

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère De L'enseignement Supérieur et De La Recherche Scientifique  
Université Dr Moulay Tahar De Saida



Faculté Des Sciences

Département de Chimie

Mémoire De: Fin D'étude

Filière: Génie Des Procédés

Spécialité: Génie Des Matériaux

Thème

# Comportement spectroscopique de retardateurs de flammes sous rayonnement UV-A (360 nm)

Présenté par:

♦ AOUADJI OUSSAMA

♦ LAKHACHE BEN OMRANE

Président	M <sup>f</sup> M. Makhloufia	Maitre de conférence B	Univ.Saida
Examineur	M <sup>f</sup> AEK. Benhalima	Maitre assistant A	Univ.Saida
Examineur	M <sup>f</sup> N.Ghali	Maitre de conférence B	Univ.Saida
Encadreur	M <sup>me</sup> N. Laouedj	Maitre assistant A	Univ.Saida

2013/2014

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ  
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي  
خَلَقَ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضَ  
وَالَّذِي جَعَلَ مِنَ  
النَّارِ سَمُوكًا  
وَالَّذِي جَعَلَ  
الْجِبَالَ أَوْتَادًا  
وَالَّذِي سَخَّرَ  
لَهُمْ رِجْسَهُمُ  
الَّذِينَ اسْتَفْسَدُوا  
أَعْيُنَهُمْ فَذُرُّوا  
وَالَّذِي كَفَّرَ  
عَنِ الْقَوْمِ  
الْأَكْثَرِ  
إِنَّا نَحْنُ  
اللَّهُ الْعَلِيمُ

## **Remerciements**

*Nous tenons à remercier tout d'abord notre encadreur, M<sup>me</sup> LAOUEDJ Nadja, pour avoir dirigé ce travail, pour son aide et ses encouragements.*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie de l'université Dr Tahar moulay et laboratoire de recherche scientifique (Riadhe), donc nous tenons à remercier tous les membres du Laboratoire M<sup>R</sup> daoudi et M<sup>me</sup> oueld kada, et M<sup>me</sup> selamet et ben mehamed .*

*Nous remercions vivement tous les enseignants de faculté des sciences et technologie qui nous ont encadrés durant notre cycle de formation, et un grand merci pour M<sup>r</sup> KAIDE et M<sup>r</sup> allali, et nos enseignants : Mr Elaziouti, M<sup>r</sup> MAKHELOUFIA , M<sup>r</sup> BOUDINAR M<sup>r</sup> BENHALIMA, et M<sup>me</sup> Reguig pour toutes les informations et les conseils.*

*On remercie nos collègues : Allam mehamed, Ajroume, Bouzid, Mansouri, Hichoure, Mezouane, Boumadiene et Douar.*

*A tous les membres de jury pour leurs critiques, remarques qui contribue à l'amélioration de la qualité de ce travail.*

*Nous Remercions Toutes les personnes qui de près ou de loin nous ont Supportées, encouragées et aidés.*

*Elles sont nombreuses pour être toutes citées mais pas assez pour être oubliées ou remerciées pour toute l'aide et le soutien qu'elles nous ont apporté.*

**Merci à toutes et à tous.**

# *Dédicace*

*jé dédie ce modeste travail*

*A mes parents qui ont toujours veillé sur moi,*

*A mes frères(hadj khalil,sidik et le petit : zakaria)*

*A ma sœur(kawthar).*

*A mes amis :*

*(boudali,karim,mohamed,aissa,brahim,amine,yassin,younes,  
nasro,anas,abdelkader,mokhetar, boumadian,zine din, abdellah).*

*A tous l'équipe des artmatiaux.*

*A monsieur allam mohamed.*

*A tous ceux que j'aime.*



# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*A ma mère.*

*A la mémoire de mon père, que je n'oublierai jamais.*

*A mes : frères et sœurs.*

*A ma petite famille :*

*(ma femme, mes enfants : Mohammed, Oussama, yassin).*

*A tous l'équipe de PAPCAS/Saida*

*A tous ceux que j'aime.*



# Sommaire

**Dédicace**

**Remerciement**

**Introduction générale**

## **Chapitre I : les retardateurs de flamme bromés**

I-1 Définition des retardateurs de flamme.....	01
I-2 Différents retardateurs de flammes .....	01
I-2 1 Retardateurs de flammes inorganiques .....	02
I-2-2 La famille des retardateurs de flammes phosphorés.....	02
I-2-2-1 Les phosphates organiques.....	02
I-2-2-2 Les polyphosphates d'ammonium.....	02
I-2-2-3 Les phosphates, les phosphonates, et les phosphinates.....	02
I-2-3 Retardateurs de flammes azotés.....	03
I-2-4 Retardateurs de flammes halogénées .....	03
I-3 Production et utilisation des principaux RFBs.....	06
I-4 Réglementation et restrictions.....	07
I-5 Niveaux de contamination humaine.....	07
I-5-1 Voies d'expositions.....	08
I-5-2 Inhalation/ingestion de poussières ménagères.....	09
I-5-3 Exposition professionnelle.....	10
I-6 Toxicité.....	10
I-7 Etude toxicologique.....	11
I-7-1 Perturbateur endocrinien.....	11
I-7-2 Effets neurotoxiques.....	11
I-7-3 Potentiel cancérigène.....	11
I-8 Toxicocinétique .....	11
I-9 Valorisation des matières plastiques issues des DEEE.....	12
I-10 Les DEEE en Afrique.....	12
<b><u>Chapitre II : la photochimie</u></b>	
II-1- Définition.....	14
II -2 Les débuts de la photochimie.....	14
II-3 Principe de la photochimie.....	14
II -3-1 Absorption de la lumière.....	15
II -3-1-1 Absorption à partir de l'état fondamental.....	15
II -3-1-2 Fluorescence.....	15



II -3-1-3 Phosphorescence.....	15
II -3-1-4 Transitions non radiatives.....	16
II -4 Réactions photochimiques.....	16
II -5 Transfert d'énergie.....	16
II -6 Les sources lumineuses.....	16
II -6-1 Irradiation solaire.....	17
II -6-2 Irradiation artificielle.....	17
II -6-2-1 Quatre types de sources de radiation peuvent être cités.....	17
II -6-3 Le rayonnement UV.....	18
II -6-3-1 Spectre UV.....	18
II -7 Application industrielle de la photochimie.....	19
<b><u>Chapitre III Résultats et discussion</u></b>	
III-1 Le décabromodiphényléther.....	20
III-2 Le Décabromodiphényléthane.....	22
III-3 Dispositif d'irradiation.....	23
III-4 Techniques de caractérisation.....	23
III-5 Caractérisation du décabromodiphényléther par infrarouge.....	25
III-6 Traitement radiatif et comportement spectroscopique.....	26
III-7 Caractérisation du décabromodiphényléthane par infrarouge.....	27
III-8 Comportement du décabromodiphényléthane irradié.....	29
<b>Conclusion</b>	

## Liste des abréviations

**RF** : Retardateurs de flammes.

**ROHS**: Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic Equipment.

**RFB**: Retardateurs de flammes bromés.

**TBBPA**: Tétrabromobisphénol A.

**PBDE**: polybromodiphényléthers.

**HBDC**: Hexabromocyclododécane.

**DEEE**: Déchets d'équipements électriques et électroniques.

**PENTA-MIX**: pentabromodiphényléther commercial.

**OCTA-MIX**: Octabromodiphényléther commercial.

**DBDE**: Décabromodiphényléther.

**BDE-47**: tétraBDE.

**BDE-99**: pentaBDE.

**ABS**: Acrylonitrile butadiène styrène.

**POP**: polluant organique persistant.

**PS**: choc polystyrène.

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

**COMTRADE**: The United Nations Commodity Trade Statistics Database.



# INTRODUCTION GENERALE

## Introduction Générale

Les activités anthropiques génèrent l'émission dans l'environnement de nombreux composés organiques xénobiotiques (étrangers aux organismes vivants) qui présentent un risque d'effets toxiques ou indésirables. De récents travaux ont mis en évidence la diffusion à l'échelle globale d'une nouvelle famille de micropolluants, les ignifuges bromés (IB) employés comme retardateurs de flamme dans de nombreux matériaux (textiles, plastiques...) et équipements électroniques. Les IB sont essentiellement constitués des éthers de biphenyles polybromés (PBDE) dont la structure est représentée dans la figure suivante.

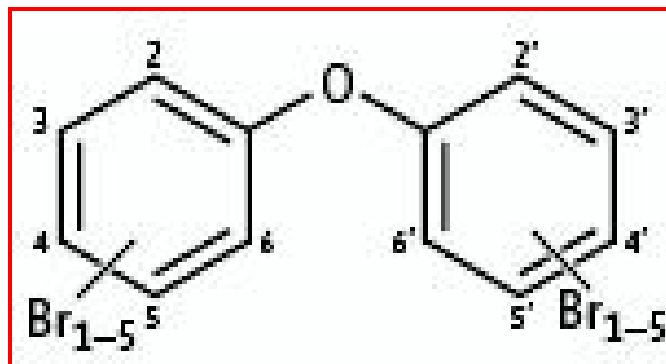


Figure 1 : Structure des PBDE

La forte croissance de la production des équipements électriques et électroniques et leur faible durée de vie entraînent une augmentation du volume des Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques (DEEE). En raison de la présence de substances dangereuses (comme par exemple les retardateurs de flamme halogénés) contenues dans les DEEE, leur fin de vie peut entraîner des problèmes environnementaux s'ils ne sont pas correctement traités. Afin de répondre à cette problématique, des directives européennes ont été instaurées avec pour objectif de réglementer la collecte, le traitement et de promouvoir le recyclage et la valorisation des matières composant les DEEE. La réglementation, traduite en droit français en 2006, fixe des objectifs différenciés à atteindre pour les catégories des DEEE, notamment en termes de taux de recyclage matière : 65% et de valorisation : 75%. Par ailleurs, une augmentation régulière de ces objectifs initiaux de 5% est prévue. Parallèlement, les DEEE contiennent environ 20-30% en masse de polymères qui sont aujourd'hui très peu recyclés. Les fournisseurs d'équipements électriques et électroniques doivent donc se préoccuper de la

## Introduction Générale

---

fin de vie de leurs produits et s'intéressent à la création d'une filière du recyclage des plastiques qui les composent pour satisfaire les réglementations.

