

Des élastomères écologiques ?

Recyclage de rebus issus des industries par-
chimiques et agronomiques dans des matrices
polymériques

CNI

SOMMAIRE

Introduction	2
QUELQUES NOTIONS	3
Polymères : Élastomères & Plastiques	3
Les charges	4
LE PROJET	5
Description	5
Avancement	6
LES ACTIONS A METTRE EN ŒUVRE	9
ASPECT FINANCIER	10
Conclusion	11
ANNEXE : APPROCHE MECANIQUE SUR LES ELASTOMERES	12

INTRODUCTION

Dans un contexte économique et social de plus en plus préoccupé par le devenir de la planète en responsabilisant le plus d'actions humaines possibles, les industriels doivent se sentir concernés par les nouvelles directives à atteindre en matière d'écologie et de développement durable qui apparaissent de plus en plus régulièrement. Nous faisons bien sûr référence au Protocole de Kyoto et au Grenelle de l'environnement entre autres.

Il faut mentionner que l'ensemble de la profession du caoutchouc s'est mobilisé via la création d'un pôle de compétitivité sur les élastomères, *Élastopôle*, labellisé en juillet 2007. Au sein de ce pôle, un projet *Polyphasics* traite de cet aspect environnemental et du recyclage des déchets de l'industrie polymère. La Région Centre y contribue grandement avec notamment les sites de Michelin et Hutchinson basés à Joué lès Tours mais ce pôle englobe aussi la région Parisienne, l'Auvergne et Les Pays de la Loire.

Par ailleurs, les étudiants de Polytech'Tours sont sensibilisés aux impacts de l'activité humaine sur l'environnement et aux moyens d'y remédier grâce à deux options d'enseignements : « Énergie & Environnement » et de manière moins directe, « Biomécanique & Matériaux avancés ».

Ainsi, ma formation, mes diverses expériences professionnelles (stages) et ma sensibilisation à la problématique environnementale m'ont permise de réfléchir et d'ébaucher un projet sur le recyclage de déchets de l'industrie en vue d'une utilisation dans la fabrication de matériaux polymères en tant que charges de renfort. Ce projet a pu se mettre en place grâce à deux éléments :

- La nécessité pour une étudiante en 5^{ème} année à Polytech'Tours « option Biomécanique » de faire un stage afin de finaliser son parcours.
- L'accord du CERME, Centre d'Études et de Recherches sur les Matériaux Élastomères, pour supporter et encadrer ce projet, bien que ce dernier soit principalement spécialisé dans l'étude du comportement des polymères, notamment dans le domaine de la fatigue.

Le dossier se décomposera en plusieurs parties. Une partie assez théorique pour resituer le sujet et une partie explicative sur le déroulement (ou la prévoyance de déroulement) du projet en lui-même. Nous détaillerons ensuite les actions prévues dans un avenir plus ou moins proche et une approche de la partie financière du projet sera explicitée.

QUELQUES NOTIONS

Comme expliqué dans l'introduction, le but du projet est de valoriser des déchets dans des polymères. Cela amène 2 notions :

- Les polymères, jouant le rôle de tenue de la pièce : ils sont dits **matrices**.
- Les déchets, en tant qu'additifs : ils sont appelés **charges** ou **renforts**.

Ces termes font référence au concept de matériaux composites.

Les polymères sont des matériaux particuliers de par leur formation chimique mais sont très présents dans le monde industriel et à l'état naturel également et sont vraiment très variés. Quelques explications s'imposent pour délimiter correctement le sujet.

Le fait de « charger » les polymères n'est pas un concept révolutionnaire au sens où la plupart des applications de caoutchoucs techniques ou de plastiques sont à base de matériaux composites. La nouveauté réside dans le fait de vouloir utiliser des déchets en tant que charges.

Dans un souci de clarté et de compréhension (aux vues de la spécificité du domaine concerné par le projet), nous allons donc expliciter ces notions essentielles pour le projet.

