Blends. *Int. Polym. Process.* **2006**, *21* (2), 168–174. <https://doi.org/10.3139/217.1907>.
- (171) Billoet, D. Moulage par injection multimatière. **2005**, *22*.
- (172) Sandré, P. *Surmoulage ou surinjection*, Ed. Techniques Ingénieur.; 2006.
- (173) Jin, X.; Heepe, L.; Strueben, J.; Adelung, R.; Gorb, S. N.; Staubitz, A. Challenges and Solutions for Joining Polymer Materials. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35* (18), 1551–1570. <https://doi.org/10.1002/marc.201400200>.
- (174) Awaja, F.; Gilbert, M.; Kelly, G.; Fox, B.; Pigram, P. J. Adhesion of Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34* (9), 948–968. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007>.
- (175) Baldan, A. Adhesion Phenomena in Bonded Joints. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2012**, *38*, 95–116. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2012.04.007>.
- (176) Poisson, C. Optimisation de films complexes PE/Liant/PA à propriétés d'usage maîtrisées. PhD Thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2005.
- (177) Fourche, G. An Overview of the Basic Aspects of Polymer Adhesion. Part I: Fundamentals. *Polym. Eng. Sci.* **1995**, *35* (12), 957–967.
- (178) Zhang, H.; Lamnawar, K.; Maazouz, A. Rheological Modeling of the Diffusion Process and the Interphase of Symmetrical Bilayers Based on PVDF and PMMA with Varying Molecular Weights. *Rheol. Acta* **2012**, *51* (8), 691–711. <https://doi.org/10.1007/s00397-012-0629-7>.
- (179) de Gennes, P. G. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55* (2), 572–579. <https://doi.org/10.1063/1.1675789>.
- (180) Klein, J. The Interdiffusion of Polymers. *Science* **1990**, *250* (4981), 640–646. <https://doi.org/10.1126/science.250.4981.640>.
- (181) Bikerman, J. J. *The Science of Adhesive Joints*; Academic Press: New York, 1961.
- (182) Carella, A. R.; Alonso, C.; Merino, J. C.; Pastor, J. M. Sequential Injection Molding of Thermoplastic Polymers. Analysis of Processing Parameters for Optimal Bonding Conditions. *Polym. Eng. Sci.* **2002**, *42* (11), 2172–2181. <https://doi.org/10.1002/pen.11107>.
- (183) Huang, D. Y.; Chen, R. S. Bonding Strength at Solid-Melt Interface for Polystyrene in a Sequential Two-Stage Injection Molding Process. *Polym. Eng. Sci.* **1999**, *39* (11), 2159–2171. <https://doi.org/10.1002/pen.11605>.
- (184) Pecorini, T. J. A Fracture Mechanics Approach to Weld-Line Fracture in an Amorphous Cellulose Acetate Propionate. *Polym. Eng. Sci.* **1997**, *37* (2), 308–314. <https://doi.org/10.1002/pen.11672>.
- (185) Wool, R. P.; Yuan, B.-L.; McGarel, O. J. Welding of Polymer Interfaces. *Polym. Eng. Sci.* **1989**, *29* (19), 1340–1367. <https://doi.org/10.1002/pen.760291906>.

- (186) Islam, A.; Hansen, H. N.; Bondo, M. Experimental Investigation of the Factors Influencing the Polymer–Polymer Bond Strength during Two-Component Injection Moulding. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2010**, *50* (1–4), 101–111. <https://doi.org/10.1007/s00170-009-2507-8>.
- (187) Bonk, R. B.; Osterndorf, J. F.; Pettenger, B. L.; Ambrosio, A. M. *Methods for Evaluating Adhesive Systems and Adhesion.*; Defense Technical Information Center: Fort Belvoir, VA, 1996. <https://doi.org/10.21236/ADA312617>.
- (188) Duncan, B.; Crocker, Louise. *Review of Tests for Adhesion Strength*; ISSN: 1473-2734; National Physical Laboratory Materials Centre: Middlesex, UK, 2001.
- (189) Thériault, N. *Dans Le Cadre d'une ACV, Conception d'un Outil d'aide à La Sélection d'un Jeu de Catégories d'impact Pour Les Entreprises Européennes et Nord-Américaines Du Secteur Textile*; Centre Universitaire de Formation en Environnement Université de Sherbrooke, 2011.
- (190) Schiesser, P. *Éco-conception: Indicateurs. Méthodes. Réglementation*; Dunod, 2011.
- (191) Acero, A. P.; Rodríguez, C.; Ciroth, A. *LCIA Methods- Impact Assessment Methods in Life Cycle Assessment and Their Impact Categories*; GreenDelta, 2016.
- (192) Debondue, E.; Fournier, J.-E.; Lacrampe, M.-F.; Krawczak, P. Weld-Line Sensitivity of Injected Amorphous Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93* (2), 644–650. <https://doi.org/10.1002/app.20488>.
- (193) Carrot, C.; Guillet, J. Viscoélasticité linéaire des polymères fondus. **1999**, 24.

