

N°
d'ordre :
42307

Abdelouahab NADIM

ABATTEMENT DES COMPOSÉS POLYBROMÉS PAR TRAITEMENT RADIATIF (2016/C)

UNIVERSITÉ CADI AYYAD

FACULTÉ DES SCIENCES

SEMLALIA - MARRAKECH

UNIVERSITE DE LILLE

SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre : 42307

THÈSE EN COTUTELLE

Présentée à la Faculté de Sciences Semlalia pour obtenir le grade de :

Docteur

CED : Sciences et Technique (Faculté de sciences Semlalia)

Spécialité : Molécules et Matière Condensée (MMC)

ABATTEMENT DES COMPOSÉS POLYBROMÉS PAR TRAITEMENT RADIATIF

par :

Abdelouahab Nadim

(Dernier diplôme: Master production et valorisation des substances naturelles et biopolymère)

soutenue le 15/12/2016 devant la commission d'examen :

Présidente :	Latifa Saadi	PES	UCA, FSTG, Marrakech
Rapporteur :	Khalid Draoui	PES	Faculté de Sciences de Tétouan
Rapporteur :	Laurent Leclercq	CR HDR	BMM, Montpellier 2, France
Examineur :	Philippe Supiot	PES	Université de Lille, Sciences et Technologies
Co-directeur :	Ulrich Maschke	DR HDR	UMET, CNRS, USTL, Lille
Co-directeur :	Said Eddarir	PES	UCA, FSTG, Marrakech

FICHE PRÉSENTATIVE DE LA THÈSE

- Nom et Prénom de l'auteur : NADIM Abdelouahab
- Intitulé du travail : ABATTEMENT DES COMPOSÉS POLYBROMÉS PAR TRAITEMENT RADIATIF
- **Encadrants :**
 - Nom, prénom et grade : EDDARIR SAID, Professeur
 - Laboratoire et institution : Laboratoire de Chimie Bioorganique et Macromoléculaire, FSTG, Marrakech, Maroc

 - Nom, prénom et grade : Ulrich MASCHKE Directeur de recherche HDR, CNRS
 - Laboratoire et institution : Unité de Matériaux et Transformation (UMET) Université de Lille Sciences et Technologies, France
- **Lieux de réalisation des travaux (laboratoires, institution) :**
 - Unité de Matériaux et Transformations (UMET) Université de Lille 1, Sciences et Technologies
 - Laboratoire de Chimie Bioorganique et Macromoléculaire FSTG

Période de réalisation du travail de thèse : 2012-2016

- Membres de jury autres que l'encadrant (nom, prénom, grade, institution) :
Latifa SAADI, Professeur, FSTG ; Laurent LECLERCQ, CR-CNRS, HDR, BMM, Montpellier, France ; Khalid DRAOUI, Professeur, UAE, Tétouan, Maroc.

Cadre de coopération (ou de soutien) : Thèse en cotutelle

- Ce travail a donné lieu aux résultats suivants (communications, publications...) :

Publications

Yassine Agguine, Nadja Laouedj, Ahmed Bekka, Zohra Boubarka, **Abdelouahab Nadim**, Said Eddarir, Ulrich Maschke-Photochemical Degradation of Polybrominated Diphenylether BDE209 under Ultraviolet Irradiation-Springer Proceedings in Physics, Volume 155, pp 301-306 (2014)

Abdelouahab Nadim, Zohra Boubarka, Yassine Agguine, Said Eddarir, Ulrich Maschke-Abatement of polybrominated molecules by various radiative methods-Encyclopedia of Analytical Chemistry, Wiley-Blackwell, This article was published in the Encyclopedia of Analytical Chemistry in 2015 by John Wiley & Sons, Ltd. DOI: 10.1002/9780470027318.a9496

Ulrich Maschke, Franck Poutch, Skander Khelfi, Jean-Marie Debert, Yassine Agguine, née Elaziouti Nadjia Laouedj, Zoulikha Khouba, Zohra Boubarka, **Abdelouahab Nadim**, Patrick Gobert, Laura Evrard, « Method for deactivating brominated derivatives contained in plastic materials », EP2839863 (A1), 25-févr-2015

Communications

1. *Etude photolytique du Tétrabromobisphénol A dans certains solvants organiques*
Y. AGGUINE, **A. NADIM**, BOUBERKA, S. EDDARIR, U. MASCHKE
Oral presentation
Journées Nord Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs (JNOEJC-2012), 7-8 juin 2012, Villeneuve d'Ascq.
2. *Suivi de la photodégradation des dérivés organo-bromés par des méthodes spectroscopiques et chromatographiques*
A. NADIM, Y. AGGUINE, Z. BOUBERKA, S. EDDARIR, U. MASCHKE
Présentation poster
Journées Nord Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs (JNOEJC-2012), 7-8 juin 2012, Villeneuve d'Ascq.
3. *Effet du rayonnement ultraviolet/visible sur le décabromodiphényléther dans le tetrahydrofurane*
A. NADIM, Y. AGGUINE, Z. BOUBERKA, S. EDDARIR, U. MASCHKE
Présentation orale
Journées Nord Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs (JNOEJC-2013), 27-28 juin 2013, Université du Havre.
4. *Etude de la dégradation photochimique de certains dérivés organo-bromés dans différentes matrices*
Y. AGGUINE, **A. NADIM**, A. ZARAÏ, Z. BOUBERKA, S. EDDARIR, U. MASCHKE
Présentation poster
Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs (JNOEJC-2013), 27-28 juin 2013,
Université du Havre.

-
5. *Dégradation du Polybromodiphényléther par traitement radiatif*
U. MASCHKE, A. NADIM, Y. AGGUINE, Z. BOUBERKA
Présentation orale
International Conference on Engineering of Industrial Safety and Environment (ICISE'14) 26-27 Janvier 2014 - Oran, Algérie
 6. *Investigation of the photochemical degradation of some organobrominated molecules*
Y. AGGUINE, A. NADIM, Z. BOUBERKA, S. EDDARIR, U. MASCHKE
Présentation poster
International Conference on Engineering of Industrial Safety and Environment (ICISE'14) 26-27 Janvier 2014 - Oran, Algérie
 7. *Effect of ultraviolet/visible radiation on tetrabromobisphenol a bis(dibromopropyl ether) in tetrahydrofuran*
A. NADIM, Y. AGGUINE, Z. BOUBERKA, S. EDDARIR, U. MASCHKE
Présentation Poster
International Conference on Engineering of Industrial Safety and Environment (ICISE'14) 26-27 Janvier 2014 - Oran, Algérie
 8. *Traitement thermique et calorimétrique de la photodégradation de certains retardateurs de flamme bromés*
A. NADIM, Y. AGGUINE, S. EDDARIR, Z. BOUBERKA, U. MASCHKE
Présentation orale
45^{ème} Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique (JCAT 2014), 20-23 Mai 2014, Université de Rouen.
 9. *Electron beam radiation as powerful tool to degrade some toxic organobrominated derivatives*
A. NADIM, Y. AGGUINE, S. EDDARIR, Z. BOUBERKA, U. MASCHKE
Communication sous forme d'affiche
Eleventh International Conference on Electron Beam Technologies (EBT 2014), 8-12 June 2014, Varna, Bulgaria.
 10. *Degradation of tetrabromobisphenol A (TBBPA) by Electron Beam irradiation*
A. NADIM, Y. AGGUINE, BOUBERKA, S. EDDARIR, U. MASCHKE
Communication orale
Journées Nord Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs de l'Ecole doctorale Normande de Chimie (JNOEJC-JEDNC 2015),
11-12 mai 2015, Rouen.
 11. *Abatement of Polychlorinated biphenyls (PCB) by UV-visible irradiation*
S. BEN MBAREK, A. NADIM, Z. BOUBERKA, M. KALLEL, U. MASCHKE
Communication sous forme d'affiche
Journées Nord Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs de l'Ecole doctorale Normande de Chimie (JNOEJC-JEDNC 2015),
11-12 mai 2015, Rouen.

-
12. *Analyse thermique de l'effet du rayonnement UV sur certains polybromodiphényléthers*
A. NADIM, Y. AGGUINE, S. EDDARIR, Z. BOUBERKA, U. MASCHKE
Communication orale
46ème Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique (JCAT 2015), 20-22 Mai 2015
Montpellier, France.
 13. *Degradation of polybrominated additives in polymer matrices*
A. GRADINARU, S. BEN MBAREK, **A. NADIM**, Z. BOUBERKA, U. MASCHKE
Communication orale
3ème journée des jeunes polyméristes du nord,
4 juin 2015, Polytech Lille.
 15. *Irradiation de molécules polybromées par bombardement électronique*
A. NADIM, Z. BOUBERKA, S. EDDARIR, U. MASCHKE
Communication sous forme d'affiche
Journée des jeunes Chercheurs en Génie des Procédés et Energétique-15 octobre 2015
Saint Quentin, France.
 16. *Dégradation des Polybromodiphényléthers sous Rayonnement Ionisant*
A. NADIM, Z. BOUBERKA, S. EDDARIR, U. MASCHKE
Communication sous forme d'affiche
Journées Nord Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, 9 et 10 juin 2016, Lille,
France.
 17. *Treatment by radiation of polybrominated additives in polymers*
A. NADIM, Z. BOUBERKA, S. EDDARIR, U. MASCHKE
Présentation orale
44^{ème} Journées d'Etudes des Polymères JEPO'16, 19 septembre – 23 septembre 2016.

Remerciements

A l'issue de la rédaction de cette recherche, je suis convaincu que la thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité, la bonne humeur et l'intérêt manifestés à l'égard de ma recherche m'ont permis de progresser dans cette phase délicate.

En premier lieu, je tiens à témoigner de ma profonde gratitude envers mes directeurs de thèse, Monsieur Saïd Eddarir, Directeur de recherche au sien du Laboratoire Chimie Bio-Organique et Macromoléculaire, à la Faculté de Science et Technique Marrakech et Monsieur Ulrich Maschke, pour la confiance accordée en m'acceptant d'abord au sein du Laboratoire Unité de Matériaux et Transformation mais aussi en encadrant ce travail doctoral. Je vous remercie pour vos multiples conseils et pour toutes les heures qu'ils consacrées à diriger cette recherche. J'aimerais également souligner à quel point j'ai apprécié leurs grandes disponibilités et leurs respects sans faille des délais serrés pour la correction de mon manuscrit. J'ai été extrêmement sensible à leurs qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail. Sachez qu'enfin, ces trois années passées avec vous seront resterons gravée en moi pour toujours.

Je souhaiterais aussi adresser ma gratitude à l'ensemble des membres du jury de s'être rendu disponible pour la lecture, les remarques et les suggestions de mon manuscrit afin d'améliorer la qualité de ce travail. Un grande merci à Madame Latifa SAADI, Professeur à la faculté des Sciences et Techniques de Marrakech (FSTG) d'avoir accepté d'être la présidente de ce jury, et à M. Khalid DRAOUI à Université Abdelmalek Saadi, Tétouan, Maroc, à M. Laurent LECLERCQ, chargé de recherche CNRS-HDR à l'Université de Montpellier 1 et M. Philippe SUPIOT au IEMN, UMR, Université de lille1 Sciences et Technologie, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je souhaiterais aussi exprimer ma gratitude à ma codirectrice de thèse Madame Zohra Boubarka pour son soutien et sa disponibilité lors de mon travail de thèse, son aide précieuse et ses conseils qu'elle n'a cessé de prodiguer tout au long de la réalisation de ce travail et enfin, pour tout ce qu'elle m'a transmis sur le plan scientifique.

Mes remerciements vont également à l'équipe de programme Erasmus Mundus Action 2 Lot 1 Fatima Al Fihri (Algérie, Maroc, Tunisie, Egypte, Libye) car sans leur aide financière ce travail n'aurait jamais eu lieu dans la sérénité. Un grand merci aussi à Monsieur Atonie Siguta et à Madame Emeline Marchesse à l'Université des Sciences et Technologies de Lille en France, mes responsables Erasmus, Mundus (Fatima Al Fihri Zone EMA2 Lot 1)ainsi qu'à Monsieur

Brahim Elafqih de l'Université Cadi Ayyad de Marrakech au Maroc et Madame Judit Cano coordinateurs du projet/ Projets internationaux (Fatima Al Fihri, Zone EMA2 Lot 1), à l'Université de Deusto de Bilbao en Espagne.

Mes remerciements vont également à mes collègues de laboratoire Yassine Aguiné et Christophe Beynes pour m'avoir accueilli dans l'unité de recherche et aussi pour leurs soutiens pendant mon travail de thèse surtout au niveau scientifique. Tout cela m'a permis de travailler dans de bonnes conditions.

J'adresse mes remerciements particulièrement aux personnes de l'ombre, mes ingénieurs service Monsieur Yves Drapich, Madame Danielle Drancourt, Monsieur Philippe Boniteau, Monsieur Pascal Blommaerts et Monsieur Arnaud Ville pour leurs conseils précieux.

Je voudrais aussi remercier l'ensemble des membres du Laboratoire UMET plus particulièrement les membres de l'équipe de recherche Ingénierie des Systèmes Polymères ISP pour la richesse de nos échanges, leurs soutiens constants ainsi que pour leur aide tout au long de ce travail de thèse.

J'adresse mes remerciements à tous mes amis que j'ai rencontrés à Lille. Je remercie tous mes amis (es) et toutes les personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.

Au terme de ce parcours, je remercie enfin celles et ceux qui me sont chers et que j'ai quelque peu délaissés ces dernières années pour achever cette thèse. Leurs attentions et encouragements m'ont accompagné tout au long de mes années d'étude. Je suis redevable envers mes parents, Kabouara ZAZA, Mustapha NADIM, pour leur soutien moral et matériel et leur confiance indéfectible dans mes choix qui m'ont permis d'arriver au bout de cette thèse.

Résumé

Les retardateurs de flamme bromés (RFB) consistent en des produits chimiques employés dans le cadre de la lutte anti-incendie, afin de réduire les risques d'inflammation et de propagation du feu. Ils s'avèrent présents dans une gamme étendue de produits comme les matériels électriques et électroniques, le textile et les tissus, les câblages, etc. Les RFB renvoient à plusieurs familles, dont la principale regroupe les Polybromodiphényléthers (PBDE). Ces derniers sont connus par trois molécules importantes : Penta-BDE, octa-BDE et deca-BDE. Plusieurs applications répandues de ces RFB existent, en particulier comme additifs aux résines et aux polymères. C'est en raison de leurs propriétés (persistance, bioaccumulation et toxicité), que les PBDE font graduellement l'objet de restrictions quant à leur utilisation au sein de l'Union européenne (U.E.) (ROHS) et d'autres pays.

Cette recherche s'intéresse à la dégradation des RFB dans différentes conditions. Des procédés de dégradation provoqués par la lumière UV-visible et par faisceaux d'électrons sont appliqués avec succès en fonction d'un grand nombre de paramètres expérimentaux tels que l'énergie du rayonnement, la durée d'exposition, et la concentration des espèces toxiques initiales.