POLYMERES : ÉLASTOMERES & PLASTIQUES

Un polymère est l'association en série de monomères (entités chimiques) grâce à des liaisons covalentes (liaisons chimiques fortes). On parle alors de **macromolécules**.

À titre d'exemples, on a :

Polymères naturels : ADN, cellulose, caoutchouc naturel ...

Polymères synthétiques : Polyéthylène, Polystyrène ...

Parmi les polymères se situe une famille de matériaux comprenant les élastomères (appelés communément les caoutchoucs) et les plastiques. C'est à ce sens que sera employé le terme *polymère* dans ce dossier. Le projet est plus axé sur les élastomères dans un premier temps, ce matériau étant la base d'études du CERMEL.

Les élastomères étant à la portée du projet sont :

- Le caoutchouc naturel, NR
- L'EPDM
- Le chloroprène, CR
- Le butadiène, BR

Les plastiques entrant dans le cadre du projet sont les thermodurcissables de manière générale, mais pour l'instant, une seule catégorie de ces matériaux est étudiée : les résines phénoliques (voir suite du dossier).

L'avancement du projet a nécessité une approche mécanique du comportement des élastomères. Cette théorie présente un intérêt pour les personnes de formation « Mécanique » mais est

relativement peu parlante pour celles de formation non scientifique. C'est pourquoi cette partie est portée en annexes du présent dossier.

LES CHARGES

L'idée d'introduire des éléments dans les formulations d'élastomères est assez ancienne. Le but premier était avant tout de baisser le prix de ce matériau qui était vendu à prix d'or à l'époque. On s'est aperçu avec l'expérience que certaines charges étaient également grandement bénéfiques d'un point de vue mécanique.

Il existe plusieurs types de charges :

- Les charges noires : noirs de carbone ; charges renforçantes (améliorant les propriétés mécaniques) et semi-renforçantes
- Les charges claires : silice, talc, argile, kaolin, ... ; charges renforçantes, semi-renforçantes ou inertes (ne servant qu'à baisser le coût)
- Les fibres courtes : fibres textiles pour la plupart ; maintiennent les propriétés dans la direction de leur longueur : création d'anisotropie

Les charges « déchets » auxquelles le projet s'intéresse seront détaillées par la suite.

Cet aspect du projet nécessite de s'intéresser à l'accrochage du caoutchouc avec les charges : c'est la théorie de l'adhésion. C'est un aspect assez complexe qui ne sera pas détaillé ici. Il faut simplement savoir que l'interaction matrice-charge est chimique ou physique et que ces deux aspects devront être pris en compte pour le projet. Il faut ajouter que l'interaction n'est pas automatique et qu'il est nécessaire parfois de passer par un revêtement de la charge pour que le produit final soit performant.

LE PROJET

Nous allons vous présenter de manière plus détaillée les objectifs du projet et son état d'avancement. Nous vous expliquerons également pourquoi tel ou tel acteur a ou sera contacté.

DESCRIPTION

Le projet s'inscrit dans le cadre du développement durable et du recyclage des déchets et s'occupe de la prospection des déchets générés par les industries de transformation et qui pourraient trouver un emploi, après mise en forme et conditionnement, en tant que charges dans des matrices polymères (caoutchouc et/ou plastique). La durée du projet est évaluée à environ 2-3 ans.