La mise en place d'une filière de recyclage des polymères issus des DEEE ne sera pas immédiate car cela demande au préalable la levée de certains verrous scientifiques. Le gisement de DEEE est composé d'environ une dizaine de polymères différents. Avec les méthodes de tri actuelles post-broyage, il est particulièrement difficile d'assurer une séparation idéale et donc d'avoir un polymère exempt d'impuretés pour son recyclage. Les contraintes liées au gisement (fluctuation, grades différents) et au procédé de remise en forme (extrusion et injection) doivent également être prises en compte. Il existe alors principalement deux principaux verrous technologiques à lever. Le premier consiste à limiter les effets des impuretés sur les propriétés mécaniques de la matière recyclée. Le second est d'homogénéiser les caractéristiques mécaniques de la matière recyclée malgré les fluctuations du gisement. L'utilisation des PBDE réduit les risques d'incendies et permet de sauver un grand nombre de vies et de biens, cependant elle génère des craintes en terme de contamination environnementale et santé publique.

Les PBDEs (diphényl éther polybromé) sont des éthers aromatiques bicycliques, très lipophiles et persistants. Dans le milieu aquatique, ils s'accumulent préférentiellement dans les sédiments et les organismes vivants. 209 congénères existent mais seul 3 sont produits industriellement en tant que retardant de flamme. De par leur faible degré de pureté, on retrouve une large gamme de PBDE (du tétra au décaBDE) dans l'environnement. Des études toxicologiques chez les mammifères ont démontré des effets neurotoxiques et perturbateurs endocriniens des PBDEs ainsi que leur potentiel cancérigène.

Les PBDEs ont donc été classés parmi les 33 substances prioritaires de la directive cadre eau (2000/60/EC). Actuellement aucune méthode d'analyse normalisée n'existe. L'ISO a rédigé le projet de norme ISO/CD 22032 visant à l'étude des PBDEs dans les boues et sédiments.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres:

La première chapitre est une synthèse bibliographique sur les retardateur de flamme et leur mode d'action. Différents types des retardateurs de flamme sont présentés, ainsi que leur toxicité.

Le second chapitre présente des notions de la photochimie.

Le troisième chapitre concerne la partie expérimentale : les résultats sont discutés. Enfin, une conclusion vient clôturer ce travail.

CHAPITRE I:

LES RETARDATEUR DE FLAMME

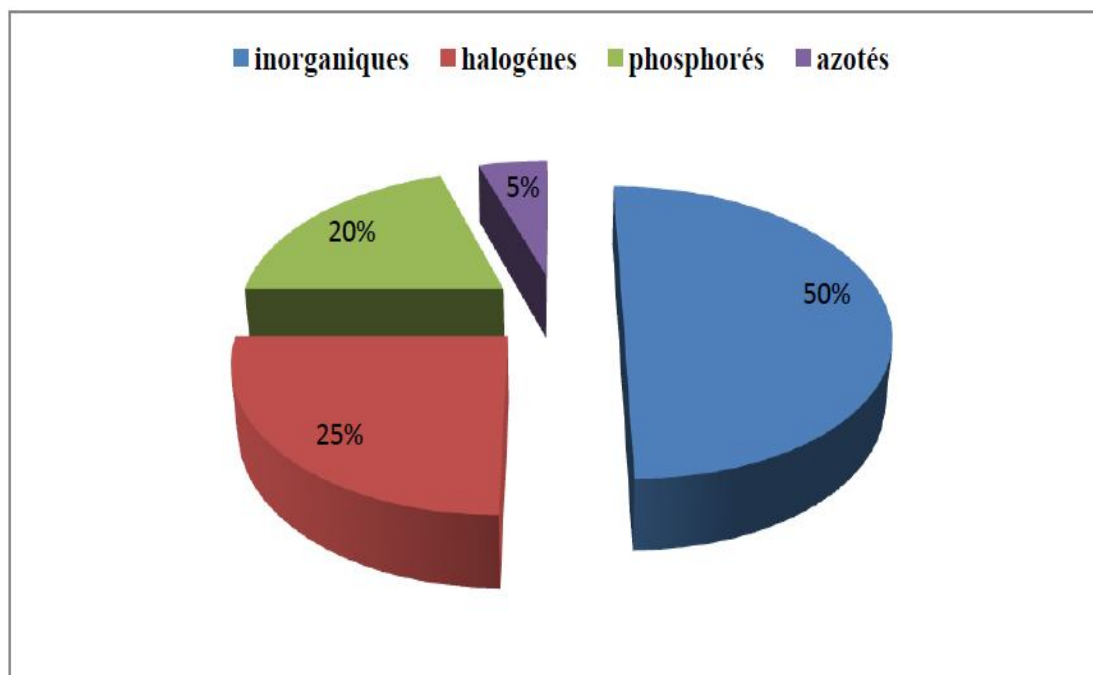
### I Les retardateurs de flammes

#### I-1 définition :

Les retardateurs de flammes agissent 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

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 quatre groupes majoritaires sont les retardateurs de flammes, inorganiques, les organiques halogénés, les organophosphorés et les organiques à base d'azote (**Fig. 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 intumescent, 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 melom 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.

### 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 [7].

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-iode 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



## Chapitre I: Les Retardateurs de Flamme

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. 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 [5].

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.1.

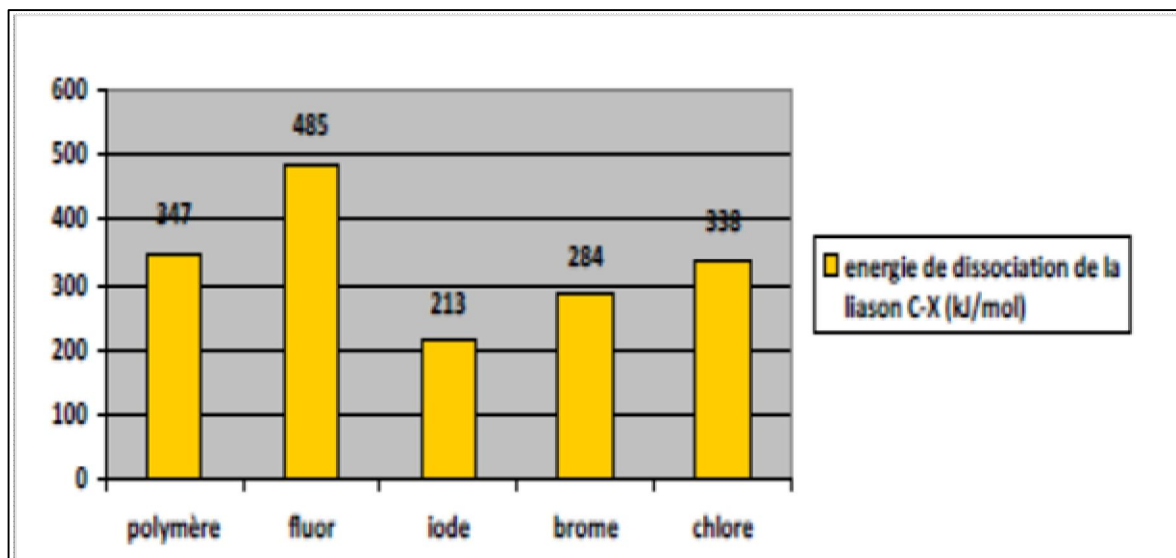
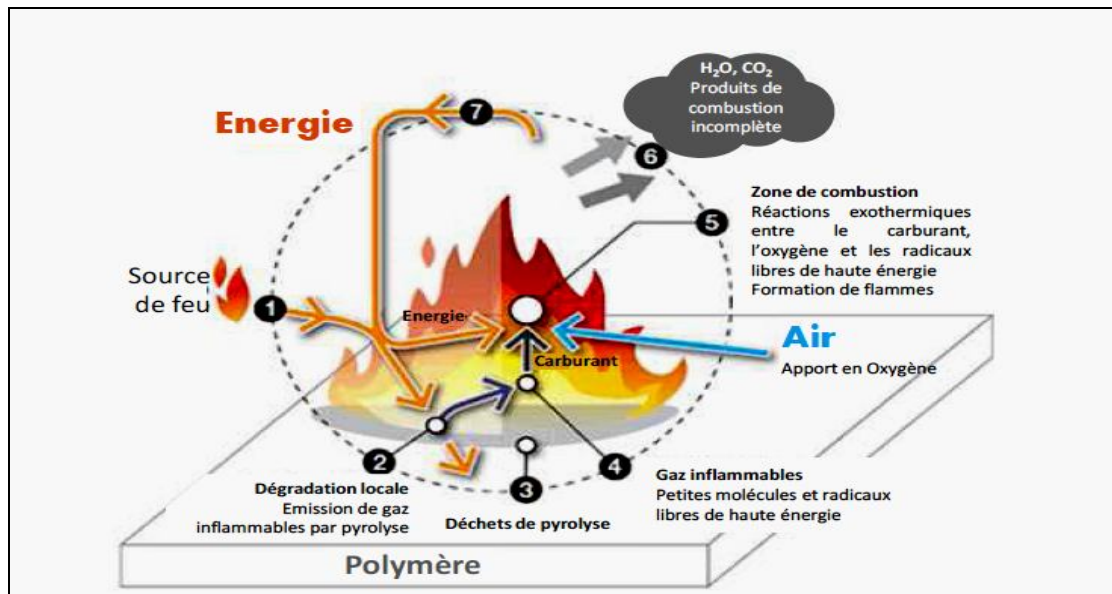
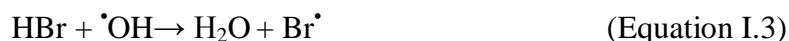


Figure I-2 : graphique représentant les énergies de dissociation de la liaison C-X



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

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.