Plus précisément, cette recherche analyse un certain nombre d'intermédiaires débrominés, résultant du rayonnement de divers RFB dans des milieux organiques. Elle s'appuie pour ce faire sur des techniques spectroscopiques et chromatographiques, à savoir les spectroscopies UV/Visible et infrarouge à transformée de Fourier (désignée désormais IRTF), la chromatographie liquide à haute performance (HPLC), ainsi que la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse. La cinétique de dégradation est suivie au moyen de plusieurs méthodes analytiques. Celles-ci mettent en lumière que le taux de dégradation des RFB peut atteindre plus de 90%.

"ملخص الرسالة"

مبطئات اللهب المبرومة هي مواد كيميائية تستخدم كوسيلة لمكافحة الحرائق وللمحد من خطر الاشتعال وانتشار الحريق. وهي توجد في مجموعة واسعة من المنتجات مثل المعدات الكهربائية والمنسوجات والأقمشة ' الأسلاك الخ. مبطئات اللهب المبرومة تضم عدة مجموعات ' أهمها مجموعة البوليبرمودفنيل اثير تتكون من ثلاث جزيئات رئيسية خماسي البروم دفينيل اثير ' ثنائي البروم دفينيل اثير ' عشاري البروم دفينيل اثير. هذه المبطئات ألفت تطبيقات واسعة النطاق على وجه الخصوص كإضافات للبوليمرات. يرجع ذلك لامتلاكهم القدرة على التراكم الإحيائي والسامي. أصبحت هذه المبطئات تخضع لقيود على مستوى الاستخدام من طرف الاتحاد الأوروبي وبلدان أخرى.

في هذه الأطروحة ' ندرس تفكيك مبطئات اللهب في ظروف مختلفة. وفي عملية التفكيك هذه نستخدم الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وكذا يمكن استخدام أشعة ناجمة عن حزم الكترونية. وقد طبقت بنجاح مع عدد كبير من المقاييس التجريبية مثل طاقة الإشعاع ' زمن التعرض وتراكيز البدئية للمواد السامة .

على وجه الخصوص ' تمت دراسة عدة جزيئات ناتجة عن إشعاع مبطئات اللهب في وسط عضوي ' بواسطة تقنية الكروماتوغرافي للسائل وتقنيات أخرى مثل التحليل الطيفي بواسطة الأشعة فوق البنفسجية والمرئية ' تقنية التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء ' وتقنية التحليل الكروماتوغرافي للغاز ' إلى جانب التحليل الطيفي الشامل. تبعاً لذلك تمت دراسة حركية التفكيك بواسطة عدة طرق تحليلية ' ولقد تبث أن معدل تفكيك مبطئات اللهب بلغ أكثر من 90 بالمئة .

Abstract

Brominated flame retardants (BFR) represent chemical substances used within the framework of fire protection, to reduce the risks of ignition and propagation of fire. One finds them in a large product range like electrical and electronic equipments, textile and fabrics, wirings etc. The BFR comprise several families, whose principal one gathers Polybromodiphenylethers (PBDE), which are known under three major molecules: penta-BDE, octa-BDE and deca-BDE. These BFR have found widespread applications particularly as additives to polymeric resins and plastics. It is because of their “PBT” properties (persistence, aptitude for bio-accumulation and toxicity), that PBDE gradually became object of restrictions of use within European Union (U.E.) (ROHS) and other countries.

In this thesis, we investigate the degradation of BFR under different conditions. UV-visible light induced degradation processes were successfully applied as function of a large number of experimental parameters such as the energy of radiation, exposure time, and concentration of the initial toxic species.

In particular, a certain number of debrominated intermediates, resulting from radiation of various BFR in organic media, were studied by spectroscopic and chromatographic techniques, namely UV-visible and Fourier transform infrared spectroscopies, high performance liquid chromatography (HPLC), as well as by gas chromatography coupled with mass spectroscopy. The degradation kinetics was followed by several analytical methods, and it has been shown that the rate of degradation of BFR can reach more than 90%.

Sommaire

Tableau de matière	15
Liste d'abréviations	21
Introduction générale.....	22
Chapitre I : Synthèse bibliographique	25
I. Les voies de recyclage	26
II. Les règlements européens.....	27
III. Le recyclage au Maroc	28
IV. Le recyclage en France.....	30
V. Les règlements en France	32
VI. Les différents retardateurs de flammes	33
VI.1. Retardateurs de flammes azotés	34
VI.2. Retardateurs de flamme inorganiques	34
VI.3. Retardateurs de flamme phosphorés	35
VI.4. Retardateurs de flamme halogénés.....	37
VII. Retardateurs de flamme bromés (RFB)	38
VII.1 Production et utilisation des retardateurs de flammes bromés.....	38
VII.2. Structure et propriétés des principaux retardateurs de flamme bromés	39
VII.2.1. Les polybromodiphényles éthers (PBDEs)	39
VII.2.2. Propriété physique et chimique des PBDEs.....	41
VII.2.3. Étude de la photodégradation du DBDE.....	42
VII.2.4. La toxicité des polybromés diphenyléther	47
VII.2.5. La toxicité aigue.....	49
VII.2.6. La toxicité chronique	49
VIII. Les Polybromrés biphényls	49
IX. Le Tétrabromobisphénol A (TBBPA).....	50
X. Tétrabromobisphénol A bis (2,3-dibromopropyl éther) (TBBPA-DBPE)	51
X.1. Propriétés physico-chimiques du TBBPA-DBPE	51
X.2. Synthèse du TBBPA-DBPE	52
X.3. Production et utilisation du TBBPA-DBPE	53
X.4. Toxicité de la molécule cible dans l'environnement	54
X.4.1. Détermination et extraction du TBBPA-DBPE dans l'environnement	54
X.4.2. Evaluation de la toxicité du TBBPA-DBPE	55
XI. Les retardateur de flamme non PBDE.....	56

XI.1. Identification de la propriété physique et chimique du Décabromodiphényléthane	56
XI.2. Le processus de production du Décabromodiphényléthane	56
XI.3. Utilisation du décabromodiphényléthane.....	57
XI.4. La toxicité du Décabromodiphényléthane.....	57
XI.5. Propriété physique et chimique éthylène bistétrabromophthalimide (EBTPI).....	58
XI.6. Synthèse de l'éthylène bistétrabromophthalimide (EBTPI).....	58
XI.7. Application de l'éthylène bis (tétrabromophthalimide)	59
XII. Les remplacements des retardateurs de flammes.....	59
XIII. Stratégie d'ignifugation des matériaux polymères	60
XIII.1. Combustion des matériaux polymères.....	60
XIII.2. Mécanismes d'actions	61
XIV. Les sources de contamination.....	62
XV. Devenir des RFBs dans l'environnement	62
XVI. Propriété physique et chimique de l'héxabromocyclododécane	63
XVII. L'utilisation de l'héxabromocyclododécane	64
XVIII. Etudes de la photodégradation du TBBPA.....	65
XIX. Etudes réalisée par faisceau d'électron	67
Conclusion du chapitre I.....	68
Chapitre II : Méthodes et matériels	69
I. Matériaux utilisés	70
II. Diapositive de l'irradiation utilisée.....	70
II.1. Source de la lumière UV-vis lampe LC8.....	70
II.2. Bombardement électronique (EB)	73
II.2.1. Le principe d'accélérateur d'électrons EB-lab 12 mA/180V.....	73
II.2.2. La notion de dose absorbée.....	74
II.2.3. Profondeur de pénétration.....	74
II.2.4. Accélérateur d'électron.....	76
III. Les méthodes d'analyses utilisées	79
III.1. Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	79
III.1.1. Modes de vibration.....	80
III.2. Spectrophotométrie UV- visible.....	81
III.3. Résonance Magnétique Nucléaire RMN	82
III.3.1. Principe.....	82
III.4. Analyse par thermogravimétrie (ATG)	82

III.5. Analyse chromatogramme liquide HPLC	83
III.6. Analyse avec la chromatographie à gaz et la spectroscopie de masse (GC-MS)	83
III.6.1 Mode d'injection	84
III.6.2 Source d'ionisation.....	84
III.6.3. Analyseur quadripôle.....	85
III.6.4. La détection des ions	87
III.6.5. Mode de balayage.....	87
Conclusion du chapitre II	88
Chapitre III : Étude de l'effet d'irradiation sur le système polluant/solvant	89
I. Etude de la photodégradation de la molécule TBBPA-DBPE	91
I.1. Caractérisation chromatographique par GC-MS.....	91
I.1.1. La détection et la mesure spectroscopique de masse	91
I.1.2 Analyse des produits issus de la photodégradation du TBBPA-DBPE.....	92
I.1.3 Mécanisme de la photodégradation proposé	100
I.2. Caractérisation du TBBPA-DBPE par UV-vis	102
I.2.1 L'effet de la température sans irradiation	103
I.2.2 Etude de l'effet de rayonnement UV-vis sur TBBPA-DBPE	105
I.2.3. Etude cinétique du TBBPA-DBPE	106
I.2.4. Taux de la photodégradation du TBBPA-DBPE irradié dans THF	107
I.2.5. Evolution des bandes d'absorption	109
I.3. Caractérisation par HPLC	110
I.3.1. Etude de la photodégradation du TBBPA –DBPE par HPLC.....	110
I.3.2. Irradiation du TBBPA-DBPE	111
I.3.3. Effet de la concentration initial sur la dégradation TBBPA-DBPE	112
I.4. Analyse RMN ^1H	115
I.4.1. Préparation des échantillons.....	115
I.4.2. Analyse RMN ^1H	115
II. Etude de la molécule DBDE	119
II.1 Analyse par spectroscopie UV-Visible de la photodégradation du DBDE	119
II.1.1. Les vitesses de la réaction de photolyse	119
II.1.2. Spectre UV-vis du DBDE dans THF.....	119
II.1.3. La cinétique de la photodégradation.....	120
II.1.4. Effet de la température sur DBDE/THF sans irradiation.....	122
II.1.5. Effet de la concentration initial du DBDE sur la photodégradation	123

II.2. Analyse par HPLC de la photodégradation du DBDE.....	127
II.2.1. Effet de la concentration initiale de DBDE sur la photodégradation.....	129
II.2.2. Taux de la photodégradation analyse par HPLC	131
II.2.3. Injection du standard dans HPLC	132
II.3. Analyse GC-MS du DBDE irradié dans THF	139
II.3.1. Chromatographie en phase gazeuse - Spectrométrie de masse, analyse GC-MS	139
II.3.2 Analyse GC-MS pour DBDE irradié dans THF sous la lumière UV-Vis source LC8, mode de balayage entre 500 et 1160 m/z, GC méthode 1	141
II.3.3. Analyse GC-MS pour DBDE irradié dans THF sous rayonnement EB source EB-lab12 mA/180V, type calibration Triazine avec un domaine de balayage entre 500 et 1160 m/z.....	147
III. Irradiation du DBDE par faisceaux d'électrons	161
III.1. Caractérisation par HPLC.....	161
III.1. L'étude de l'irradiation du DBDE par HPLC.....	162
III.1.2. Irradiation du TBBPA-DBPE par faisceaux d'électrons.....	164
III.2. Analyse GC-MS du TBBPA-DBPE irradié par EB	168
III.2.1. Injection des molécules standard.....	168
Conclusions du chapitre III	170
Chapitre IV : Etude de l'effet des rayonnements UV-vis sur les additifs polybromés dans la matrice polymère thermoplastique	171
Introduction	172
I. Analyse ATG	172
I.1. Analyse ATG des polybromés diphenyléther PBDEs.....	172
I.2. Etude de la photodégradation du TBBPA-DBPE par analyse thermique ATG.....	174
I.2. Taux de conversion entre deux molécules	177
II. Analyse par spectroscopie infrarouge [FTIR].....	178
II.1. Etude du Deca-BDE irradié dans le polymère.....	180
II.2. Etude du polycarbonate 30% DBDE irradié.....	182
II.3. Etude Polyamide avec 20 % du DBDE irradié	185
II.4. Etude Polypropylène (PP) avec 20 % du DBDE irradié.....	185
Conclusion chapitre IV.....	187
Conclusion générale et perspectives.....	188
Références bibliographiques	190
Annexes.....	198

Tableau de matière

Figure 1 : Composition moyenne des matériaux trouvés dans les DEEE à l'échelle Européenne	31
Figure 2 : Proportion et nature de plastiques bromés obtenues par l'analyse des échantillons	32
Figure3: Structure chimique de la mélamine	34
Figure4: Structure générale des retardateurs de flamme organophosphorés.....	36
Figure 5 : Structure chimique des RFP halogénés	37
Figure6 : Graphique représentant les énergies de dissociation de la liaison C-X	37
Figure7: Structure de PBDE ($1 \leq (x, y) \leq 10$)	40
Figure 8 : Mécanisme de la photodégradation du BDE-209 dans le méthanol.....	43
Figure 9 : Mécanisme de la photodégradation du BDE-209 dans l'acétonitrile	43
Figure 10 : Mécanisme de formation de PBDD et de PBDF à partir d'éther de décabromodiphényle	46
Figure11 : Structure similaire des PBDE-OH avec L-thyroxine (T4) et L-triiodothyronine (T3).....	48
Figure 12: Formule générale des Polybroméobiphényles avec $x+y \leq 10$	49
Figure 13: Structure de TBBPA.....	51
Figure 14 : Structure du TBBA-DBPE	52
Figure 15: La synthèse de TBBPA-DBPE	53
Figure16: Chromatogrammes HPLC de TBBPA-DBPE à partir de sédiment (A) et des boues d'épuration (B).....	54
Figure 17 : Structure chimique de 2,3 dibromopropanol	55
Figure 18 : Synthèse du DBDPE.....	56
Figure 19 : Synthèse de l'EBTPI	58
Figure 20: Triangle du feu	61
Figure 21 : Formules développées (a) de l' α -HBCDD (N° CAS : 134237-50-6), (b) du β -HBCDD (N°CAS : (N° CAS : 134237-52-8), du γ -HBCDD (N° CAS : 134237-52-8)	64
Figure 22 : Chemin de dégradation photolytique du TBBPA dans milieu aqueux.....	65
Figure23 : Les produits de pyrolyse du TBBPA-DBPE	66
Figure 24 : Spectre de distribution spectrale de la lampe LC8	71
Figure 25: Evolution de la dose émise par la source UV-vis en fonction du temps à différentes distances et intensité.....	72
Figure 26 : Schéma d'un accélérateur d'électrons ; 1 L'émetteur e-beam est actif, 2 Le chariot de transport traverse sous l'émetteur e-beam et 3 feuille de titane.....	73
Figure 27 : Pénétration de différentes doses d'irradiation en fonction de l'épaisseur d'eau avec une tension d'accélération constante de 180 kV	75
Figure 28: Les vibrations de déformation dans le plan de la molécule sont symbolisées par la lettre δ . Elles peuvent être de cisaillement ou de rotation	80
Figure 29 : Représentation d'un analyseur quadripôle.	86
Figure 30 : Schéma du détecteur du spectromètre	87
Figure 31 : Chromatogramme du TBBPA –DBPE non irradié confirmation par SM de l'ion m/z 292.	93
Figure 32 : Chromatogramme du TBBPA –DBPE non irradié confirmation par SM de l'ion majoritaire m/z 542.....	93
Figure 33 : Les chromatogrammes de la molécule TBBPA-DBPE irradiée de 1 min à 30 min dans l'intervalle de 6 min à 15 min	94
Figure 34 : Les chromatogrammes de la molécule TBBPA-DBPE irradiée de 1 min à 30 min dans l'intervalle de 13 min à 41 min	95