Les étapes du projet sont :

- La prospection des éventuels déchets ainsi qu'une bibliographie importante du sujet
- Le tri parmi les idées émises en fonction de l'intérêt du déchet à être valorisé (quantité, application, prix...)
- Les contacts avec des fournisseurs de déchets et des organismes œuvrant pour l'environnement qui pourraient servir d'intermédiaires
- La récupération de petites quantités de déchets
- La réduction des déchets récoltés afin de les insérer dans les polymères (faisant appel *a priori* à des organismes de broyage)
- L'élaboration des formulations polymériques contenant les charges « déchets »
- La conception d'éprouvettes de tests
- La caractérisation physico-chimique & mécanique des mélanges obtenus grâce à des machines d'essais statiques et dynamiques
- Le contact avec les industries des polymères pour leur en proposer une utilisation (en fonction des résultats recueillis lors de l'étape précédente)

Les acteurs qui sont/seront impliqués ou contactés sont :

- l'Élastopôle, pôle de compétitivité sur les élastomères
- l'ADEME, Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Énergie
- le LRCCP, Laboratoire de Recherches et de Contrôle du Caoutchouc et du Plastique
- ALIAPUR, Entreprise agissant pour la valorisation des pneumatiques usagés
- HUTCHINSON, leader mondial des caoutchoucs techniques
- ARIALIS, institut du végétal
- L'INRA, Institut National de Recherches Agronomiques
- le GPIC, Groupement de la Plasturgie Industrielle et des Composites
- ECRC, Organisme européen œuvrant pour l'environnement
- la CCIT, la Chambre de Commerce et d'Industries de Touraine
- ...

Les charges auxquelles le projet s'intéresse sont :

- Bois, cosses de Blé et autres, Balle de riz, Bambou, Paille, Maïs, fibres textiles, fibres de verre... en tant que fibres courtes
- Pneumatiques & polymères usagés en tant que charges
- Huiles usagées (vidanges) en tant que plastifiants (autres additifs que les charges)

Le projet développe en parallèle une « mini-étude » concernant le recyclage de rebus de production d'un site de transformation de thermodurcissables. À terme, le site de transformation de ces résines phénoliques doit pouvoir trier ses rebus de production ainsi que ses carottes d'injection pour les réacheminer vers le site du fournisseur après broyage grossier ou fin. Ce dernier les valorisera dans des mélanges à usage « moins nobles ».

AVANCEMENT

En tenant compte du paragraphe précédent et au fait que finalement l'étude comporte deux projets, nous avons décidé de distinguer l'avancement suivant deux axes, chaque partie s'intéressant à un projet.

LE PROJET « BIOMATERIAUX »

La partie bibliographique est fortement avancée concernant les élastomères et leur mécanique en général. Reste à travailler sur l'existant de manière plus précise car de nombreux travaux ont été entrepris et il est de mise de faire un « état des lieux » correct du domaine étudié. Pour ce faire, en plus des recherches individuelles, nous voulons prendre contact avec l'ADEME, l'INRA et ECRC. L'ADEME a été informé de notre projet grâce au contact établi cette semaine à Lyon (voir après). L'INRA pourra être contacté prochainement et ECRC sera contacté à moyen terme.

Dans le cadre du pôle de compétitivité sur les élastomères couplé à l'existence d'un projet mené par l'Élastopôle, *Polyphasics*, concernant la valorisation de déchets, il devient évident de se mettre en relation avec la personne responsable des projets à l'Élastopôle : Natacha Olivier. Nous l'avons rencontrée plusieurs fois déjà dans le contexte du pôle de compétitivité et une prise de contact en rapport avec notre projet est prévue. C'est dans ce même contexte qu'il est prévu d'établir un lien avec la CCIT, partenaire de l'Élastopôle. Les personnes auxquelles nous nous adresserons sont Estelle Château et Catherine Zuber.

Pour pouvoir faire avancer le projet, il est primordial de récupérer des déchets et s'adresser directement aux entreprises, sous l'étiquette CERMEL, n'aboutira pas de manière presque certaine. C'est pourquoi nous voulons passer par des organismes qui connaissent bien ces professionnels et qui seront à même de nous donner du crédit auprès de ces derniers. C'est dans cette optique que nous avons contacté ARVALIS car comme mentionné précédemment, nous avons bon espoir de l'intérêt que représentent les déchets IAA (de l'Industrie AgroAlimentaire) : cosses de blé, balles de riz, paille, maïs... du fait de leur composition cellulosique (donc fibreuse) et qui pourrait trouver un intérêt en tant que charges dites « fibres courtes » dans les élastomères. En effet, ce genre de

charges donne une anisotropie au matériau qui peut se révéler intéressante pour certaines applications.

