

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
De l'Enseignement Supérieure de la Recherche Scientifique
Université « **Dr. Moulay Tahar** » de Saïda
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Mémoire de fin d'études pour obtenir le diplôme de: Master
En chimie
Spécialité : Chimie Organique
Option : Matériaux Organiques

Présenté par :

*mebarki
benaoumeur*

Thème:



**Comportement spectroscopique et thermique de
retardateurs de flamme bromés et d'un thermoplastique
sous irradiation UVA**

Soutenu le : /06/2015 Devant la commission du jury, composée par :

président	Mr Ghali nourdine	MCB	U. Saïda
Mr Examineur :	Mr Mr Geundouzi abedlkrim	MAA	U. Saïda
Mr Examineur :	Mr Reguig Mokhtaria,	MAA	U. Saïda
Mr Encadreur :	Mm laoudj nadjia	MCB	U. Saïda

Année universitaire 2014/2015

Remerciements

Le présent travail a été effectué au laboratoire de chimie physique de Saïda.

Je remercie vivement Madame laouedj Nadjia, Maitre de conférences à l'Université de Saida de m'avoir confié ce travail et dirigé avec beaucoup d'efficacité et pour les conseils qu'elle ma donné.

Je remercie vivement Monsieur Daoudi Sofiane, doctorant au laboratoire d'études physicochimiques À Saïda, pour son aide, et les analyses infrarouge qu'il nous effectués avec beaucoup de patience.

Mes remerciements vont également aux responsables de l'équipe de l'Unité des Matériaux et de Transformation UMR CNRS 8207, Université lille1 pour les analyses qu'ils ont bien voulu nous faire. .

Il m'est très agréable de remercier Monsieur N. Ghali. Maître de conférences à l'université de Saida pour avoir accepté de présider ce jury ce travail.

Il m'est très agréable de remercier Monsieur Mr A. Guendouzi, Maître assistant à l'université de Saïda pour avoir accepté de faire parti du jury de ce travail.

Mes remerciements vont également à Madame M. Reguig, Maître assistant à l'université de Saïda pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Avec l'aide de Dieu tout puissant, j'ai pu achever ce travail que je dédie à:

A Ceux à qui je dois tant et qui m'ont tout donné sans rien en retour, mes chers parents, ma mère et mon père, qui m'ont éclairé le chemin de la vie par leur grand soutien et leurs encouragements, par leurs dévouements exemplaires et les énormes sacrifices durant toute leur vie et qui nous ont toujours aimé nous voir réussir.

Je les remercie pour tout ce qu'ils nous ont fait, que dieu les protège, leur donne santé et longue vie.

A ma femme et mon fils mohamed bouzian

A Mes très chers frères

A Mes proches et à toute la grande famille.

Sans oublier tous mes amis: Soune, Yahia, Bouziane, Abdelrahmane, Mokhtar, Houari, Elarbi, Soufiane, Redoune, Fethi, Dejloule, et tous ceux et celles qui ne sont pas cités.

A Toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et surtout mon encadreur Madame Laouedj nadjia et son mari Monsieur Elaziouti Abdelkader.

A Tous les enseignants et enseignantes qui ont contribué à ma formation.

A Tous les travailleurs (AOA) de la compagnie : Charika Aljazairia Omania lil asmida et les groupes (C.D) uree.

Je leur dédie les premiers fruits de ma réussite et prie dieu le tout puissant de leur donner protection et santé.

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale.....1

Chapitre I Les retardateurs de flammes

I- 1 Définition4

I-2 Différents retardateurs de flammes4

I-2-1 Retardateurs de flammes inorganiques4

I-2-2 La famille des retardateurs de flammes phosphorés.....5

I-2-3 Retardateurs de flammes azotés5

I-2-4 Retardateurs de flammes halogénées6

I-3 Production et utilisation des principaux RFBs8

I-4 Réglementation et restrictions.....9

I-5 Niveaux de contamination humaine.....10

I-5-1 Voies d'expositions.....11

I-5-2 Inhalation/ingestion de poussières ménagères.....11

I-5-3 Exposition professionnelle.....12

I-6 Toxicité.....12

I-7 Etude toxicologique13

I-8 Toxicocinétique.....13

I-9 Valorisation des matières plastiques issues des DEEE.....14

I-10 LES DEEE en Afrique14

Chapitre II : La photochimie

II-2 Principes fondamentaux de la photochimie.....16

II-3 Méthode de dégradation de polluant en milieu homogène.....22

III-3-1 Photolyse directe UV.....22

Chapitre III : Résultats et discussion

I- Introduction.....24

II Matériels et méthodes.....24

II-1 Le décabromodiphényléther24

II-2 Décabromodiphényléthane	25
II-3 Le Tetrabromobisphenol A bis (2, 3-dibromopropyl ether).....	27
II-4 ABS (acrylonitrile butadiène styrène).....	28
III- Caractérisation.....	30
III-1 Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN).....	30
III-2 Caractérisation par Analyse thermogravimétrique ATG.....	33
III-3 Caractérisation par infrarouge.....	37
IV- Dispositif d'irradiation.....	45
IV-1 Traitement radiatif et comportement spectroscopique.....	45
Conclusion generale.....	56
Référence bibliographique	

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I-1 : Estimation de la consommation des RFB majoritaires par région

Chapitre III

Tableau III-1: Identité chimique et propriétés physico-chimique du décabromodiphényléther.....

Tableau III-2 : Identité chimique et propriétés physico-chimique de décabromodiphényléthane.....

Tableau III-3: Monomères styrène et acrylonitrile, copolymère SAN et polybutadiène.....

Tableau III-4: Attribution des raies du spectre Infrarouge du TBBPA-DBPE.....

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1: Pourcentage de la production mondiale des différents retardateurs de flamme En 2000

Figure I-2 : Graphique représentant les énergies de dissociation de la liaison C-X

Figure I-3 : Représentation schématique des différentes étapes du cycle du feu

Chapitre II

Figure II- 1: Différentes gammes de radiations lumineuses

Figure II- 2 : Les différents types de lampes.

Figure II- 3 : Zones d'émission de quelques sources lumineuses comparées au spectre solaire.

Figure II- 4: Diagramme de Perrin- JABLONSKI

Figure II- 5 : Déplacement de bandes dans l'UV- Visible sous l'action du rayonnement.

Chapitre III

Figure III-1: Structure moléculaire du TBBPA-DBPE

Figure III-2 : Formule de l'ABS.

Figure III-3: Spectre RMN du décabromodiphényléther DBDE dans le CDCl_3

Figure III-4: Spectre RMN du *TBBPA-DBPE* dans le CDCl_3

Figure III-5: Les différents protons du TBBPA-DBPE

Figure III-6: TDA / ATG / DSC du décabromodiphényléther sous azote à $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Figure III-7: TDA / ATG / DSC du décabromodiphényléthane sous azote à $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Figure III-8: Courbe ATG du TBBPA-DBPE ($10^\circ\text{C}/\text{min}$)

Figure III-9: TDA / ATG de l'ABS sous Azote à $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Figure III-10: Spectre Infra rouge du décabromodiphényléther

Figure III-11: Spectre Infra rouge du décabromodiphényléthane non irradié.

Figure III-12: Spectre IRFT du TBBPA-DBPE

Figure III-13: Spectre IRFT DE l'ABS

Figure III-14 : photoréacteur statique (BLX-E 365).

Figure III-15 : Produits sous l'effet de l'irradiation dans le réacteur

Figure III-16: Spectre Infra rouge du décabromodiphényléther irradié pendant 4h sous UVA (365 nm) sous la dose $90\text{j}/\text{cm}^2$

Figure III-17 : Spectre infrarouge du decabromodiphényléthane .irradié 2h sous UVA (365nm) sous la dose $90\text{j}/\text{cm}^2$

Figure III-18 : Spectre infrarouge du decabromodiphényléthane irradié 4h sous UVA (365nm) sous la dose $90\text{j}/\text{cm}^2$

Figure III-19 : Spectre infrarouge du decabromodiphényléthane irradié 8h sous UVA (365nm) sous la dose $90\text{j}/\text{cm}^2$

Figure III-20 : Taux de photodégradation du decabromodiphényléthane au bout de 8 heures sous sous UVA (365nm) sous la dose $90\text{j}/\text{cm}^2$

Figure III.21 : Evolution spectroscopique de du decabromodiphényléthane dans la région

Figure III.22: Spectre infrarouge du TBBPA-DBPE avant et après l'irradiation (2H) dans la gamme $400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$

Figure III.23: Les différentes zones du spectre RMN du TBBPA-DBPE après 80 min et 2 H d'irradiation

Figure III.24 : Evolution spectroscopique de l'ABS au bout de 4 heures (figure en bas) pour une dose de 90 joules.

Introduction

générale

Introduction générale

La présence dans les produits en fin de vie, et donc dans les déchets, de substances émergentes peut présenter des risques pour la santé, l'environnement ou pour les procédés de traitement eux mêmes. Il peut s'agir, de substances déjà identifiées comme à risque et interdites à l'utilisation, mais qui peuvent être présentes dans les déchets de produits anciens ou dans les déchets de produits d'importation, ou de substances déjà connues mais dont l'utilisation récente dans de nouveaux produits peut générer des problèmes s'agissant de leur traitement futur sous forme de déchets. Les retardateurs de flamme bromés (RFB) entrant dans la composition de nombreux produits manufacturés d'usage quotidien (ordinateurs, chaises en polyuréthane, automobiles, etc.), sont suspectés d'être des perturbateurs endocriniens.

Des études récentes font état de concentrations de decabromodiphényléther (DBDE) appartenant à la famille des polybromodiphényléthers (PBDE) de formule chimique $C_{12}H_{(10-x)}Br_xO$, le (DBDE), la substance la plus bromée est en hausse constante chez certaines espèces sauvages, et quelques rapports équivoques indiquent des facteurs de bioamplification (BMF) supérieurs à 1. Les concentrations de la substance sont jugées élevées notamment dans les tissus des espèces suivantes : il est très probable que le biote soit exposé à de très fortes concentrations de decabromodiphényléther en consommant des déchets contaminés ou en vivant dans des habitats diversifiés contaminés par la substance, à proximité de zones industrialisées.

En outre, on juge raisonnable de conclure que le decabromodiphényléther (DBDE) contribue éventuellement à la formation de PBDE moins bromés et d'autres produits métaboliques dans les organismes, potentiellement ceux qui sont bioaccumulables.

Bien que les études de laboratoire sur la transformation du DBDE indiquent que celui-ci devrait se transformer en BDE (bromodiphényléther) et en BDF (bromodibenzofurane) comportant un nombre moindre d'atomes de brome, aucune étude de surveillance n'a montré de façon irréfutable que ce phénomène se produit effectivement dans l'environnement. Cette constatation porte à croire que le processus de transformation environnementale serait très lent et complexe et qu'il pourrait être lié à une petite fraction de la quantité totale de DBDE. Les indications de ce processus

pourraient être masquées par les profils de PBDE dans l'environnement, lesquels sont dominés par les congénères présents dans les produits commerciaux.

L'Union européenne a interdit l'utilisation de PBDE dans les équipements électriques et électroniques neufs à partir du 1er juillet 2006, en application de la Directive « RoHS » relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses.

Afin de maîtriser et réduire le plus possible les impacts environnementaux des produits déjà en circulation qui contiennent des PBDE, la Directive 2002/96/CE européenne sur les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) définit des exigences spécifiques concernant la collecte, la récupération, l'homologation des installations de traitement, les normes de traitement et la séparation de ces déchets. Cette directive impose aux États membres la mise en place de mesures appropriées pour réduire le plus possible l'élimination de produits contenant des PBDE en tant que déchets non triés et atteindre un taux élevé de ramassage sélectif des DEEE. Plusieurs études relatives aux modes de traitement de déchets ont été réalisées, mais l'efficacité d'un traitement en particulier dépend du type de substance considéré. De plus, il convient de prendre en compte qu'aucune technologie isolée ne peut éliminer l'ensemble des substances. Ceci implique d'évaluer le devenir des substances émergentes dans les déchets par type de substance et par mode de traitement.

Dans le cas particulier des déchets plastiques, un recyclage chimique est envisagé, notamment pour les déchets en mélange pour lesquels la séparation en flux d'éléments (en vue d'un recyclage mécanique) est trop complexe. Ce recyclage chimique consiste à décomposer les macromolécules constitutives des polymères en matières premières réutilisables. Les matières plastiques sont dépolymérisées sous l'effet de la chaleur et/ou d'un composé chimique. Selon le procédé utilisé, la valorisation permet de revenir au monomère de départ ou aux produits pétrochimiques de base cependant l'ajout de retardateurs de flamme dans des plastiques pouvait augmenter le rendement de formation des PBDD/F de plus de 12% lors de leur incinération. Il est donc évident par rapport à ce résultat que les plastiques jouent un rôle précurseur dans la formation des PBDD/F PolyBromoDibenzoDioxines/Furanes très toxiques (Figure), en incinération lorsqu'ils sont additivés de RFB.

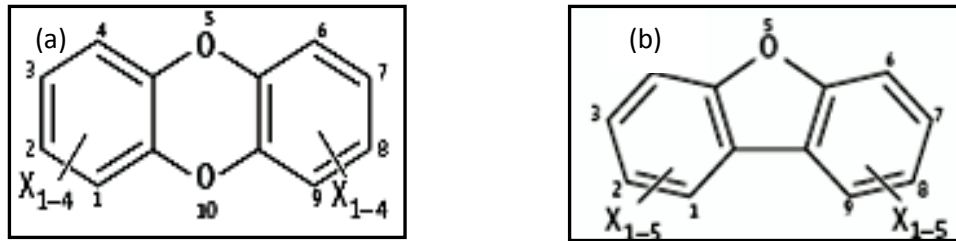


Figure : Structure générale des dioxines (a) Structure générale des furanes (b)

Des techniques de traitement émergentes sont donc également testées pour l'élimination des micropolluants.

La photolyse semble aujourd'hui une méthode très prometteuse, elle permet en effet de détruire par minéralisation complète la matière organique sans ajout de produits chimiques, à pression et température ambiante et donc pour un coût énergétique faible. L'objectif principal de ce travail est la désactivation sous irradiation d'un déchet électronique pouvant comporter comme constituants des retardateurs de flamme bromés et des polymères.

Dans le cadre de cette problématique, La faisabilité d'un traitement radiatif infligé à des retardateurs de flamme susceptibles de se retrouver en grande quantité dans les déchets plastiques électroniques a été étudiée : L'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) a été sélectionné en tant que matrice lors de l'irradiation en poudre.

Ce manuscrit se compose de trois chapitres. Dans le premier chapitre, une synthèse bibliographique résumera les différentes classes de retardateurs de flammes, leur mode d'action en tant qu'ignifugeant, leur production et leur commercialisation dans le monde.

Le deuxième chapitre résumera quelques données de base sur la photochimie. Le troisième chapitre sera réservé à la caractérisation spectroscopique et thermique des produits et l'étude de leur comportement spectroscopique vis avis du traitement qui leur a été infligé.

L'objectif étant l'étude de l'activité photolytique des matériaux mis en jeu la désactivation des retardateurs sans porter atteinte à la matrice pour possibilité de recyclage.

Ce travail s'achève naturellement par la présentation d'une conclusion générale. Elle met en valeur les principaux résultats obtenus et donne quelques perspectives.

Chapitre I

I Les retardateurs de flammes

I-1 Définition :

Les retardateurs de flammes vont inhiber ou supprimer le processus de combustion par une action chimique et/ou physique. Ils interfèrent avec la combustion, à l'une des quatre étapes de ce processus, c'est-à-dire durant l'échauffement, la décomposition, l'inflammation ou la propagation des flammes. C'est pour cela qu'il existe plusieurs familles de retardateurs de flammes. Les 4 groupes majoritaires sont les retardateurs de flammes inorganiques, les organiques halogénés, les organophosphorés et ceux à base d'azote, représentant respectivement 50 %, 25 %, 20 % et 5 % de la production mondiale annuelle.

Les retardateurs de flammes agissent donc sur deux fronts : en limitant le départ de feu (empêcher son démarrage) et en retardant la propagation de l'incendie. Ils protègent ainsi les vies et les biens. Du point de vue industriel, les retardateurs de flammes bromés présentent l'avantage d'être efficaces (quantités exigées relativement faibles) et peu onéreux, c'est pour cela qu'ils sont utilisés de façon massive.

I-2 Différents retardateurs de flammes

Il existe plusieurs familles de retardateurs de flammes. Les quatre groupes majoritaires sont les retardateurs de flammes, inorganiques, les organiques halogénés, les organophosphorés et les organiques à base d'azote (Figure I-1) [1].

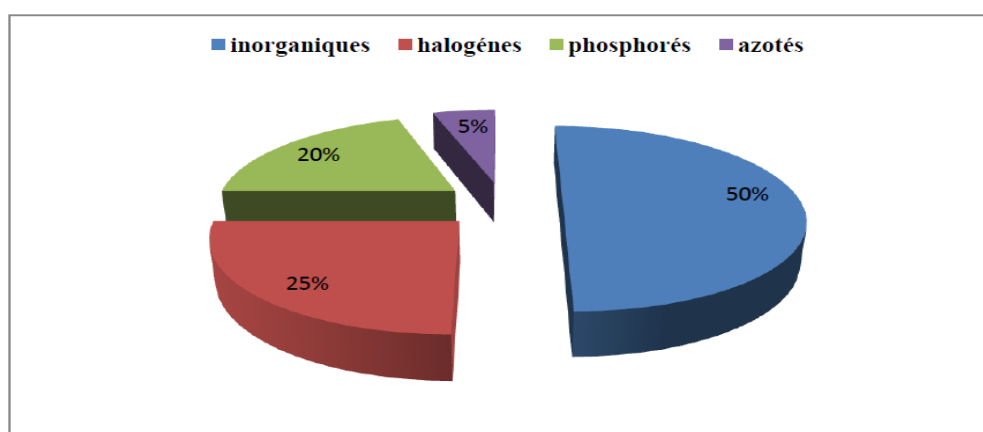


Figure I-1: Pourcentage de la production mondiale des différents retardateurs de flamme En 2000

I-2-1 Retardateurs de flammes inorganiques

Sont utilisés en grande quantité (souvent >60% en masse), ils ont un rôle de dilution des polymères combustibles, parmi les retardateurs de flammes inorganiques : le trihydroxyde d'aluminium (ATH, $\text{Al}(\text{OH})_3$), il est assez bon marché, mais nécessite généralement un haut dosage. Le mécanisme repose sur la libération d'eau qui refroidit le système et dilue le gaz dans la zone des flammes.

I-2-2 La famille des retardateurs de flammes phosphorés

Couvre une large gamme de composants organiques et inorganiques. Elle comprend des composés réactifs (qui se greffent au polymère par réaction chimique) et des additifs (intégrés dans le matériau par mélange physique). Ils présentent un large champ d'applications ; sont utilisés dans les résines thermoplastiques et thermodurcissables, les mousses et polyuréthanes et dénotent une bonne efficacité en terme de sécurité des incendies.

Les plus importants retardateurs de flammes contenant du phosphore sont :

I-2-2-1 Les phosphates organiques : ont un effet double, retardateurs de flammes et plastifiant. Ils sont principalement utilisés dans les chlorures de polyvinyles (PVC), et les plastiques techniques particulièrement dans les polyéthers phénoliques / polystyrènes choc .

I-2-2-2 Les polyphosphates d'ammonium : sont utilisées en première lieu dans la formulation de peinture intumescente, ils trouvent également des débouchés grandissants dans les mousses de polyuréthanes (souples et rigides) et dans les polyoléfines et autres.

I-2-2-3 Les phosphates, les phosphonates, et les phosphinates : sont utilisés comme retardateurs de flammes réactifs pour les mousses de polyuréthane souples pour les véhicules automobiles et la construction. Les phosphinates organiques sont une nouvelle classe de retardateurs de flammes utilisés dans les thermoplastiques, et particulièrement les polyamides. Des RFs réactifs spécifiques sont utilisés dans les fibres de polyester (par exemple Trevira CS) et pour les finitions textiles ayant un effet retardateur de flammes permanent, c'est-à-dire résistantes au lavage

I-2-3 Retardateurs de flammes azotés :

Trois groupes chimiques peuvent être distingués : la mélamine pure, des dérivés de mélamine comme des sels d'acides organiques et inorganiques (acide borique et acide cyanurique), et enfin les homologues de la mélamine comme le melam, le melem et le melon. La mélamine est utilisée principalement dans les mousses de polyuréthanes, alors que le cyanurate l'est dans les nylons ou les formules ignifugées de polypropylène en conjonction avec le phosphate d'ammonium.[2]

I-2-4 Retardateurs de flammes halogénées

Les halogènes sont très efficaces dans le piégeage des espèces radicalaires formées lors du processus de combustion des matériaux et présentes au sein des flammes, permettant ainsi le ralentissement ou l'arrêt de la prise de feu. Les quatre halogènes sont efficaces dans la capture des radicaux libres, et cette efficacité de piégeage augmente avec la taille de l'halogène ($I > Br > Cl > F$). Cependant, tous les halogènes ne peuvent pas être utilisés comme retardateurs de flammes. En effet, les composés fluorés sont très stables et ne se décomposent qu'à de très hautes températures (supérieures à la température de combustion de la plupart des matériaux), délivrant les halogènes trop tard pour être efficaces en tant que retardateurs de flammes. Inversement, les composés iodés sont peu stables et se décomposent à des températures peu élevées. Par conséquent, seuls les composés organochlorés et organobromés sont utilisés comme retardateurs de flammes, mais avec un piégeage plus efficace et une température de décomposition plus basse, les composés organobromés sont beaucoup plus utilisés que leurs homologues chlorés.