<i>Figure 35 : Comparaison chromatogramme de Bisphénol-A avec les chromatogrammes du DBDE à différent temps d'irradiation.....</i>	<i>96</i>
<i>Figure 36 : Superposition des chromatogrammes du TBBPA</i>	<i>96</i>
<i>Figure 37 : Spectre de masse du TBBPA-DBPE. zoom 131 fois (285 à 985m/z)</i>	<i>96</i>
<i>Figure 38 : Spectre de masse du Bisphénol A 228.64 g/mol</i>	<i>97</i>
<i>Figure 39 : Spectre de masse du 4-(1-Méthyl-1-phényléthyl)phénol 212.74 g/mole</i>	<i>97</i>
<i>Figure 40 : Spectre de masse du Bisphénol A diallyl éther 308.41 g/mole</i>	<i>98</i>
<i>Figure 41 : Spectre de masse des molécules de hautes masses moléculaires formées lors de l'irradiation.....</i>	<i>98</i>
<i>Figure 42 : Spectre de masse du 4-(2-(4-(Allyloxy) phényl) propan-2-yl) phénol</i>	<i>99</i>
<i>Figure 43: Les étapes de débromation du TBBPA-DBPE</i>	<i>101</i>
<i>Figure 44 : Spectre UV-vis du TBBPA-DBPE pour les concentrations de : 0.05 ; 0.10 ; 0.15 ; 0.20 ; 0.25 ; 0.30 ; 0.35 ; 0.40 et 0.50 g/L.</i>	<i>102</i>
<i>Figure 45 : La courbe d'étalonnage du TBBPA-DBPE dans THF pour la longueur d'onde maximale $\lambda = 212$ nm.....</i>	<i>103</i>
<i>Figure 46 : Effet de la température la TBBPA-DBPE à une concentration du 0.16 mg/mL</i>	<i>104</i>
<i>Figure 47 : L'effet de l'irradiation sur la molécule TBBPA-DBPE dans THF</i>	<i>105</i>
<i>Figure 48 : Etude cinétique du TBBPA-DBPE dans THF par UV-vis.....</i>	<i>107</i>
<i>Figure 49 : Taux de la photodégradation du TBBPA-DBPE dans THF par UV-vis</i>	<i>108</i>
<i>Figure 50 : Evolution des bandes d'absorption en fonction du temps d'exposition prisent à partir 212, 250 et 294,5 nm.....</i>	<i>109</i>
<i>Figure 51 : Les chromatogrammes du TBPA-DBPE dans THF à différentes concentrations.....</i>	<i>111</i>
<i>Figure 52 : Chromatogrammes HPLC du TBBPA-DBPE / THF non irradié et irradié ([TBBPA-DBPE] 0 = 0,15 g/L)</i>	<i>112</i>
<i>Figure 53: Ordre cinétique du TBBPA-DBPE à différentes concentrations.....</i>	<i>113</i>
<i>Figure 54 : Taux de photodégradation du TBBPA-DBPE.....</i>	<i>114</i>
<i>Figure 55 : Spectres RMN 1H du TBBPA-DBPE en solution avant irradiation (solvant : CDCl_3) ..</i>	<i>116</i>
<i>Figure 56 : Spectre ^1H-RMN 300 MHz du TBBPA-DBPE irradié 30 min dans le chloroforme $[\text{CDCl}_3]$.....</i>	<i>116</i>
<i>Figure 57 : Spectre ^1H-RMN du TBBPA-DBPE irradié 60 min dans le chloroforme CDCl_3</i>	<i>117</i>
<i>Figure 58 : Spectre RMN-^1H 300 MHz du TBBPA-DBPE irradié 60 min dans le chloroforme CDCl_3</i>	<i>117</i>
<i>Figure 59 : Cinétique sur l'effet d'irradiation UV-vis par la RMN du proton.....</i>	<i>118</i>
<i>Figure 60: Spectres UV/VIS dans THF pour [DBDE] = 0,05-0,5 mg/ml à T = 25°C.....</i>	<i>120</i>
<i>Figure 61: Exemple de l'irradiation du DBDE sous rayonnement UV-vis montre Evolution du spectre UV/Vis du DBDE dans THF lors de la photodégradation en fonction du temps d'irradiation ([DBDE] = 0,2 mg/mL).....</i>	<i>121</i>
<i>Figure 62: Spectre UV-vis enregistrés pour le DBDE à différentes température.</i>	<i>122</i>
<i>Figure 63: Etude d'ordre cinétique du DBDE dans THF par UV-vis pour différentes concentrations</i>	<i>123</i>
<i>Figure 64 : Taux de la photodégradation du DBDE dans le THF.....</i>	<i>125</i>
<i>Figure 65 : Evolution des bandes d'absorption en fonction du temps d'exposition lors de la photodégradation à $\lambda = 250, 228, 250, 296$, et 280 nm.</i>	<i>126</i>
<i>Figure 66 : Les chrommatogrammes du DBDE par HPLC à differentes concentration.....</i>	<i>127</i>
<i>Figure 67 : Courbe d'étalonnage du DBDE par HPLC</i>	<i>128</i>

<i>Figure 68 : Exemple de l'irradiation du DBDE dans THF</i>	<i>129</i>
<i>Figure 69: Etude d'ordre cinétique du DBDE dans THF par HPLC pour différentes concentrations.130</i>	
<i>Figure 70 : Le taux de la conversion du DBDE dans THF analysé par HPLC.....</i>	<i>131</i>
<i>Figure 71: Les différentes Les Méthodes HPLC utilisés pour la séparation de mélanges de déca-BDE et 4-bromodibenzofurane et dibenzofurane et diphenyléther</i>	<i>132</i>
<i>Figure 72: Chromatogrammes du mélange standard en utilisant les méthodes HPLC, M1, M2, M3 et M4</i>	<i>133</i>
<i>Figure 73 : Chromatogrammes du mélange standard (a, b et c respectivement déca-BDE, 4-bromodibenzofurane et diphenylether-dibenzofurane) dans la méthode HPLC M2.....</i>	<i>134</i>
<i>Figure 74 : Chromatogrammes du mélange standard en utilisant la méthode HPLC M3.....</i>	<i>134</i>
<i>Figure 75 : Chromatogramme du mélange standard commerciale en utilisant dans la méthode HPLC M2 + 0.1% TFA</i>	<i>135</i>
<i>Figure 76 : Chromatogrammes de THF injecté dans les quatre méthodes HPLC : M1, M2, M3 et M4.</i>	<i>136</i>
<i>Figure 77: Chromatogrammes du DBDE avant et après l'irradiation à la méthode M2.....</i>	<i>137</i>
<i>Figure 78 : Chromatogramme du mélange de standard commerciale en utilisant la méthode M2.....</i>	<i>137</i>
<i>Figure 79 : Chromatogrammes du mélange standard commerciale de PBDEs à la méthode HPLC M2 en les comparants avec les chromatogrammes du DBDE avant et après l'irradiation</i>	<i>138</i>
<i>Figure 80 : Chromatogrammes du mélange standard commercial de l'OBDE dans la méthode HPLC M2 en les comparants avec les chromatogrammes du DBDE avant et après l'irradiation.....</i>	<i>139</i>
<i>Figure 81: Chromatogrammes SM de DBDE irradié sous la lumière UV-Vis (balayage entre 500 à 1166 g/mole) GC méthode 1</i>	<i>142</i>
<i>Figure 82: Chromatogrammes entre 13 min jusqu'à 30 min, GC : méthode 2.....</i>	<i>143</i>
<i>Figure 83 : Analyse GC-MS pour DBDE irradié dans THF sous lumière UV-Vis, mode de balayage MS entre 45 et 1166 m/z méthode 2.....</i>	<i>144</i>
<i>Figure 84 : Chromatogramme de DBDE non irradié pour le pic 73.38 min, mode de scan MS 45 et 1166 m/z, GC methode 2.....</i>	<i>144</i>
<i>Figure 85: DBDE irradié à 10 kGy , mode de scan MS de 45 à 1166 m/z GC : méthode 2.....</i>	<i>145</i>
<i>Figure 86 : DBDE irradié à 20 kGy, mode de scan SM de 45 à 1166 m/z GC : méthode 2.....</i>	<i>145</i>
<i>Figure 87: Irradiation du DBDE sous lumière EB, source EB-lab 12mA/180V dans THF mode de scan 45 à 1166 m/z GC : méthode 2.....</i>	<i>145</i>
<i>Figure 88: Irradiation du DBDE sous rayonnement EB, 300 kGy source EB-lab 12mA/180V dans THF mode de balyage de 45 à 1166 m/z, GC : méthode 2.....</i>	<i>146</i>
<i>Figure 89: Irradiation du DBDE sous rayonnement EB, 300 kGy source EB-lab 12 mA/180V dans THF mode de balayage de 45 à 1166 m/z GC, méthode 2.....</i>	<i>146</i>
<i>Figure 90: Chromatogrammes GC des standard du 4-Bromodibenzofurane pour le pic 24.54, mode de balayage MS entre 45 et 1000 m/z méthode 1.</i>	<i>146</i>
<i>Figure 91: Chromatogramme GC de l'OBDE mélange d'isomères, mode de balayage MS entre 45 et 1000 m/z (GC-M2).....</i>	<i>147</i>
<i>Figure 92: Chromatogramme de diphenyléther pour le pic 18.28 min molécule standard, mode de balyage MS de 45 à 1166 m/z GC : méthode 2.....</i>	<i>147</i>
<i>Figure 93: Chromatogramme de dibenzofurane molécule standard mode de balyage MS entre 45 et 1166 m/z GC méthode 2.....</i>	<i>147</i>
<i>Figure 94: Chromatogramme DBDE non irradié, mode balayage MS entre 500 et 1000 m/z GC : méthode 1.</i>	<i>148</i>

<i>Figure 95: Chromatogramme DBDE irradié à 10 kGy, balayage entre 500 et 1000 m/z GC : méthode 1</i>	148
<i>Figure 96: Chromatogramme DBDE irradié à 20 kGy, balayage entre 500 et 1000 m/z GC : méthode 1</i>	148
<i>Figure 97: Chromatogramme DBDE irradié à 50 kGy, balayage MS entre 500 et 1000 m/z GC : méthode 1</i>	149
<i>Figure 98: Chromatogramme DBDE irradié à 100 kGy, Balayage entre 500 et 1000 m/z GC : méthode 1</i>	149
<i>Figure 99:Chromatogramme DBDE irradié à 300 kGy, balayage MS entre 500 et 1000 m/z GC : méthode 1.</i>	149
<i>Figure 100: Chromatogramme DBDE irradié à 600 kGy, balayage MS entre 500 et 1000 m/z GC : méthode 1.</i>	150
<i>Figure 101: Chromatogramme de l'OBDE mélange d'isomères, balayage MS entre 500 à 1000 m/z GC : méthode 1.</i>	150
<i>Figure 102: Spectres de masse des PBDES ; Deca-BDE (30.09 min), NonaBDE (24.62 min), Octa-BDE (20.86), Hepta-BDE (17.62) (Hexa-BDE 14 min, Penta-BDE (12.5 min) le domaine de balayage MS (de 500 à 1166 u) pour les pics dans chromatogramme GC méthode 1.</i>	151
<i>Figure 103 : Spectres de masse du Tétrabromodiphényléther et tribromodiphényléther pour les pics 39 et 36.4 min, GC méthode 2.</i>	152
<i>Figure 104 : Spectres de masse du dibromodiphényléther et dibromodibenzofurane pour les pic 29.79 et 32.9 min, GC méthode 2.</i>	153
<i>Figure 105:Spectres de masse du 4-bromodiphényléther et bromodibenzofurane pour les pics 21.68 mn et 24.16 mn GC méthode 2.</i>	153
<i>Figure 106: Spectres de masse du diphényléther et dibenzofurane pour les pics 19.45 et 18.267 min, GC méthode2.</i>	154
<i>Figure 107 : Chromatogrammes GC-MS de DBDE non irradié et irradié par EB (M1).</i>	157
<i>Figure 108 : Les différentes étapes de débromination du DBDE</i>	160
<i>Figure 109: Superpositions des chromatogrammes du DBDE à différentes concentration</i>	161
<i>Figure 110 : Courbe d'étalonnage du DBDE à 254 nm.</i>	162
<i>Figure 111 : Exemple de l'irradiation du DBDE dans THF sous rayonnement EB</i>	163
<i>Figure 112 : Variation de la concentration du DBDE au cours de l'irradiation.</i>	164
<i>Figure 113 : Courbe de calibration du TBBPA-DBPE par chromatographie HPLC.</i>	165
<i>Figure 114 : Exemple de l'irradiation du TBBPA-DBPE.</i>	166
<i>Figure 115 : Les paramètres cinétiques du TBBPA-DBPE</i>	167
<i>Figure 116: Chromatogramme GC des molécules standards</i>	168
<i>Figure 117 : Chromatogramme GC du TBBPA-DBPE irradié entre 0 et 600 kGy dans le THF.</i>	169
<i>Figure 118: Thermogrammes des retardateurs de flammes bromés sous atmosphère inerte (N₂)</i>	173
<i>Figure 119 : Thermogrammes des retardateurs de flammes bromés sous atmosphère oxygène</i>	173
<i>Figure 120 : Courbes ATG du TBPA-DBPE avant et après l'irradiation sous atmosphère inerte</i>	175
<i>Figure 121 : Courbes ATG du TBBPA-DBPE avant et après l'irradiation sous atmosphère oxygène</i>	175
<i>Figure 122 : Etude de la photodégradation DBDE dans le THF avant et après l'irradiation sous atmosphère (N₂)</i>	176
<i>Figure 123 : Effet de la photodégradation du DBDE sous atmosphère O₂ la température de dégradation du DBDE dans la plage 398,98 °C</i>	177