À notre sens, le contact avec les fournisseurs de déchets est la partie la plus délicate pour l'instant. Le projet étant récent (commencement : 10 mars 2008), l'expérience acquise pour trouver le moyen de convaincre les industriels reste assez limitée et ne s'avère pas toujours fructueuse.

Néanmoins, même si la prise de contacts semble délicate et requiert une attention particulière ainsi qu'un travail sur la communication et la formulation de ses idées, nous ne sommes pas dans une impasse et établissons de nombreux contacts, certains ayant déjà un retour positif. Par exemple, ayant participé au Congrès « Caoutchouc Caucho Gomma 2008 », nous avons pu rencontrer de nombreux acteurs du monde du caoutchouc. Pour l'occasion, nous avons conçu des plaquettes de présentation (voir plaquette en pièce jointe) qui nous ont servies à établir des contacts notamment avec deux organismes : ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Énergie) et surtout ALIAPUR. Ce dernier nous fournira dans les 2-3 prochaines des broyats de pneumatiques usagés que nous pourrons insérer dans les formulations d'élastomères et ainsi pratiquer des tests de caractérisations physico-chimique et mécanique dans un laps de temps beaucoup plus court qu'escompté (voir le planning en pièce jointe).

Il faut mentionner que nous avons prévu une partie expérimentale appliquée à un caoutchouc naturel non chargé (dont les propriétés ainsi sont remarquables) afin d'établir un protocole opératoire pour les formulations contenant des déchets à venir, avoir des valeurs à comparer et également connaître le fonctionnement des machines de caractérisation. La partie expérimentale s'appliquera donc assez vite au mélange naturel non chargé et à la formulation contenant les broyats de pneumatiques.

Nous pouvons citer ici la participation de Hutchinson grâce à qui des essais de caractérisations physico-chimiques et mécaniques en statique (le CERMEL étant équipé pour la dynamique) pourront être réalisés.

LE PROJET « THERMODURCISSABLES »

La partie « recherches & bibliographie » de cet aspect de l'étude est bien avancée également mais reste toujours d'actualité. Nous ne citerons pas de noms d'entreprises par rapport à la confidentialité mais pour expliciter un peu plus le projet, nous pouvons dire que nous devons mettre en œuvre une collecte de rebus de production (carotte d'injection & produits impropres à la vente) d'une usine transformatrice de poudres thermodurcissables (résines phénoliques). Ces déchets devront ensuite être broyés puis récupérés par le fournisseur de ces poudres afin d'être réutilisés en tant que charges dans des produits dits « moins nobles » (c'est-à-dire que la qualité des produits finis n'est pas aussi exigeante que les produits d'origine). Ce projet est très avancé et s'achèvera d'ici 1 à 2 semaines.

Nous avons contacté pour ce projet l'organisme GPIC afin d'établir un dialogue. En effet, en tant que spécialistes des composites, l'expérience de ses membres nous sera grandement bénéfique. Dans un avenir plus lointain, nous pensons contacter ECRC qui est un organisme centré sur les composites et l'environnement à l'échelle européenne.

La mise en place d'une procédure pour trier les rebus de production ne sera pas compliquée, aux vues de la visite du site de production. Il y a juste deux étapes plus délicates :

- Les galets défectueux (faisant partie des rebus de production) doivent être concentrés à part à cause de la présence d'un roulement (partie métallique) en leur centre (voir le diaporama en pièce jointe pour des photos). Le site de production aurait tout à y gagner à récupérer ces roulements. Il y a donc des idées à soumettre pour désolidariser la partie thermodurcissable du roulement sans détériorer ce dernier. La découpe « jet d'eau » est en cours de test actuellement.
- Les rebus étant récupérés au volume (et les carottes d'injection prenant beaucoup de place pour peu de matière), un organisme de broyage doit être contacté pour permettre une meilleure rentabilité.