## Chapitre I: Les Retardateurs de Flamme

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 [3] .

### I-3 Production et utilisation des principaux RFBs :

Les RFBs représentent environ 25% en volume 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 leurs consommation avait augmenté en 2008 à 410.000 tonnes En 2000, la production mondiale en retardateurs de flammes bromés se situait autour de 310000 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 consomme respectivement 29 % et 15 % (**tableau 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 [1].

### 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, alors que le DBDE est le congénère dominant chez les Européens [7].

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 [3].

### **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 [5].

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 [3].

### 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 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 [1].

#### 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 [7].

#### **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 [2].

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) [7] .

### **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 [6] .

### **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.

Etant géographiquement proche de l'Europe et de la partie ouest des Etats-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

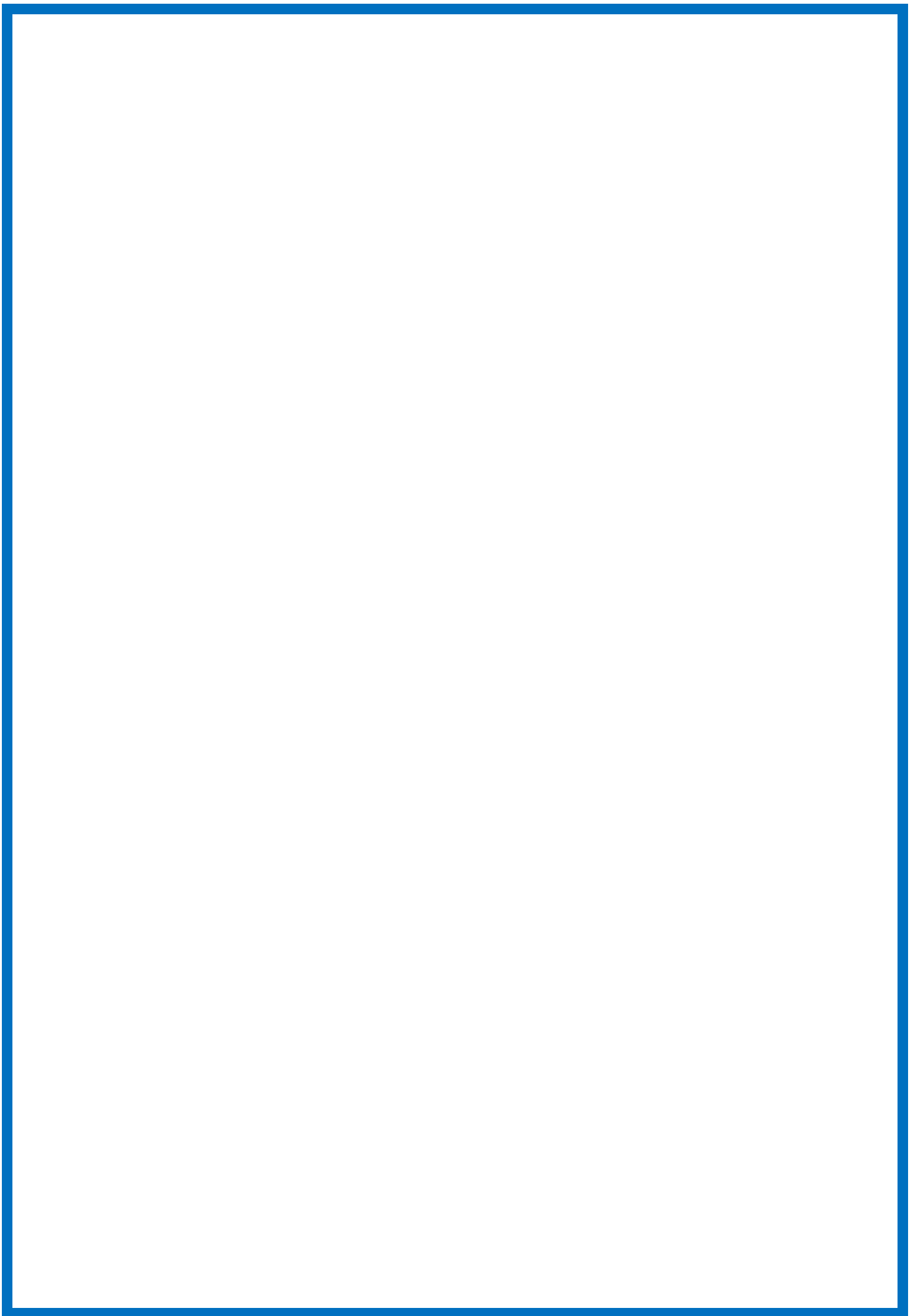
dépollution, de recyclage et de valorisation adaptées, ces déchets sont aujourd'hui pris en charge par le secteur informel, insuffisamment équipé et formé pour les gérer dans de bonnes conditions. Les parties non valorisable de ces déchets sont laissées ou enfouies sur place dans des conditions très 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) [3].

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 [7].

# CHAPITRE II: LA PHOTO CHIMIE



### II- La photochimie :

#### II-1- définition :

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 [2].

#### II-2 Les débuts de la photochimie :

Les réactions induites sur notre planète par la lumière sont significativement antérieures à la vie elle-même. L'atmosphère terrestre a été exposée à la radiation du jeune soleil, dont le spectre était différent de celui d'aujourd'hui avec une composante UV mille fois plus intense que maintenant.

1) Durant le premier milliard d'années, les plantes commencèrent à produire de l'oxygène et construisirent l'atmosphère actuelle. La photolyse de l'oxygène dans la stratosphère générera la couche d'ozone protectrice pour les hommes et les animaux contre les composants UV énergétiques du spectre du soleil.

Ces derniers rayons endommagent l'ADN, en causant entre autre la des unités thymines et peut conduit au cancer de la peau chez l'homme.

2) Toutes ces réactions photochimique se sont déroulées sans intervention humaine et en fait, sans que l'homme ne les remarque.

Comment l'homme s'est convaincu de l'idée d'une interaction entre la lumière et la matière ?

Les premiers scientifiques à avoir remarqué ces phénomènes n'avaient que trois types de changements pouvant éveiller leur curiosité. : Un changement de couleur, le développement de bulles dans un liquide et la précipitation d'un photoproduit moins soluble que son prédécesseur.

### **II-3 Principe de la photochimie :**

#### **II-3-1 Absorption de la lumière :**

##### **II-3-1-1 Absorption à partir de l'état fondamental :**

Quand un photon possédant une énergie appropriée est absorbé par la molécule, celle-ci passe d'un état électronique singulet fondamental  $S_0$  à un état électronique singulet  $S_1$  ou ( $S_n$ ).

La molécule pouvant être portée à un état vibratoire  $V= 0, 1, 2, 3\dots$

##### **II-3-1-2 Fluorescence :**

Une molécule, restant à son niveau excité singulet  $S_1$  de plus basse énergie peut émettre une radiation lumineuse appelée fluorescence. La transition conduisant à la fluorescence a lieu entre le niveau vibrationnel le plus bas de l'état excité singulet  $S_1$  et un niveau de vibration quelconque de l'état fondamental.

Ainsi, nous pouvons dire que le spectre d'absorption décrit les niveaux de vibration du premier état excité et le spectre de fluorescence décrit les niveaux de vibration de l'état fondamental.

##### **II-3-1-3 Phosphorescence :**

Une molécule à l'état triplet peut revenir à l'état fondamental en donnant une émission qualifiée de phosphorescence. Cette luminescence se fait à de plus grandes longueurs d'onde que la fluorescence. A température ambiante et en solution, le triplet a tendance à se désactiver par choc thermique. On éliminera alors la désactivation thermique, en travaillant à basse température.



### II-3-1-4 Transitions non radiatives :

Sous le terme de transitions non radiatives sont regroupées toutes les désactivations qui font passer la molécule d'un état excité à un autre état excité d'énergie plus basse ou état fondamental et sans réémission de photon [5] .

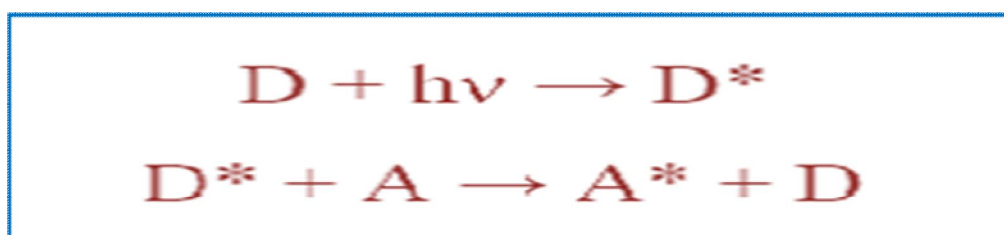
Les désactivations non radiatives peuvent avoir lieu entre états de même multiplicité (conversion interne) ou de multiplicités différentes (passage inter-système). Ces désactivations sont d'autant plus importantes que la molécule est grande et flexible.

### II-4 Réactions photochimiques :

Ces réactions regroupent tous les processus permettant la transformation d'une molécule donnée sous excitation UV ou visible. Plusieurs types de réactions sont susceptibles de se produire : isomérisation, cyclisation, scission homolytique ou hétérolytique, substitution, oxydation, réduction....

### II-5 Transfert d'énergie :

Le transfert d'énergie, entre une molécule excitée « donneur »  $D^*$  et une molécule « accepteur » A, est un processus bi-moléculaire de désactivation du donneur. Si on considère la désactivation de  $D^*$  par A, on parlera de l' « inhibition » de  $D^*$  par A (ou *quenching*); si on considère l'excitation de A par  $D^*$ , on parlera de photosensibilisation : mais il s'agit du même processus avec pour mécanisme général :



Dans la pratique, le rendement quantique d'une réaction s'exprime par le rapport entre le nombre de molécules consommées pendant un temps t et le nombre de photons absorbés pendant ce même temps. La connaissance de la valeur du rendement quantique nous aide à comprendre le mécanisme des réactions photochimiques :

- \_ Si  $\Phi = 1$  alors, chaque photon absorbé conduit à une transformation.
- \_ Si  $\Phi < 1$  alors, d'autres processus de désactivation sont en compétition avec la réaction photochimique.