D'autres parts, les énergies de dissociation des liaisons C—C (carbone-carbone) du squelette des polymères est de l'ordre de 347 kJ/mol. Lors de la combustion des polymères, les liaisons sont rompues. Les composés fluorés sont très stables car le fluor de configuration électronique $[He] 2s^2 2p^6$, a toutes ses sous-couches électroniques remplies, il est très stable. Le fluor possède une énergie de dissociation de la liaison C-F de 485 kJ/mol, sa liaison avec le carbone est trop énergétique il ne réagirait pas assez vite, il serait efficace lorsque tout le matériau aurait déjà disparu. Au contraire, la liaison carbone-iodée a une énergie de dissociation de 213 kJ/mol ce qui est trop faible. L'iode réagirait trop vite et de plus l'iode peut se libérer partiellement lors du vieillissement photochimique naturel parce que les composés iodés sont très réactifs car l'iode a pour configuration électronique $[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^5$.

Sa sous-couche 5p est presque remplie, l'iode aura donc tendance à vouloir capter un électron pour remplir totalement la sous-couche 5p et ainsi se stabiliser. L'énergie de dissociation de la liaison carbone-brome est environ de 284 kJ/mol. Le brome peut alors être actif juste avant la dégradation du matériau. D'autre part HBr qui intervient lors de la réaction chimique, est libéré sur une bande étroite de température. Le gaz est donc libéré en grande quantité au moment opportun. Enfin le chlore qui possède une énergie de dissociation d'environ 338 kJ/mol peut aussi être utilisé (Figure I-2). Cependant HCl est dégagé sur une bande plus large et plus élevée de température. Les réactifs chlorés sont donc moins efficaces que les réactifs bromés[3].

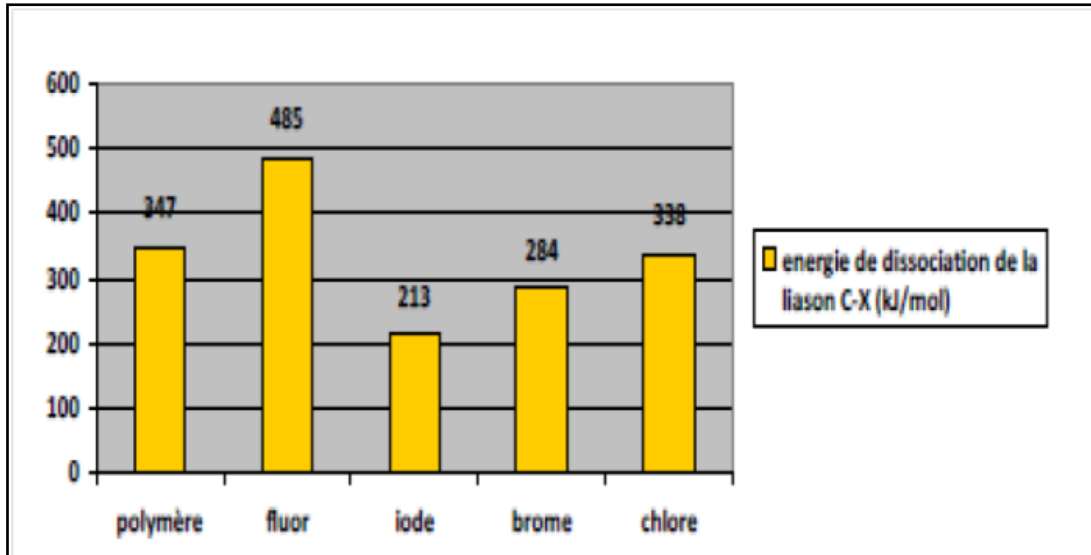


Figure I-2 : Graphique représentant les énergies de dissociation de la liaison C-X

Les retardateurs de flamme bromés (RFB) sont en particulier très utilisés dans les équipements électriques et électroniques en raison de leur grande efficacité en tant qu'agents ignifugeants. Ils entreraient actuellement dans la production de ce type de biens dans environ un cas sur deux. Une schématisation du processus de combustion, qui permet d'illustrer le mode d'action de ces composés, est présentée sur la figure I-3.

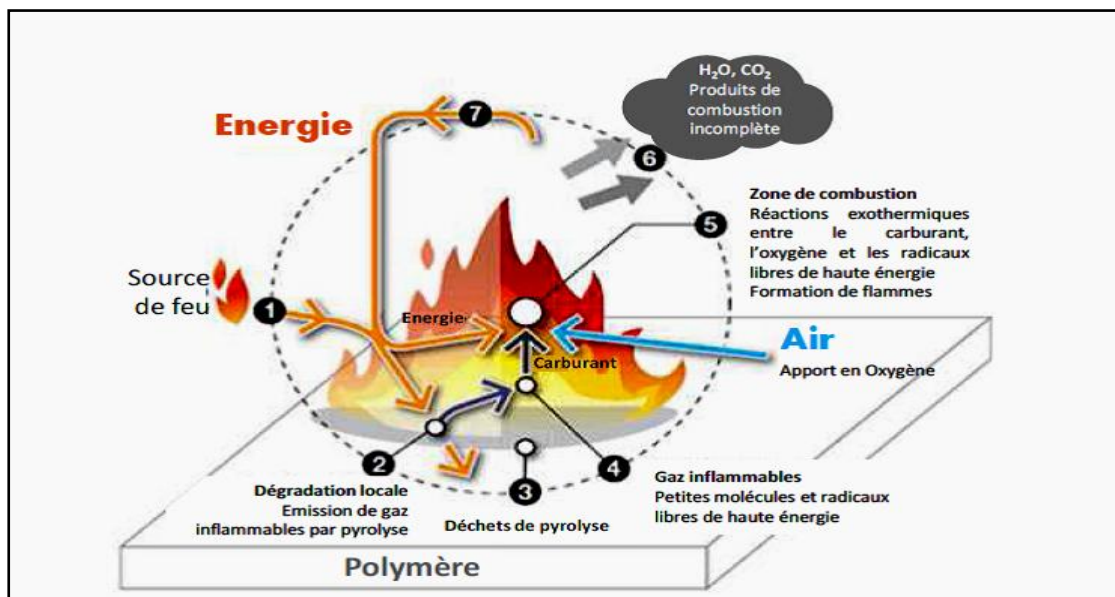


Figure I-3 : Représentation schématique des différentes étapes du cycle du feu.

Initialement, une source d'énergie (flamme, chaleur, incandescence) (1) va provoquer une dégradation du matériau en contact (2) qui va se décomposer en cendres (3) et en gaz inflammables (4) qui vont réagir avec l'air pour entretenir et amplifier la réaction et provoquer la combustion à proprement parler (5). Celle-ci va entretenir les phénomènes 2 à 5 par un apport d'énergie, et ainsi créer ce qui est appelé « le cycle du feu ». Dans ce processus, les RFB agissent au niveau de la phase gazeuse, en retardant les étapes (4) et (5) du processus de combustion. En présence de la source d'énergie (1), les liaisons Carbone-Brome sont facilement dissociées (2), et le brome va alors se fixer sur les radicaux libres $\cdot\text{OH}$ ou $\text{H}\cdot$ (4, 5). Des gaz de faible énergie, qui ne réagissent pas avec l'oxygène et n'entretiennent pas la combustion, sont ainsi formés en présence de RFB. Il en résulte le ralentissement voire l'arrêt de la réaction de combustion. Exposés à hautes températures, les BFR libèrent donc les radicaux $\text{Br}\cdot$ qui réagissent selon le mécanisme (Equations I.1-I.4) suivant.



L'attente principale réside dans la possibilité de trier efficacement les plastiques contenant des additifs bromés, présents en proportion élevée dans de nombreux DEEE, en identifiant autant que possible séparément les additifs bromés autorisés et non autorisés.

Sur cela nous avons opté d'étudier ces matériaux et suivre leur évolution spectrale et thermique en fonction du traitement approprié en occurrence : La photodégradation.

La fraction massique des BFR ajoutés aux polymères varie entre 10 à 30% ce qui dépasse les normes imposés par les directives RoHS .Cependant ces formulations sont toujours susceptibles d'être recyclées.

I-3 Production et utilisation des principaux RFBs :

Les RFBs représentent environ 25% en volume[4] de la production mondiale de retardateurs de flammes avec un croissante de 5% par an, bien que le totale de leur utilisation en 2005 était de 311.000 tonnes métriques, ce qui représente 21% de

consommation des retardateurs de flammes, en revanche leur consommation avait augmenté en 2008 à 410.000 tonnes. En 2000, la production mondiale en retardateurs de flammes bromés se situait autour de 310 000 tonnes, dont plus de 50 % sous la forme de TBBPA, 30 % représentés par la famille des PBDE, 5 à 10 % par l’HBCD, et les 10 à 15 % restant se répartissant parmi les trois autres familles de RFB. L’Asie est le plus gros consommateur de RFB (56 % de la demande mondiale) suivie par l’Amérique du nord et l’Europe, qui en consomment respectivement 29 % et 15 % (tableau I- 1).

Tableau I-1 : Estimation de la consommation des RFB majoritaires par région (en tonnes).

RFB	Amériques	Europe	Asie	Reste du monde
TBBPA	18 000	11 600	89 400	600
HBCD	2 800	9 500	3 900	500
PBDE	33 100	8 360	24 650	1 330
Total RFB/région	53 900	29 460	117 950	2 430

I-4 Réglementation et restrictions

Dans de nombreux champs d’application, les plastiques doivent remplir des spécifications concernant leur inflammabilité, décrites dans les normes internationales.

L’Union européenne a publié au Journal Officiel de février 2003 trois directives concernant la restriction d’utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électroniques et électriques, les déchets d’équipements électroniques et électriques, limitant ainsi la mise sur le marché et l’emploi de certaines substances et préparations dangereuses (penta-mix et octa-mix) (2003/11/EC). La première prohibe à dater du 1er Juillet 2006 la mise sur le marché d’équipements électroniques et électriques contenant du plomb, du mercure, du cadmium, du chrome hexavalent (chrome VI), des polybromobiphényles (PBB) ou des polybromodiphényles éthers (PBDE). Notons que le TBBPA et le DBDE faisaient partie de la liste dans les versions préliminaires de cette directive. La seconde prévoit le transfert des

responsabilités de la collecte, du recyclage et de la revalorisation de ces déchets aux producteurs eux-mêmes (individuels ou collectifs) avant la date d'échéance du 13 août 2005, et le traitement sélectif de nombreux composés dont les RFB avec obligation de résultats au 31 décembre 2006. La troisième directive généralise la première en prohibant la commercialisation de tout produit contenant du penta-mix ou de l'octa-mix. En effet, depuis le 15 août 2004, la mise sur le marché de produits ou d'articles contenant des concentrations supérieures à 0,1 % en masse d'octa-BDE ou de penta-BDE est interdite au sein de l'Union européenne.

I-5 Niveaux de contamination humaine

Données disponibles

Les matrices humaines les plus couramment analysées sont le tissu adipeux, le sang et le lait maternel. La recherche d'une possible exposition aux RFB *in utero*, a également motivé l'étude de matrices telles que le sang du cordon ombilical, le placenta et très récemment le foie de fœtus humain. Comme pour les études réalisées chez l'animal, les niveaux résiduels en TBBPA mesurés dans les tissus humains sont plus faibles que ceux des PBDE. Pour les PBDE, les niveaux observés chez les personnes vivant en Amérique du Nord sont largement supérieurs à ceux détectés chez les Européens, avec également des profils de congénères différents. En effet, les principaux congénères détectés chez les Nord Américains sont les PBDE faiblement bromés, BDE-47 et BDE-99 (Annexe), alors que le DBDE est le congénère dominant chez les européens.

Il est couramment considéré que la contamination des tissus humains par les RFB est dominée par la présence d'un tétraBDE, le BDE-47, et dans une moindre mesure de deux pentaBDE (BDE-99 et BDE-100) et de deux hexaBDE (BDE-153 et BDE-154). Ces cinq PBDE sont effectivement des contaminants majeurs. Cependant, les difficultés liées à l'analyse des congénères les plus lourds (octaBDE au DBDE) font que très peu d'anciennes études ont pris en compte ces congénères dans les matrices biologiques humaines. Il s'avère aujourd'hui que les niveaux de ces composés de haut poids moléculaire sont loin d'être négligeables et qu'en particulier le DBDE est bien souvent le PBDE dominant dans ces matrices. Il est difficile, pour des raisons développées ci-dessus, d'estimer si les niveaux de DBDE sont en augmentation chez l'Homme. Cela pourrait être le cas, puisque depuis quelques années plus de 80 % des

PBDE sont utilisés sous forme de deca-mix au détriment des autres formulations commerciales.

La variation des niveaux résiduels de RFB chez l'Homme en fonction de l'âge a été constatée.

Une étude Norvégienne a montré que la contamination du sérum humain était dépendante de l'âge de la personne, ainsi les enfants de 0 à 4 ans présentent les concentrations en PBDE les plus élevées, et celles-ci diminuent avec l'âge de l'individu, à l'exception des niveaux en DBDE qui restent équivalents tout au long de la vie. Au contraire, les concentrations tissulaires en TBBPA sont apparues plus élevées chez les personnes de plus de 60 ans.

Le sexe ne paraît pas être un facteur de variation, mais généralement les femmes présentent des taux inférieurs à ceux des hommes.

Ce phénomène est attribué à la grossesse et surtout à l'allaitement. En effet, la mobilisation importante des lipides au cours de l'allaitement conduit à une diminution sensible des teneurs observées chez la mère.

I-5-1 Voies d'expositions

I-5-1-1 Exposition par voie alimentaire

De manière générale, la présence de RFB dans les tissus humains est principalement attribuée à une exposition par voie alimentaire. Ainsi, dans les pays Scandinaves, les niveaux des PBDE mesurés dans le sang humain ont pu être corrélés à la fréquence des repas incluant du poisson gras provenant de la mer Baltique. Le poisson est le principal réservoir alimentaire de PBDE suivi par la viande et les produits laitiers, les congénères principalement détectés étant les BDE-47, 99 et 100. Toutefois, concernant la contamination des denrées alimentaires comme celle de l'environnement, il faut signaler que peu de travaux ont inclus le dosage de composés tels que le DBDE.

Montrent que le DBDE est le PBDE majoritaire retrouvé dans certains poissons et fromages, ainsi que dans certaines viandes et abats (foie de veau). Les niveaux de contamination des aliments en PBDE pourraient diminuer au cours de la cuisson. De nombreuses études ont essayé de définir quelle était l'exposition journalière aux PBDE par l'alimentation. Chez l'adulte (hommes et femmes confondus), cette exposition quotidienne serait de l'ordre de 1ng/kg/jour, correspondant approximativement à 70 ng de PBDE ingérés par jour. L'exposition journalière chez

les nourrissons allaités par la mère est bien plus élevée (300 ng/kg/jour) et celle des enfants a été évaluée à 2,5 ng/kg/jour.

I-5-2 Inhalation/ingestion de poussières ménagères

Selon de récentes études, l'inhalation et l'ingestion de poussières ménagères, jusque là négligées, semblent de plus en plus être considérées comme des voies majeures d'exposition aux RFB, ces derniers étant adsorbés sur les particules de poussières. La présence de PBDE dans les poussières peut être due aussi bien à une contamination aérienne qu'à leur utilisation dans les textiles d'habillement ou d'ameublement (rideaux, coussins, moquettes). Les concentrations en PBDE dans les intérieurs de maison peuvent s'élever à plus de 10 ng/g (4 ng/g de poids sec en moyenne), ces concentrations étant largement dominées par le DBDE, qui peut représenter jusqu'à 95 % de la totalité des PBDE présents.

L'inhalation de ces composés représenterait moins de 4 % de l'exposition quotidienne, compte tenu de la faible volatilité de ces composés.

En revanche, selon une étude américaine, l'exposition quotidienne au seul DBDE par ingestion de poussière chez l'adulte aux Etats Unis, a été évaluée comme étant comprise entre 180 et 1750 ng/jour.

Une étude a intégré les données disponibles pour différentes source d'exposition (alimentaire, par ingestion et par inhalation de poussières) des tétraBDE aux hexaBDE (le DBDE étant donc exclu) par tranche d'âge. Les expositions moyennes quotidiennes ont été évaluées entre 155 ng/jour pour les adultes et environ 2 µg/jour pour les nourrissons allaités. Pour ces derniers, 90 % de la contamination proviennent de l'alimentation, alors que pour les adultes la principale contamination proviendrait de l'ingestion de poussières. Comme pour la voie alimentaire, les jeunes enfants (de 6 mois à 4 ans) ingèreraient plus de PBDE par les poussières que les adultes, la contamination pouvant atteindre dans les cas extrêmes 20 µg/Jour.

I-5-3 Exposition professionnelle

L'exposition sur le lieu de travail influe aussi sur les niveaux de PBDE retrouvés chez l'Homme, en raison principalement des concentrations importantes en RFB se trouvant dans l'air. Les taux de contamination mesurés dans le sang du personnel d'une usine de démantèlement d'appareils ignifugés, sont apparus être 10 fois supérieurs à ceux détectés dans le sang de personnels hospitaliers. Le profil de

congénères observé chez ces personnes fortement contaminées était majoritairement dominé par les PBDE de haut poids moléculaire, notamment le DBDE, alors que le BDE-47 prédominait chez les autres personnes. Les concentrations moyennes mesurées dans le sang de ces personnes, s'élevant respectivement, à plus de 30 ng/g et 3 ng/g. Des résultats similaires ont été également constatés pour le TBBPA, pour lequel des concentrations maximales de 200 pg/g ont été mesurées dans le sang de personnes soumises à une exposition professionnelle importante.

I-6 Toxicité

Etant donnée la quantité d'appareils électroniques, meubles et autres matériaux contenant des PBDE, les principales sources de contamination sont le toucher, l'inhalation, et l'alimentation qui semble être une voie majoritaire d'exposition. A l'image des polychlorobiphenyls bromés PCB, les PBDE présentent des facteurs de bioaccumulation et de bioamplification élevés via le réseau trophique.

I-6-1 Toxicité aigüe :

La toxicité aigüe des PBDE, congénères seuls ou en mélange, est faible pour l'homme, avec des doses létales 50 (DL50), pour les mélanges commerciaux, supérieures à 1 g/kg de poids corporel.

I-6-2 Toxicité chronique :

Une exposition à long terme aux PBDE peut induire des effets toxiques. Malgré la proximité structurelle avec les PCB et les dioxines, les PBDE ne présentent pas les mêmes effets toxicologiques. Des travaux menés sur des souris, 10 jours après leur naissance, ont montré que l'ingestion d'une simple dose orale des congénères les moins bromés conduit à des perturbations des fonctions motrices et de l'apprentissage démontrant ainsi le caractère neurotoxique de ces substances. Mais les PBDE sont principalement surveillés pour leur potentialité de perturbateurs endocriniens. De structures proches de celles des hormones endogènes de la thyroïde, ils peuvent perturber son fonctionnement normal et par ailleurs influencer sur les fonctions de reproduction et les fonctions hépatiques.

I-7 Etude toxicologique

Les PBDEs ont été détectés dans l'environnement dès la fin des années 70. Ils ont été mis en évidence dans les sédiments, les mammifères marins, les poissons, les œufs d'oiseaux.

Concernant l'Homme, on les retrouve dans le lait maternel, le sérum mais également les tissus adipeux. Des études récentes chez les mammifères ont confirmé le potentiel toxicologique des PBDEs.

I-7-1 Perturbateur endocrinien :

Des études chez le rat ont démontré une toxicité des PBDEs sur le taux d'hormones thyroïdiennes (forte diminution de la T4 thyrodoxine).

La similitude chimique entre ces deux composés favorise l'interférence des PBDEs avec le métabolisme des hormones thyroïdiennes.

I-7-2 Effets neurotoxiques :

Des études sur l'embryogenèse chez la souris ont démontré un lien causal entre l'exposition aux PBDEs et des modifications dans le développement du cerveau amenant des troubles de la mémoire et des troubles moteurs.

I-7-3 Potentiel cancérigène :

L'exposition de rats mâles et femelles à des doses significatives de DBDE favorise une augmentation du taux de cancer (principalement des adénomes du foie).

Le potentiel cancérigène des autres isomères des PBDEs est actuellement à l'étude et est fortement suspecté.

Des études toxicologiques supplémentaires étudiant le rôle des PBDEs sur la fonction thyroïdienne, le développement neural et les cancers s'avèrent nécessaires.

Cette toxicité fortement présumée chez l'Homme a poussé les laboratoires à mettre en place une méthode d'analyse pour les PBDEs dans l'environnement.