<i>Figure 124</i> : Taux de la photodégradation du DBDE et TBBPA-DBPE dans deux atmosphères O ₂ et N ₂	178
<i>Figure 125</i> : Spectre Infrarouge d'ABS chargé par DBDE à différentes concentrations en poids (%)	179
<i>Figure 126</i> : Les spectres infrarouge de ABS avec et sans DBDE et DBDE.....	180
<i>Figure 127</i> : Montre l'évolution spectrale (IRTF) de l'ABS chargé en DBDE (30% en poids) entre 1440 cm ⁻¹ et 1250 cm ⁻¹ , avant et après l'irradiation UV-visible	181
<i>Figure 128</i> : Montre l'évolution spectrale (IRTF) de l'ABS chargé en DBDE (30% en poids) entre 1234 cm ⁻¹ et 1250 cm ⁻¹ , avant et après l'irradiation UV-visible	182
<i>Figure 129</i> : Spectres infrarouge du polycarbonate chargé en DBDE (20 % en poids) et polycarbonate sans DBDE	183
<i>Figure 130</i> : L'Evolution de spectre FTIR du PC 20% DBDE en poids dans la gamme 1180 cm ⁻¹ et 1330 cm ⁻¹	184
<i>Figure 131</i> : Spectre FTIR dans la gamme 1180 cm ⁻¹ et 1170 cm ⁻¹	184
<i>Figure 132</i> : l'Evolution spectrale (IRTF) du PA chargé en DBDE (20% en poids) entre 1300 cm ⁻¹ et 1400 cm ⁻¹ , avant et après l'irradiation UV-visible	185
<i>Figure 133</i> : Spectres IR du PP chargé en DBDE (20% en poids) entre 1400 cm ⁻¹ et 1200 cm ⁻¹ avant et après l'irradiation UV-visible	186
 Tableau 1 : Produits bannis par la convention de Stockholm.....	28
Tableau 2 : Estimation de la consommation des RFB majoritaires par région (en tonnes) [46].....	39
Tableau 3 : Homologues de la famille des PBDEs selon leurs degrés de substitution.....	40
Tableau 4 : Utilisation annuelle du PBDEs dans le monde pour l'année 2001 et en quantité totales 2001, 2002 et 2003.[50, 51]	41
Tableau 5 : Quantité en tonnes du déca-BDE vendu en Europe de l'année 2008 à 2012 [50].....	41
Tableau6 : Propriétés physico-chimiques des PBDEs, [52]	42
Tableau 7 : Propriété physique et chimique du TBBPA-DBPE [79, 80]	52
Tableau 8 : Résumé statistique des concentrations en (ng/g) de HBCD cibles dans les échantillons de poussière intérieure en France [118]	63
Tableau 9 : Les paramètres b de la dose en fonction du temps d'exposition	72
Tableau 10 : Les données expérimentales utilisées pour l'identification des sous produits par la chromatographie gazeux GC-MS.....	99
Tableau 11 : Les paramètres cinétiques de la photo dégradation du TBBPA-DBPE.....	107
Tableau 12: Les paramètres cinétiques du TBBPA-DBPE	114
Tableau 13 : Récapitulatif des paramètres cinétiques expérimentaux du DBDE dans THF par HPLC	124
Tableau 14 : Récapitulatif du paramètre cinétique du DBDE dans THF par HPLC	130
Tableau 15 : Montre les données expérimentales pour la caractérisation	154
Tableau 16 : Les paramètres cinétiques du DBDE trouvés par analyse HPLC.....	164
Tableau 17 : Irradiation du TBBPA-DBPE par faisceaux d'électrons.....	167
Tableau 18 : Les données ATG pour différents retardateurs de flamme bromés (RFB) sous atmosphère N ₂	174

Tableau 19 : Les résultats des mélanges polymère avec RFBs, ABS/30% DBDE et du ABS/20% DBDE et ABS /10% DBDE par deux sources UV-vis.....	186
Tableau 20 : Les résultats des mélanges polymères avec RFBs, PA/30% DBDE et du PC/30% DBDE ont été traités par deux sources UV-vis.....	187

Liste d'abréviations

ABS : Acrylonitrile butadiène styrène
ACN : Acétonitrile
ATG : Analyse thermogravimétrique
BPA : Bisphénol-A
DBDE : Décabromodiphényléther
DBDPE : Décabromodiphényléthane
DEEE : Déchets d'équipements électriques et électroniques
DMSO Dimethyl sulfoxide
EB : Bombardement électronique (rayonnement ionisant)
EBPTI : Ethylenebistetra bromophthalimide
FTIR : Analyse Infrarouge Transformé de Fourier
GC-MS : Chromatographie phase gazeuse- Spectroscopie de Masse
HBDC : Héxabromocyclododécane
Hepta-BDE : Héptabromodiphényléther
HPLC : Chromatographie liquide Haute Performance
kGy : Kilogray
MeOH : Méthanol
OBDE : Octabromodiphényléther
OH-PBDE : Polybromés éthers diphényliques hydroxylés
PA : Polyamide
PBB : Polybromobiphényles
PBDEs : Polybromodiphényléthers
PC : Polycarbonate
Penta-BDE : Pentabromodiphényléther
POPs : Polluants Organique Persistants
PP : Polypropylène
REACH : Enregistrement, Evaluation, Autorisation et Restriction des substances Chimiques
RFB : Retardateur de flamme bromés
RMN : Résonance Magnétique nucléaire
ROHS : Directive européenne relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses
SIFI : Single ion and full ion scanning
SIR : Selected Ion Recording
TBBPA : Tétrabromobisphénol A
TBBPA-DBPE : Tétrabromobisphénol A bis (2,3-dibromopropyl éther
THF : Tétrahydrofurane
UV-Vis : Ultraviolet-Visible
 δ : Déplacement chimique
 λ : Longueur d'onde (en nm)

Introduction générale

Depuis l'antiquité, soit 450 ans avant JC, la civilisation égyptienne utilisait l'alun (pierre naturelle) pour réduire l'inflammabilité du bois. Les romains environ 200 ans avant JC recouraient à un mélange de pierre d'alun et de vinaigre pour réduire la combustibilité du bois. Aujourd'hui, il existe plus de 175 produits chimiques classés comme retardateurs de flamme. Les quatre principales sont inorganiques, organiques halogénées, les azotées, les organophosphorées qui représentent respectivement 50%, 25%, 20% et 5% de la production annuelle [1].

Les RFB dont les polybromodiphényléthers (PBDE), les dérivés du TBBPA ainsi que d'autres retardateurs de flamme bromés, s'utilisent comme additifs ignifugeants dans divers matériaux, y compris les matières plastiques, les textiles, les appareils électroménagers, les appareils électriques et électroniques et d'autres produits de consommation au cours des dernières années [2]. Ils permettent de prévenir les incendies de flamme. Lorsque le feu se déclenche, les PBDE réalisent des réactions chimiques en phase gazeuse qui interfèrent avec le processus de combustion. La propagation du feu est ainsi retardée. Le recours aux RFB s'avère donc intéressant [3]. La concentration en RFB dans les différents matériaux peut atteindre 5 à 30% en poids [3, 4].

La demande estimée pour les produits polybromés au Japon s'élève à 4500 tonnes en 1986, et ce montant a augmenté chaque année jusqu'à atteindre 12 000 tonnes en 1990. À partir de cette date, la tendance s'inverse et en 2000, la demande équivaut à 2800 tonnes.

En raison de leur efficacité et de leur faible coût, la consommation totale des RFB représente 465 000 tonnes depuis l'année 2006 [5]. Néanmoins les polybromés diphényléther empêchent le recyclage des systèmes polymères ce qui génère une massification de gisements de polymère contenant des RFB. Récemment l'UE par la directive DEEE et le parlement européen ont interdit l'usage de certains PBDEs tels que les mélanges de pentabromodiphényléther mixte (contenant des congénères penta-BDE et tétra-BDE) et l'octabromodiphényléther mixte (contenant des congénères hépta-BDE et tétra-BDE [6–8].

Le DBDE est encore utilisé dans le monde entier, cependant, l'UE interdit son emploi dans les équipements électrique et électronique, et dans les autres produits de consommation. La production de DBDE est arrêtée fin de l'année 2013 aux Etats-Unis avec certaines formulations de DBDE [9]. Celles-ci sont remplacées par le décabromodiphényléther éthane DBDPE [10, 11].

Les lois de ROHs obligent les sociétés de recyclage de déchet des équipements électrique et électronique, à prouver que ces déchets ne contiennent pas de dérivés bromés ou à recycler les matériaux contenant ces dérivés après traitement [12].

Les polybromés diphényléther contiennent généralement des substances chimiques persistantes, présentant certains risques pour l'environnement. Certaines molécules, en particulier le Pentabromodiphényléther (penta-BDE), l'Octabromodiphényléther (Octa-BDE), le Décabromodiphényléther (DBDE) et le TBBP-A-DBPE, DBDPE, EBPI sont hautement bioaccumulables et biodisponibles [13, 14]. Ces molécules se retrouvent dans les tissus animaux et humains, montrant la toxicité de ces produits. L'exemple le plus flagrant réside dans l'augmentation des PBDE dans le lait maternel en Suède [15]. En outre, il convient de souligner que les congénères moins bromés s'avèrent plus toxiques que les congénères hautement bromés car ils ont un effet sur le biota. Par ailleurs, associés aux PBDEs, ils provoquent le dysfonctionnement des hormones thyroïdiennes chez les adultes [16].

Dans la littérature, les PBDEs dotés d'une plus faible masse molaire se dégradent sous la lumière UV. Le même résultat est signalé par biodégradation [11, 17, 18]. Sur la base de ces données bibliographiques, nous avons proposés le traitement radiatif des PBDEs par voie d'irradiation : Rayonnement EB et UV.

Depuis 2008, le laboratoire UMET (Unité Matériaux et Transformations) s'engage dans l'optique d'apporter de nouvelles solutions permettant l'élimination des molécules polybromées hautement toxiques associées au recyclage des polymères.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les PBDEs et en particulier sur l'aspect environnement.

Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'étude cinétique et spectroscopique de la photodégradation UV des molécules retardatrices de flammes toxiques telles que le DécaBDE et le TBBPA bis (2,3-dibromopropyl) Ether (TBBPA-DBPE) dans le solvant organique (THF). Nous suivons l'effet radiatif des systèmes (RFBs/solvant) en fonction du temps d'exposition au rayonnement artificiel, à l'aide de plusieurs sources UV. Ceci nous permet d'optimiser un certain nombre de paramètres correspondants (la dose d'irradiation, la distance source UV-échantillon, l'intensité et la puissance de la lampe UV), afin d'augmenter l'efficacité de la photodégradation. La spectroscopie infrarouge (IRTF) en mode absorbance facilite le suivi des modifications structurales des différentes molécules concernées. La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis) nous renseigne de manière générale sur la cinétique de la photolyse.

Une séparation des produits issus de la dégradation photolytique de DBDE et TBBPA-DBPE est effectuée en mobilisant différentes techniques chromatographiques, à savoir la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC), ainsi que la chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS).

Les caractéristiques de dégradation de TBBPA-DBPE et DBDE par un faisceau d'électrons et un rayonnement ultraviolet visible sont ainsi étudiées. Les expériences sont réalisées à température ambiante, tout en faisant varier les paramètres expérimentaux tels que l'intensité du faisceau, le temps d'exposition, et la distance entre l'échantillon et la source de rayonnement. La cinétique de la réaction est observée en particulier par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) permettent de mettre en lumière les sous-produits de dégradation. Ces résultats démontrent que la dégradation par rayonnement UV ou EB représente une voie prometteuse pour diminuer significativement la concentration des PBDEs.

Nous procédons ainsi à l'irradiation de différents mélanges modèle de polymère avec et sans retardateur de flamme sous une source UV-vis artificielle, pour les formulations de polypropylène, polycarbonate, polyamide, Acrylonitrile-butadiène-styrène avec déca-DBE (20% en poids), DBDPE (30% en poids), ETBPI (30% en poids) en utilisant la spectroscopie Infrarouge (FTIR).

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Les voies de recyclage

- La première voie correspond au tri des polymères, étape essentielle avant celle du recyclage. Le tri du plastique implique diverses filières technologiques. Les filières réalisant un tri postérieurement à l'identification des polymères, s'avèrent particulières. D'autres filières recourent à la flottation ou à l'identification sur la base des expérimentations menées par certains secteurs.

La première problématique qui se pose pour le recyclage des polymères consiste dans le RFB, les charges et les additifs. Certains RFB comme l'octa-BDE et penta-BDE sont prohibés par les règlements européens.

Ces RFB mélangés avec la matière plastique à savoir l'ABS, PC, PA, PP (avec une formulation à hauteur de 5-30%), se révèlent largement usités dans les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE), leur séparation s'avère très difficile car ils possèdent des structures chimiques complexes. De plus, il convient de relever la proximité de leur densité et de leur flottabilité. Ces polymères et donc les RFB se trouvent naturellement présents dans les gisements de plastique rendant compliquée leur identification.

- La voie de recyclage chimique :

Elle regroupe l'ensemble des méthodes de valorisation de déchet plastique. La valorisation énergétique vise à décomposer les constituants des déchets plastiques en matières premières réutilisables dans le raffinage, la pétrochimie et la chimie par les procédés de gazéification, d'hydrogénation et de pyrolyse.

La gazéification consiste dans l'action de chauffage du matériau. Celui-ci s'échauffe, se dégrade et produit du monoxyde de carbone et de l'hydrogène qui peuvent être utilisés dans la production de méthanol et d'ammoniac comme agent réducteur dans la production de l'acier.

Le procédé d'hydrogénation a trait au traitement de déchet polymère par l'hydrogène et la chaleur. Ce dernier est transformé en huile et en hydrocarbure réutilisables dans la raffinerie. Enfin, la pyrolyse reprend l'incinération de déchets sous vide dans un four rotatif. Ce procédé conduit à la formation d'hydrocarbures réutilisables.

Le problème du traitement thermique est qu'il conduit à la formation de différents produits hautement toxiques notamment les dioxines bromées et les PDBFs. Il est observé que, lors du chauffage, certains plastiques traités avec des RFB peuvent libérer du dibenzodioxine polybromé (de polybromodioxine) et du dibenzofurane polybromé (de PBDFs) [19, 20]. Par exemple, à 400 °C, le polymère contenant le décabromodiphényléther et le trioxyde d'antimoine comme retardateur de flamme peut libérer jusqu'à 4000 ppm du tétrabromo-dibenzofuranes,

ainsi que d'autres dibenzofuranes bromés. Ces molécules figurent parmi les produits listés par la directive ROHS.

II. Les règlements européens

L'UE adopte à cet égard une nouvelle stratégie pour limiter le recours aux PBDEs. En septembre 2001, la Commission européenne (CE) sur le principe de précaution, la santé humaine et la sécurité de l'environnement, présente une proposition à l'UE visant à interdire l'utilisation de l'Octa-BDE et du Penta-BDE. Cette prohibition entre en vigueur en août 2004 et s'étend au DBDE en janvier 2006.

La convention de Stockholm en Suède vise à limiter l'utilisation et la production des polluants organiques persistants (POPs) et à imposer des lois concernant l'utilisation des PBDEs qui se manifestent dans l'environnement.

La liste prioritaire des polluants organiques persistants (POPs) sont présentés dans le Tableau 1. Le tétrabromodiphényléther et pentabromodiphényléther constituent les principaux composants des pentabromodiphényléthers [21].

La directive européenne DEEE [22] instituée en 2003 vise à réduire l'augmentation des DEEE en mettant en avant leur réutilisation, leur recyclage, et leur valorisation. Ces déchets prennent en compte la filière REP (responsabilité élargie des producteurs). Les producteurs des EEE sont donc responsables de la gestion de leurs produits mis sur le marché. Cette responsabilité vaut pour les déchets issus des ménages mais également d'entreprises [23].

La directive ROHS a pour but de restreindre le recours aux substances dangereuses dans les EEE afin de contribuer à la protection de la santé humaine et de l'environnement [24]. A partir du 1er Juillet 2006, les nouveaux EEE ne doivent contenir ni PBB, ni des PBDEs [25, 26]. L'arrêté du 25/11/2005 précise que le déca-BDE peut néanmoins être utilisé dans des applications polymérisées.

La décision de la CE (2005/618/EC) limite la concentration maximale en PBDEs autorisée à 0.1% en poids total.