Pour nous aider à gérer ce projet, nous avons été mis en relation avec deux entreprises (une en tant que fournisseur, l'autre en tant que client) qui ont établi entre elles le même « arrangement ». Ces entreprises sont Menzolit (fournisseur) et Ranger (transformateur). Pour l'instant, seule l'entreprise Menzolit a pu être jointe mais nous espérons réussir prochainement à joindre Ranger. En effet, Ranger étant la société « client », c'est elle qui pourra nous donner le plus de renseignements concernant la mise en place du tri par exemple mais surtout concernant l'entreprise de broyage à laquelle elle fait appel. Cette société de broyage pourra soit nous offrir le même service, soit nous faire un devis pour contacter des entreprises plus proches par exemple.

LES ACTIONS A METTRE EN ŒUVRE

La partie du projet concernant les thermodurcissables est à finir rapidement. Nous attendons le retour de contacts concernant les aspects « délicats » du recyclage des rebus de production (galets). Mais dans l'ensemble, aucune difficulté n'est entrevue pour finaliser ce projet.

Concernant les broyats de pneumatiques, en attendant leur réception, il faut mettre en place une procédure de tests en statique et dynamique. Cette procédure sera directement applicable pour la formulation de caoutchouc naturel non chargé, prêt à être testé. De nombreux documents étant disponibles au CERMEL, cette étape ne devrait pas poser de problème d'autant plus si l'on ajoute l'expérience assez conséquente que certains membres du CERMEL possèdent en la matière.

Certains contacts vont être établis, notamment en ce qui concerne les déchets IAA et devraient aboutir à la récupération de ces déchets pour pouvoir établir des formulations également.

Une fois ces déchets récupérés, il faudra les conditionner pour dans un premier temps uniformiser leur taille et, en fonction des déchets, pour leur appliquer un revêtement adéquat pour faciliter leur insertion et leur dispersion dans le polymère.

Il faut mentionner que beaucoup de contacts sont « en cours » et apporteront des réponses des interlocuteurs à terme. Même si certains aspects de leurs réponses peuvent être anticipés, il est évident que nous ne pouvons pas tout prévoir. Il nous faudra donc être particulièrement réactifs.

Enfin l'analyse de l'existant (en tant que bibliographie) est une étape à ne pas négliger et sera traitée dans les semaines à venir également.

Dans un avenir plus lointain, quand nous aurons recueillis des données sur les propriétés mécaniques des caoutchoucs chargés avec des déchets, il faudra en proposer une utilisation aux industries de transformations d'élastomères afin de créer un marché où les déchets pourront enfin être valorisés.

ASPECT FINANCIER

Pour l'instant, les seuls frais engendrés par le projet résident dans les prises de contacts (appels téléphoniques, déplacements, impression de brochures...). Il faut mentionner aussi le déplacement cette semaine au Congrès CCG à Lyon, se déroulant sur 3 jours et dont la participation était payante.

De plus, la récupération de déchets devrait se faire assez simplement sur le plan financier. En effet, les industriels payent actuellement pour le retraitement de leurs déchets. Ils devraient donc être d'accord pour nous céder des petites quantités de leurs déchets sans frais à notre charge (à part les frais d'expédition peut-être).

Quoiqu'il en soit, la récupération de broyats de pneumatiques avec ALIAPUR s'est déroulée de cette manière ce qui est de bon augure pour les prises de contacts à venir.

Cependant, certaines démarches demanderont un investissement financier plus conséquent, notamment la prestation auprès des professionnels du broyage ou l'application d'un revêtement sur les charges « déchets ».