\_ Si  $\Phi > 1$  alors, une réaction en chaîne peut se produire à partir d'un produit primaire puisqu'un photon ne peut exciter qu'une molécule.

### II-6 Les sources lumineuses:

#### II-6-1 Irradiation solaire:

Le soleil est un énorme réacteur qui envoie en moyenne à la surface de la Terre

1,5.10<sup>18</sup> kWh par an, ce qui représente approximativement 28000 fois la consommation mondiale annuelle.

Les radiations hors de l'atmosphère ont une longueur d'onde comprise entre 200 et 50 000 nm qui est réduite entre 300 et 3000 nm lorsqu'elles atteignent la surface, à cause de l'absorption par les différents composés atmosphériques (ozone, oxygène, dioxyde de carbone, ...). Les radiations qui atteignent la terre sans être absorbées ou dispersées sont appelées radiations directes. Les radiations qui atteignent la terre en étant dispersées sont appelées radiations diffuses, et la somme des deux représente la radiation globale.

#### II-6-2 Irradiation artificielle :

Différentes lampes permettent la production des radiations pour différents domaines de longueur d'onde. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus [7].

##### II-6-2-1 Quatre types de sources de radiation peuvent être cités:

1) Les lampes à arc: l'émission est obtenue par un gaz activé par collisions avec des électrons accélérés par une décharge électrique. Le gaz activé est en général du mercure et/ou du xénon.

2) Les lampes fluorescentes: l'émission est obtenue par l'excitation de substances fluorescentes, déposées dans un cylindre, par décharge électrique réalisée dans le gaz à l'intérieur du cylindre. Généralement, ces lampes émettent dans la région visible, mais certaines lampes aux actinides ont une émission dans le proche UV. Il est évident que le spectre d'émission dépend de la nature de la substance fluorescente utilisée.

La puissance de ces lampes est relativement faible, environ 150 W.

3) Les lampes incandescentes: l'émission est obtenue par chauffage à très haute température d'un filament, de nature variable, par circulation d'un courant électrique

4) Les lasers: ils sont fréquemment utilisés en photochimie et photophysique mais également dans bien d'autres domaines. Ils produisent des radiations cohérentes et de très fortes intensités. En photocatalyse, les lampes à arc ainsi que les lampes fluorescentes sont fréquemment utilisées pour différentes raisons:

En utilisant le mercure ou le xénon, le spectre d'émission est très proche du spectre solaire. De plus, ces lampes dégagent peu de chaleur par rapport aux autres lampes (incandescence et laser).

### II-6-3 Le rayonnement UV :

#### II-6-3-1 Spectre UV :

Le rayonnement qui nous parvient du soleil est émis par sa surface extérieure dont la température est d'environ 5800 K. A une telle température, 40% de l'énergie est émise dans le domaine visible, c'est-à-dire dans une gamme de longueur d'onde allant de 0,4  $\mu\text{m}$  (violetbleu) à 0,8  $\mu\text{m}$  (rouge). Le rayonnement infrarouge représente 55% du rayonnement solaire total émis par le soleil et les 5% restant du rayonnement sont émis à l'opposé du domaine visible, à des longueurs d'onde plus petites que celles du violet (l'ultraviolet) [4].

Les rayonnements ultra-violets (UV) vont de 10 à 400 nm. Cependant, il faut distinguer les UV proches et lointains (200-400 nm) des UV extrêmes (10-200 nm). Quand on considère les effets du rayonnement UV sur la santé humaine, la gamme des rayons UV est souvent subdivisée en trois créneaux, définissant chacun un type d'ultraviolets. Les frontières entre ces Créneaux, bien sûr, ont une certaine continuité et ne se limitent pas à des chiffres uniques ; on peut cependant en proposer des limites conventionnelles, telles que celles auxquelles se réfère l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé).

Les **UV-A** correspondent aux longueurs d'onde allant de **315 à 400 nm**. Ils représentent **95% des ultraviolets solaires** parvenant à la surface de la Terre. Le danger que représente ce type d'UV n'apparaît pas forcément d'emblée, car leur action, lente et cumulative, n'est perceptible qu'à long terme.

Les **UV-B** correspondent aux longueurs d'onde allant de **280 à 315 nm**. Ils représentent **5% des UV solaires** parvenant à la surface de la Terre. Contrairement aux UV-A, leurs effets s'observent déjà à court terme, puisque ce sont eux qui provoquent l'apparition des coups de soleil (en association, peut-être, avec les infrarouges). Mais il existe aussi pour ce type d'ultraviolets, comme pour les UV-A, une action cumulative qui présente des risques à long terme. D'autre part, les UV-B sont partiellement absorbés par l'ozone.

## Chapitre II: La photo chimie

Les UV-C correspondent aux longueurs d'onde allant de **200 à 280 nm**. Ce sont les ultraviolets les plus agressifs ; mais ils sont en principe absorbés totalement à haute altitude, dès qu'ils traversent les régions les plus élevées de la couche d'ozone, et cela même si la concentration en ozone dans ces régions est faible.

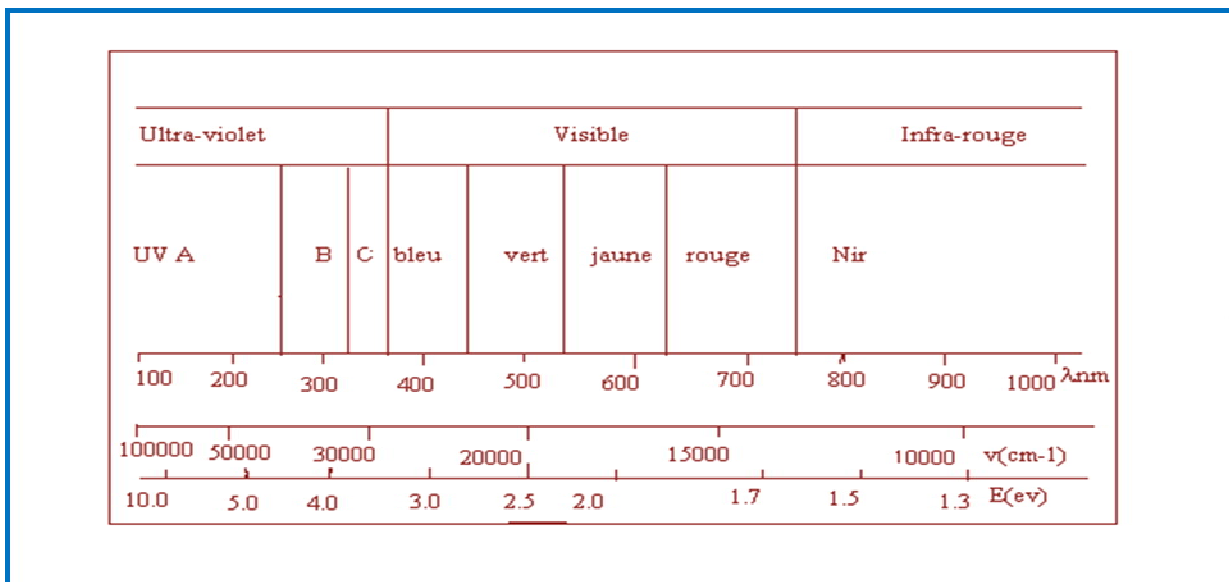


Figure II-1: Spectre solaire

### II-7 Application industrielles de la photochimie :

Le rayonnement UV est utilisé dans de nombreux secteurs industriels. Parmi les

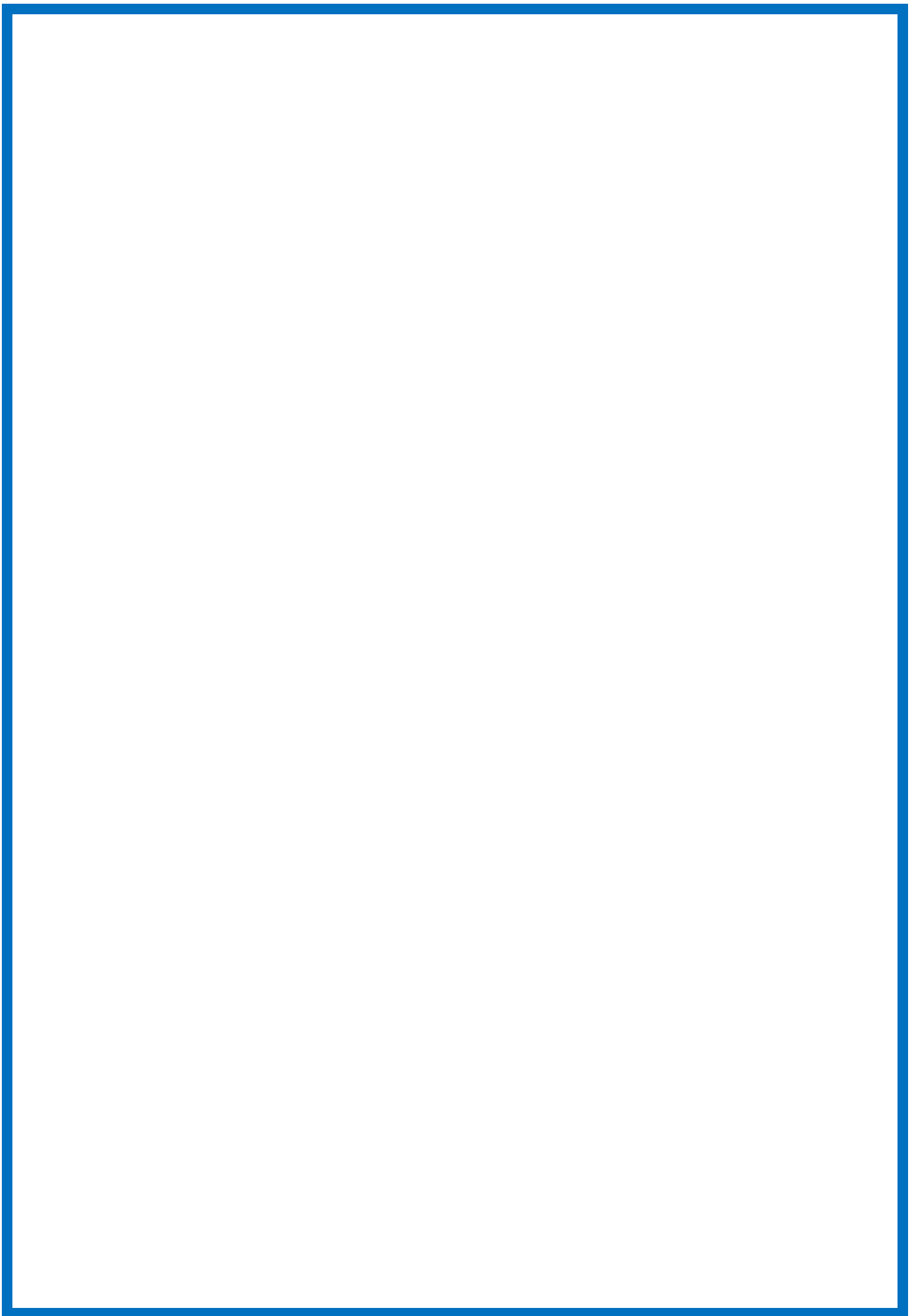
Applications, nous pouvons citer :