En 2003, la CE adopté La proposition législative de la CE en 2003 pour une nouvelle politique de produits chimiques prend effet à compter de 2006 avec l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques (REACH).

Le règlement REACH présente des critères pour les substances jugées préoccupantes, cancérogènes, mutagènes. Il précise également les composés toxiques (PBT) ainsi que les perturbateurs de système endocriniens la majorité des PCBs et PBDEs [27].

Tableau 1 : Produits bannis par la convention de Stockholm

Composés chimiques	Usage
Alpha-hexachlorocyclohexane	Pesticide
Beta-hexachlorocyclohexane	Pesticide
Chlordécone	Pesticide
Héxabromobiphényle	Industriel
Héxabromocyclododécane	Industriel
Héxabromodiphényl éther and héptabromodiphényl éther (commercial octabromodiphényl éther)	Industriel
Héxachlorobutadiène	Industriel
Lindane	Pesticide
Pentachlorobenzène	Industriel et Pesticide
Pentachlorophénol et sels d'ester	Pesticide
Perfluorooctane sulfonique acide et perfluorooctane sulfonyl fluoride	Industriel
Naphtalènes polychlorés	Industriel
Endosulfan technique et ses isomères	Pesticide
Tétabromodiphényléther et pentabromodiphényléther (pentabromodiphényléther commerciale)	Industriel

III. Le recyclage au Maroc

La politique énergétique nationale se tourne de façon croissante vers l'énergie propre et le développement durable. Le recyclage des DEEE qui contiennent les RFB est réglementé dans la majeure partie des États du monde dont le Maroc. En effet, les appareils disponibles sur le

marché de l'électroménager contiennent des RFB, qui sont considérés comme des matières toxiques [28]. Il convient à cet égard de souligner que l'importation des RFB est prohibée au Maroc.

En outre, le Maroc s'engage à recycler les DEEE afin de saisir les opportunités de développement technologique.

Depuis 2006, la loi 28-00 a pour objectif la prévention des DEEE nocifs ainsi que la réduction de leur production. L'incinération des déchets en plein air est interdite. La gestion des déchets au Maroc est réglementée par le Secrétariat d'État chargé de l'Eau et de l'Environnement.

Le ministre délégué auprès du ministre de l'Eau et de l'Environnement avec l'appui de la Banque mondiale instituent le PNDM a mis en place un programme national des déchets ménagers. Le Maroc enregistre une augmentation remarquable de 44% à plus de 80% du taux de collecte, ce qui indique l'efficacité de cette politique adoptée par l'État.

Le taux de collecte atteint 90 % en 2022 et 7 % des déchets ménagers et assimilés sont mis en décharge contrôlée. En effet, la décharge contrôlée représente 15%, contre moins de 10 % il y a six ans. En 2030 il devrait y avoir la totalité des centres urbains dotés de centres de valorisation et d'élimination. Six décharges contrôlées sont en cours de réalisation, quatre décharges sauvages réhabilitées seront fermées, de même toutes les décharges non conformes seront réhabilitées ou fermées d'ici 2030.

Il existe différentes entreprises qui s'occupent du recyclage des DEEE au Maroc comme les sociétés Ecotechno et Isoproduct situées à Casablanca. Le développement échographique et socioéconomique implique l'augmentation des besoins. L'évolution rapide de la technologie entraîne en outre, la croissance permanente de la production et une réduction considérable du cycle de vie des produits. En 2014, plus de 2 millions de tonnes de déchets polymétalliques proviennent de la consommation des EEE tels que les appareils électroménagers, les jouets, les ordinateurs, les appareils de TIC, les téléphones portables et les téléviseurs ainsi que les déchets d'emballage agroindustriel. Une partie de ces déchets solides est stockée et recyclée par des récupérateurs.

Le recyclage s'effectue selon des méthodes artisanales formelles qui ne concernent pas l'incinération et la destruction de la matière.

Les déchets restants vont à la décharge publique pour être recyclés et réutilisés.

Les déchets contiennent des sources minérales rares telles que les métaux ferreux, métaux non ferreux, métaux stratégiques précieux comme l'or, l'argent, les plastiques et le verre. Les déchets contiennent aussi des substances chimiques dangereuses comme le mercure, le plomb,

l'arsenic et le chrome. Le traitement formel de ces déchets permet de préserver les sources naturelles et de protéger l'environnement.

Il existe des solutions selon l'École nationale des Mines de Rabat et l'OMPIC au Maroc. Cela revêt la forme d'un procédé minéralogique rentable qui comprend la collecte de déchets tel que les connecteurs, les granules, les lingots, les câbles, les plastiques, les polymétalliques et le transport vers les unités de recharge du recyclage, en passant par le tri homogène. Le démantèlement permet d'obtenir des pièces utilisables. Un traitement granulométrique suivi par un traitement physicochimique et un traitement des déchets ultimes s'appliquent ensuite.

Les produits commerciaux en résultant à l'instar de l'or, du polymétallique, de l'enduit et des polymères sont alors réutilisables. Ceci se traduit également par une réduction des coûts d'investissement.

D'un point de vue écologique, les traitements institués s'avèrent respectueux de l'environnement et soumis à une réglementation stricte. Il s'agit d'éviter la formation de produits dangereux et d'économiser la matière première et les ressources naturelles qui deviennent de plus en plus rares.

Généralement, le traitement des déchets au Maroc observe les étapes suivantes :

- collecte des déchets :

L'ensemble des opérations qui consiste à assurer une collecte sélective des déchets, depuis leurs sources de production puis à les transporter vers des centres de tri ou des unités de valorisation ;

- tri des déchets :

Cette action vise à séparer et récupérer les déchets selon leur nature, et leur source ;

- valorisation des déchets :

Les matières premières secondaires font l'objet d'une transformation pour créer des matières valorisables et réutilisables à nouveau (papier, carton, matériaux ferreux, bois, plastique) [29, 30].

IV. Le recyclage en France

La filière de recyclage des DEEE, comme toutes les autres formes de revalorisation doit respecter la réglementation de la gestion de déchets en France. La France applique un système de recyclage depuis près de 20 ans pour réduire l'élimination des déchets et augmenter leur valorisation. Cet engagement s'inscrit dans le cadre de la politique européenne.

En 2010, 434 000 tonnes de DEEE sont collectées et 98% traitées. Sur ces volumes, 80% des DEEE ménagers et 52 % des DEEE professionnels sont recyclés. Les quantités de DEEE s'accroissent de 3 à 5 % par an et leur volume devrait doubler d'ici 10 ans. L'objectif de la collecte des DEEE ménagers fixé à 4 kg/habitant/an a été dépassé en 2010, avec 4,4 kg, il a évolué à 10 kg/habitant/an en 2016 [31].

Les règlements sont établis par la directive européenne pour extraire certains éléments des DEEE. Le taux de collecte des DEEE augmentent progressivement depuis 2012 jusqu'à atteindre 45% des tonnages de DEEE produits lors des trois années précédentes. D'après une estimation en France, près de 10 kg de DEEE par habitant doivent être collectés et dirigés vers les filières appropriées. A partir de 2019, le taux de collecte national atteint 65% du poids moyen de déchets DEEE mis sur le marché, soit 14 kg par habitant selon le groupe Paprec (spécialiste du recyclage et de la valorisation des déchets).

Les DEEE génèrent une massification importante de gisements des déchets plastiques. La *Figure 1* montre la composition moyenne des matériaux trouvés dans les déchets EEE selon le Centre thématique européen sur la consommation et la production durable (ETC/SCP) [32].

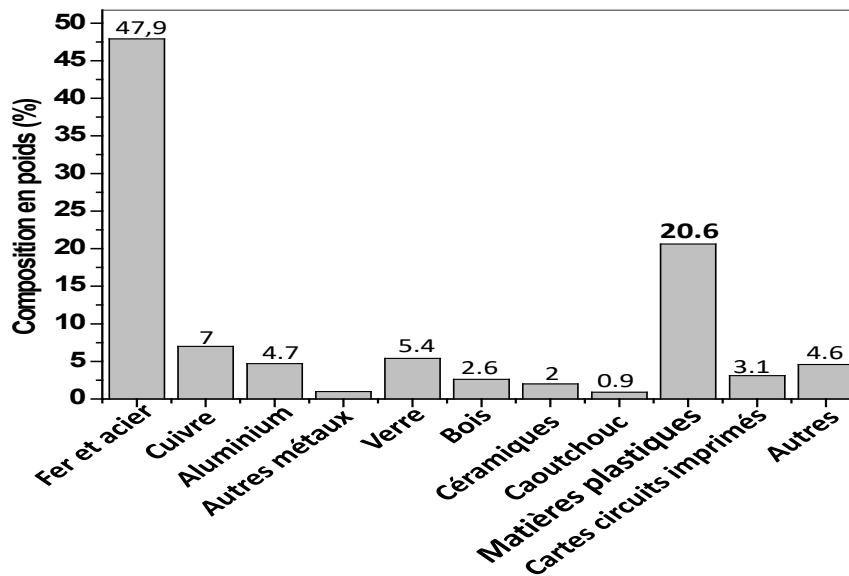


Figure 1 : Composition moyenne des matériaux trouvés dans les DEEE à l'échelle européenne.

Les DEEE comprennent des produits blancs (électroménagers), des produits bruns (télévision, vidéo et radio) et des produits gris (bureautiques et informatiques). Les plastiques représentent en moyenne approximativement 20,6% du tonnage total du gisement des DEEE. Cependant, il faut noter que les chiffres de la *Figure 1* sont probablement différents aujourd'hui compte tenu des nouveaux produits électroniques qui se sont constamment développés et qui affectent la

composition des déchets. Par exemple, les écrans plats font partie des déchets électroniques d'aujourd'hui.

À titre d'exemple, en France, nous trouvons une proportion de 43% de plastiques bromés sur l'ensemble des échantillons de matières plastiques préalablement analysées (*Figure 2*).

Ces données ont été obtenues à partir de l'analyse des pièces informatiques démantelées. Les matrices polymères ABS et ABS/PC représentent respectivement 24 % et 36 % des plastiques bromés et constituent la première résine utilisée dans ces types de gisements informatiques, ce qui justifie l'intérêt du sujet [33].

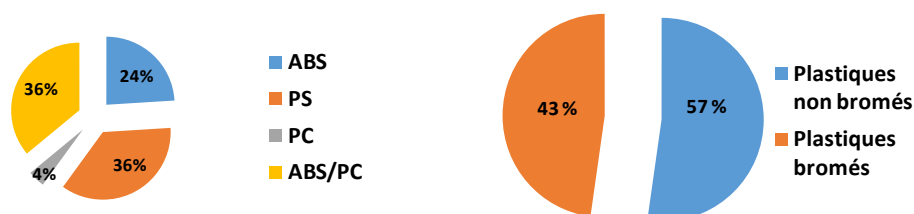


Figure 2 : Proportion et nature des plastiques bromés obtenus suite à l'analyse des échantillons du matériel informatique en France (2011).

Cette recherche vise à mettre en place une méthodologie de désactivation de ces polluants polybromés dans la matrice polymère, ce qui permettra d'exploiter les DEEE afin de les recycler et de les réemployer.

V. Les règlements en France

Tant que la France est un pays membre dans l'Union européenne, elle suit la réglementation régit par cette union en plus de sa propre réglementation.

Par exemple, le décret n°2004-1227 du 17 novembre 2004 relatif aux conditions de mise sur le marché et d'emploi de l'arsenic et de ses composés, du colorant, du pentabromodiphényléther et de l'octabromodiphényléther et modifiant le décret n° 92-1074 du 2 octobre 1992, dispose que : le diphényléther, dérivé pentabromodiphényléther et le diphényléther, dérivé octabromodiphényléther, ne peuvent pas être mis sur le marché ou utilisés en tant que substances ou composants de substances. Il est également interdit de mettre sur le marché des produits manufacturés ou éléments de produits plastiques agissant comme retardateurs de flamme contenant ces molécules à des concentrations supérieures à 0.1 % en masse. Le tétra, penta, hexa et hépta-bromodiphényléther figurent sur la liste des substances dangereuses de l'arrêté

concernant la pollution des eaux. Ils doivent être pris en compte dans les schémas directeurs d'aménagement et de gestion des eaux (SDAGE8). Le pentabromodiphényléther fait également partie des substances à suivre pour la surveillance de la qualité des eaux au titre de la circulaire du 13 juillet 2006. Celle-ci permet la transposition de la directive 2000/60/CE du Parlement et du Conseil établissant un cadre pour une politique communautaire s'applique relative à l'eau. L'arrêté du 31 janvier 2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle de sol vise à contrôler et réglementer les émissions polluantes où la production de déchets dépassent les seuils fixés. Le pentabromodiphényléther fait partie des polluants concernés avec une limitation à 0 kg/an dans l'eau et 0 kg/an dans le sol. En revanche, deux congénères de pentabromés diphényléther (2,2', 4,4',5-pentabromodiphényléther (BDE-99, CAS 32534-81-9) et le 2,2',4,4',6-pentabromodiphényléther (BDE-100, CAS 189084-64-8) bannis de la liste sont présents dans l'eau [34].

Les BDE-47, 99, 100, 153, 183 et 209 sont présentées comme des substances dangereuses dans l'arrêté du 17 juillet 2009 relatif aux mesures de prévention et de limitation de l'introduction de polluants dans les eaux souterraines.

VI. Les différents retardateurs de flammes

Les retardateurs de flammes vont inhiber ou supprimer le processus de combustion par une action chimique et/ou physique. À l'une des quatre étapes de ce processus, ils interfèrent avec la combustion, 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 [1]. En 2001, la consommation mondiale de retardateurs de flammes atteint un total de 1,2 millions de tonnes, dont 0,43 millions de tonnes en Europe (2004).

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 coûteux. Ces avantages confèrent aux retardateurs de flammes bromés un atout majeur expliquant leur utilisation massive.

Les retardateurs de flamme sont utilisés dans les équipements électriques et électronique ainsi que dans les textiles [35, 36].

VI.1. Retardateurs de flammes azotés

Les retardateurs de flamme azotés (RFN) sont utilisés principalement dans les Polyamides (PA6 et PA 6-6). Il est recommandé dans le polystyrène thermoplastique et dans les circuits imprimés époxydiques. Ils ne dégagent pas de gaz toxique. Trois groupes chimiques peuvent être distingués : la mélamine pure (*Figure 3*), les dérivés de mélamine comme les sels d'acides organiques (phosphate, borate) et inorganiques (acide borique et acide cyanurique), ou organiques (mélamine avec acide isocyanurique) ayant des structures cycliques condensées. Ces produits protègent le polymère contre l'action des flammes [36]. La mélamine est utilisée principalement dans les mousses de polyuréthane et dans le plastique micro encapsulé. Le cyanurate s'utilise dans les nylons ou les formules ignifugées de polypropylène en conjonction avec le phosphate d'ammonium, à hauteur de 8-15 % en poids dans le polymère. L'efficacité de cyanurates de mélamine se révèle plus élevée dans le PA66 que dans le PA6 [37].