Ces démarches ne sont pas quantifiables pour l'instant car aucun devis n'a été établi du fait qu'aucuns déchets n'aient été récupérés. Les contacts avec les broyeurs se feront très prochainement, par le biais du projet portant sur les thermdurçissables et par la mise en contact avec le LRCCP qui a la capacité de procéder à du broyage et du micro-broyage.

CONCLUSION

Ce projet a l'immense avantage de présenter un aspect concret de développement durable malgré la jeunesse du projet (début mars). La prospection des déchets était le nœud de l'étude et il était difficilement prévisible que l'aspect pratique se manifeste aussi tôt.

Cependant l'ensemble des actions engagées ne pourront pas toutes être mises en place dans un avenir proche. Ce projet s'inscrit ainsi sur la durée et de bons espoirs sont permis quant à sa pérennité.

Les points forts de l'étude sont que de nombreuses initiatives ont été menées et qu'elles ne sont pas avérées vaines. La recherche d'organismes et de partenaires est fructueuse. Et les premières réponses positives laissent présager un certain optimisme pour la suite des événements.

Enfin, nous aimerions souligner que les résultats obtenus sur les deux mois passés, encore minimes aux vues de l'ampleur du projet, sont le fruit d'un travail assidu et conséquent qui est significatif de la motivation que nous portons au projet.

Nous espérons sincèrement que vous prendrez notre projet en considération. Nous vous remercions pour avoir accepté d'examiner notre candidature.

Cindy Pineau.

Pour plus d'informations, vous trouverez en pièces jointes :

- Un diaporama présenté récemment en soutenance intermédiaire qui explique ou réexplique l'avancement du projet.
- Un fichier .pdf de la plaquette de présentation qui a servi à la promotion du projet au congrès à Lyon.
- Un fichier .xls qui présente un planning des actions effectuées, en cours ou à faire pour les 4 prochains mois.

ANNEXE : APPROCHE MECANIQUE SUR LES ELASTOMERES

Les élastomères sont des matériaux **viscoélastiques**, c'est-à-dire qu'ils sont capables de dissiper une partie de l'énergie qu'ils reçoivent (aspect visqueux, propriété d'amortissement) et également d'en restituer une partie (aspect élastique). En agissant sur leur formulation ou sur les additifs pouvant être présents (comme les charges), on est capable de modifier le ratio de ces deux propriétés et d'obtenir des matériaux soit élastiques, soit amortissants, soit les deux à la fois en différentes proportions.

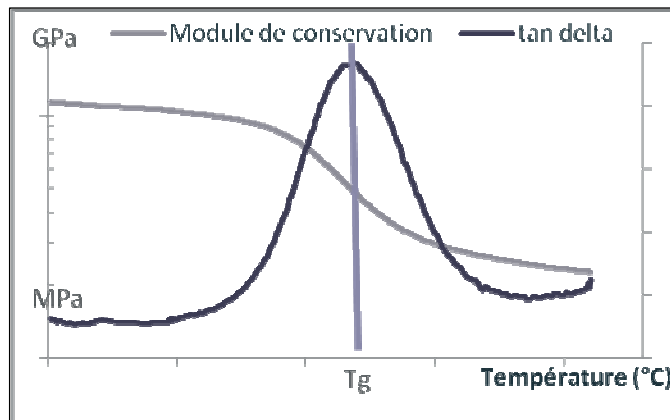
Notons qu'un matériau ne présentant que la composante d'amortissement n'est pas souhaitable car cette caractéristique s'accompagne d'une production de chaleur pouvant être néfaste à terme pour le matériau.

Plusieurs paramètres permettent de caractériser et donc choisir un élastomère pour telle ou telle application dont deux couramment utilisés : **E**, le module d'élasticité (appelé module de Young également) et **tanδ**. Ils sont fonction de la température T.