- Les procédés de synthèse chimique faisant appel à la coloration et la sulfochloration des hydrocarbures paraffiniques, la photopolymérisation...

-Le rayonnement UV est capable de dégrader par photolyse les composés organiques qui absorbent à des longueurs d'onde inférieures à 350 nm.

-La combinaison du rayonnement UV avec un oxydant comme l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène (procédés O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV), ou avec le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>/UV) permet de dégrader des composés photostables ou d'augmenter la vitesse d'oxydation.

# CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION



### Introduction

✓ L'analyse des PBDE 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,

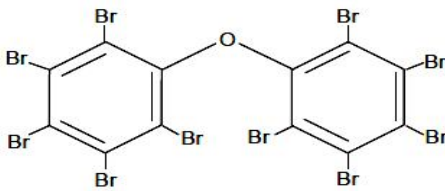
✓ l'omniprésence de ces substances dans l'air intérieur ambiant pose problème pour l'analyse de traces.

Dans ce travail, 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 PBDE strictement réglementés tel que le décabromodiphényléther et aussi à un retardateur substituant ce dernier, le décabromodiphényléthane.

### III-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.

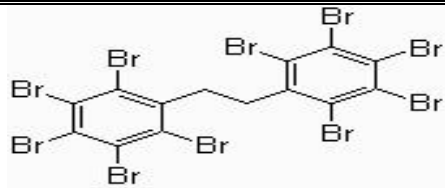
Structure	
CAS	1163-19-5
Nom IUPAC	1,1'-Oxybis(pentabromobenzène)
Point de fusion	305 °C
Point d'ébullition	Se degrade à 425°C
Formule moléculaire	$\text{C}_{12}\text{Br}_{10}\text{O}$
Masse molaire	959,2
Densité	3
Synonymes	decabromodiphényl ther; decabromodiphényl oxide; bis(pentabromophényl) oxide; decabromo biphényl oxide; decabromo phenoxybenzène; benzene 1,1' oxybis-, decabromo derivative; decaBDE; DBDPE; DBBE; DBBO; DBDPO.
Pression de vapeur	$4,63 \times 10^{-6}$ à 21°C
Solubilité dans l'eau	0,0001mg / L à 25°C
nOctanol-eau coefficient de partage	Log10 -12 à 25°C



### III-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. 2 regroupe les données caractérisant cette substance. Dans ce travail, il sera noté décaBDéthane.

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

Structure	
CAS	84852-53-9
Nom IUPAC	1,2-Bis(pentabromophenyl) ethane
Point de fusion	348-353 C / 351-355C [Great Lakes (undated & 2003)] 350°C Albemarle (2001) 345°C Albemarle (2005)
Formule moléculaire	C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>10</sub>
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.

### III-3 Dispositif d'irradiation

La photolyse des matériaux a été réalisée grâce à...un réacteur type Vilbert Jourmat 365 nm fonctionnant dans la gamme des UVA. (Figure III-1)



**Figure III-1** : photoréacteur statique (BLX-E 365).

### III-4 Techniques de caractérisation Spectrométrie infra rouge

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 réfléchiée ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $400$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5$ – $25\text{ }\mu\text{m}$ ) 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 :

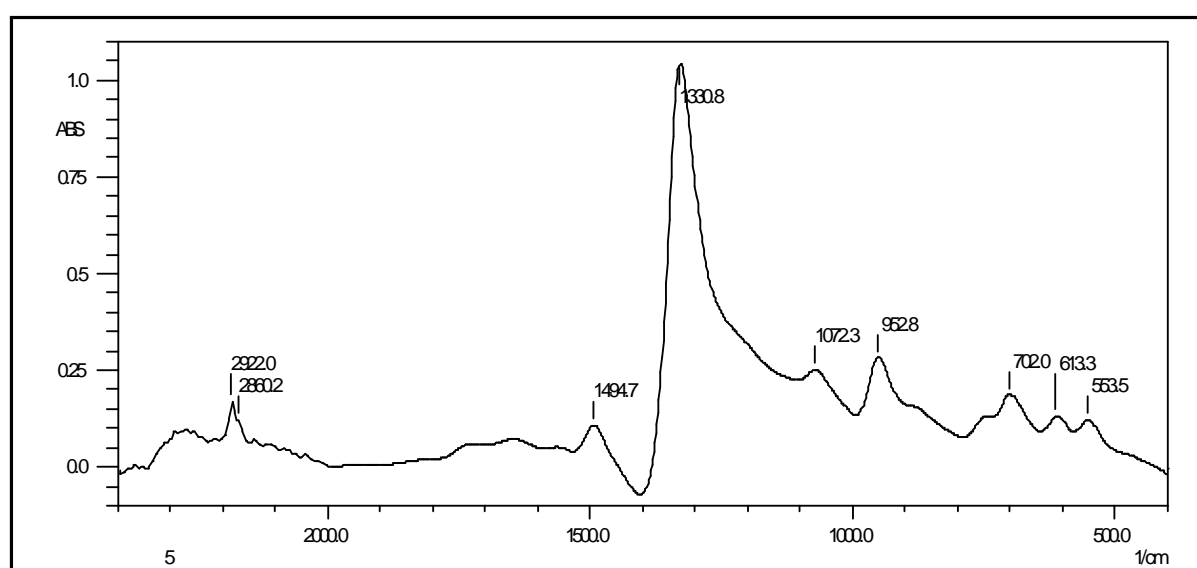
✓ Informations qualitatives : les longueurs d'onde, auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques.

✓ 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  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  avec: détecteur MCT, le nombre de scans est 16 avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ . 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.

### III-5 Caractérisation du décabromodiphényléther par infrarouge

Un composé possède des spectres IR qui lui est propre. On parle même de véritable «empreinte digitale». Ainsi, des composés chimiques qui ont des structures très voisines peuvent avoir des spectres assez différents. 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 decabromodiphényléther confectionnée sous forme de pastille dans le KBr.



**Figure III-2:** Spectre Infra rouge du décabromodiphényléther non irradié.

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

**Tableau III-3:** Bandes caractéristiques du DBDE.

<b>Région (cm<sup>-1</sup>)</b>	1330	553-612	702	2922- 2860	1494	962.8
<b>Intensité</b>	Forte	Faible	Moyenne	Moyenne	moyenne	moyenne

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

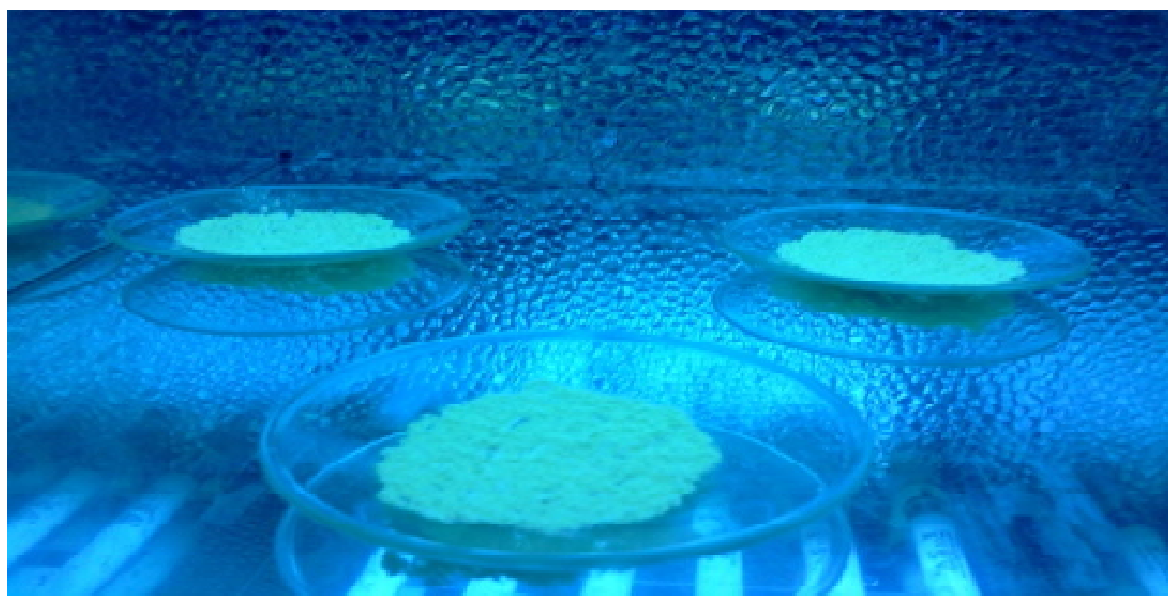
Les bandes  $553\text{-}612\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de valence C-Br d'intensité assez faible à cause de la structure hautement conjuguée et symétrique du DBDE bien que les bromes les plus voisins de l'oxygène semblent vibrer d'une manière plus intense à  $702, 962\text{ cm}^{-1}$  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  $1493\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations des doubles liaisons du noyau aromatique alors que les vibrations localisées dans la région  $2922\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$  et attribuées aux fréquences d'élongation d'un CH

aliphatique peuvent traduire la présence impureté non identifiée.