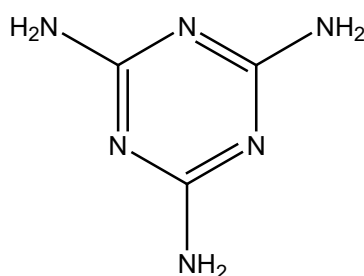


Figure 3: Structure chimique de la mélamine.

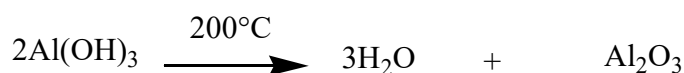
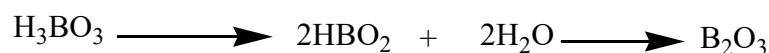
VI.2. Retardateurs de flamme inorganiques

Entre 2004 et 2007, le marché des retardateurs de flamme est dominé par les hydroxydes d'aluminium, qui représentent 40% du volume du produit. Durant cette période, la part des RFB est passée de 12 à 23%. En valeur, les RFB représentaient 34 % du marché en 2007. Les retardateurs de flamme inorganiques sont utilisés en grande quantité (souvent >60% en masse) et ont un rôle de dilution des polymères combustibles. Parmi les retardateurs de flammes inorganiques, se trouve 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. L'hydroxyde de magnésium (HDM) s'utilise de façon similaire selon les réactions chimiques indiquées ci-dessous, mais

dans des polymères mis en forme à plus haute température car il se décompose autour de 300°, contre 200°C pour L'ATH :

- ✚ Retardateur de flamme à base phosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_3 \text{PO}_4$.
- ✚ Retardateur de flamme contenant du bore
- ✚ Retardateur de flamme $\text{Al}(\text{OH})_3$
- ✚ Hydroxyde de magnésium

Ces derniers retardateurs de flamme réagissent lors du processus de la combustion selon les réactions suivantes :



VI.3. Retardateurs de flamme phosphorés

Depuis l'interdiction de certains RFB, les RF Phosphorés (RFP) ont été proposés comme solution pour les remplacer. La plupart des RFP possèdent un mécanisme d'action dans la phase solide des matériaux de combustion (formation de charbon) mais certains d'entre eux peuvent également être actifs en phase gazeuse. Certains RFP réactifs sont liés à un polymère, tandis que les autres sont des additifs, mélangés dans le polymère [38]. Certains RFB facilitent le recyclage des cartes de circuits imprimés et sont plus rentables. Pour ces raisons, plusieurs RFB sont remplacés par des RFP (*Figure 4*), mais aussi par des RFP halogénés (TCEP et TCPP), qui se trouvent dans l'environnement [39] car ils sont plus volatiles que les alternatives RFB. Les RF halogénés devraient être remplacés par les RFP non halogénés notamment par le diphénylphosphate (RDP) possédant un point d'ébullition à 587 °C, moins susceptible de se libérer dans l'environnement. Il importe d'éviter de les remplacer par des alternatives RFB nocives pour l'environnement [40]. Les RFP sont répartis en trois groupes : organiques, inorganiques et halogénés.

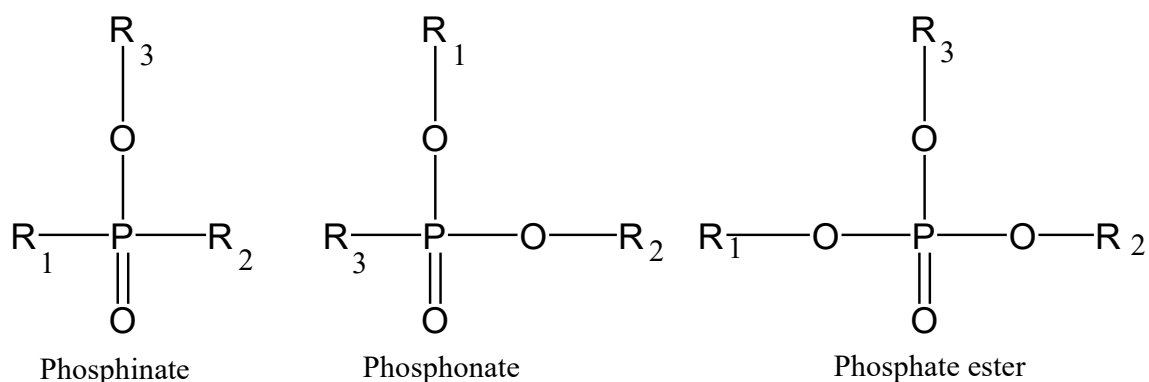


Figure4: Structure générale des retardateurs de flamme organophosphorés.

Le phosphore existe sous différentes formes allotropiques, blanc et rouge. Le phosphore blanc possède l'avantage de s'oxyder spontanément à l'air, de s'échauffer et de s'enflammer à 50°C. Il se conserve aussi dans l'eau. Le produit de transformation du phosphore blanc par la chaleur (270°C), auquel on donne le nom de phosphore rouge, est un mélange complexe dont la composition varie suivant les conditions thermiques au cours desquelles il a été obtenu. Ces températures évoluent entre 400°C et 450°C [41].

Le gaz formé de la combustion entre le RFP et l'aluminium trioxyde donne lieu à des sous-produits moins toxiques [42].

Les phosphinates largement utilisés comme les PRF halogénés permettent de combiner la propriété entre atome d'halogène et les composantes de phosphore. La présence de phosphore augmente également la durée de vie du RF dans le produit final en diminuant sa mobilité dans le polymère. Exemple des PFR halogénés : TCPP et PTCE.

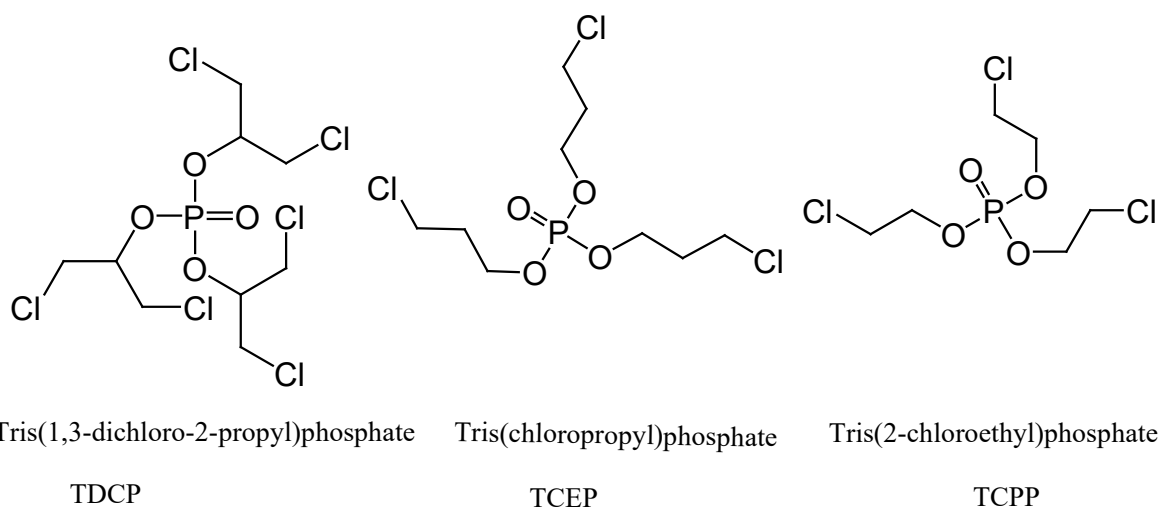


Figure 5 : Structure chimique des RFP halogénés

VI.4. Retardateurs de flamme halogénés

Les retardateurs de flamme halogénés 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 s'avèrent 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, *Figure 6*.

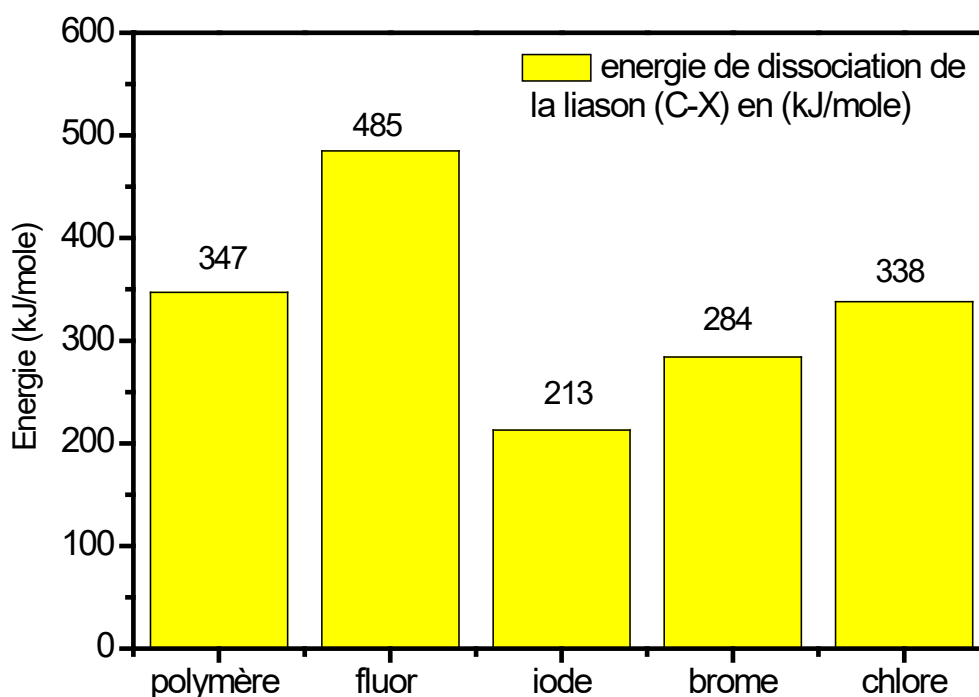


Figure 6 : Graphique représentant les énergies de dissociation de la liaison C-X

Lors de la combustion des polymères, les liaisons sont rompues. Les composés fluorés sont très stables car le fluor de configuration électronique : $[\text{He}] 2s^2 2p^5$, a toutes ses sous-couches électroniques remplies. Le fluor possède une énergie de dissociation de sa liaison C-F de 485 kJ/mol. Sa liaison avec le carbone est trop énergétique. De ce fait, il ne réagit pas assez vite et n'est efficace qu'une fois tous les matériaux (ou le matériel) disparu. Au contraire, la liaison carbone-iodée a une énergie de dissociation faible (213 kJ/mol). Ainsi, l'iodée réagit trop vite. Les composés iodés sont très réactifs car l'iodée a pour configuration électronique $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^5$. Elle peut se libérer partiellement lors du vieillissement photochimique naturel. Sa sous-couche 5p est presque remplie, l'iodée a 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. 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 [43].

Le brome est utilisé dans un grand nombre de produits autres que les retardateurs de flamme : les pesticides, les additifs présents dans l'essence, les huiles de forage et les biocides. Dans les années 1960, 5 % de la production de brome sont destinés à la fabrication des retardateurs de flammes, alors qu'actuellement 38 % de la production mondiale de brome sont destinés à ces composés ignifugeants. La production mondiale de brome a augmenté au fur et à mesure des années, s'élevant à plus de 540 000 tonnes en 2000 [44].

VII. Retardateurs de flamme bromés (RFB)

VII.1 Production et utilisation des retardateurs de flammes bromés

Les retardateurs de flamme bromés (RFB) sont largement incorporés dans les produits de consommation pour les rendre moins inflammables. À ce jour, au moins 75 des RFB différents ont été produits commercialement : aliphatiques, aromatiques et cyclo-aliphatiques utilisés comme retardateurs de flamme bromés, répartis en 6 familles.

Les plus utilisées et qui représentent 30% des retardateurs de flamme sur le marché au niveau européen sont : le tétrabromobisphénol A (TBBPA), les polybromodiphényles éthers (PBDE), l'héxabromocyclododécane (HBCD), le polystyrène bromé, les bromophénols et l'anhydride tétrabromophthalique. Une septième famille faisait partie des retardateurs de flamme bromés : les polybromobiphényles (PBB). Ces derniers, produits massivement dans les années 70, ont été retirés du marché mondial en 2000, suite à de nombreuses études démontrant leur toxicité.

En 2000, la production mondiale en retardateurs de flamme bromés se situe autour de 310 000 tonnes [45] dont plus de 50 % sous la forme de TBBPA, 30 % représentés par la famille des PBDEs, 5 à 10 % par l'HBCD, et les 10 à 15 % restant se répartissent entre 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.

En Chine, la production nationale de PBDEs s'élève à 1000 tonnes en 2000, avec Deca-BDE comme produits majoritaires [1]. La quantité de RFB consommé en Europe se révèle moindre par rapport au reste du monde. Les résultats sont illustrés dans le **Tableau 2** suivant.

Tableau 2 : Estimation de la consommation des RFB majoritaires par région (en tonnes) [46]

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

Les six familles de RFB se répartissent en deux sous-groupes. Les retardateurs de flamme dits « réactifs » tel que les dérivés du TBBPA, sont insérés dans le polymère de manière covalente. Ils sont mis sur le marché à partir des années 60. En raison des contraintes de procédé ou d'altération des propriétés finales du produit par le retardateur de flamme dans les polymères tels que le polyéthylène, le polypropylène et nylon, un second type d'additifs dits « inertes » est introduit en 1960. Les additifs, tels que les PBDEs et l'HBCD sont ainsi simplement mélangés au polymère. Ces derniers sont ainsi plus faciles à séparer des matériaux et peuvent être libérés lors du démantèlement et de l'incinération des appareils électriques et électroniques. En effet, la proportion de RFB libérée dans l'environnement dépend de la manière dont ces produits chimiques sont ajoutés aux polymères [47].

VII.2. Structure et propriétés des principaux retardateurs de flamme bromés

VII.2.1. Les polybromodiphényles éthers (PBDEs)

Les PBDEs sont produits industriellement par bromation d'une molécule de diphenyle éther dans des solvants organiques en présence d'un catalyseur [48]. La composition diffère selon le degré de bromation de différents congénères constituant le mélange *Figure 7*. Comme les Polychlorobiphényles (PCB), leurs analogues chlorés sont dépourvus de pont éther reliant les

deux cycles aromatiques. Il regroupe un ensemble de 209 congénères, substitués de 1 à 10 atomes de brome. Comme pour les PCB, le degré de substitution et la position des atomes de brome permettent de définir une nomenclature régissant l'appellation des composés qui sont représentés dans le **Tableau 3** ci-dessous [49].

Cependant, seules trois formulations comprenant des mélanges de PBDE sont produites et commercialisées : le penta-mix, l'octa-mix et le deca-mix. Ces trois produits commerciaux ne sont pas uniquement constitués de molécules comprenant respectivement 5, 8 et 10 atomes de brome, mais par des mélanges, dont le nom correspond à la moyenne des atomes de brome présents sur les congénères constitutifs du mélange.