I-8 Toxicocinétique :

Plusieurs études publiées récemment ont fourni des renseignements afin de mieux caractériser l'absorption, la distribution, le métabolisme et l'excrétion du décaBDE chez les mammifères. Le pourcentage d'une dose administrée absorbée dans le tractus gastro-intestinal chez les rats variait d'environ 7 à 26 %, mais l'une des plus vastes études ayant fourni des renseignements essentiels a démontré qu'environ 90 % de la dose orale avait été excrétée dans les matières fécales et que 9 % étaient restés dans le corps sous la forme d'un composé d'origine et de métabolites;(Environnement Canada, 2010).

I-9 Valorisation des matières plastiques issues des DEEE

La valorisation des polymères contenus dans les DEEE peut connaître beaucoup d'obstacles : la présence de retardateurs de flamme (FR) bromés, la diversité des matières plastiques, l'utilisation croissante de mélanges de polymères, le démontage difficile de pièces en matière plastique. La présence de composés bromés dans les déchets n'est gênante, au-delà d'une certaine teneur, que pour les procédés de gazéification et de valorisation énergétique, car ces composés peuvent conduire à la formation de dioxines et de furanes.

Une majorité des DEEE (matériel informatique, télévision à tube cathodique, photocopieur, imprimantes...) contient des retardateurs de flamme bromés. Ces additifs concernent essentiellement l'ABS et le PS choc. Depuis une dizaine d'années, la consommation des retardateurs de flamme bromés diminue au profit de retardateurs de flamme phosphores dans la fabrication d'équipements électriques et électroniques. Toutefois, en tenant compte de la durée de vie de certains appareils, la présence de FR bromés dans les DEEE sera problématique jusqu'en 2015-2020. Notre intérêt est porté sur le terpolymère ABS qui est l'un des matériaux étudiés au cours de ce travail.

I-10 LES DEEE en Afrique

L'Agence Française de Développement, la Caisse des Dépôts et l'ADEME ont confié à l'Agence mondiale de solidarité numérique une étude préliminaire sur la gestion des déchets électroniques en Afrique. Le séminaire qui s'est tenu le 14 et 15 décembre 2011, à l'AFD, en présence des principaux acteurs concernés a dégagé les constatations suivantes :

Les déchets électroniques connaissent une forte croissance dans le monde en corrélation étroite avec l'explosion de la production et de la consommation sur des cycles d'utilisation très courts, des technologies de l'information et de la communication (TIC). Souvent produits en Asie, ils sont majoritairement utilisés dans les pays occidentaux et développés avant de connaître une seconde et une fin de vie dans les pays les moins avancés, particulièrement en Afrique. Cette présence massive de produits informatiques neufs, de seconde main et de déchets électroniques dans les villes africaines est soutenue par la forte croissance de l'utilisation de l'informatique en Afrique qui lutte ainsi contre la fracture numérique.

Étant géographiquement proche de l'Europe et de la partie ouest des États-Unis, les pays du Maghreb et de la côte ouest africaine importent ces produits de seconde main qui finissent assez vite en déchets. Ne disposant pas aujourd'hui

d'infrastructures de stockage, de dépollution, de recyclage et de valorisation adaptées, ces déchets sont aujourd'hui pris en charge par le secteur informel, insuffisamment équipé et formé pour les gérer dans de bonnes conditions. Les parties non valorisables de ces déchets sont laissées ou enfouies sur place dans des conditions très préjudiciables à l'environnement local et les matières valorisables, quand elles ne sont pas extraites de façon artisanales sont souvent exportées vers l'Asie (Chine, Inde).

Dans cette boucle très mondialisée, l'Afrique fait face à de graves risques mais peut également bénéficier d'opportunités importantes d'emploi et de croissance. Si la gestion artisanale de ces déchets représente des risques pour l'environnement et la santé de milliers de travailleurs de l'économie informelle et de la population en général, elle n'est pas inéluctable et son amélioration significative représente une chance car les déchets électroniques sont aussi une ressource et constituent de véritables mines de matières premières secondaires à forte valeur ajoutée.

En Algérie, Les données relatives aux EEE obtenues grâce à la base de données UN Comtrade pour les TIC permettent d'obtenir une évaluation des volumes importés dans le pays, et d'extrapoler les flux de DEEE générés. Ainsi, ce sont près de 8000 tonnes d'appareils informatiques et 5000 tonnes d'appareils liés à la téléphonie qui ont été importés en 2010.

La croissance économique et le PIB (taux de croissance) relativement élevé de l'Algérie laissent présager d'une augmentation importante des DEEE dans les années à venir. Les tendances dégagées sur les données de UN Comtrade le confirment. Le taux de chômage élevé et la part importante de la population vivant sous le seuil de pauvreté permettent de supposer l'existence d'un secteur informel actif dans la gestion des déchets. Il n'existerait pas de filière formelle de gestion des DEEE en Algérie.

Chapitre II

II. 1 Introduction

La photochimie étudie les modifications chimiques provoquées par la lumière dans une molécule donnée. Ceci se traduit par l'interaction entre les molécules d'un composé et les particules de la lumière ou photons, ainsi que par les transformations physiques et chimiques qui résultent de cette interaction.

D'après la première loi de la photochimie, celle de Grotthuss-Draper, une substance chimique doit absorber la lumière pour qu'une réaction photochimique puisse avoir lieu. En d'autres termes, les molécules qui n'absorbent pas la lumière à une fréquence donnée ne subissent aucune réaction photochimique lorsqu'elles sont irradiées à cette fréquence. D'après la seconde loi de la photochimie, la loi Stark-Einstein, chaque photon de lumière absorbé par un système chimique n'active qu'une seule molécule dans la réaction photochimique. Cette loi, également connue comme la loi de la photoéquivalence, fut énoncée par Albert Einstein, à l'époque où la théorie quantique de la lumière était développée entre autres, par le physicien allemand Max Planck et le physicien français Louis de Broglie. D'après une loi apparentée, l'importance de la photoréaction est directement proportionnelle au produit de l'intensité lumineuse mise en jeu et du temps d'éclairement.

Pour obtenir la dégradation d'une large gamme de composés organiques à caractères polluants, il existe plusieurs moyens. Un de ces moyens est d'utiliser le rayonnement UV directement ou, dans certains cas, de le coupler au peroxyde d'hydrogène ou à des semi-conducteurs. Dans ces deux derniers cas, ce genre de combinaison porte le nom de procédés d'oxydation avancés. Ces procédés sont basés essentiellement sur des réactions d'oxydation initiées par les radicaux HO[•] produits in situ par ces systèmes. D'une manière générale, il existe différentes voies de production de ces entités : à partir de voies non photochimiques (O₃/H₂O₂, O₃ /OH[•], Fe(II)/H₂O₂, ultra sons) et photochimiques (H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, TiO₂/UV, O₃/UV...). Dans cette partie, nous allons exposer, à partir de données bibliographiques, des notions fondamentales de photochimie, le mode de réactivité des radicaux HO[•] vis-à-vis des composés organiques aliphatiques et des composés aromatiques et enfin, leur application à la destruction d'une variété de polluants.

II. 2 Principes fondamentaux de la photochimie

La lumière est une onde qui correspond à la vibration d'un champ électromagnétique et qui émet des particules d'énergies lumineuses appelées photons.

Cette vibration, en se propageant, décrit une courbe présentant un maximum et un minimum. La longueur d'onde caractéristique de l'onde électromagnétique est définie par la distance séparant deux maximums ou deux minimums successifs. On distingue ainsi :

- ✓ Les rayons γ (de 0,005 à 0,025 nm).
- ✓ Les rayons x (de 0,025 à 100 nm).
- ✓ Les rayons UV (de 100 à 400 nm).
- ✓ La lumière visible (de 400 à 800 nm).
- ✓ Les rayons IR (de 800 à 30000 nm).

Le spectre de la lumière UV se divise en trois parties qui induisent des effets différents. Les différentes gammes de radiations lumineuses sont illustrées sur la figure II.1.

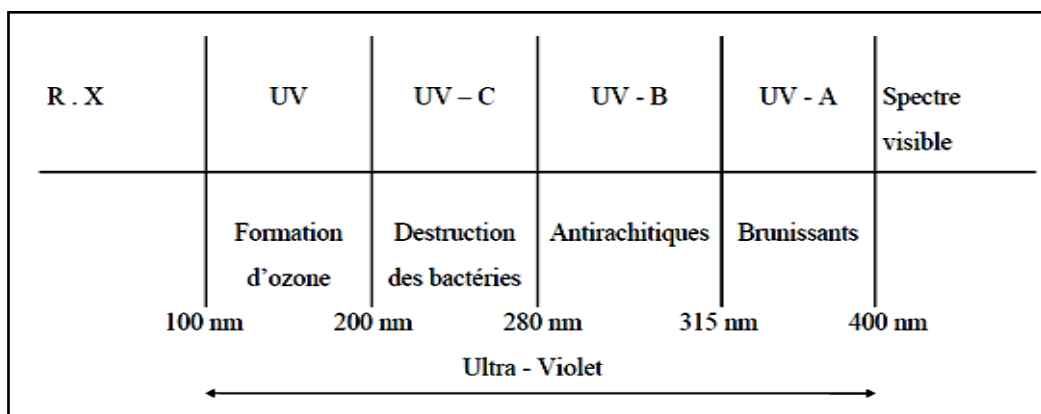


Figure II. 1: Différentes gammes de radiations lumineuses [1].

II. 2.1 Les sources lumineuses

La production de la lumière est liée au phénomène de luminescence d'atomes lourds ou de molécules excitées : les transitions électroniques des états excités vers l'état fondamental peuvent s'accompagner par l'émission des radiations lumineuses. Les sources lumineuses peuvent être différenciées suivant la méthode de création des états excités dans le matériau. Dans les lampes à arc (figure II. 2), un gaz est activé par décharge électronique entre deux électrodes. Les atomes de gaz sont excités par collision avec les électrons libres.

Dans les lampes à incandescence, un filament (par exemple du tungstène) est porté à haute température par un courant électrique. L'énergie d'excitation est fournie sous forme de chaleur. Dans les lampes à tube fluorescent, la décharge électrique dans

le gaz fournit l'énergie nécessaire à l'excitation d'un composé fluorescent déposé sur les parois du tube. Les lasers sont des sources lumineuses très spéciales. Alors que toutes les sources citées précédemment, émettent dans toutes les directions une lumière non cohérente, l'effet laser, qui est basé sur le phénomène d'émission stimulée, permet de produire un faisceau de lumières cohérent, filiforme, de très forte intensité et de direction parfaitement définie [2].

Ces différents types de sources présentent des raies ou des bandes d'émission dans différentes zones spectrales appartenant à l'ultra- violet, au visible et/ou à l'infra-rouge ; comme le montre les figures II.2-3, ces zones peuvent se recouvrir d'une source à l'autre.

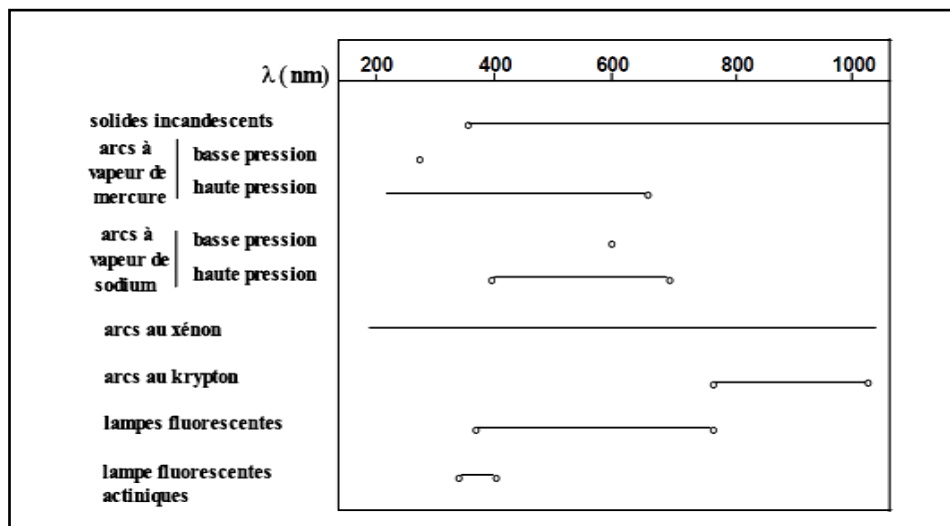


Figure II. 2 : Les différents types de lampes.

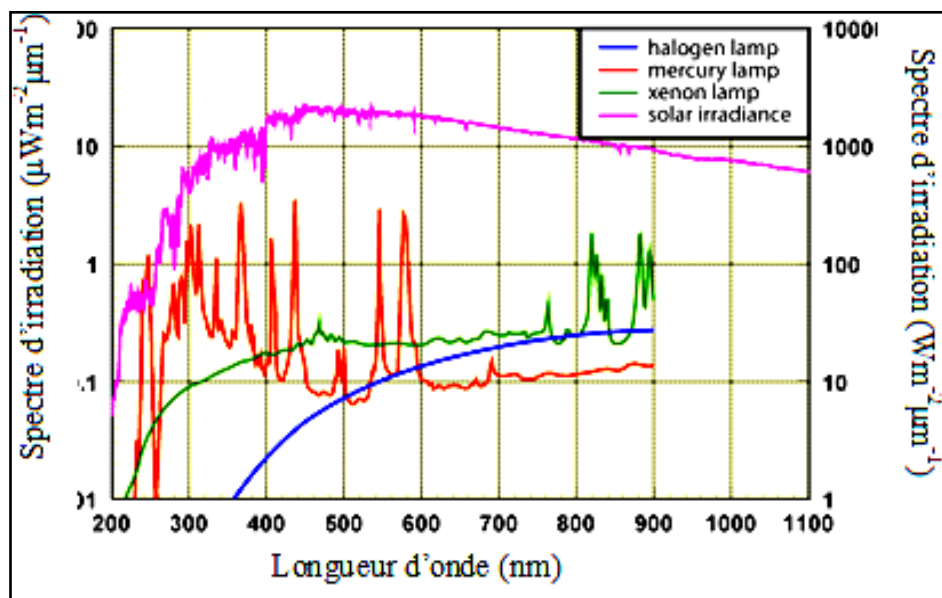


Figure II. 3 : Zones d'émission de quelques sources lumineuses comparées au spectre solaire.

Pour réaliser une transformation photochimique, la lumière doit être absorbée par le réactif. Par conséquent, les fréquences d'émission de la source doivent correspondre le plus précisément possible, aux fréquences d'absorption du produit de départ. Par ailleurs, la quantité de photons émise détermine la masse du réactif transformée par unité de temps. La géométrie de la source, en outre, définit une surface lumineuse plus ou moins importante qui permet d'irradier un volume plus ou moins grand. Le choix d'un type de source lumineuse sera donc dicté par :

- ✓ La bonne coïncidence entre le spectre d'absorption du réactif et le spectre d'émission de la source.
- ✓ Le flux photonique émis par la source dans le domaine spectral utilisé.
- ✓ La géométrie de la source qui est étroitement liée à la géométrie du réacteur.

II. 2. 2 Absorption de la lumière

L'interaction d'une radiation électromagnétique et d'une molécule peut conduire à l'absorption d'un photon par cette molécule. On observe alors le passage d'un électron d'une orbitale occupée sur une autre libre et la création d'un état électromagnétiquement excité. Cet état n'apparaît que lorsque l'énergie du photon absorbé est au moins égale à la différence d'énergie entre la plus haute orbitale occupée et la plus basse orbitale vacante de la molécule. Il existe deux états électromagnétiquement excités dans une molécule, ils sont définis par un nombre extrêmement important: le spin total de tous les électrons S . Ce spin est obtenu par la sommation appropriée des vecteurs des moments de spin de ces électrons. On utilise alors la notion de multiplicité de spin M (Equation II.1) :

$$M = 2S + 1 \quad \text{(Equation II.1)}$$

Les espèces, pour lesquelles tous les électrons ont leurs spins appariés, ont un spin total égal à zéro. M est alors égal à 1. Ces états sont dits singulets (S). Si dans l'état excité, deux électrons sont non appariés et ont des spins parallèles, alors $S=1$ et la multiplicité du spin $M=3$. L'espèce porte alors le nom d'état triplet (T). Les états excités triplets sont possibles pour des espèces ayant un état fondamental singulet. Le niveau d'énergie de l'état singulet est supérieur à celui de l'état triplet dans la mesure où ce dernier est obtenu à partir du premier après renversement du spin. La valeur de

l'énergie transportée par un quantum de radiation (photon) E est donnée par la relation de Planck ((Equation II.2):

$$\mathbf{E = h\nu = hC/\lambda} \quad (\text{en J. Photon}^{-1}) \quad (\text{Equation II.2})$$

II.2)

Avec	h	Constant de Planck ($h=6,62.10^{-34}$ J. sec ⁻¹);
	C	Célérité de la lumière ($C =3,108$ m. sec ⁻¹);
	λ	Longueur d'onde de la radiation (m);
	ν	Fréquence de la radiation (m ⁻¹).

L'énergie d'excitation de chaque particule absorbée est la même que celle de l'énergie du quantum donnée par la relation de Planck. L'énergie d'une mole de quantum ou de photon (1 Einstein) de longueur d'onde est définie par la relation suivante (Equation II.3):

$$\mathbf{E = NhC / \lambda} \quad (\text{KJ. mol}^{-1}) \quad (\text{Equation II.3})$$

II.3)

avec N nombre d'Avogadro ($N =6,023.10^{23}$).

Pour une longueur d'onde exprimée en nm, l'équation ci-dessus devient (Equations II.4-II.5) :

$$\mathbf{E = 1.20.10^5 / \lambda} \quad (\text{KJ. Einstein}^{-1}) \quad (\text{Equation II.4})$$

II.4)

ou

$$\mathbf{E = 119627/\lambda} \quad (\text{kJ/mol ou } \lambda \text{ en nm}) \quad (\text{Equation II.5})$$

Cette relation montre que les rayons ultra-violets sont des radiations relativement énergétiques entre 200 et 400 nm.

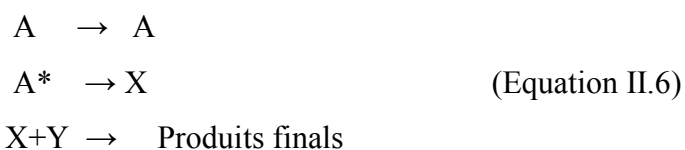
Le domaine d'absorption d'une molécule est caractérisé par son spectre d'absorption. La densité optique en fonction de la longueur d'onde incidente est enregistrée à l'aide du spectrophotomètre. A partir du spectre ainsi tracé, on peut déterminer les longueurs d'onde des maximums d'absorption correspondants et leur coefficient d'extinction molaire. Ainsi, pour une longueur d'onde précise, il est possible de calculer le coefficient d'extinction molaire.

Les facteurs d'absorption, de réflexion et de transmission dépendent de la longueur d'onde de la lumière incidente. Si le milieu réactionnel est composé de plusieurs substances absorbant à la longueur d'onde d'irradiation, seule la densité optique suit une loi additive.

Une réaction photochimique nécessite l'absorption, par la molécule, d'une radiation de longueur d'onde appropriée et un état électroniquement excité de la molécule est ainsi créé. Dans le domaine de longueurs d'onde généralement utilisé en photochimie (200 à 700 nm), l'énergie d'un photon se situe entre 10^{-18} et 3×10^{-19} J. photon^{-1} , soit une énergie comprise entre 600 et 180 KJ. mole^{-1} . Dans ce domaine spectral, seules les molécules nécessitant une énergie inférieure à 600 KJ. mole^{-1} pourront atteindre un état électroniquement excité. Un état électroniquement excité correspond donc à un excès d'énergie contenue dans la molécule, il peut être dissipé par plusieurs voies de désactivation.

II. 2. 3 Les transformations photochimiques

L'absorption d'une radiation électromagnétique appartenant au domaine de l'UV et du visible, par une molécule, conduit celle-ci à différents états excités. Sa désactivation s'accompagne de processus primaires et secondaires. Les premiers consistent par exemple, en des réactions de réarrangements, de dimérisation, de formation de radicaux, de déionisation ; tandis que les seconds consistent en la réaction entre les espèces formées par les processus primaires et les produits existant dans le milieu. Globalement le processus de désactivation est représenté par le schéma suivant (Equations II.8):



avec X un intermédiaire ou une espèce primaire ;
 Y un réactif ;
 X +Y produits finaux.

Par irradiation lumineuse, il est possible de transformer une molécule ou de modifier sa réactivité. A condition de filtrer soigneusement l'excitation, on peut localiser les modifications à un groupement fonctionnel. En outre, comme les irradiations sont effectuées à température ambiante, l'importance des réactions thermiques reste faible et peut conduire à divers types de réactions photochimiques comme la

photodissociation, les réarrangements moléculaires, les photoadditions et enfin les photoréductions.