### III-6 Traitement radiatif et comportement spectroscopique

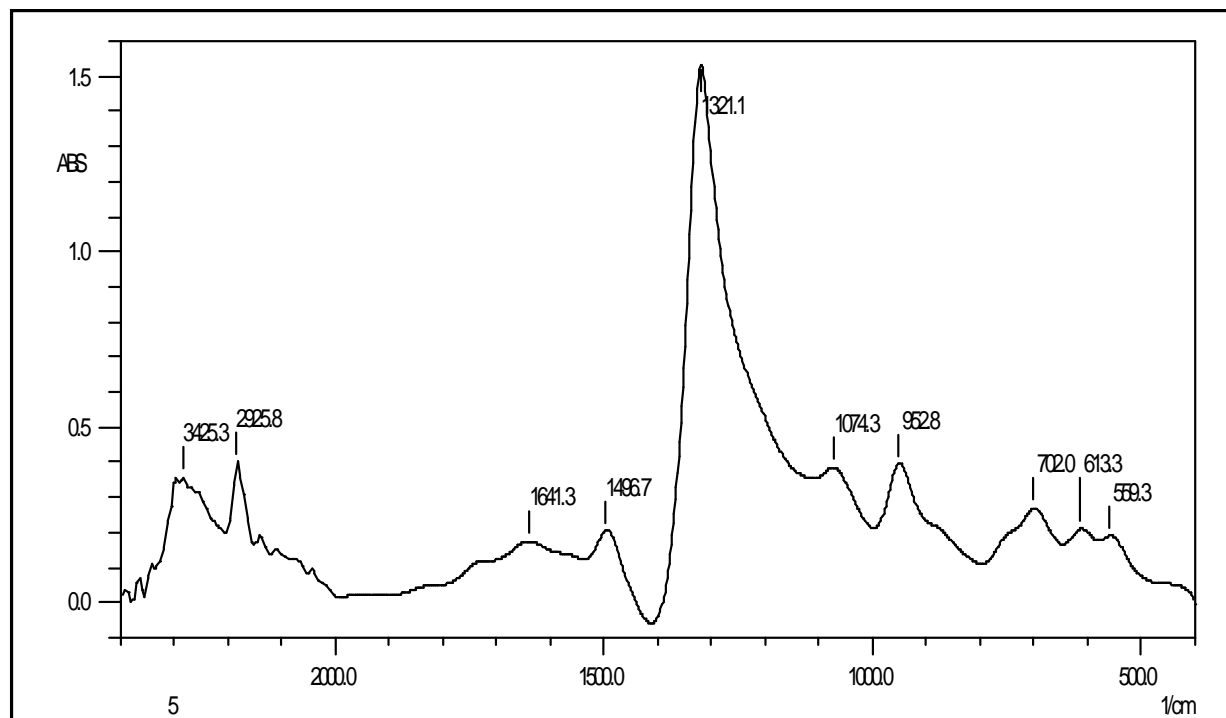
Quelques milligrammes de produit sous forme de couche mince du produit ont été étalés minutieusement et d'une manière homogène sur un verre à montre afin d'éviter l'effet d'épaisseur comme le montre la figure ci-dessous.

Le produit est ensuite introduit dans le réacteur afin d'être irradié pour une durée de 4h, pour une dose égale à  $90\text{ joule / cm}^2$  à une distance 6cm de la source.



**Figure III-3 :** Produits sous l'effet de l'irradiation dans le réacteur.

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



**Figure III-4:** Spectre Infra rouge du décabromodiphényléther irradié pendant 4h sous UV-A (365 nm).

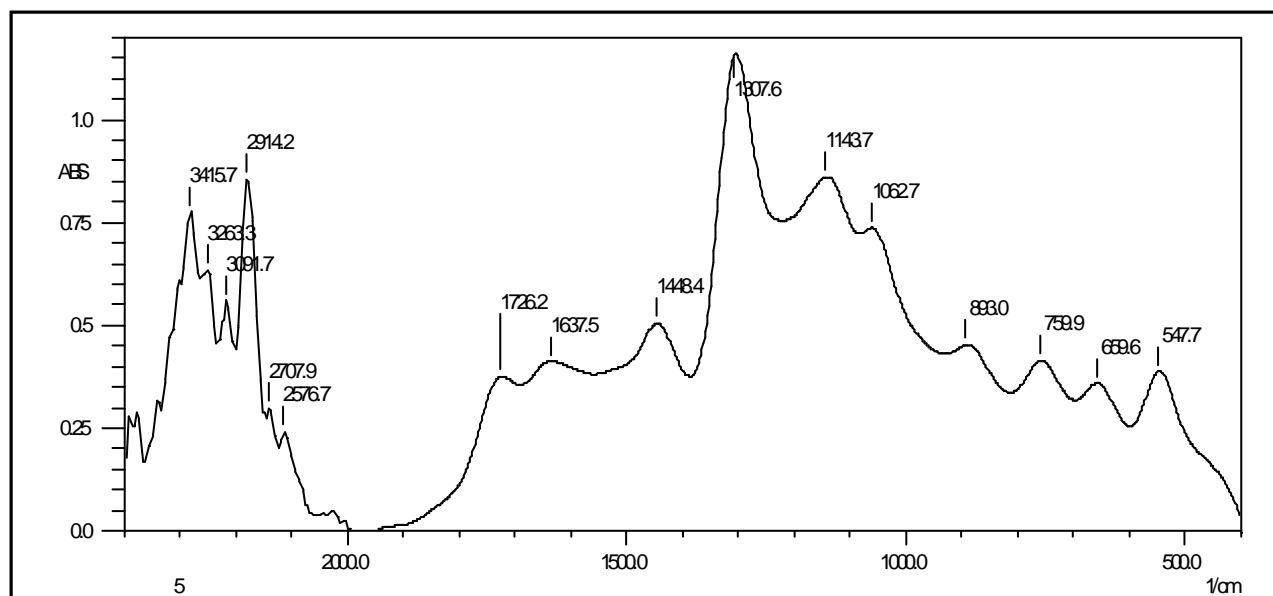
Nous pouvons observer l'apparition assez intense de la bande  $3425\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons OH associés .

Nous pouvons observer que la bande  $1330\text{ cm}^{-1}$  s'est déplacé vers les basses fréquences ( $1320\text{ cm}^{-1}$ ) 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.

### III-7 Caractérisation du décabromodiphényléthane par infrarouge

De la manière, 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 égale à  $90\text{ joule / cm}^2$  à une distance 6cm de la source .

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



**Figure III-5:** Spectre Infra rouge du décabromodiphénylthane non irradié.

Nous pouvons localiser sur le spectre ci-dessus :

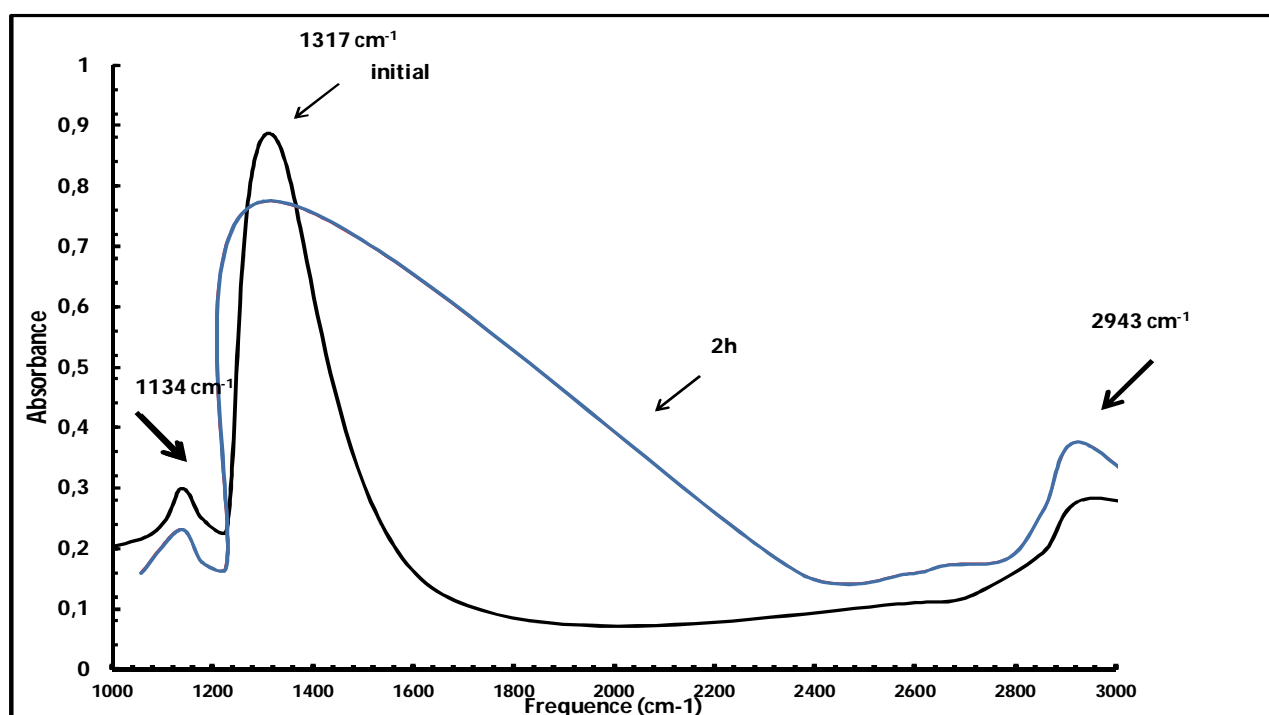
- \*Des bandes faibles vers  $1640\text{ cm}^{-1}$  attribuées aux doubles liaisons C=C aromatiques
- \*Des bandes moyenne à fortes dans la région  $1450\text{ à }1650\text{ cm}^{-1}$  indiquant souvent la présence d'un cycle aromatique
- \*Une bande assez intense est apparue à  $1307\text{ cm}^{-1}$  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  $890\text{ cm}^{-1}$  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  $1507\text{ cm}^{-1}$  informant généralement sur la présence d'oxygène dans les structures est quasiment absente sur notre spectre.