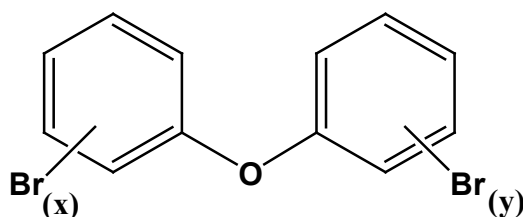


Figure7: Structure de PBDE ($1 \leq (x, y) \leq 10$)

Tableau 3 : Homologues de la famille des PBDEs selon leurs degrés de substitution

Homologues	Abréviation	CAS Nombre	Isomères
Monobromodiphényléther	monoBDE	101-55-3	3
Dibromodiphényléther	diBDE	2050-47-7	12
Tribromodiphényléther	triBDE	49690-94-0	24
Tétabromodiphényléther	tétraBDE	40088-47-9	42
Pentabromodiphényléther	pentaBDE	32534-81-9	46
Héxabromodiphényléther	héxaBDE	36483-60-0	42
Héptabromodiphényléther	héptaBDE	68928-80-3	24
Octabromodiphényléther	octaBDE	32536-52-0	12
Nonabromodiphényléther	nonaBDE	63936-56-1	3
Décabromodiphényléther	décaBDE	1163-19-5	1

Les PBDE sont des composés relativement résistants aux dégradations physiques, chimiques ou biologiques, et relativement stables thermiquement avec un point d'ébullition situé entre 310 et 425°C, selon le degré de brome. Les PBDE commerciaux se composent de congénères ayant un poids moléculaire élevé. Ils sont également très peu volatiles, et contiennent des substances lipophiles avec des coefficients de partition Octanol/Eau (log Kow) élevés compris entre 6,6 et 9,9. Ces produits sont très peu hydrosolubles, en particulier pour ce qui est des congénères les

plus bromés. La solubilité dans l'eau de ces composés est inférieure à 1 µg/L à température ambiante. Plus le nombre d'atomes de brome augmente, plus la solubilité de ce composé diminue dans des solvants organiques. Le congénère substitué avec 10 atomes de brome (DBDE) est particulièrement peu soluble dans des solvants organiques (Méthanol et Acétonitrile : 0,5 g/L). En revanche, sa solubilité est de l'ordre de quelques g/L dans le toluène ou le diméthyle sulfoxyde (DMSO).

La production mondiale des PBDEs augmente depuis les années 60. Le **Tableau 4** indique les données d'utilisation des PBDE par continent, y compris l'Europe. L'interdiction de la vente du octa-BDE et penta-BDE dans le monde, date de fin 2001.

Tableau 4 : Utilisation annuelle du PBDE dans le monde pour l'année 2001 et en quantité totale 2001, 2002 et 2003 [50, 51]

	Europe	Amérique du Nord	Asie	Reste du monde	Total 2001	Total 2002	Total 2003
Penta-BDE	150	7100	150	100	7500		
Octa-BDE	610	1500	1500	180	3790		
Déca-BDE	7600	24500	23000	1050	56100	65700	56400

Le Tableau 5 indique les données en chiffres concernant la quantité du déca-BDE vendu en Europe, montrant une augmentation en 2011 suivie d'une diminution en 2012. L'interdiction de la vente du décabromodiphényléther en Europe date de fin de 2012.

Tableau 5 : Quantité en tonnes du déca-BDE vendu en Europe de l'année 2008 à 2012 [50]

	2008	2009	2010	2011	2012
Déca-BDE	5767	7030	6648	75000-10000	2500-5000

Cela indique qu'une quantité de retardateurs de flamme est encore présente dans les déchets d'équipements électroniques.

VII.2.2. Propriété physique et chimique des PBDEs

Les Polybromés par leur structure chimique commune, présentent des propriétés physiques et chimiques semblables. Ils sont thermiquement stables, non hydrolysables et ne réagissent pas

avec les acides et les bases. La propriété individuelle de chaque congénère change en fonction du degré de bromination et de la position du brome substitué.

Le Tableau 6 indique les propriétés de PBDEs allant de 486 uma pour les composés Tétra-BDE à 960 uma pour les composés DBDE. Les principales propriétés physiques et chimiques sont listées dans le tableau suivant.

Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques des PBDEs, [52]

Congénères	Température de fusions (°C)	Pression de vapeur à 25 °C	Solubilité dans l'eau g.cm ⁻³	Log Kow
Tétra-BDE	79-82	2.6-3.3 10 ⁻⁴	0.0109	5.9-6.2
Penta-BDE	92-98	2.9-7.3 10 ⁻⁵	0.0024	6.5-7.0
Héxa-BDE		4.2-9.4 10 ⁻⁶	0.0010	6.9-7.9
Octa-BDE	75-220	1.2-2.2 10 ⁻⁷	0.0005	8.4-8.9
DBDE	290-306	<10 ⁻⁴	< 0.0001	10

D'après le Tableau 6 nous remarquons que les propriétés physico-chimiques des différents congénères varient avec le nombre de brome les constituant.

VII.2.3. Étude de la photodégradation du DBDE

Plusieurs travaux récents concernent la photolyse des PBDEs dans différents solvants organiques comme l'hexane, toluène, Méthanol, eau/ substances humiques, [51–53]. Ils utilisent différentes sources lumineuses artificielles et solaire, afin de contrôler le mécanisme de la photodégradation des PBDEs vers des congénères moins bromés.

Dans ces solvants, le Déca-BDE absorbe fortement les rayonnements UV-C (250-280 nm), UV-B (280-320 nm) et une partie d'UV-A (320-350 nm), artificiels ou solaire. Ce qui conduit à des PBDEs moins bromés y compris des PBDFs, bromobenzènes et d'autres composés *Figure 8* [56, 57]. Les PBDEs représentent environ 90 % de la quantité totale des échantillons formés, et 10 % pour le reste. Cela conduit à émettre l'hypothèse que le processus de radicaux libres est impliqué dans la dégradation, par la rupture homolytique d'aryle-Br et C-O-C, générant ainsi des radicaux aryles et de brome.

Le mécanisme de la photodégradation du DBDE dans le méthanol est illustré dans la *Figure 8*.

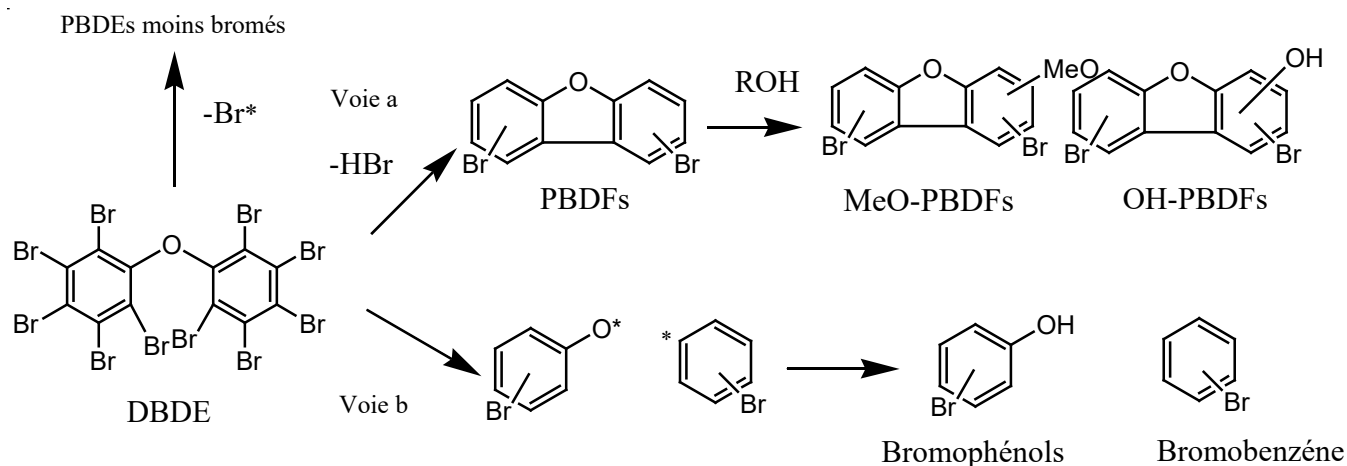


Figure 8 : Mécanisme de la photodégradation du BDE-209 dans le méthanol

La photodégradation du DBDE dans le méthanol est une élimination intramoléculaire de HBr à partir de DBDE. Par la suite, les polybromés dibenzofurane (PBDFs) moins bromés peuvent être générés via la débromination sous irradiation UV (Voie a). Ensuite le clivage homolytique des liaisons C-O dans DBDE fournit un système radicalaire diaryl qui donne ensuite les bromophénols et bromobenzène (voie b) [58–60].

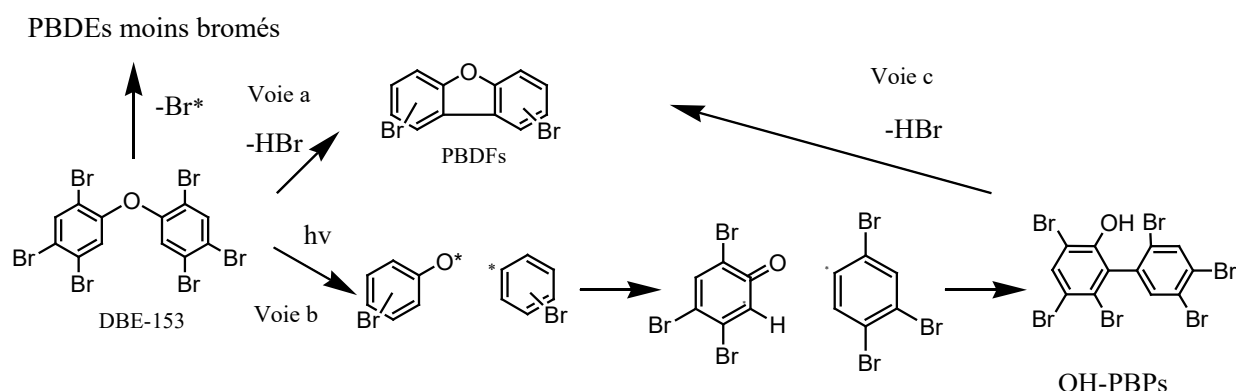


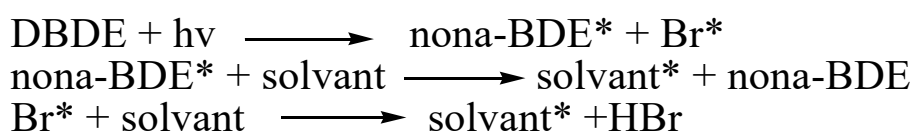
Figure 9 : Mécanisme de la photodégradation du BDE-209 dans l'Acétonitrile

L'exposition du DBE-153 dans l'Acétonitrile aux rayonnements UV conduit à l'élimination de HBr et à la génération des PBDFs. On obtient aussi par clivage homolytique des liaisons C-O des hydroxybiphényles hexabromés (voie b) [61].

L'exposition du décabromodiphényl-éther (DBDE) durant 34 h sous le soleil du mois de juillet et d'octobre dans l'hexane témoigne de la rapidité du processus de la photodégradation dès les premières minutes. Ainsi, sous le rayonnement solaire, le temps de demi-vie du

décabromodiphényléther (BDE-209) dans le THF est estimé à 5,22 min, alors que pour le tétrabromodiphényléther (BDE-47) un congénère moins bromé ; $t_{1/2}$ est égal à 11745 min (8 jours). En général, les PDBEs sont générateurs de polybromodibenzofuranes PBDFs issus d'une dégradation photolytique.

Le déca-BDE est dégradé par les UV dans le tétrahydrofurane (THF), diméthylformamide (DMF) et le toluène pour générer différents polybromodiphényléthers moins bromés. Les rendements des radicaux formés dans les différents solvants cités sont respectivement 90%, 40%, et 70%. Un mécanisme général en accord avec ces observations est illustré ci-dessous [62].



Les études confirment que tous les PBDEs sont sensibles aux rayonnements UV dans certains solvants organiques. Le taux de décomposition des PBDEs sous rayonnement est proportionnel au nombre d'atomes de brome présents sur la molécule [63, 64]. Le DBDE est le congénère le plus bromé. L'étude de Söderström et al. révèle que le DBDE est dégradé lorsqu'il est exposé à la lumière solaire [64]. La demi-vie du DBE-209 est dépendante du milieu dans lequel il se trouve [65, 66]. Dans les solvants organiques, elle est de quelques minutes (<15 minutes dans le toluène). Mais la demi-vie peut atteindre quelques heures lorsque le DBDE est piégé dans des matières solides, telles que le sable ou les sédiments (respectivement 15 h et 100 h) [65]. La décomposition du DBDE par UV artificiels et solaires dans l'hexane consiste en plusieurs étapes de débromination successives, entraînant la formation de Nona-BDE, d'Octa-BDE, puis d'autres congénères jusqu'aux Tétra-BDE [67].

Eriksson et al. ont mené une expérience sur sept PBDEs différents dissous dans le méthanol : eau (80 : 20) et exposés aux UV. Les résultats montrent que plus la molécule possède un grand nombre de brome plus elle se décompose rapidement.

Plus le temps d'exposition au rayonnement UV est long, plus la proportion en congénères faiblement bromés augmente, accompagnée par la formation de polybromo-dibenzo-furane (PBDF). Le temps de demi-vie de la dégradation du DBDE dans l'hexane dépend également de l'intensité des lampes UV, de la concentration et de la gamme de rayonnements UV [61].

La présente étude vise à étudier la cinétique de la dégradation photolytique du DBDE dans le THF à différentes concentrations et intensités lumineuses de la source UV-Vis.

L'effet positif de la photodégradation du DBDE vis-à-vis de l'irradiation UV nous conduit à réaliser des études semblables sur d'autres molécules polybromées comme TBBPA-DBPE, DBPDE et EBPTI. L'autre objectif de notre étude est d'identifier les sous-produits formés après l'irradiation UV-Vis en utilisant la chromatographie GC-MS.

- **Méthodes existantes pour le traitement de déchets (voie thermique) :**

L'incinération des plastiques contenant les RFB et en particulier ceux contenant des PBDEs sont dégradés, libérant en grande quantité des polybromo-dibenzo-dioxine (PBDD), des polybromo-dibenzo-furanes (PBDF) et les dioxines [68] (*Figure 10*).

Une analyse plus précise des congénères révèle de fortes concentrations de Nona- BDE et de Déca-BDE dans les boîtiers de téléviseurs et de fortes concentrations de Tétra- BDE et de Penta-BDE dans les mélanges boîtiers et circuits imprimés avant combustion [69].