II. 2. 4 Processus photophysique

C'est un processus où la molécule excitée peut perdre son énergie par désactivation radiative (fluorescence, phosphorescence) ou par désactivation non radiatives essentiellement par transfert d'énergie à une autre molécule non excitée (B) (Equation II.9):



II. 2.4.1 Interactions lumière / molécule organique : le diagramme d'énergie de Perrin-Jablonski

A l'obscurité et à température constante, une molécule organique est caractérisée par un état énergétique d'équilibre stable, appelé aussi état fondamental, et généralement de multiplicité de spin unitaire ($2S+1 = 1$, état électronique singulet). Cet état électronique fondamental est noté S_0 et il est décrit par différentes orbitales moléculaires dont l'occupation par des électrons est régie par plusieurs règles issues de la mécanique quantique [3-4]. Dans cet état électronique S_0 , la dernière orbitale moléculaire remplie de plus haute énergie est appelée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). L'orbitale inoccupée de plus basse énergie est appelée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Ces deux orbitales HOMO et LUMO sont respectivement à caractère n , σ ou π , d'une part, et σ^* ou π^* d'autre part.

L'apport d'énergie par absorption moléculaire d'un photon de fréquence ν conduit à une nouvelle répartition énergétique des électrons. La molécule est alors dans un nouvel état électronique plus énergétique, et donc instable, noté S_1 ou $S_2 \dots$. La production de l'état électronique excité par l'absorption d'un photon et le devenir de cet état s'effectuent par différents processus indiqués dans le diagramme énergétique de Perrin-Jablonski (Figure II.4).

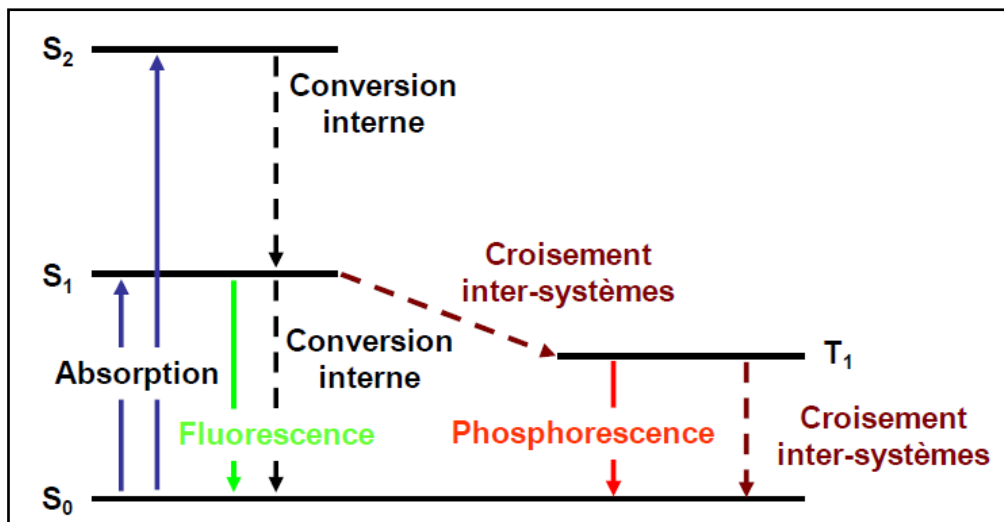


Figure II. 4: Diagramme de Perrin- JABLONSKI [5].

L'absorption électronique est un phénomène photophysique de très courte durée (10^{-15} s) et elle a lieu dans un domaine de longueur d'onde lié à la présence de certains motifs moléculaires absorbants, appelés chromophores. L'absorbance, également appelée densité optique (DO), est définie à une longueur d'onde donnée et elle vérifie dans une gamme de concentration en chromophores, la loi de Beer-Lambert.

II. 3 Méthode de dégradation de polluant en milieu homogène

III. 3. 1 Photolyse directe UV

L'irradiation d'une molécule dans le domaine de son spectre d'adsorption s'accompagne de diverses transitions électroniques entre les orbitales moléculaires liantes et anti liantes. Elles sont du type : $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$

Les énergies mises en jeu par ces transitions varient entre 300 et 600 KJ. Elles peuvent

engendrer la rupture de liaison telles que : C—H (412 KJ.mol^{-1}), C—C (345 KJ.mol^{-1}), C—Cl (338 KJ.mol^{-1}), C—O (357 KJ.mol^{-1}) et C—S (272 KJ.mol^{-1}). En prenant en considération que :

- ✓ Le passage d'un électron d'une orbitale non liante n (doublet libre) vers des orbitales de hautes énergies π^* et σ^* génèrent des transitions présentant une intensité relativement faible
- ✓ Nature du spectre UV-vis (λ_{max} , intensité, forme des bandes d'absorption) est fortement dépendante de l'environnement de la molécule. Plusieurs effets

peuvent être mis en évidence. Ce qui est représenté sur le schéma suivant (figure II.5).

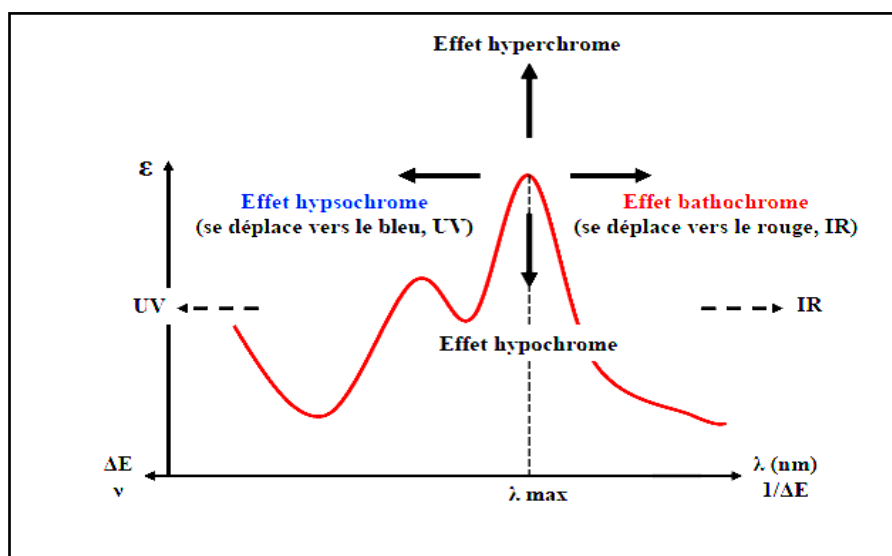


Figure II. 5 : Déplacement de bandes dans l'UV- Visible sous l'action du rayonnement.

L'action du rayonnement UV, tant sur les composés organiques qu'inorganiques, a fait l'objet de nombreux travaux. Ceci a permis de déterminer le degré d'efficacité de ce procédé dans leur cours d'élimination. Ainsi, l'application de cette technique a porté sur quelques types

tels que :

- ✓ Les composées aliphatiques en général chlorés et bromés [6].
- ✓ Les composées aromatiques non substitués en l'occurrence le benzène [7,8] et les substitués tels que les aromatiques halogénés [9,10]
- ✓ Phénols et les Halogénophénols [11,12].
- ✓ Les triazines [13,14].

Chapitre III

Partie experimental e

I. Introduction

- ✓ L'analyse des retardateurs de flammes a largement été débattue dans la littérature. Ces composés nécessitent des conditions de séparation et de détection particulières fortement dépendantes de leurs degrés d'halogénéation. La coalition de certains congénères (par ex. certains isomères) avec d'autres composés comme par exemple les dioxines et les furanes,
- ✓ l'omniprésence de ces substances dans l'air intérieur ambiant pose problème pour l'analyse de traces.

Dans ce travail, un modèle type d'un déchet électronique contenant un retardateur de flamme et une matrice thermoplastique a été étudié, son comportement vis-à-vis

de l'UV Visible a été mis en évidence. Les composés sont étudiés individuellement, ce qui lève le problème de la coalition des espèces. Cela peut cependant être gênant pour la détection des produits de dégradation. Nous nous sommes intéressés à la caractérisation spectroscopique et thermique de ces produits strictement réglementés tel que le décabromodiphényléther, Le Tetrabromobisphenol A bis (2, 3-dibromopropyl ether), (2,2-bis (4-(2,3-dibromopropoxy)-3,5-dibromophenyl) propane) et aussi à un retardateur substituant le décabromodiphényléther nommé le décabromodiphényléthane. Ainsi que la matrice copolymère, en l'occurrence l'acrylonitrile butadiène styrène.

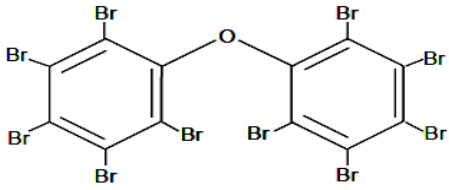
Sur cela nous avons opté d'étudier ces matériaux et suivre leur évolution spectrale et thermique en fonction du traitement approprié en occurrence : La photodégradation.

La fraction massique des BFR ajoutés aux polymères varie entre 10 à 30% ce qui dépasse les normes imposés par les directives RoHS. Cependant ces formulations sont toujours susceptibles d'être recyclées [1.2].

II. Matériels et méthodes

II-1 Le décabromodiphényléther: (Cas N°1163-19-5) Albermarle Corporation. C'est une poudre cristalline très fine (particules $\leq 5\mu\text{m}$) d'un aspect blanc à blanchâtre, le produit commercial a une pureté de 97% à 98% : les impuretés sont essentiellement d'autres PBDE en particulier le nanobromodiphényléther. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans des solvants organiques usuels : 0,05% en poids dans l'acétone, 0,87% p dans les xylènes, 0,2% dans le toluène. Le Deca, BDE209, le Deca-BDE indiquent généralement le produit commercial dont la structure et les principales propriétés sont présentés par le tableau III.1. Dans cette étude notre produit sera désigné DBDE.

Tableau III-1: Identité chimique et propriétés physico-chimique du décabromodiphényléther [3].

Structure	
-----------	--

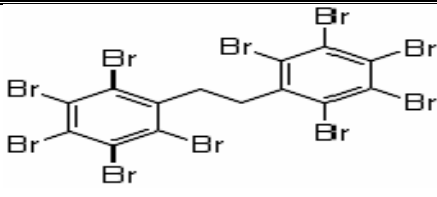
CAS	1163-19-5
Nom IUPAC	1,1'-Oxybis(pentabromobenzène)
Point de fusion	305 °C
Point d'ébullition	Se dégrade à 425°C
Formule moléculaire	C ₁₂ Br ₁₀ O
Masse molaire	959,2
Densité	3
Synonymes	decabromodiphényl ether; decabromodiphényl oxide; bis(pentabromophényl) oxide;
Pression de vapeur	4,63x10 ⁻⁶ à 21°C
Solubilité dans l'eau	0,0001mg / L à 25°C
nOctanol-eau coefficient de partage	Log10 -12 à 25°C

II-2 Décabromodiphényléthane: Une poudre cristalline très fine (5,6 µm) contenant un important pourcentage de brome aromatique d'une pureté supérieure à 98,5% en masse procuré par Albermarle Corporation. Le tableau III. 3 regroupe les données caractérisant cette substance. Dans ce travail, il sera noté décaBDéthane. Le décabromodiphényléthane est un substitut pour le mélange commercial DécaBDE et a les mêmes applications ou des applications semblables. Les deux substances sont des produits (additifs) ignifuges utilisés essentiellement dans les polystyrènes choc et les textiles [4]. Comme le décaBDE et le décaBDéthane ne diffèrent que par le lien entre leurs noyaux aromatiques, ces substances peuvent présenter des propriétés semblables ou propriétés similaires or il est aussi nécessaire de mieux comprendre les risques du décaBDéthane pour l'environnement, notamment sa capacité de s'accumuler dans les animaux sauvages et de se transformer en produits potentiellement bioaccumulables. La compréhension des risques liés aux solutions de rechange permettra, dans l'ensemble, de procéder au remplacement d'ignifugeants de façon informée. L'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) a lancé [un appel à contributions](#) relatif à la substitution du [décabromodiphényléther](#). La consultation a eu lieu le 15 décembre 2013 et l'ECHA avait pour intention de soumettre un dossier de restriction dans le cadre du règlement Reach au 1^{er} août 2014.

En juillet 2013 la Norvège a proposé d'ajouter le DBDE dans la convention de Stockholm en vu d'une restriction [5].

Le décaBDéthane a été donc sélectionné en vu d'une caractérisation spectroscopique et thermique.

Tableau III-2 : Identité chimique et propriétés physico-chimique de décabromodiphényléthane.

Structure	
CAS	84852-53-9
Nom IUPAC	1,2-Bis(pentabromophenyl) éthane
Point de fusion	348-353 C / 351-355C [Great Lakes (undated & 2003) 350°C Albemarle (2001) 345°C Albemarle (2005)]
Formule moléculaire	C ₁₄ H ₄ Br ₁₀
Masse molaire	971,23 g/mole
Densité	0,711 g/mL
Synonymes	Ethane 1,2-bis(pentabromophényl) [EBP] 1,1'-(1,2-Ethanediy)bis[2,3,4,5,6-pentabromobenzene] Benzene, 1,1'-(1,2-éthanediy)bis[2,3,4,5,6-pentabromo-] Ethylene bis(pentabromophényl) [EBP] Decabromodiphényléthane Firemaster® 2100 Saytex® 8010 Planelon BDE S8010
Solubilité dans l'eau	0,00072 mg/L à 25°C
nOctanol-eau coefficient de partage	Log 7 à 10 à 25°C

Contrairement aux polybromodiphényléthers (PBDE), il n'y a pas de famille de congénères relatifs à ce produit disponible dans le commerce.

II-3 Le Tetrabromobisphenol A bis (2, 3-dibromopropyl ether), (2,2-bis (4-(2,3-dibromopropoxy)-3,5-dibromophenyl) propane) indique un produit ALBERMARLE sous le nom SAYTEX HP-800A de Cas: 21850-44-2, le produit commercial a une pureté supérieure à 90%, c'est une poudre cristalline, d'un aspect blanc granulé sans poussières. D'un point de vue chimique, le TBBPA-DBPE présente une grande stabilité thermique [6]. La structure est présentée par la figure suivante

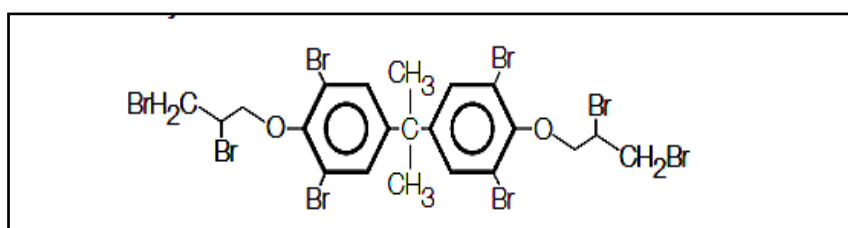


Figure III-1: Structure moléculaire du TBBPA-DBPE

II-4 ABS (acrylonitrile butadiène styrène) un terpolymère de type (POLYMAN LP 126/2 GL procuré par la société Schulman utilisée comme matrice thermoplastique pour les retardateurs. L'ABS est un mélange de polymères (figure III.1). Il est synthétisé par polymérisation du styrène et de l'acrylonitrile formant la matrice SAN (styrène-acrylonitrile), en présence du polybutadiène (tableau III.4.) Les proportions peuvent varier de 15 à 35% d'acrylonitrile, de 5% à 30% de butadiène et de 40% à 60% de styrène (pourcentage massique). L'ABS est un terpolymère amorphe, pas d'ordre apparent (structure semblable à un liquide) et pas de température de fusion précise mais présentent une phase de ramollissement. Ils sont caractérisés par un faible retrait, une tenue au choc, une tenue dimensionnelle et une résistance au fluage.

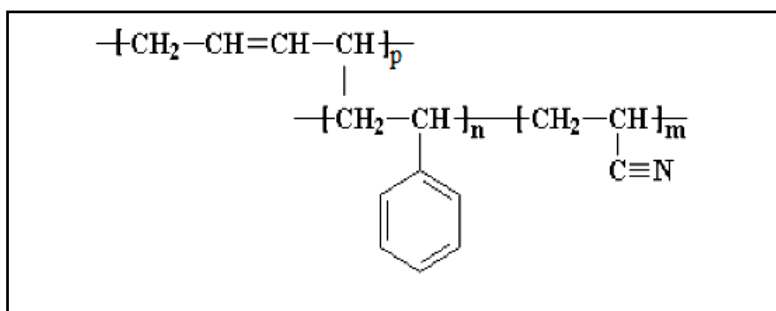

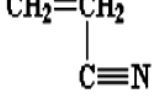
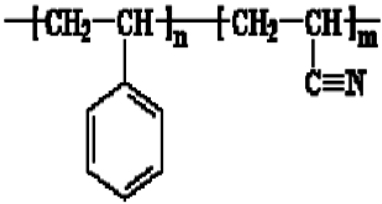
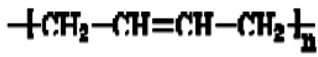


Figure III- 2 : Formule de l'ABS.

Tableau III. 3: Monomères styrène et acrylonitrile, copolymère SAN et polybutadiène.

Styrène	Acrylonitrile	SAN	Polybutadiène (PB)
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 

Donc, l'ABS est un thermoplastique amorphe. Il est composé de plusieurs phases

- ✓ une phase continue : la matrice vitreuse SAN (copolymère acrylonitrile-styrène) ;
- ✓ une phase discontinue : des nodules de polybutadiène greffés au SAN et dispersés dans la matrice, dont la taille peut varier entre 0,1 et 1 µm de diamètre. Le greffage permet d'assurer une compatibilité entre la matrice et la phase dispersée et de conférer au matériau de bonnes propriétés mécaniques, comme la résistance au choc. Due à l'immiscibilité entre les copolymères SAN et le polybutadiène, les chaînes PB se séparent des chaînes SAN et forment des domaines (nodules) de PB. Ces nodules eux-mêmes peuvent être biphasiques.

Cette morphologie complexe des ABS dépend des pourcentages en acrylonitrile, butadiène, styrène et des méthodes de synthèse.

II. 4. 1 Propriétés physiques

- Résistance au choc de l'ABS

La résistance au choc de l'ABS dépend fortement de :

- ✓ la phase discontinue : composition en butadiène, morphologie et taille des particules d'élastomère, densité de réticulation des particules d'élastomère et température de transition vitreuse ;
- ✓ la matrice : masse moléculaire et composition ;
- ✓ l'adhésion élastomère – matrice ;
- ✓ la température d'essai.

II. 4. 2 Propriétés électriques

Les ABS sont de bons isolants. Ils ne sont pas conducteurs, mais accumulent les charges Électriques. Afin de réduire l'accumulation des charges surfaciques, des additifs antistatiques sont ajoutés durant le mélangeage. Ils sont peu compatibles avec le polymère, et peuvent donc diffuser dans le polymère jusqu'à la surface. Les propriétés électriques de l'ABS sont constantes sur un large domaine de fréquences et ne sont pas affectées par la température et l'humidité.

II. 4. 3 Propriétés thermiques

Il existe différentes températures caractéristiques des polymères : Températures de ramollissement Vicat, de fléchissement sous charge (TFC), et de transition vitreuse (Tg). Un classement peut être fait en fonction de la température de ramollissement Vicat sous une charge de 1 kg. La tenue à la chaleur est fonction de la composition de l'ABS.

II. 4. 4 Propriétés chimiques

Les polymères ABS sont résistants aux huiles organiques ou minérales, aux alcools, aux hydrocarbures aliphatiques, aux acides chlorhydriques et phosphoriques, et aux bases. Ils présentent une dissolution partielle ou un gonflement dans des solvants comme l'acide acétique, et les hydrocarbures chlorés et aromatiques; ils sont attaqués par les acides sulfuriques et nitriques et sont solubles dans les esters et les cétones. La résistance de l'ABS à certains solvants provient de la forte polarité de l'acrylonitrile. A des taux élevés d'AN, l'ABS peut être utilisé dans des environnements sévères, même en présence de solvants polaires.

III- Caractérisation

III-1 Caractérisation par spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

C'est le type de spectroscopie qui le plus d'incidence sur la détermination de la structure des composés organiques. Elle fut développée par deux équipes de physiciens, celle de Félix Bloch (1905-1983, Université de Stanford) et celle de Edward Mills Purcell (1912-1997, Université de Harvard). Le premier appareil de RMN commercial est apparu en 1953, et depuis ce temps, la spectroscopie RMN est

devenue un outil essentiel dans la caractérisation et l'identification de diverses molécules. Les spectres H-RMN ont été réalisés grâce à un Bruker FT-NMR (300 MHz), le chloroforme deutéré procuré par Eurisotop a été utilisé pour les analyses RMN.

La première étape de notre travail consistait à vérifier la pureté de nos produits qui nous ont été livrés sous forme de poudres. 10-15 mg du DBDE / OBDE ont été dissoute dans 1ml de solvant deutéré en présence de TMS prise comme référence, ont été ensuite transférés dans des tubes Eurisotop de haute précision. Les spectres RMN suivants ont été enregistrés dans des solvants deutérés .