Nota : Le module d'élasticité E caractérise aussi bien la viscosité que l'élasticité du matériau. C'est pourquoi il comporte deux composantes : E', module de conservation/stockage (pour l'élasticité) et E'', le module de perte (pour la viscosité).

D'ailleurs, on distingue les élastomères des plastiques grâce à une température : la température de transition vitreuse Tg. Cette température caractérise le passage de l'état vitreux de ces matériaux (les plastiques) à l'état caoutchoutique (les élastomères).

Elle correspond à une forte diminution du module de conservation E' de la matière (l'ordre de grandeur passe du GPa au MPa) (voir Figure 1).



On utilise également un autre paramètre pour déterminer Tg qui est tanδ. Cela vient du fait que l'on utilise un modèle mécanique (parmi d'autres) pour représenter le comportement dynamique d'un élastomère : le modèle de Voight, caractérisant un comportement viscoélastique linéaire (voir Figure 2).

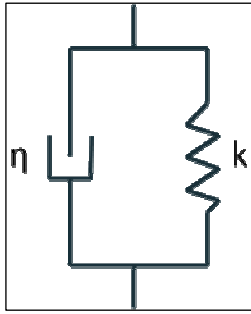


Figure 2 : Modèle de Voight caractérisé par k, constante de raideur du ressort et η, constante de viscosité de l'amortisseur

On applique une déformation ε au système du type : $\epsilon = \epsilon_0 \sin(\omega t)$ avec ϵ_0 l'amplitude de déformation et ω la pulsation imposant la fréquence de sollicitation. La contrainte σ en résultant est du type : $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$. δ est un déphasage entre déformation et contrainte dans le matériau (voir Figure 3) dû au réarrangement des macromolécules.

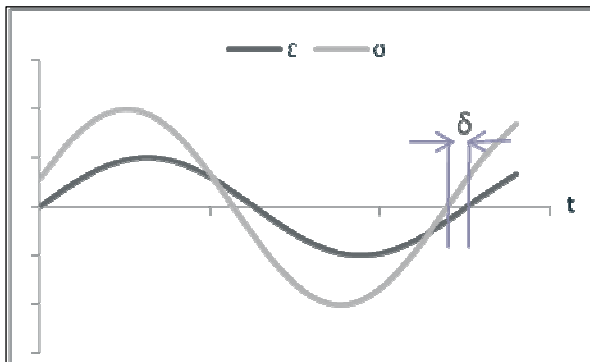
Si on développe la forme sinus de la contrainte :

$$\sigma = \sigma_0 \cos \delta \sin \omega t + \sigma_0 \sin \delta \cos \omega t = \sigma' \sin \omega t + \sigma'' \cos \omega t \quad (1)$$

Rappel mathématique :
 $\sin(a+b) = \sin a \cdot \cos b + \sin b \cdot \cos a$

Or, avec la loi de Hooke : $\sigma = E \cdot \epsilon_0$ où E est le module d'élasticité

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_0} = \frac{\sigma'}{\epsilon_0} \cdot \sin \omega t + \frac{\sigma''}{\epsilon_0} \cdot \cos \omega t \quad (2)$$



On appelle :

$$E' = \frac{\sigma_0 \cos \delta}{\epsilon_0}, \text{ le module de conservation}$$

$$E'' = \frac{\sigma_0 \sin \delta}{\epsilon_0}, \text{ le module de perte}$$

$$\text{Ainsi : } \frac{E''}{E'} = \tan \delta$$

Figure 3 : Courbe déformation (ε) & contrainte (σ) en fonction du temps t

Nous avons choisi de détailler ces aspects mécaniques et mathématiques du sujet car cela fait partie intégrante de l'aspect expérimental qui à terme, sera à considérer.

Nota : Les élastomères ont une température de transition vitreuse inférieure à 0°C (d'où leur état caoutchoutique à température ambiante). Les plastiques ont une température de transition vitreuse supérieure à 0°C.