Images et icônes : <https://fr.freepik.com/>

Contribution au recyclage et à la valorisation des matières plastiques issues des déchets d'équipement électriques et électroniques contenant des retardateurs de flammes bromés

Les retardateurs de flammes bromés (RFB) sont ajoutés aux polymères pour améliorer leur résistance à l'inflammabilité. Mais certains d'entre eux sont aujourd'hui considérés comme polluants organiques persistants (POP). Pour éviter que ces substances se propagent dans les flux de recyclage, les matières plastiques dont la concentration en brome est trop élevée (> 2000 ppm) sont généralement incinérées pour détruire les polluants qu'elles contiennent. L'objectif de ces travaux est de trouver une solution pour recycler la matière plastique contenant des RFB tout en respectant les réglementations. L'étude s'est focalisée sur un lot d'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) issu d'un gisement réel de déchets d'équipements électriques et électroniques qui présente une concentration en POP environ quatre fois supérieure au seuil autorisant le recyclage. Des méthodes de traitement physico-chimiques permettant d'extraire les RFB ont donc été étudiées. Les extractions solides-liquides sous agitation et utilisant l'éther diéthylique ainsi que la dissolution-précipitation de la matière ont permis d'abaisser la concentration en POP sous le seuil réglementaire. Une étude poussée sur l'extraction avec du CO₂ supercritique a également été menée et a montré son efficacité pour extraire les RFB mais des optimisations sont encore nécessaires. L'impact environnemental du recyclage de la matière a également été évalué en tenant compte des procédés de pré-traitement étudiés précédemment. L'optimisation de la consommation d'énergie et de solvant est nécessaire pour que le recyclage devienne plus viable que l'incinération. Les propriétés de la matière traitée montrent qu'elle pourrait être facilement recyclable. Elle présente néanmoins une résilience amoindrie qui pourra être améliorée lors d'une étape de formulation. Enfin, une application de cette matière dans une structure bicouche a été proposée afin d'améliorer son esthétisme et ses propriétés mécaniques. De bonnes adhésions avec un ABS et un ABS/PC vierges ont été obtenues expérimentalement garantissant de bonnes propriétés au multicouche.

Contribution to recovery and recycling of brominated flame retarded plastics materials coming from waste electrical and electronic equipment

Brominated flame retardants (BFR) are added to polymers to enhance their flammability resistance. But some of them are nowadays considered as persistent organic pollutants (POP). To avoid their propagation into recycling streams, plastic materials which bromine concentration is too high (> 2000 ppm) are generally incinerated to destroy the pollutants they contain. The objective of this work is to find a solution to recycle BFR containing plastics materials while respecting the regulations. The study is focused on an acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) batch coming from real waste electrical and electronic equipment which contains a POP concentration about four times higher than the regulation limit authorizing recycling. Physico-chemical methods were studied to extract BFR. Solid-liquid extractions with stirring and diethyl ether as well as the dissolution-precipitation method lowered the POP concentration under the regulatory limit. A detailed study on supercritical CO₂ extraction was performed and showed its efficiency to remove BFR, but optimizations are still needed. The recycling environmental impacts were also evaluated considering the pre-treatment processes studied previously. The energy and solvent consumptions need to be optimized in order to make the recycling process more viable compared to incineration. The treated plastic material showed that it can be easily recycled. Nevertheless, its impact strength could be improved during a formulation step. Finally, a practical application of this material in a bilayer structure was proposed to enhance its mechanical and esthetic properties. Good adhesions were obtained with virgin ABS and ABS/PC materials guaranteeing satisfactory properties to the bilayer structure.