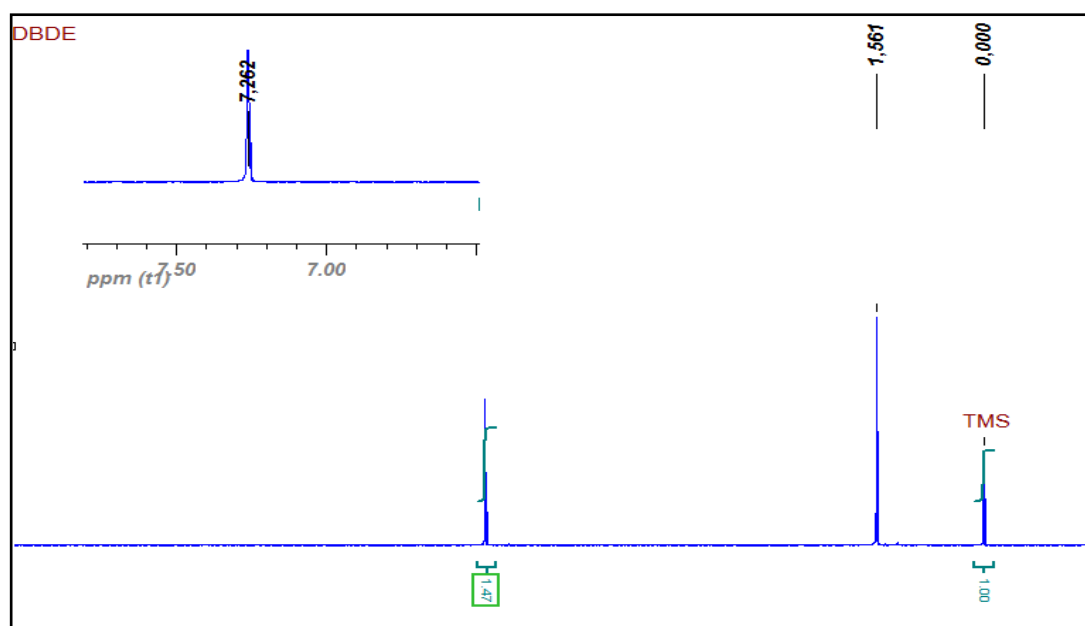


Figure III-3: Spectre RMN du décabromodiphényléther DBDE dans le CDCl₃

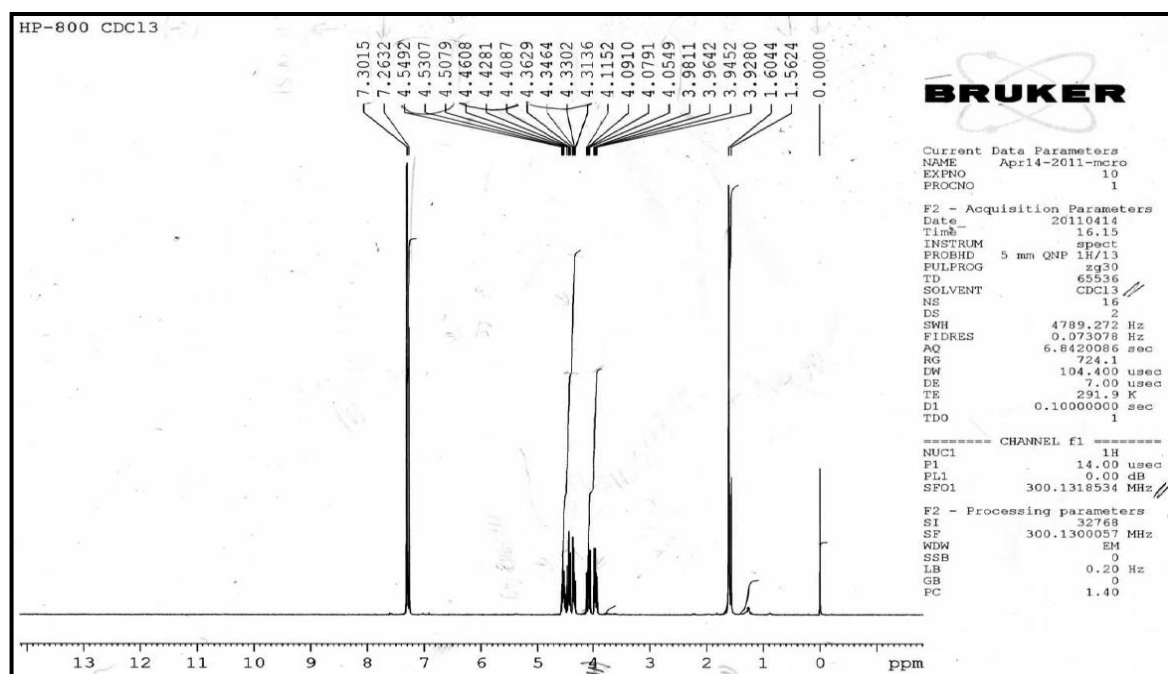


Figure III-4: Spectre RMN du TBBPA-DBPE dans le CDCl_3

Les spectres du proton (^1H) du DBDE et du TBBPA-DBPE ont été enregistrés donc dans le CDCl_3 à une fréquence 300MHz, les mesures de déplacement chimique sont en ppm. Aucun pic dans la région des aromatiques n'a été observé dans le spectre du DBDE (figure III-3) cela induit l'inexistence du nonabromodiphényléther ou l'octabromodiphényléther habituellement présents autant qu'impuretés dans le produit commercialisé. L'examen de la figure montre des pics situés à 7,26 et 1,56 ppm qui sont attribués au chloroforme et à l'eau, celui à 0 ppm à la référence, à savoir le tétraméthylsilan ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$).

D'après la fiche de référence des pics caractéristiques des solvants deutérés, notre solvant est pur.

La molécule du tétrabromobisphénol A (2, 3 –dibromopropyl) ether est symétrique (Figure III-5)

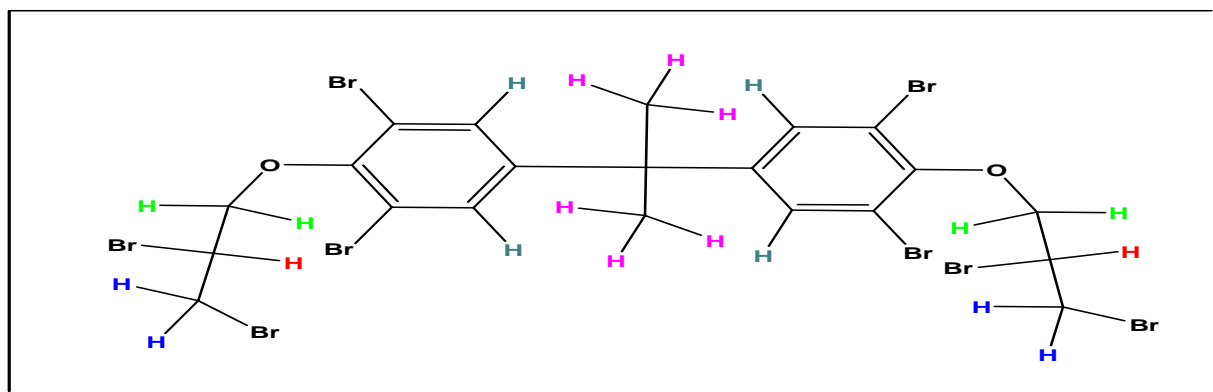


Figure III-5: Les différents protons du TBBPA-DBPE

Nous obtenons les résultats suivants:

- $\delta/\text{ppm} = 1.60$ (Singulet, CH₃, 3H)
- $\delta/\text{ppm} = 3.93$ (Doublet dédoublé, CH₂Br, H, $^2J = 10.8$ Hz, $^3J = 5.1$ Hz)
- $\delta/\text{ppm} = 4.05$ (Doublet dédoublé, CH₂Br, H, $^2J = 10.8$ Hz, $^3J = 7.2$ Hz)
- $\delta/\text{ppm} = 4.31$ (Doublet dédoublé, OCH₂, H, $^2J = 9.8$ Hz, $^3J = 5.0$ Hz)
- $\delta/\text{ppm} = 4.409$ (Doublet dédoublé, ArOCH₂, H, $^2J = 9.8$ Hz, $^3J = 5.9$ Hz)
- $\delta/\text{ppm} = 4.4608\text{-}4.5492$ (Multiplet, CHBr, H)
- $\delta/\text{ppm} = 7.30$ (Singulet, Ar-H, 4H),

Les deux types de protons en bleu et en vert sont magnétiquement non équivalents à cause de l'existence de carbone asymétrique. Ceci mène liaisons adjacentes (cette partie de la molécule) à effectuer des rotations libres. Le proton lié au carbone asymétrique apparaît dans le spectre RMN sous forme de multiplet car il fait le couplage avec les quatre protons voisins. Bien évidemment les protons du noyau aromatiques sont déblindés (en gris) et diamagnétiquement équivalents. Les hydrogènes de méthyle sont dans le même environnement chimique ce qui nécessite l'application d'un champ magnétique fort.

III-2 Caractérisation par Analyse thermogravimétrique ATG

Avec cette technique, on étudie la stabilité thermique de nos matériaux et on relie directement la variation des pertes de masse à la formation d'un produit de dégradation. Pour notre étude nous avons utilisé une TA SDT Q600, les courbes enregistrées pour une gamme de température allant de 0°C à 800°C. La vitesse de chauffe est égale à 10°C/min, l'étude a été menée sous atmosphère inerte en présence d'un flux d'azote égale à 100ml/min Les échantillons d'une masse environ 8mg sont placés dans des nacelles en alumines non couverts.

La figure III-6 représente le comportement du decabromodiphenylether (DBDE) vis-à-vis de la variation de la température allant de T=0 à 800°C.

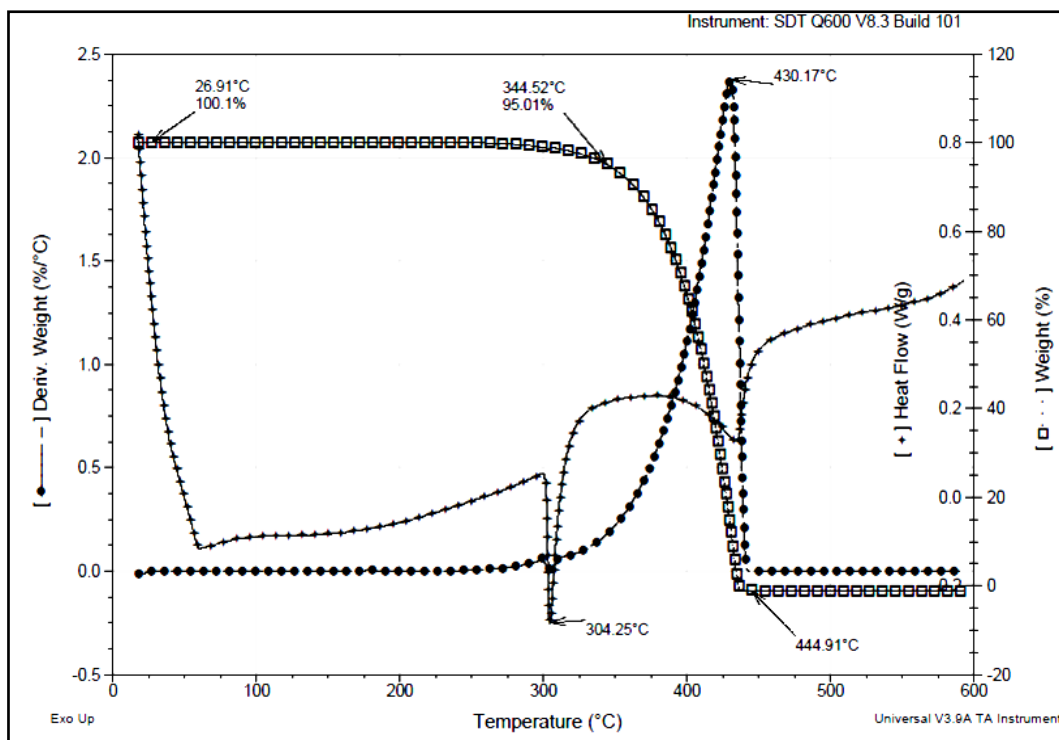


Figure III-6: TDA / ATG / DSC du décabromodiphenylether sous azote à 10°C/min

Sous atmosphère inerte, un seul pic de dégradation associé à environ 98 % de perte de masse se manifeste dans la plage de température $T=360-450^{\circ}\text{C}$. Sur la courbe représentant le flux de chaleur, nous pouvons détecter le pic endothermique attribué à la fusion du décabromodiphenyléther à $T=304,50^{\circ}\text{C}$.

La figure III-7 représente le comportement du décabromodiphenylethane vis-à-vis de la variation de la température allant de $T=0$ à 800°C .

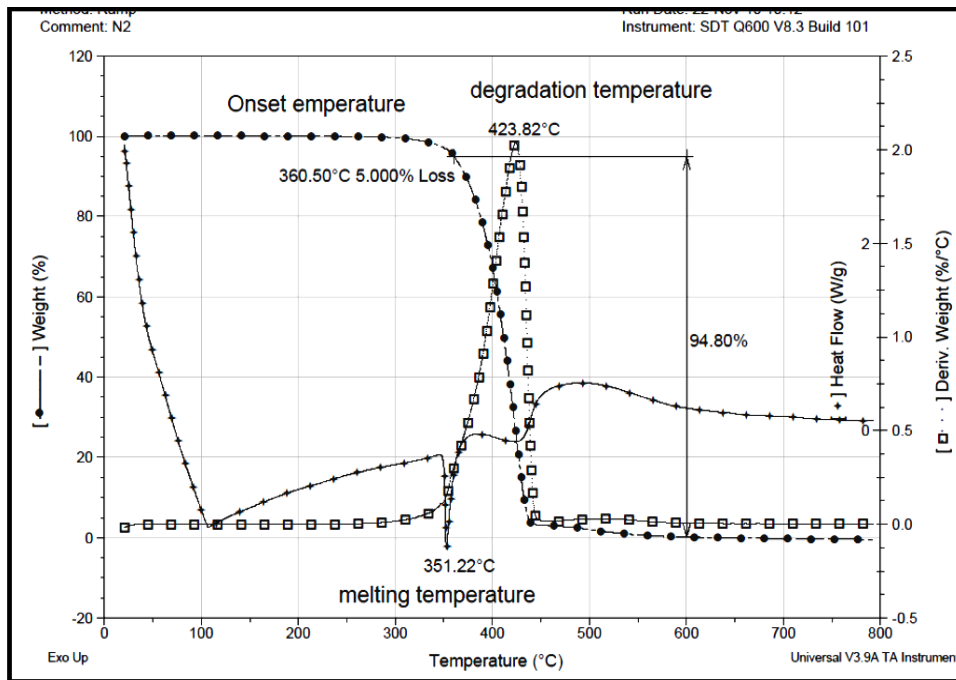


Figure III-7: TDA / ATG / DSC du décabromodiphenylethane sous azote à 10°C/min

Nous pouvons observer que la courbe ATG de notre produit se présente en une seule étape sous atmosphère inerte. L'Onset de la dégradation équivalente à une perte en poids de 5 % est égale à $T = 360,50 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette température est supérieure d'environ $25,50 \text{ }^\circ\text{C}$ à celle observée pour la décomposition initiale du système ABS-décaBDéthane (environ $T=335^\circ\text{C}$) [7].

Le pic endothermique symétrique aigu indique que la température de fusion se produit à environ $T = 351,22 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette valeur est en bonne concordance avec la gamme de température indiquée par le Royaume-Uni EPA [8]. Des études antérieures ont suggéré des valeurs approximatives $T = 334\text{-}337 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T = 344 \text{ à } 349 \text{ }^\circ\text{C}$ [9].

La réaction de dégradation a lieu dans la gamme de température de $T = 360 \text{ à } 456 \text{ }^\circ\text{C}$. Le taux de dégradation maximum se produit à $T_d = 423,82 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une perte de poids de 99,80 %, soit près de 0 % de résidu a été obtenu à $T = 600^\circ\text{C}$. La dégradation thermique des retardateurs de flammes peut être une importante source de produits de dégradation. Selon les fabricants, on peut s'attendre un taux 50 % de perte de poids quand le décaBDéthane est chauffé à environ $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$. Dans cette étude, cette température est augmentée d'environ 12°C .

La figure III-6 représente le comportement du TBBPA-DBPE vis-à-vis de la variation de la température allant de T=0 à 800°C.

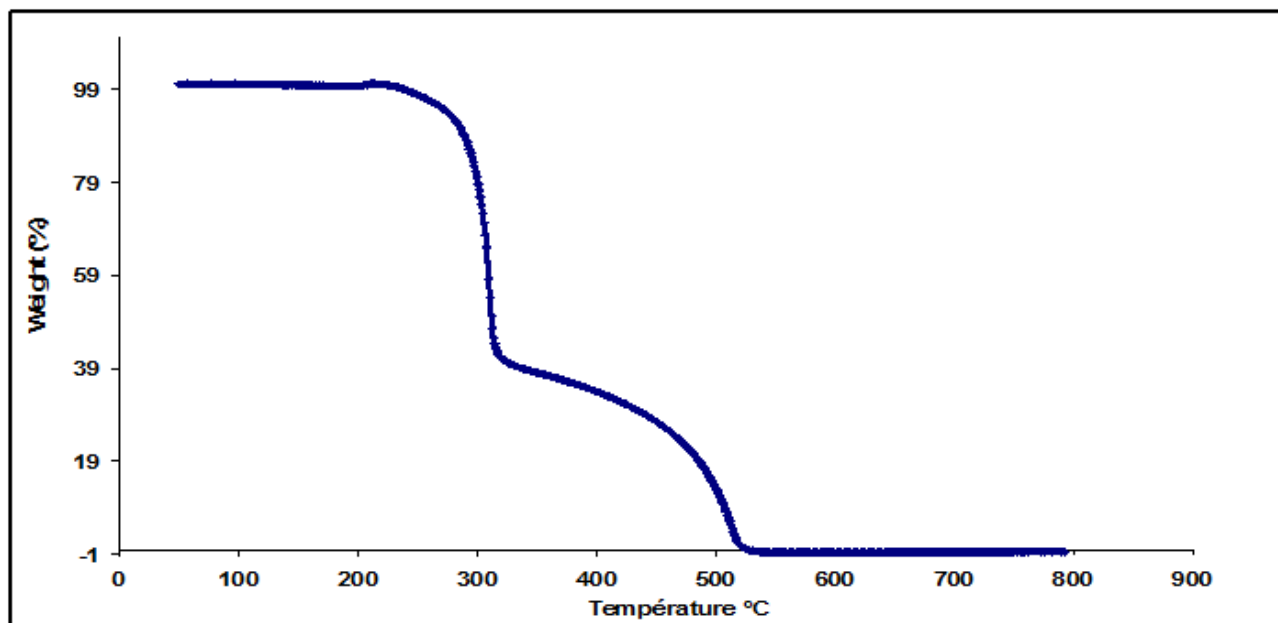


Figure III-8: Courbe ATG du TBBPA-DBPE (10 °C /min)

La température de décomposition d'après l'analyse thermogravimétrique (ATG) est de l'ordre de 223 °C ainsi le point de fusion est entre 108 à 120 °C ($\Delta H = 34,488$ j/g). et la température d'ébullition est d'environ 676,5°C .

La figure III-9 représente le comportement de l'ABS vis-à-vis de la variation de la température allant de T=0 à 800°C.

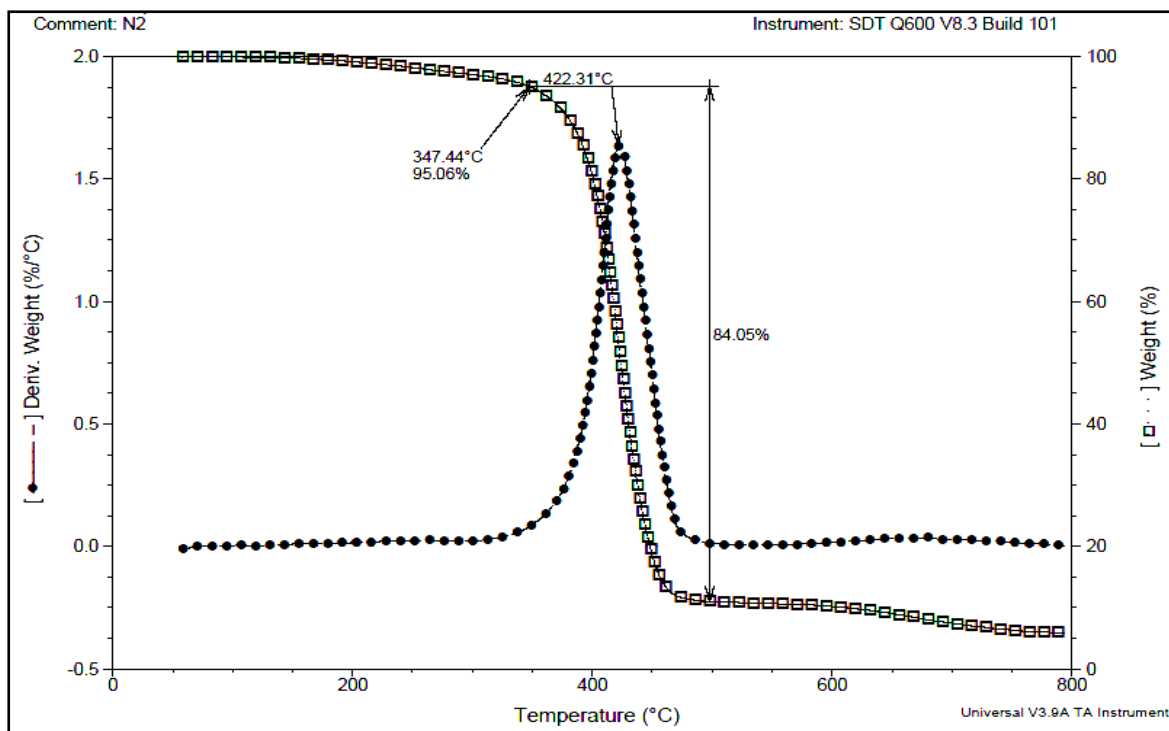


Figure III-9: TDA / ATG de l'ABS sous Azote à 10°C/min.