### III-8 Comportement du decabromodiphénylthane irradié

Le decabromodiphénylthane a été étalé en poudre dans des verres à montre. Le produit est ensuite introduit dans le réacteur afin d'être irradié pour des durées allant de 2h, 3h, 4h, 5h, 6h, 9h, 12 h pour une dose égale à  $90 \text{ joule / cm}^2$  à une distance 6cm de la source.

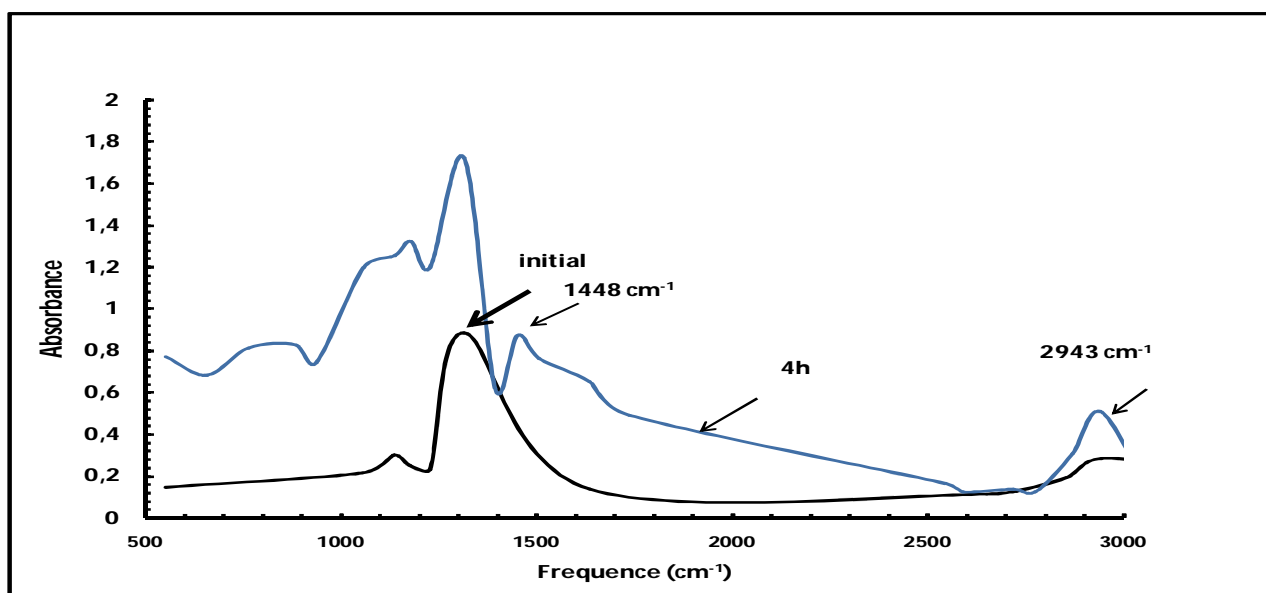
Ensuite, les poudres sont récupérées et confectionnées sous forme de pastille pour analyse spectroscopique.

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

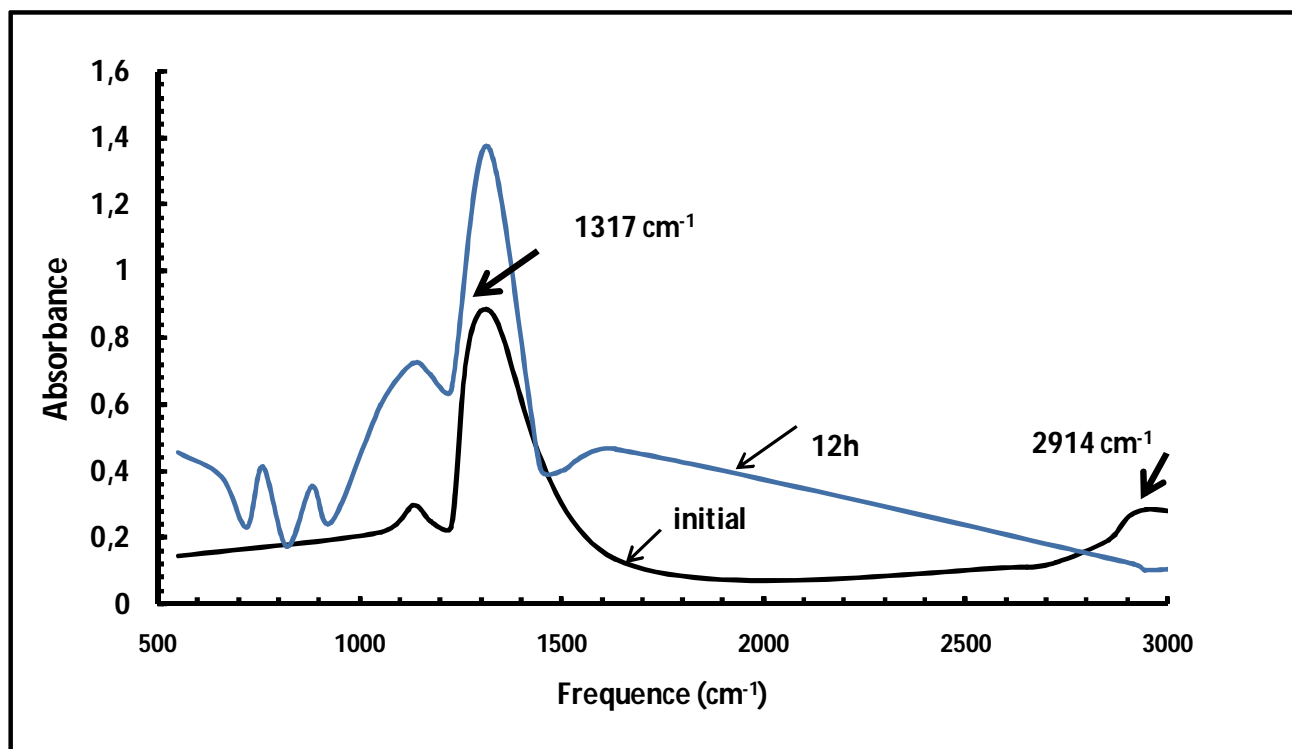


**Figure III-6 :** Spectre infrarouge du decabromodiphénylthane irradié 2h sous UVA (365nm).





**Figure III-7** : Spectre infrarouge du decabromodiphenylethane irradié 4h sous UVA (365nm).



**Figure III-8** : Spectre infrarouge du decabromodiphenylethane irradié 12h sous UVA (365nm).

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

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

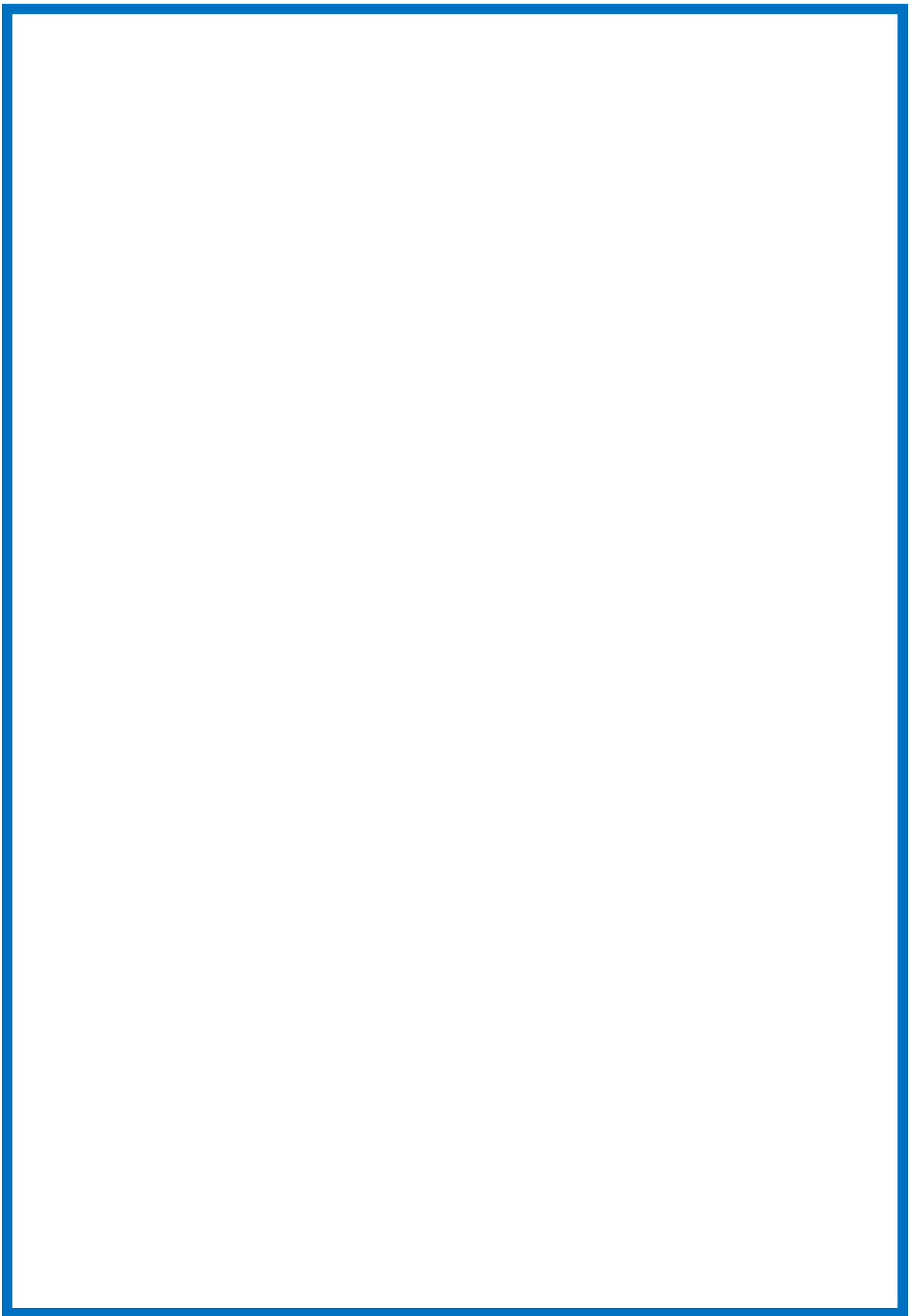
Une nouvelle bande est apparue aux environs de  $1448\text{cm}^{-1}$  apes 4 heures d'irradiation pouvant traduire de nouvelles conjugaisons.