L'examen de la Figure III-7 montre que sous azote, l'ABS présente un seul pic de dégradation entre 380-650°C. La vitesse maximale de dégradation se situant à 422,31°C. L'Onset de dégradation évaluée à 5 % de perte de masse [10] est égale à 347,44°C. Alors que sous air. Deux pertes de masses successives se sont manifestées. Un pic supplémentaire traduisant une oxydation [11] s'est manifesté dans la région 320-455 °C, le résidu à 595°C étant 0%. L'Onset de dégradation s'est manifesté à 321,88 °C, l'oxygène semble activer le processus de dégradation.

III-3 Caractérisation par infrarouge

Spectrométrie infrarouge (IR) est principalement utilisée pour l'analyse qualitative d'une molécule, elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre alors une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine

infrarouge entre 400 et 4000 cm^{-1} (2,5–25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption ; celle-ci dépendra également de la géométrie de la molécule et de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. Le signal détecté apparaît comme un interférogramme qui sera ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A d'une espèce à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration molaire de cette espèce. Lorsqu'on applique une dose d'irradiation, sa disparition peut être évaluée par le taux de conversion

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- ✓ Informations qualitatives : les longueurs d'onde, auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques
- ✓ Informations quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la conversion du groupe chimique responsable de l'absorption.

Les spectres infrarouges sont collectés grâce à un système IR Hyper Shimadzu E qui permet d'enregistrer l'ensemble du spectre IR entre 400-4000 cm^{-1} avec: détecteur MCT, le nombre de scans est 16 avec une résolution de 4 cm^{-1} . L'absorption infrarouge est régie par la loi de Beer-Lambert. Les échantillons à analyser sont dispersés en premier temps dans du KBr, homogénéisés grâce à un léger broyage dans un mortier en agate et enfin confectionnés sous forme de pastille à environ 1 mm d'épaisseur. Vu la similitude structurale des molécules étudiées, nous avons opté pour l'infra rouge comme outil analytique essentiel pour ce travail or la rareté voir même l'inexistence des données relatifs spectroscopiques des PBDE, nous avons tenu à établir une étude détaillée de nos molécules.

- La figure représente le spectre infrarouge obtenu pour le decabromodiphenylether confectionnée sous forme de pastille dans le KBr.

La figure III-10 représente le spectre Infra rouge du décabromodiphenylether

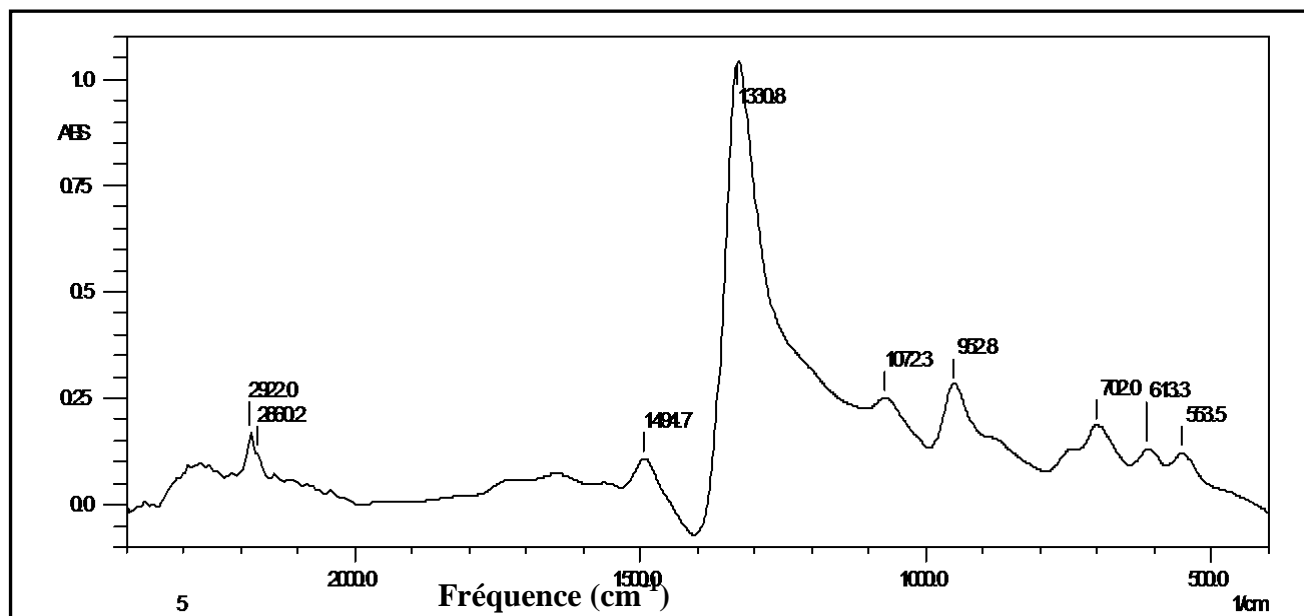


Figure III-10: Spectre Infra rouge du décabromodiphenylether.

Le tableau III-3 regroupe les principales bandes localisées sur le spectre

Tableau III-3: Bandes caractéristiques du DBDE.

Région (cm⁻¹)	1330	553-612	702	2922- 2860	1494	962.8
Intensité	forte	Faible	Moyenne	Moyenne	moyenne	moyenne

La bande la plus intense se situant à environ 1330 cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'élongation du groupement C-O relié à un noyau aromatique.

Les bandes 553-612 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations de valence C-Br d'intensité assez faible à cause de la structure hautement conjuguée et symétrique du DBDE bien

que les bromes les plus voisins de l'oxygène semblent vibrer d'une manière plus intense à 702, 962 cm^{-1} dû certainement à l'effet inductif de ce dernier. L'état excité de ces groupements leur confieront par la suite un caractère de site actif pour la photodégradation. Les bandes situées entre 1493-1500 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des doubles liaisons du noyau aromatique alors que les vibrations localisées dans la région 2922-2860 cm^{-1} et attribuées aux fréquences d'élongation d'un CH aliphatique peuvent traduire la présence impureté non identifiée.

➤ La figure III-11 représente le spectre Infra rouge du décabromodiphénylthane

Nous avons étudié le spectre infrarouge du decabromodiphénylthane considéré comme substituant au decabromodiphénylether. La figure suivante illustre le comportement spectroscopique pour l'échantillon non irradié.

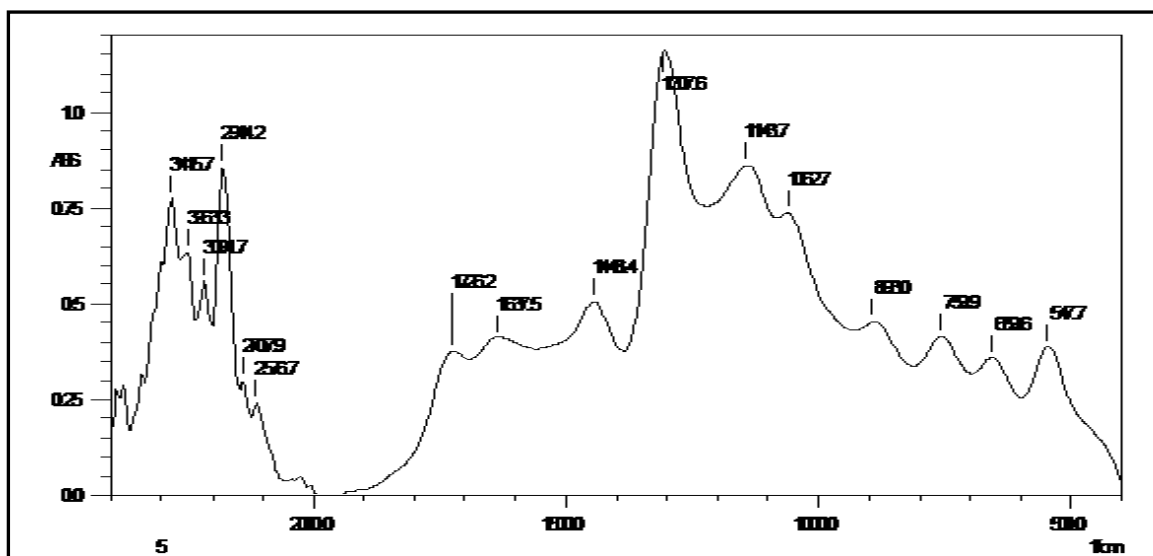


Figure III-11: Spectre Infra rouge du décabromodiphénylthane non irradié.

Nous pouvons localiser sur le spectre ci-dessus :

*Des bandes faibles vers 1640 cm^{-1} attribuées aux doubles liaisons C=C aromatiques

*Des bandes moyenne à fortes dans la région 1450 à 1650 cm^{-1} indiquant souvent la présence d'un cycle aromatique

*Une bande assez intense est apparue à 1307 cm^{-1} représentant la liaison dipolaire créée par l'atome de brome résultant d'un effet électronique délocalisé hors plan.

*L'apparition d'une bande dans la région de 890 cm^{-1} indique la présence de la liaison C-H avec une vibration de déformation hors plan.

*Des bandes de moyenne intensité dans la région de $500\text{ à }680\text{ cm}^{-1}$ indiquent la vibration d'élongation de la liaison C-Br.

*Des vibrations très fortes d'élongation CH aliphatiques sont apparues dans la région $2850\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$. La bande 1507 cm^{-1} informant généralement sur la présence d'oxygène dans les structures est quasiment absente sur notre spectre.

La substitution de l'éther par l'éthane dans le produit a fait décaler la bande principale d'environ 21 cm^{-1} .

➤ La figure III-12 représente le spectre Infra rouge du **TBBPA-DBPE**

Le spectre IRTF a été obtenu par le broyage du mélange TBBPA-DBPE/KBR (10 mg de TBBPA-DBPE dans 100 mg de KBr (blanc) puis pastillé. Les fréquences 3447 et $(2360, 2342)\text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement aux H_2O et le dioxyde de carbone (CO_2).

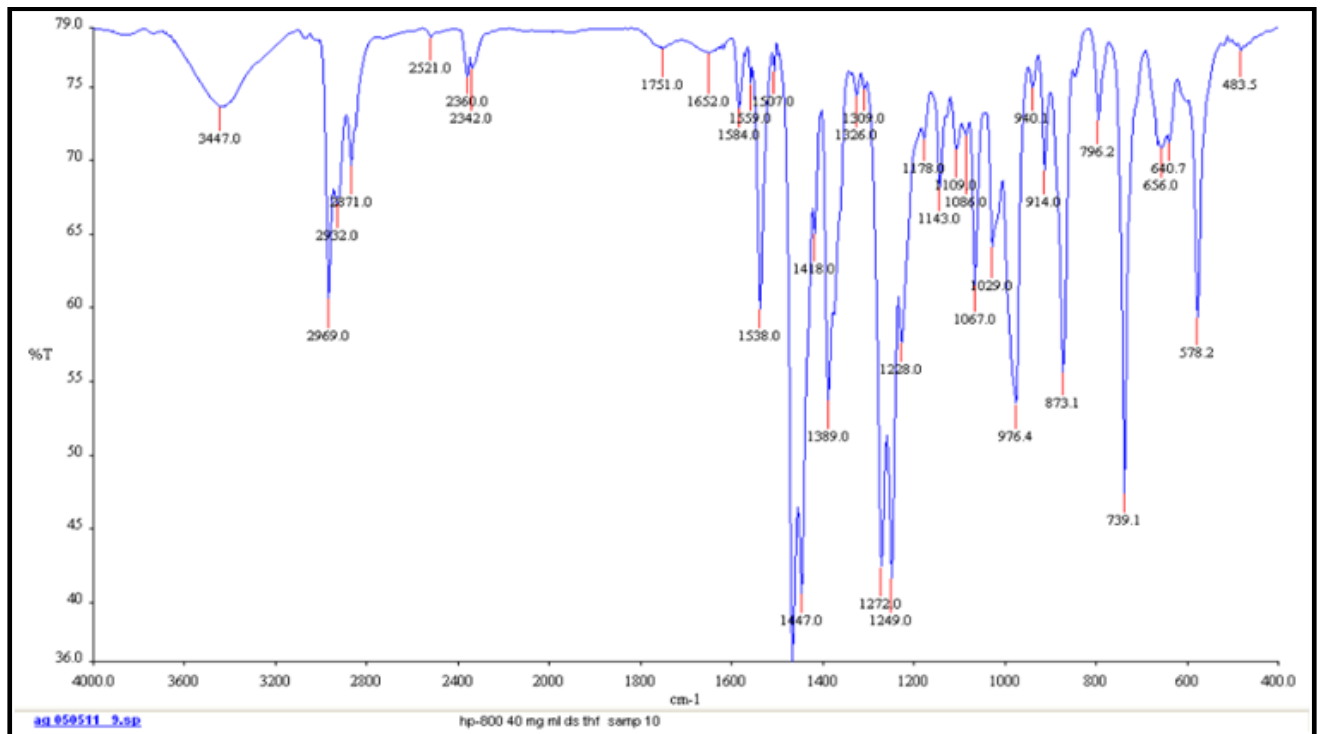


Figure III-12: Spectre IRFT du TBBPA-DBPE

Le spectre IRTF de la molécule du TBBPA-DBPE donne les résultats dans le Tableau III-4.

Tableau III-4: Attribution des raies du spectre Infrarouge du TBBPA-DBPE

Absorption (cm^{-1})	Vibration et déformation	Intensité	Attribution
3000-2960	Elongation asymétrique	Moyenne	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
2890-2880	Elongation	Faible	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H} (\text{Sp}^3))$ alcane
1600-1580	Elongation	Variable	C=C Aromatiques
1500-1450	Elongation	Moyenne	C=C Aromatiques
1374	Déformation		$\delta_{\text{s}} (\text{CH}_3)$
1466	Déformation		$\delta_{\text{s}} (\text{CH}_2)$
1350-1150	Elongation (C-O)	Forte	$=\text{C-O-C}$ et $\Phi\text{-O-C}$
1500-1000	Elongation (C-O)	Forte	$-\text{CH}_2\text{-O-C}$
900-700	Déformation dans le plan	Variable	$=\text{C-H}$ Aromatiques
600-500	Elongation	Forte	C-Br

➤ La figure III-13 représente le spectre du terpolymere (ABS)

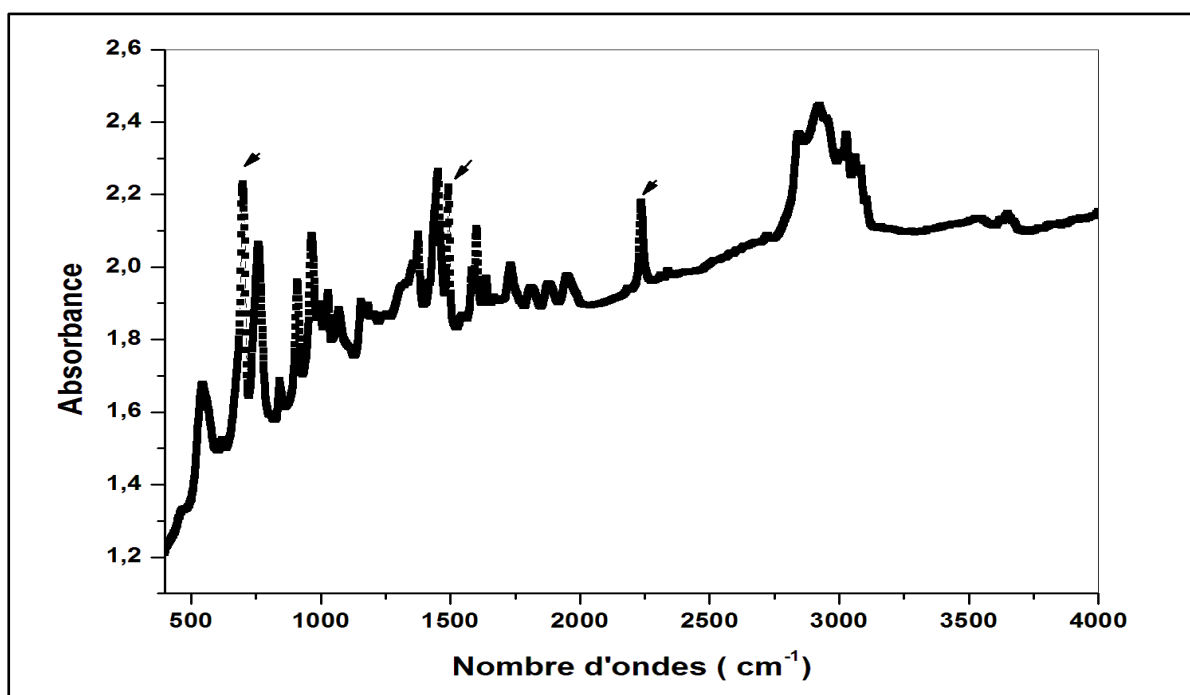


Figure III-13: Spectre IRFT de l'ABS

Le spectre de l'ABS peut être divisé en 3 régions distinctes :

- ✓ Région caractérisée essentiellement par la bande 966 cm^{-1} attribuée aux à la liaison de valence des doubles liaisons du butadiène [12].
- ✓ Région du styrène caractérisée par la bande double attribuée aux vibrations de valence des doubles liaisons aromatiques situées entre $1400\text{-}1630\text{cm}^{-1}$
- ✓ polystyrène est révélé par l'apparition de bandes d'absorption à 1585 et 1600 cm^{-1} .
- ✓ Région de l'acrylonitrile caractérisé par la bande C N située aux environs des 2238cm^{-1} [13].
- ✓ La bande la plus intense dans la zone des substitutions sur le noyau benzénique est localisée à 700 cm^{-1} .

IV- Dispositif d'irradiation

La photolyse des matériaux a été réalisée grâce à...un réacteur type Vilbert lourmat 365 nm fonctionnant dans la gamme des UVA (Figure III-14).



Figure III-14 : photoréacteur statique (BLX-E 365).

IV-1 Traitement radiatif et comportement spectroscopique

Quelques milligrammes de produit sous forme de couche mince du ont été étalés minutieusement et d'une manière homogène sur un verre à montre afin d'éviter l'effet d'épaisseur comme le montre la figure ci-dessous. Le produit introduit dans le réacteur afin d'être irradié pour des durées allant de 1h, 2h, 3h, 4h, 5h, 6h, 9h, 12 h pour une dose maximale égale à $90 \text{ joule} / \text{cm}^2$ à une distance variante de la source. Ensuite, les poudres sont récupérées et confectionnées sous forme de pastille pour analyse spectroscopique.

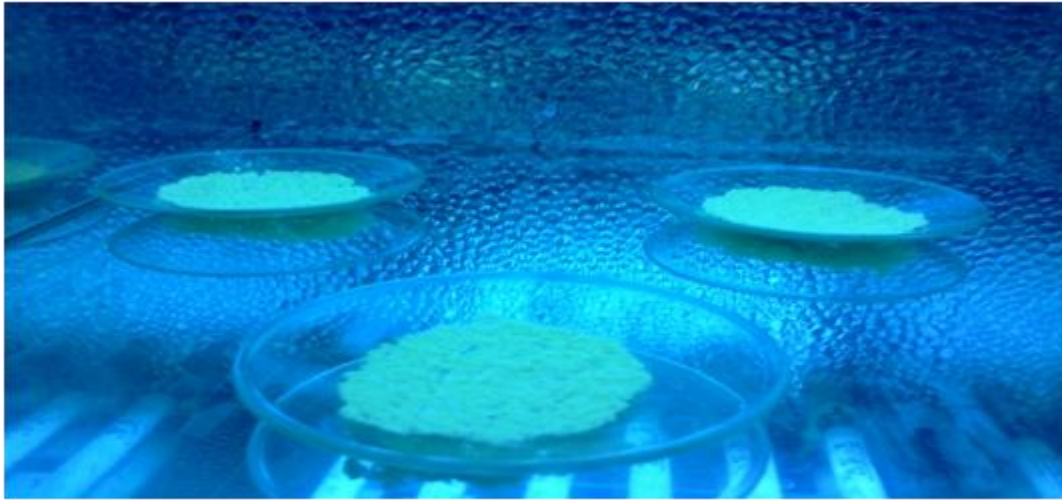


Figure III-15 : Produits sous l'effet de l'irradiation dans le réacteur.

Le spectre suivant représente le comportement spectroscopique de la poudre irradié pour une durée de 4heures.

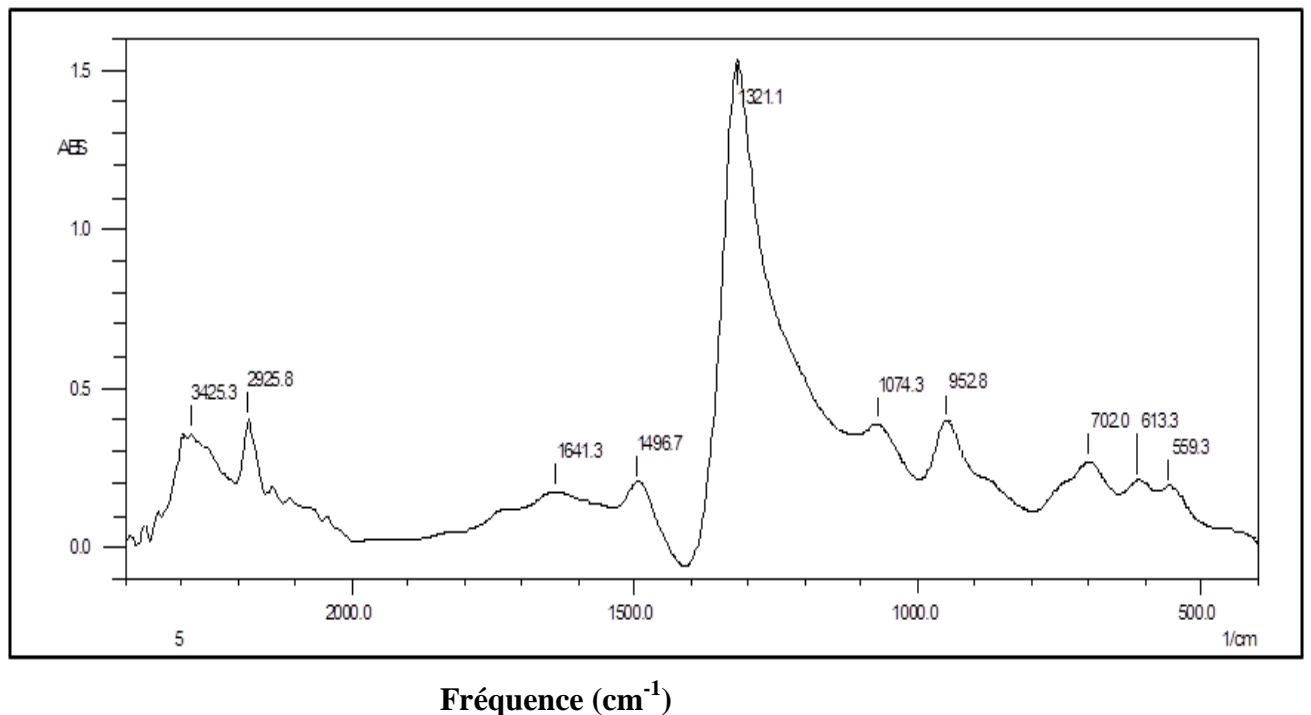


Figure III-16: Spectre Infra rouge du décabromodiphenylether irradié pendant 4h sous UVA (365 nm) sous la dose 90j/cm²

Nous pouvons observer l'apparition assez intense de la bande 3425 cm⁻¹ attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons OH associés .

Nous pouvons observer que la bande 1330 cm⁻¹ s'est déplacé vers les basses fréquences (1320cm⁻¹) ce qui peut être traduit par l'apparition de nouvelles

conjugaisons suite à la dislocation de la liaison éther. L'atténuation des bandes caractérisant les substituants indique une éventuelle débromination.

Le décabromodiphényléthane est un substitut pour le mélange commercial DécaBDE et a les mêmes applications ou des applications semblables. Les deux substances sont des produits (additifs) ignifuges utilisés essentiellement dans les polystyrènes choc et les textiles. Comme les deux substances ne diffèrent que par le lien entre leurs noyaux aromatiques, ces substances peuvent présenter des propriétés semblables ou propriétés similaires or il est aussi nécessaire de mieux comprendre les risques du decabromodiphenylethane pour l'environnement, notamment sa capacité de s'accumuler dans les animaux sauvages et de se transformer en produits potentiellement bioaccumulables. La compréhension des risques liés aux solutions de rechange permettra, dans l'ensemble, de procéder au remplacement d'ignifugeants de façon informée. En juillet 2013, la Norvège a proposé d'ajouter le DBDE dans la convention de Stockholm en vu d'une restriction. Le suivi de la cinétique de dégradation du système décabromodiphényléthane / polystyrene sous rayonnement solaire a aboutit à un temps de demi vie équivalent à 51 jours alors que lors d'une pyrolyse, aucune perte de masse n'a été détectée le long de 224 jours.

Les spectres ci-dessous représentent le comportement spectroscopique du produit initial comparé à celui irradié pour 2 h, 4h et 8h respectivement.

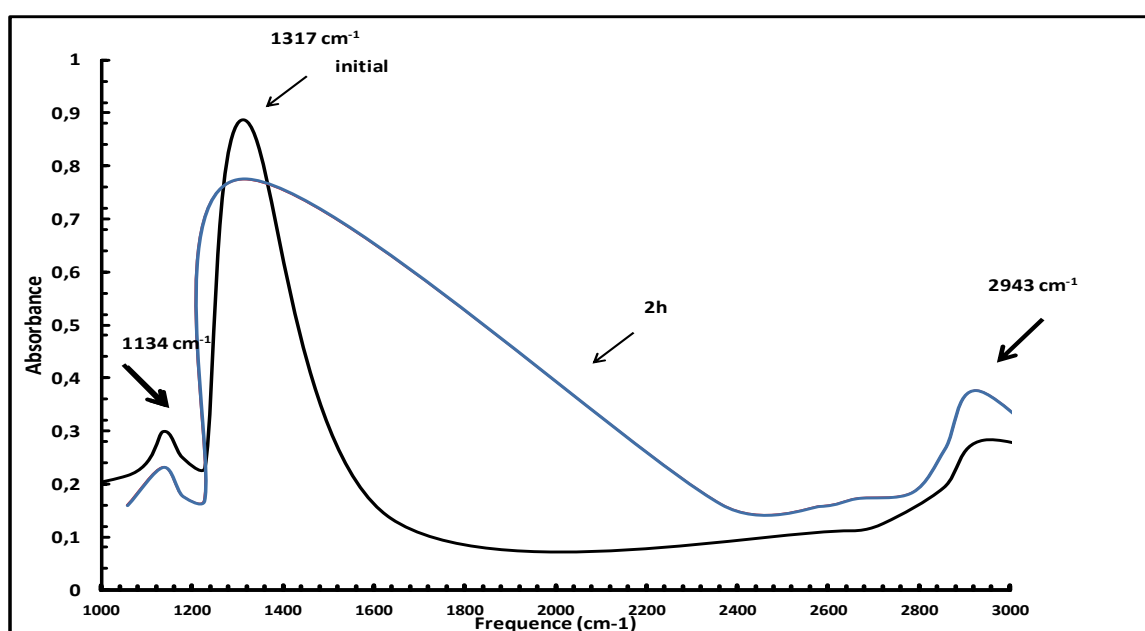


Figure III-17 : Spectre infrarouge du decabromodiphénylthane .irradié 2h sous UVA (365nm). sous la dose 90j/cm²

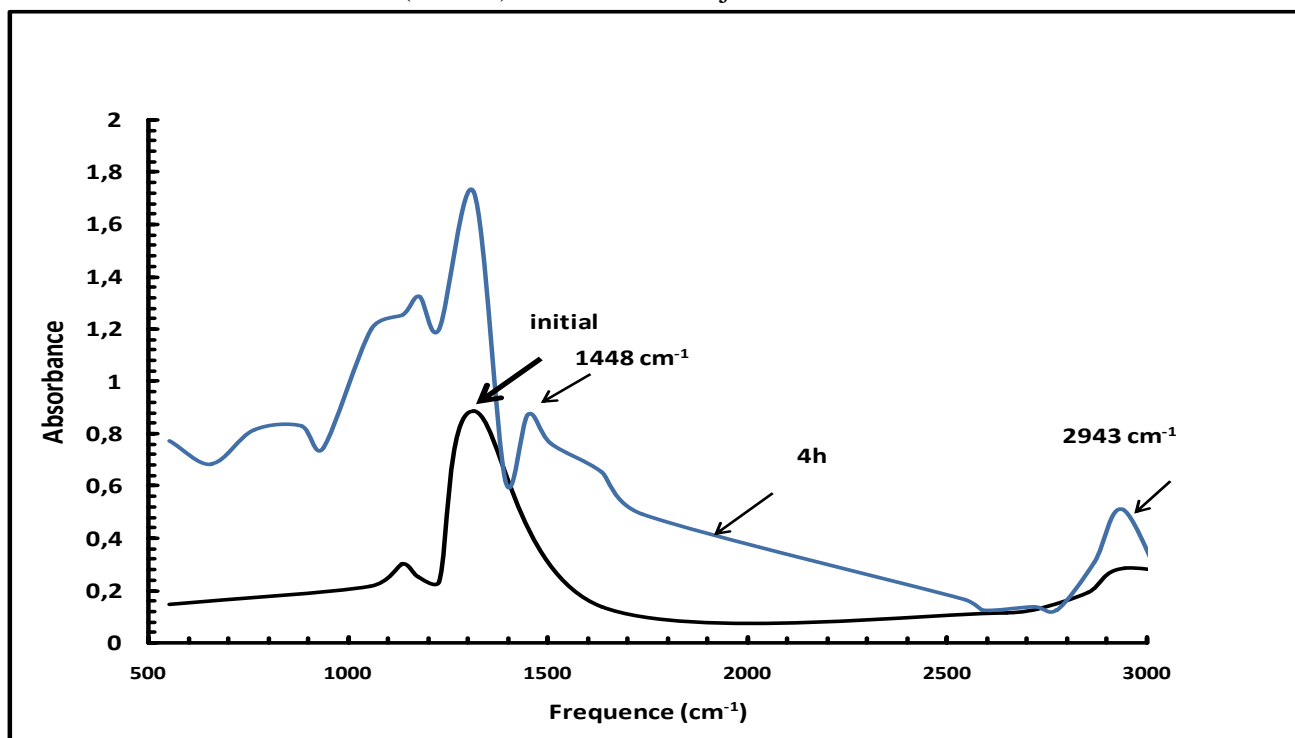


Figure III-18 : Spectre infrarouge du decabromodiphénylthane irradié 4h sous UVA (365nm). sous la dose 90j/cm²

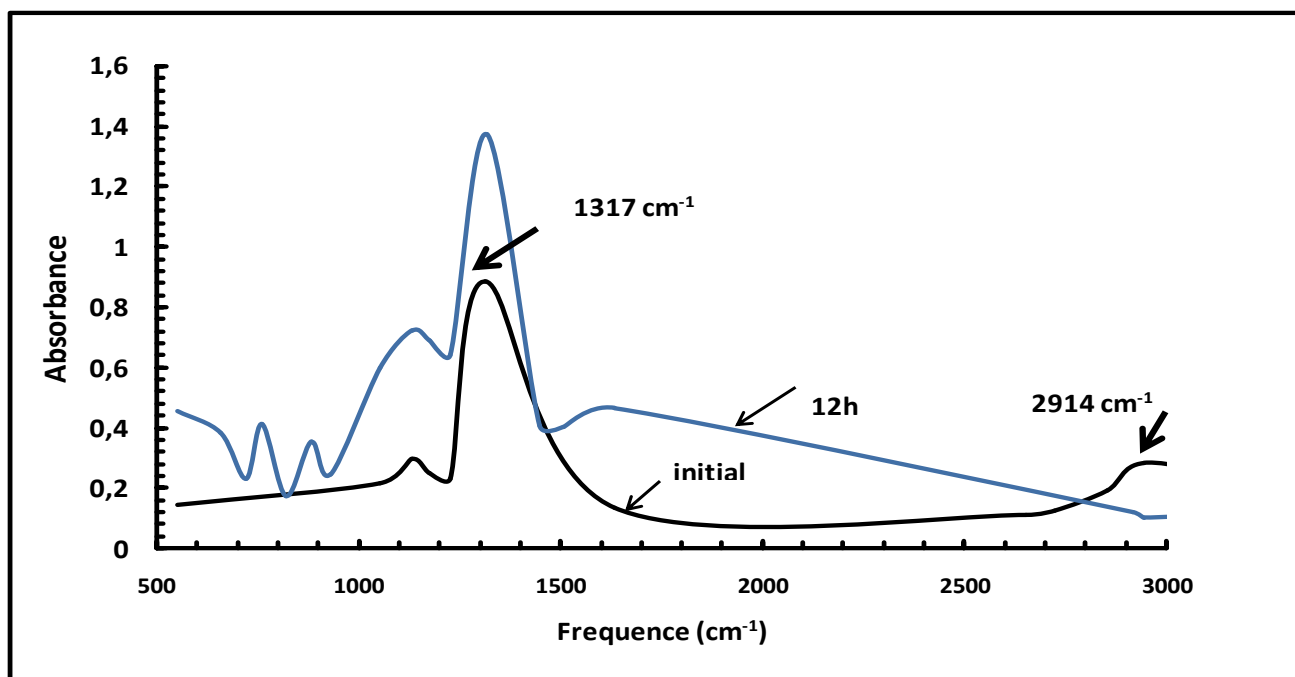


Figure III-19 : Spectre infrarouge du decabromodiphénylthane irradié 8h sous UVA (365nm) sous la dose 90j/cm²

Dans la majorité des spectres et pour des temps d'irradiation différentes allant de 0-12h, pour une dose maximale du réacteur égale à 90 joule /cm^2 , nous pouvons observer une modification de spectres après irradiation et une diminution de bandes caractéristiques du produit interprété par une éventuelle photodégradation ce qui interprète une certaine photosensibilité du produit étudié vis-à-vis du rayonnement émis.

Au bout de 2 heures seulement sous rayonnement UVA, nous pouvons observer un élargissement de la bande annonçant une modification structurale en vu d'une apparition de nouvelles substances.

Une nouvelle bande est apparue aux environs de 1448cm^{-1} après 4 heures d'irradiation pouvant traduire de nouvelles conjugaisons.

Des bandes ont disparues au bout de 12 heures d'irradiation dans la région des substitutions est du certainement au clivage des liaisons C-Br ainsi qu'à la dislocation du pont éthane reliant les deux noyaux aromatiques. Le groupement éthane semble photoactive vu la bande 2914cm^{-1} qui semble disparaître. Le taux de disparition de cette bande est estimé à 63.60% au bout de 8 heures sous rayonnement.

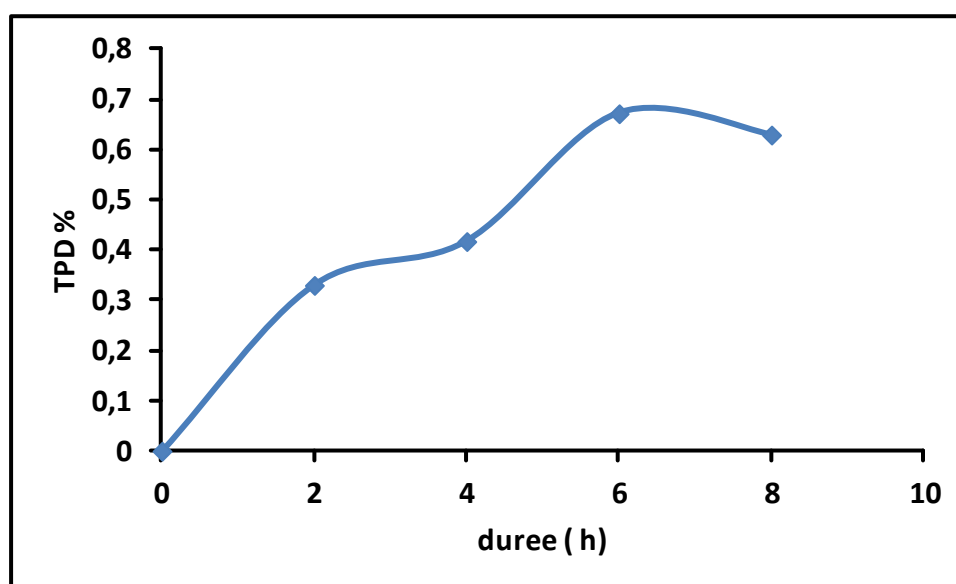


Figure III-20 : Taux de photodégradation du decabromodiphényléthane au bout de 8 heures sous sous UVA (365nm) sous la dose 90 j/cm^2

L'influence de la dose émise a été mise en évidence, ceci est illustré sur la figure suivante :

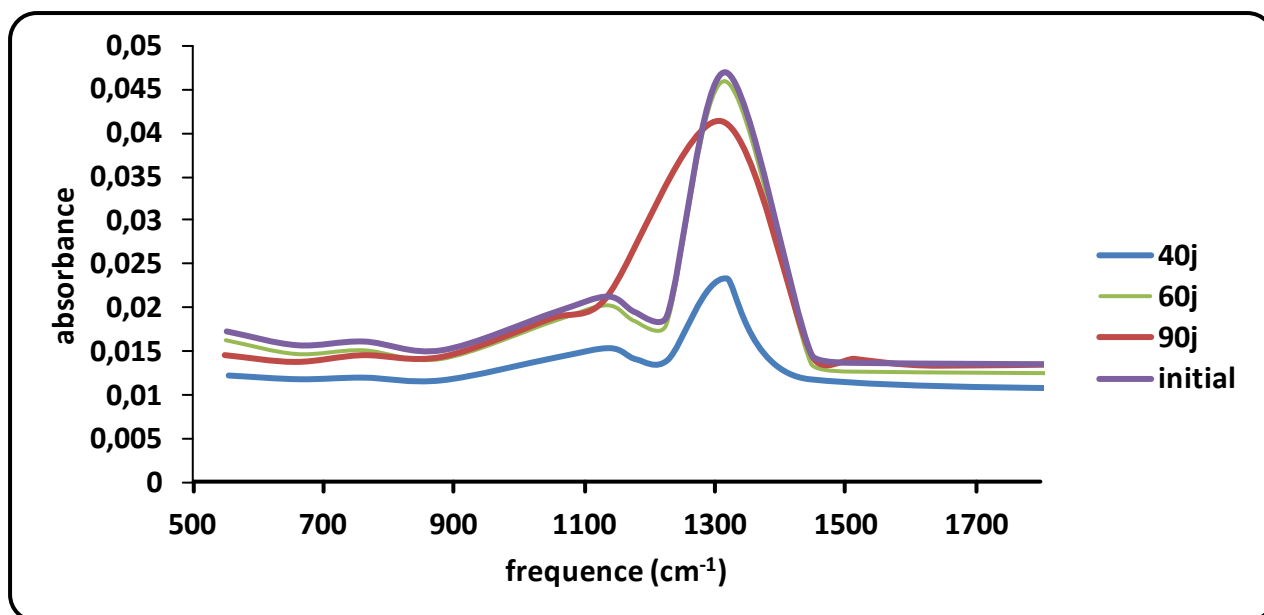


Figure III.21 : Evolution spectroscopique de du decabromodiphénylthane dans la région 500-1700cm⁻¹ en fonction de la dose d'irradiation pour une durée de 4 heures durée d'irradiation

Le taux de photodégradation évalué dans à partir du rapport des hauteurs des bandes intenses prise à l'état initial et final nous a mener à une valeur de dose optimale de 40 j/cm² seulement alors qu'à une dose plus importante, un décalage de la bande a été observé en faveur de l'apparition simultanée de plusieurs autres substances vu l'élargissement important de la bande 1100-1500cm⁻¹

L'examen de la Figure III.21 montre qu'après deux heures d'irradiation, des bandes apparaissent et d'autres disparaissent. En effet, La bande 830 cm⁻¹ est attribuée aux noyaux aromatiques qui ont deux atomes d'hydrogènes adjacents (Table de données infrarouge), ce qui révèle la débromination des aryles -Br qui semble se détériorer lors de l'irradiation. Ce résultat est confirmé par la disparition progressive des bandes à 796 cm⁻¹ et 871 cm⁻¹ (deux atomes d'hydrogènes non adjacents substitués dans le noyau aromatique). En outre, nous avons constaté que l'intensité de la bande d'absorption caractéristique de la liaison C-Br est diminuée, sachant que cette intensité dépend du nombre de brome présent dans le produit