Des bandes ont disparues au bout de 12heures 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  $2914\text{cm}^{-1}$  qui semble disparaître. Le taux de disparition de cette bande est trouvé égal à 63.60% au bout de 12 heures sous rayonnement.

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 51jours alors que lors d'une pyrolyse, aucune perte de masse n'a été détectée le long de 224 jours.

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

CONCLUSION



# CONCLUSION

Le travail que nous avons mené nous a initiés dans le domaine de traitement de l'environnement. L'effet d'une radiation artificielle sur des substances émergentes pouvant être similaire à l'effet de rayonnement solaire dans le domaine des UV-A a été étudié.

Nous avons choisi de travailler dans la phase solide (produit pur) pour se rapprocher des conditions de rejet d'un déchet solide comme le cas de rejeté un DEEE dans l'environnement sous les rayonnements solaire sauf qu'en réalité les DEEE peuvent contenir différents produits.

Le modèle étudié se base seulement sur la présence d'un retardateur de flamme bromé à la fois afin de faciliter l'étude.

L'infrarouge, c'est méthode disponible au niveau de l'université nous avons permis l'identification de principaux groupements présents dans la structure de la molécule

Grâce à l'infrarouge on peut faciliter et corriger le problème de tri parce que les industrielles trouvent un problème pour le tri et l'incinération, ou on peut rencontrer des produits simples mais qui contienne des retardateurs de flamme différents.

L'étude des graphes obtenus nous a permis de faire une distinction entre deux retardateurs de flames, le decabromodiphenylether et le decabromodiphenylethane .

Dans le spectre Infra rouge du decabromodiphenylether, La bande la plus intense se situe à environ  $1330\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation du groupement C-O relié à un noyau aromatique. Alors que pour le decabromodiphenylethane la bande caractéristique se situe à  $1313\text{ cm}^{-1}$ .

L'étude a montré que les produits sont très sensibles aux rayonnements UV-A émis par le photoréacteur utilisé. Nous pouvons observer une modification de spectres après irradiation et une diminution de bandes caractéristiques des produits, des bandes ont disparues pour le decabromodiphenylethane au bout de 12heures d'irradiation dans la région des substitutions ce qui est du certainement au clivage des liaisons C-Br ainsi qu'à la dislocation du pont éthane reliant les deux noyaux aromatiques.

Dans les pays en voie de développement, il est nécessaire que les technologies de dépistage soient faciles à utiliser, fiables et économiques pour la détection des plastiques contenant des POP-PBDE/RFB.

## **Conseils:**

Ne cumulez pas un grand nombre d'appareils électroniques/électriques dans un même coin de pièce ou une pièce, les concentrations en retardateurs de flammes en seront aussi élevées.

L'objectif principal de ce rapport est donc de contribuer à la compréhension scientifique du comportement environnemental et la survenue de DBDPE en Algérie.

## Liste des figures :

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

**Figure I-2:** graphique représentant les énergies dissociation de la liaison C-X.

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

**Figure II-1:** Diagramme de Jablonsky.

**Figure II-2:** Spectre solaire.

**Figure III-1:** photoréacteur statique (BLX-E 365).

**Figure III-2:** Spectre Infra rouge du décabromodiphenylether.

**Figure III-3:** Produits sous l'effet de l'irradiation dans le reacteur.

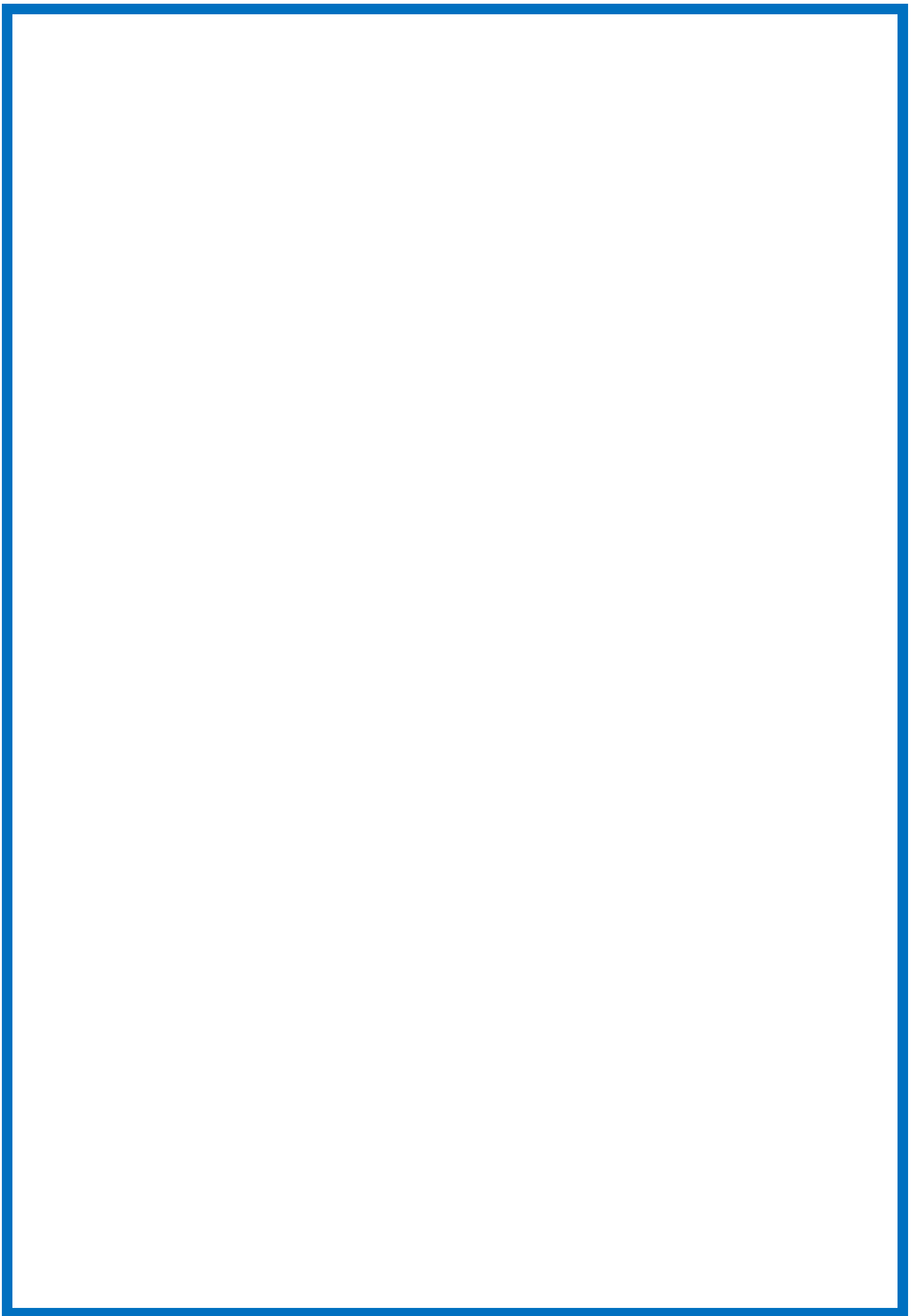
**Figure III-4:** Spectre Infra rouge du décabromodiphenylether irradié pendant 4h sous UVA (365 nm).

**Figure III-5:** Spectre Infra rouge du décabromodiphenylethane non irradié.

**Figure III-6:** Spectre infrarouge du deca ....irradié 2h sous UVA (365nm).

**Figure III-7:** Spectre infrarouge du deca ....irradié 4h sous UVA (365nm).

**Figure III-8:** Spectre infrarouge du deca ....irradié 8h sous UVA (365nm).



## Liste des tableaux:

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

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

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

**Tableau III-3:** Bandes caractéristiques du DBDE.



## Bibliographie:

- [1] Rahman F., Langford K., Scrimshaw M., Lester J. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. *The science of the total environment* , (2001) 275 : 1-17.
- [2] Riu, Institut national polytechnique de Toulouse, thèse doctorat, Devenir des retardateurs de flammes bromés chez le rat et l'homme: Caractérisation des métabolites et évaluation de l'exposition fœtale, 2006.
- [3] C. Marteau, Institut national polytechnique de Toulouse, thèse doctorat université Toulouse, Retardateurs de flamme bromés: Métabolites actifs et biomarqueurs d'exposition chez l'homme, 2012.
- [4] Yasmina mokhbi, Réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution, 29/06/2011.
- [5] Mathieu cazaunau, Oxydation atmosphérique hétérogène de HAP et de PBDE: cinétique, produits et génotoxicité, 8 décembre 2009.
- [6] Belkouri morad, Impact des polybromodiphényles éthers sur la fonction thyroïdienne, 2007-2008.
- [7] Charlotte Marteau, Retardateurs de flamme bromés: Métabolites actifs et biomarqueurs d'exposition chez l'Homme, mercredi 21 mars 2012.