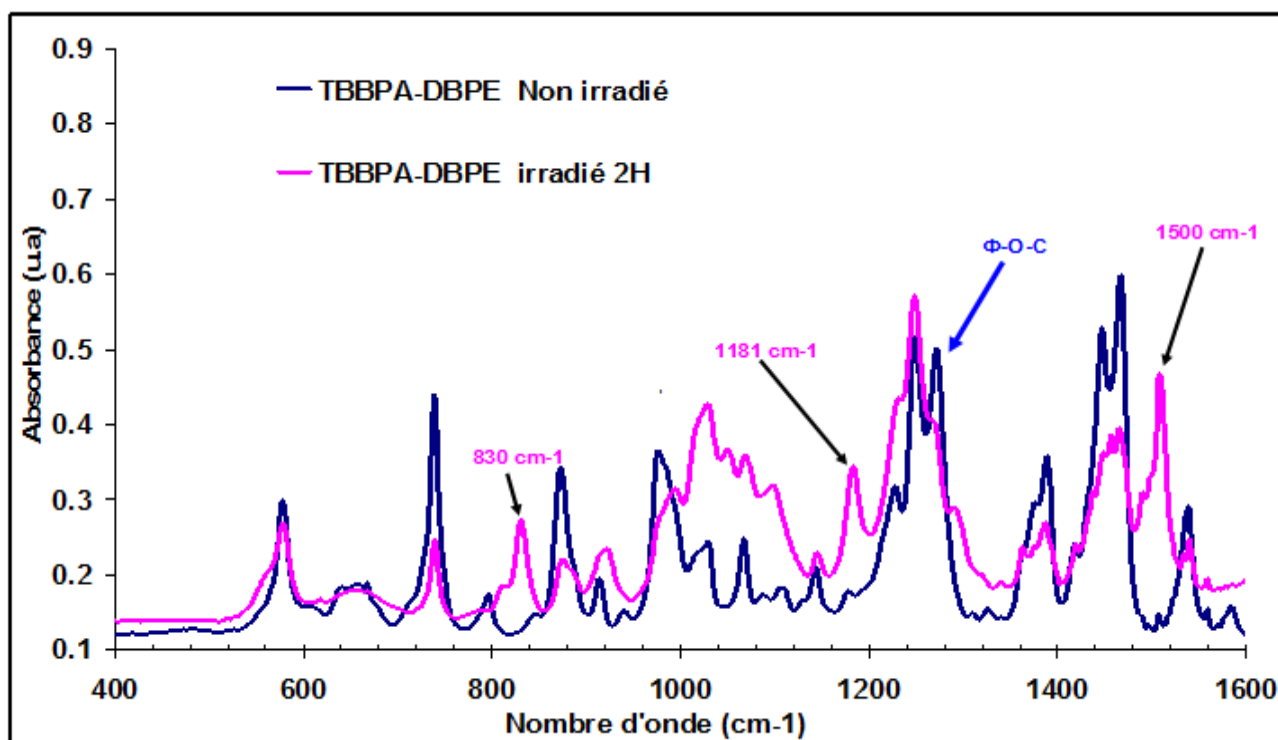


Figure III-22: Spectre infrarouge du TBBPA-DBPE avant et après l’irradiation (2H) dans la gamme 400-1600 cm^{-1}

On observe l’apparition d’une bande attribuée aux dérivés furanniques tel que le furane (1500 cm^{-1}). De plus la disparition de la bande caractérisant les vibrations de liaisons de $\Phi\text{-O-C}$ située à 1270 cm^{-1} montre la rupture photolytique de la liaison d’éther lié au noyau aromatique. On constate également l’apparition d’une bande à 1500 cm^{-1} qui peut s’expliquer par la formation des molécules subissant l’élongation de la double liaison type benzénique.

Le suivi par spectroscopie infra rouge met en évidence la disparition et l’apparition de fonctions chimiques au cours de l’irradiation UV. Par contre l’analyse spectroscopie IR ne permet pas de déterminer la structure des produits formés.

D’après les analyses de la RMN du proton, nous avons obtenu les résultats suivants :

- Après l’irradiation, on note l’apparition des pics Figure IV.23 correspondants aux déplacements chimiques différents.

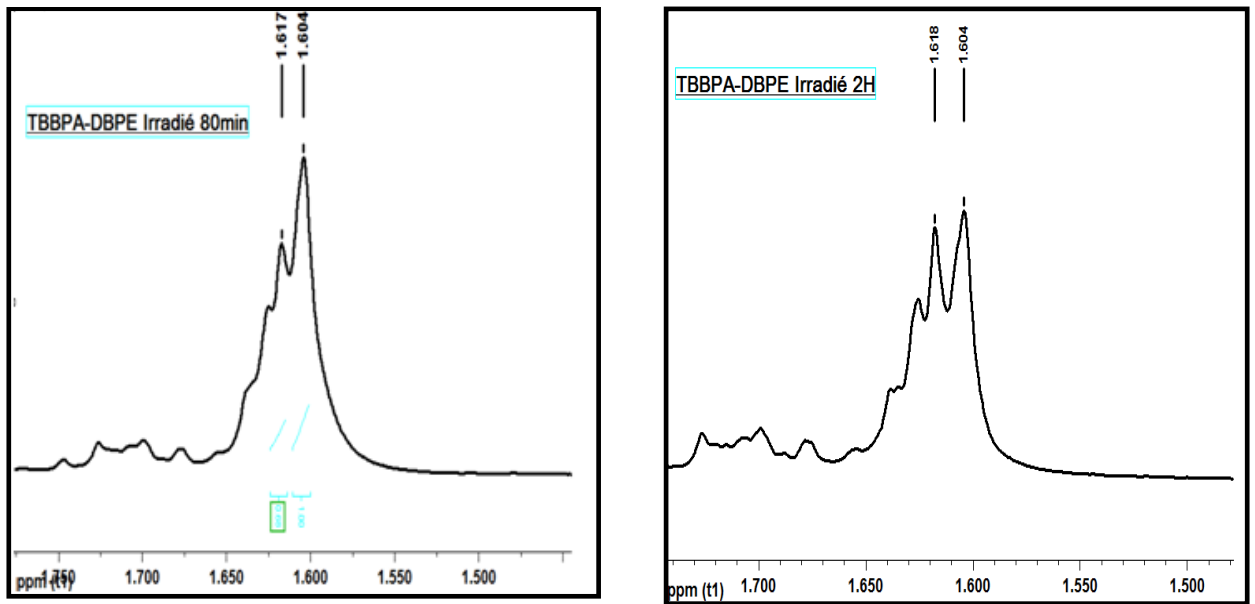


Figure III-23: Les différentes zones du spectre RMN du TBBPA-DBPE après 80 min et 2 H d'irradiation

- Dans la zone spectrale 1,500-1,776 ppm, on note la présence d'un multiplet qui peut être correspondant aux groupements CH₃-OCOR, CH₂-OH et CH-OR. Néanmoins, l'analyse infrarouge n'a pas caractérisé le groupement carbonyle de l'ester et la fonction OH d'alcool. On remarque un signal (singulet) à $\delta = 5,2$ ppm plus ou moins déblindé relativement lié à un carbone instauré.
- Sur le spectre RMN, on observe un doublet dédoublet situé à 4,2 ppm possédant les constantes de couplage **J = 1,54 Hz** et **J = 5,75 Hz**, c'est-à-dire le type du proton attribué, a été couplés avec deux hydrogènes. La deuxième constante de couplage (**J = 5,75 Hz**) confirme le résultat de l'infrarouge. en effet, il existe de protons en position méta (débromination)
- Bien visible, la perturbation des pics caractérisant les protons du notre produit de départ s'explique par l'apparition des autres produits.

Enfin, le comportement spectroscopique et thermique de la matrice considérée est étudiée

En ce qui concerne la matrice sélectionnée pour cette étude, 10mg d'ABS sous forme de poudre fine a été irradié sous la lampe pour différents temps d'irradiation puis confectionnées sous forme de pastille en essayant de respecter la même épaisseur qui avoisiner les 0.5mm, un facteur pouvant alors influencer sur les phénomènes de diffusion de la lumière. Les spectres ont été enregistrés et sont présentés sur les spectres sont enregistrés en transmittances (Figure III.24)

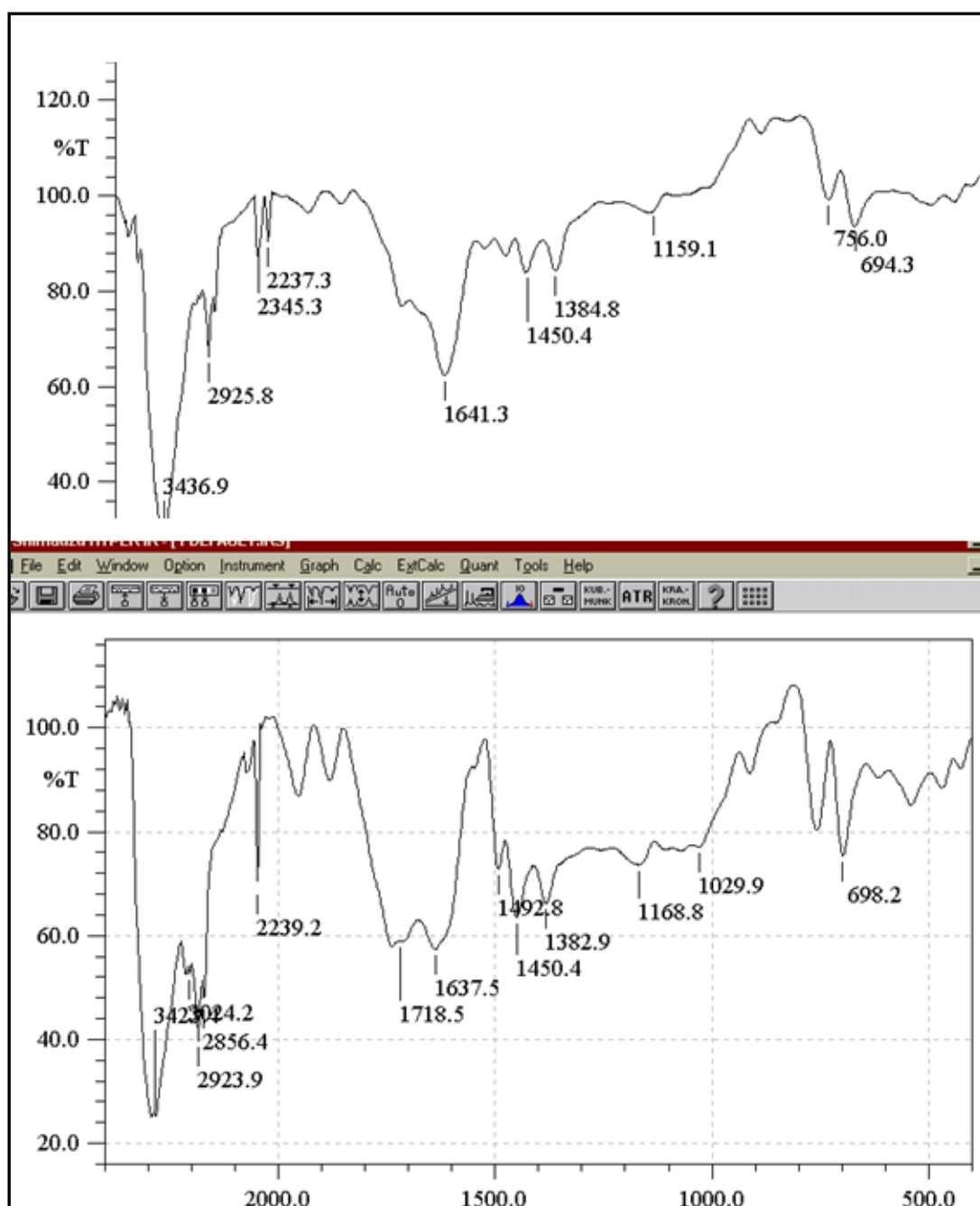


Figure III-24 : Evolution spectroscopique de l'ABS au bout de 4 heures (figure en bas) pour une dose de 90 joules.

nous pouvons observer qu'une importante modification structurale peut se dérouler au bout de 4 heure pour la dose maximale de 90 joules interprétant alors une forte photodégradation de la matrice , ce qui n'est pas souhaitable pour un eventual recyclage , nous avons alors procédé à la dégradation en optant pour la dose minimale de 40 joule pour la même durée d'irradiation et en effet , nous avons eu des résultats satisfaisant malgré une légère détérioration dans la zone des noyaux aromatique et des substitutions. la **Figure III.24** suivante illustre le phénomène.

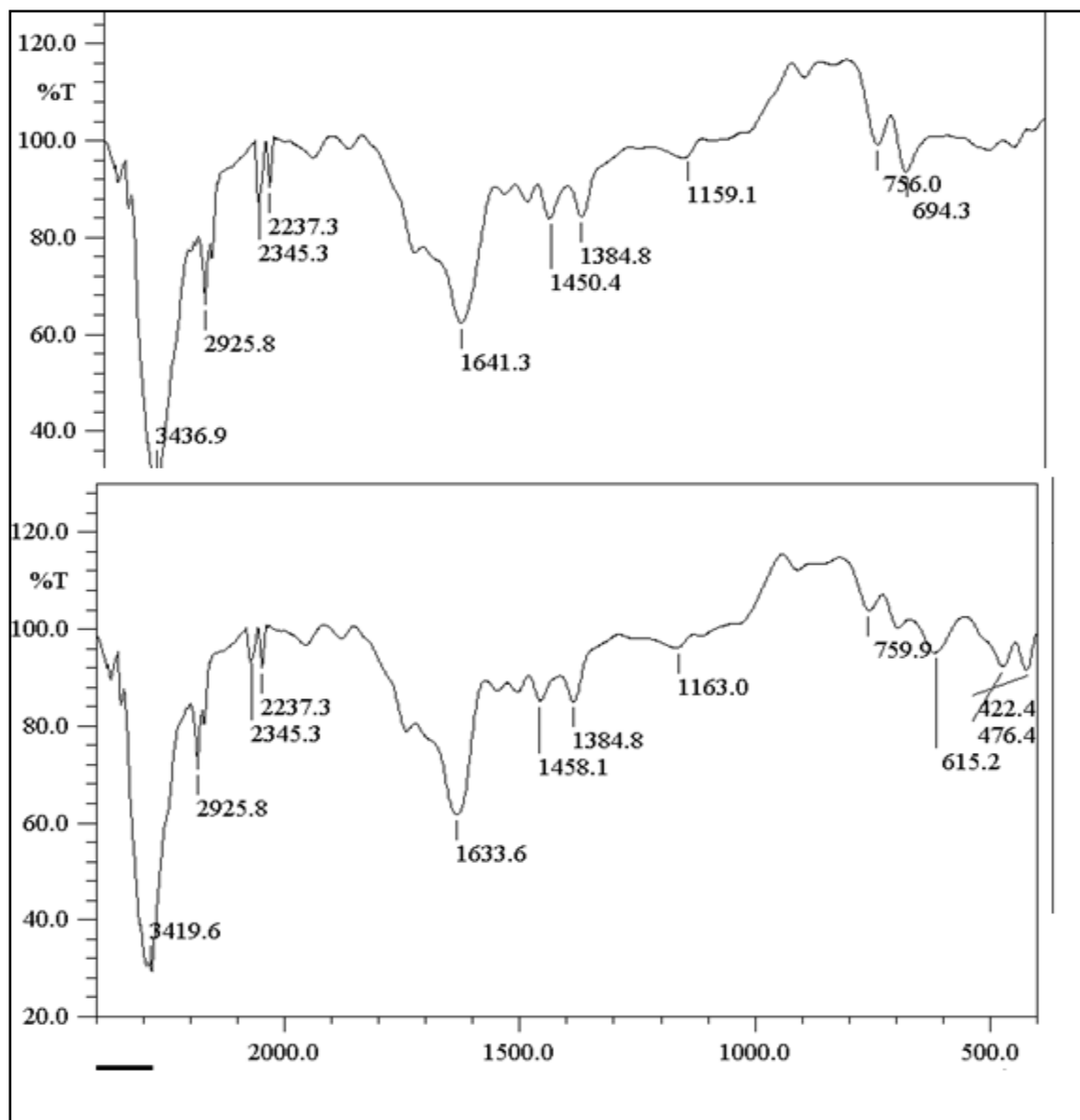


Figure III-24 : Evolution spectroscopique de l'ABS (figure en bas) au bout de 4 heures pour une dose de 40 joules

Conclusion

Dans ce travail un modèle de déchet issu de l'industrie électronique susceptible de contenir des retardateurs de flamme bromés additivés à une matrice polymère a été étudié dans le but d'un traitement radiatif sélectif systématique des substances et composants dangereux contenus dans les déchets électroniques. Une solution technique appropriée qui permettrait de contribuer à l'atteinte de l'objectif de réutilisation / recyclage et de valorisation des DEEE.

l'objectif de ce travail est donc la désactivation de composés bromés contenus dans des matériaux plastiques, dans lequel on soumet un broyat d'au moins un matériau plastique contenant au moins un composé bromé à une irradiation UV-visible dans lequel les composés bromés sont choisis dans le groupe constitué par les diphenyles polybromés et les diphenyléthers polybromés.

Les paramètres vus au cours de cette étude sont notamment la puissance énergétique de la source évaluée grâce à la dose du rayonnement, la distance entre la source UV-visible et le broyat ainsi que le temps d'exposition au rayonnement.

les résultats suivants ont été obtenus :

*Le decabromodiphenylether ainsi que decabromodiphenyléthane sont des molécules absorbantes dans le domaine UV-A. Cela est justifié par la modification structurale de nos composés.

*La modification structurale du decabromodiphenylether au delà de 4 heures

D'irradiations est justifié par l'apparition de la bande 3425 cm^{-1}

*Une certaine stabilité photochimique est observée pour le decabromodiphenyléthane au delà de 9 heures de radiation, la bande 2943 cm^{-1} ne se déplace pas.

Dans ce travail, il est clair que le decabromodiphenyléthane utilisé actuellement en tant que substituant du decabromodiphenylether est très sensible aux rayonnements UVA émis par le photoréacteur utilisé et bien que plusieurs rapports ont affirmé la stabilité du decabromodiphenyléthane sous rayonnement UV-visible, cette étude a bien démontré sa photosensibilité qui a abouti en générale à un comportement similaire à celui du DBDE.

En outre, nos résultats indiquent qu'après l'irradiation du tétrabromobisphenol A bis (2, 3-dibromopropyl éther) par un paquet de photons d'onde UV, certains produits se sont formés par des réactions radicalaires. Ces espèces sont contrôlées par des

techniques spectroscopiques : Infrarouge à transformée de Fourier, et Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN H¹).

Lors d'un procédé de recyclage d'un déchet électronique pouvant contenir le système ((ABS , decaBDethane) nous pouvons recommander une dose de 40 j/cm² et une durée de 4 heures.

Les travaux seront poursuivis dans ce domaine, car les méthodes spectroscopiques utilisées ne suffisent pas pour déceler les produits formés lors de l'irradiation, d'autres analyses (Chromatographies, SM,) permettraient de les caractériser. Ce qui permettra d'avoir des informations sur la disparition de produits formés dans l'environnement.

Liste des abbreviations

RF : Retardateurs de flamme

RoHS: Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic Equipment

RFB: Retardateurs de flamme bromés

DEEE : Déchets d'équipements électriques et électroniques

EEE : Equipements électriques et électroniques.

TBBPA: Tétrabromobisphénol A

PBDE: polybromodiphenyléthers

HBCD: Hexabromocyclododécane

penta-mix : pentabromodiphenylether commercial

octa-mix : Octatabromodiphenylether commercial

DBDE : Décabromodiphenyléther

BDE-47 : tétraBDE

BDE-99 : pentaBDE

ABS : Acrylonitrile butadiène styrène

PS : choc polystyrène

ADEME : Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie

Comtrade: The **United Nations Commodity Trade Statistics Database**

Annexe

nomenclature des Polybromodiphényléthers (PBDE)

Position des bromes sur le squelette	0	2	3	4	23	24	25	26	34	35	234	235	236	245	246	345	2345	2346	2356	23456	
2'3'4'5'6'																					209
2'3'5'6'																				202	208
2'3'4'6'																			197	201	207
2'3'4'5'																		194	196	199	206
3'4'5'																	169	189	191	193	205
2'4'6'																155	168	182	184	188	204
2'4'5'															153	154	167	180	183	187	203
2'3'6'														136	149	150	164	174	176	179	200
2'3'5'													133	135	146	148	162	172	175	178	198
2'3'4'												128	130	132	138	140	157	170	171	177	195
3'5'											80	107	111	113	120	121	127	159	161	165	192
3'4'										77	79	105	109	110	118	119	126	156	158	163	190
2'6'								54	71	73	89	94	96	102	104	125	143	145	152	186	
2'5'							52	53	70	72	87	92	95	101	103	124	141	144	151	185	
2'4'						47	49	51	66	68	85	90	91	99	100	123	137	139	147	181	
2'3'					40	42	44	46	56	58	82	83	84	97	98	122	129	131	134	173	
4'				15	22	28	31	32	37	39	60	63	64	74	75	81	114	115	117	166	
3'			11	13	20	25	26	27	35	36	55	57	59	67	69	78	106	108	112	160	
2'		4	6	8	16	17	18	19	33	34	41	43	45	48	50	76	86	88	93	142	
0	0	1	2	3	5	7	9	10	12	14	21	23	24	29	30	38	61	62	65	116	