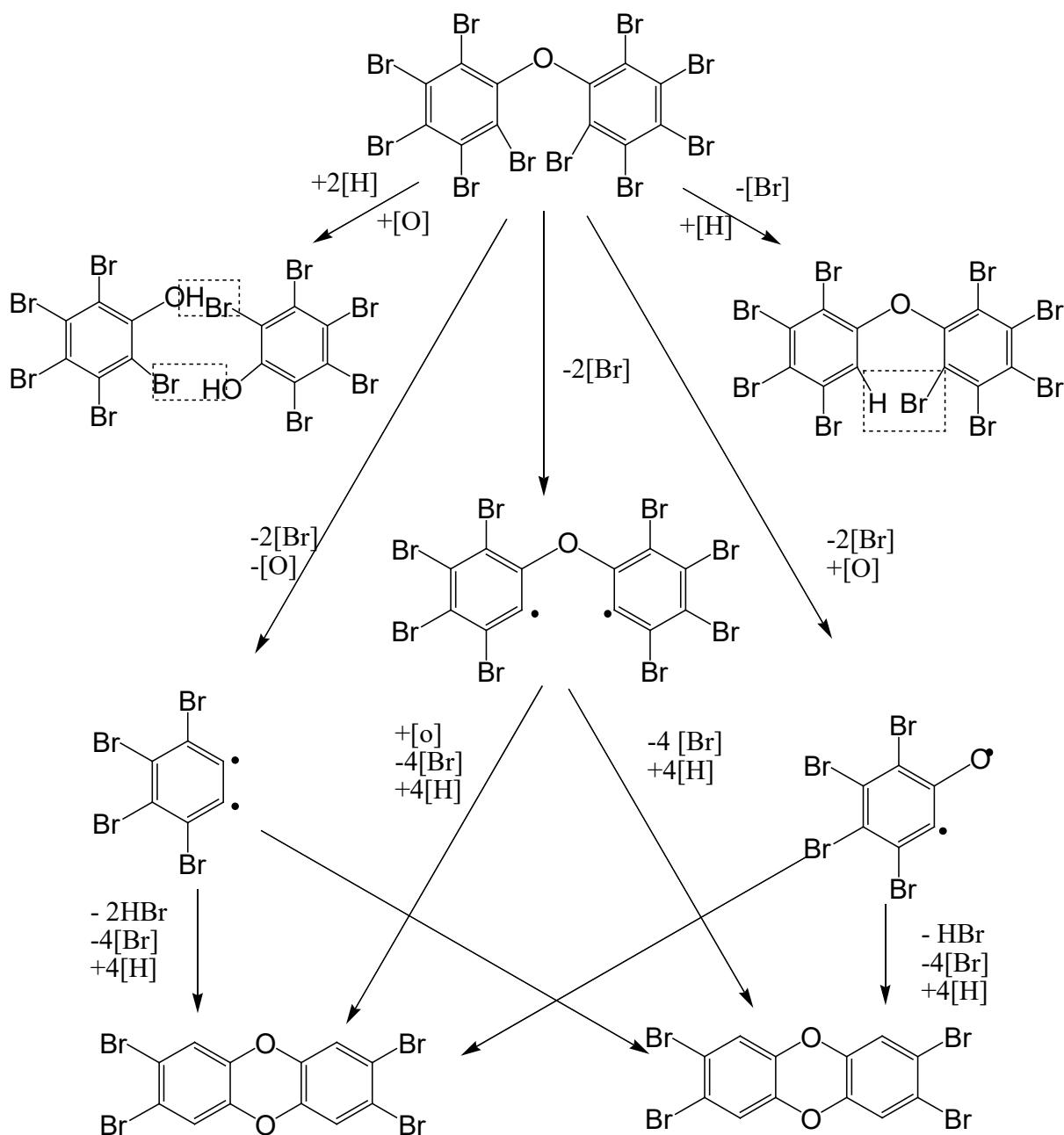


Figure 10 : Mécanisme de formation de PBDD et de PBDF à partir d'éther de décabromodiphényle

Les concentrations moyennes de PBDD et PBDF retrouvées dans les débris d'incendies de résidences privées sont comprises entre 1 et 50 ng/g.

Lors d'une combustion complète des déchets, le taux de dioxines et furanes formé s'avère quasiment indépendant des taux de brome dans le combustible initial [71].

VII.2.4. La toxicité des polybromés diphényléther

L'agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation publie le 20 octobre 2015, une étude sur les retardateurs de flamme bromés. Cette dernière montre que ces molécules présentent des risques pour la santé et l'environnement. Certaines d'entre elles s'avèrent cancérigènes, voire constituent des perturbateurs endocriniens et neurotoxiques [72]. Les PBDE sont considérés comme des substances cancérigènes potentielles, qui représentent un risque pour la santé des fœtus et dégradent notre système neurologique.

Dans la période de grossesse, le fœtus dépend de l'hormone thyroïdienne thyroxine T4 nécessaire pour le développement normal du cerveau. Ce dernier se lie avec les protéines plasmatiques, ensuite le complexe hormonal de protéine passe à travers le sang de la mère au fœtus par les cellules endothéliales entrant dans la circulation fœtale. Les cellules de l'endothélium capillaire identiques sont activées dans le triiodothyronine T3 (*Figure 11*). T4 (*Figure 11*) se déplace alors vers les neurones puis pénètre dans les noyaux et se lie aux récepteurs d'hormones thyroïdiennes initiant la transcription de gènes nécessaires pour le développement neurologique normal. Les produits chimiques sont métabolisés en éthers diphényles polybromés hydroxylés (OH-PBDE) lorsqu'ils s'introduisent dans le corps humain, ces derniers sont structurellement similaires à T4 (*Figure 11*).

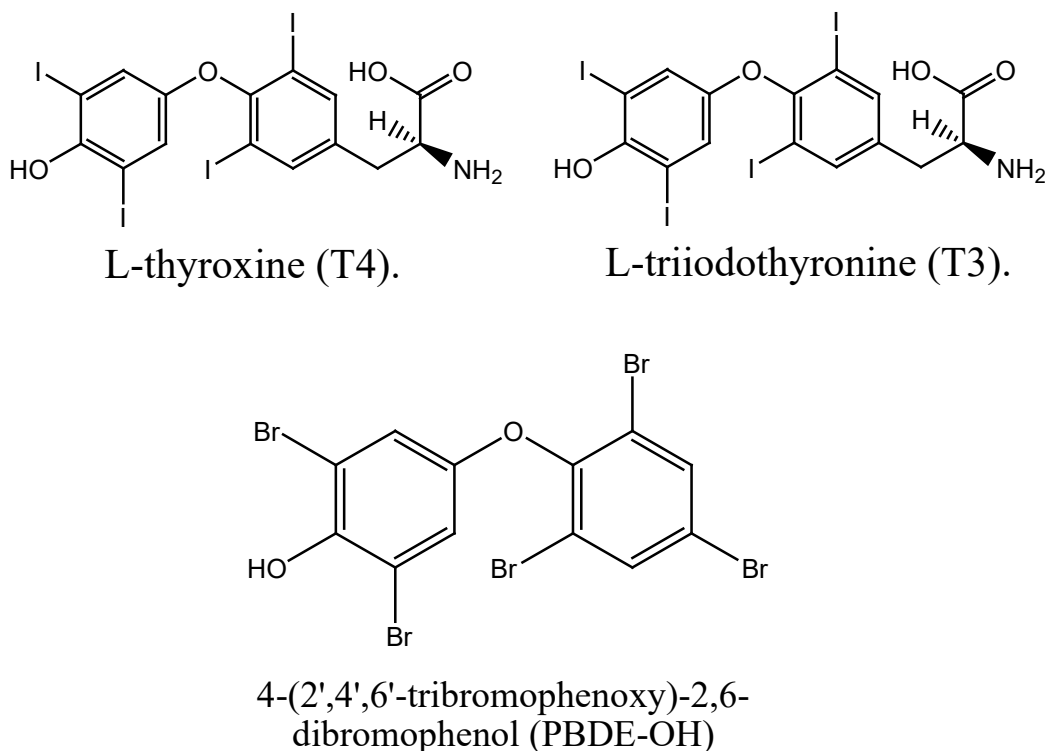


Figure 11 : Structure similaire des PBDE-OH avec L-thyroxine (T4) et L-triiodothyronine (T3)

La transferrine a plus d'affinité avec l'OH-PBDE par rapport à T4. Les métabolites OH-PBDE se lient de manière compétitive avec la transferrine (protéine de transport) qui devrait se lier normalement avec l'hormone T4 ce qui perturbe le développement du fœtus. Par conséquent, cette opération empêche la transcription des gènes nécessaires pour le développement neurologique normal ce qui cause des dommages neurologiques au fœtus. Il s'avère essentiel pour la croissance de fœtus à travers la barrière placentaire de se lier à la protéine de transport du plasma [73, 74].

Ces effets constatés sur les animaux de laboratoire sont également notés chez l'homme. Des niveaux de charge corporelle relativement élevés sont retrouvés chez des nourrissons et des jeunes enfants ainsi que dans le lait maternel, selon les experts. Plusieurs études épidémiologiques démontrent une relation, chez les enfants, entre l'exposition prénatale et postnatale aux PBDE, d'une part, et certains effets, d'autre part. Au nombre de ceux-ci, figurent le : faible poids à la naissance, faible tour de tête et de poitrine, diminution des fonctions de coordination de la motricité, de cognition et de concentration. Malgré l'interdiction des PBDE à cause de leurs effets néfastes, ils sont encore présents dans l'environnement.

VII.2.5. La toxicité aigue

La toxicité aiguë de polybromédiphényléther se caractérise par une exposition de courte durée à une dose de concentration forte. Aucun effet suite à une toxicité n'est démontré. Des études sur les animaux suggèrent que quelques PBDE pourraient diminuer le fonctionnement de leur système humain. L'ingestion des PBDE qu'ils ont un faible degré de brome provoque des effets néfastes sur la thyroïde dans courte durée, certains animaux exposés par PBDEs montrent un signe d'irritation (exposition par voie cutanée) les données de toxicité concernant les DBDE, il montre une faible toxicité quelle que soit la voie d'exposition.

VII.2.6. La toxicité chronique

La toxicité chronique correspondant aux effets d'une administration répétée à long terme et à faible dose est insuffisante pour provoquer un effet immédiat, mais la répétition de leur adsorption sur une longue période délétère les effets.

VIII. Les Polybromrés biphényles

Les Biphényles polybromés (PBBs) sont introduits comme retardateurs de flamme bromés dans les années 1970. La production des PBB sous le nom de 'maitre d'incendie' (nommé par la société : Chemtura Chemical) a continué dans les Etats Unis (USA) jusqu'en 1976. Ils font partie du groupe d'hydrocarbures halogénés et formés en substituant le brome par l'hydrogène dans le biphényle *Figure 12*.

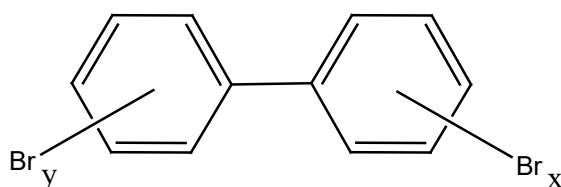


Figure 12: Formule générale des Polybromébiphényles avec $x+y \leq 10$

Selon l'OCDE, le décabromobiphényle est le seul biphényle bromé identifié à usage commercial. Le décabromobiphényle est traditionnellement utilisé en tant qu'additif retardateur de flamme pour les polymères styréniques et plastiques techniques [75]. Les PBBs peuvent être trouvés dans la télévision, l'ordinateur, les boîtiers et le textile. Le décabromobiphényle commercial est

produit en Europe et en France jusqu'en 2000, dès lors la production de PBB est arrêtée dans les autres pays du monde [8].

L'élimination des PBBs contenus dans les aliments va prendre des années. Les polybromés biphényls peuvent être présents en tant qu'impuretés dans les mélanges de PBDE.

La contamination généralisée des produits agricoles a conduit à l'interdiction de l'utilisation de l'héxabromobiphényle aux Etats-Unis en 1974. Néanmoins, la production de l'octabromobiphényle et décabromobiphényle a continué jusqu'en 1979. Le mélange de PBB fortement bromés perdure en Allemagne jusqu'en 1985 [1].

IX. Le Tétrabromobisphénol A (TBBPA)

Le Tétrabromobisphénol A (TBBPA), est un retardateur de flamme bromé actuellement utilisé principalement comme réactif (lié chimiquement dans la matière plastique) dans les cartes de circuits imprimés, mais également dans d'autres types de polymères comme aditifs. 70 à 90% de TBBPA sont utilisés comme retardateur de flamme réactif (FR) dans des résines époxy, polycarbonate et phénoliques dans les cartes de circuits imprimés et comme antioxydant dans les plastiques (PVC). Les vieux appareils électriques et électroniques deviennent les principales sources de TBBPA dans l'air et la poussière. La demande du marché mondial total de TBBPA s'élève à plus de 120.000 tonnes et plus de 170.000 tonnes en 2004 [76].

Le TBBPA est l'analogue bromé du bisphénol A (BPA). Le BPA est un composé oestrogénomimétique.

Ces polymères de BPA sont entre autres, utilisés dans l'industrie alimentaire, où ils sont présents dans le revêtement des boîtes de conserve et dans les plastiques (polycarbonate) constitutifs de certaines bouteilles d'eau ou de sodas, ce qui constitue une source de contamination de l'alimentation humaine.

Le TBBPA est constitué de deux cycles phénols, reliés entre eux par un groupement isopropyle, substitués chacun de deux atomes de brome situés en ortho de la fonction alcool *Figure13*. Il est synthétisé par bromation du bisphénol A dans des solvants organiques.

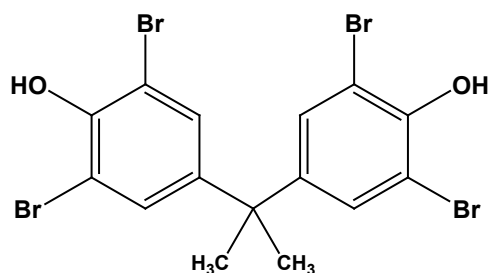


Figure13: Structure de TBBPA

Le TBBPA est commercialisé sous forme de poudre blanche, contenant 59 % de brome. Son poids moléculaire est de 543,8 g/mol, son point de fusion de 180°C et son point d'ébullition de 316°C. Contrairement à son homologue non bromé le bisphénol A, le TBBPA est très peu soluble dans l'eau en raison de la présence d'atomes de brome sur le squelette carboné (4 mg/L, à 25°C). Son coefficient de partage Octanol/Eau est relativement élevé (log Kow = 4,5). Il est en revanche plus soluble dans des solvants organiques tels que le Méthanol et l'Acétonitrile (920 g/L) [77, 78].

X. Tétrabromobisphénol A bis (2,3-dibromopropyl éther) (TBBPA-DBPE)

X.1. Propriétés physico-chimiques du TBBPA-DBPE

Le TBBPA-DBPE (*Figure 14*) est un nouveau dérivé du tétrabromobisphénol A (TBBPA), et un réactif retardateur de flamme combiné avec des bromes aromatique et aliphatique. Il possède deux stéréocentres dans le 2, 3-dibromopropyléther et les chaînes latérales conduisent à un mélange racémique (2R, 2'R) ; (2S, 2'S) et un isomère méso (2S, 2'R=2R, 2'S).

TBBPA-DBPE est très hydrophobe. Il est présent dans l'atmosphère. En raison de sa faible volatilité, il facilite d'autant la fixation à des particules atmosphériques et le comportement de transport qui se détermine par le transport des particules [79]. Les propriétés physique et chimique sont présentées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Propriété physique et chimique du TBBPA-DBPE [79, 80]

Numéro CAS	21850-44-2
Couleur	Blanc
Le nom de la structure chimique	Benzene, 1,1'-(1-methylethylidene)bis(3,5-dibromo-4-(2,3- dibromopropoxy)-
Formule moléculaire	C ₂₁ H ₂₀ Br ₈ O ₂
Poids moléculaire (g / mol)	943.61
Point de fusion (°C)	90-105
Point d'ébullition (°C)	676.5±55.0
Pression de vapeur (Pa (25 °C))	1.60E-07
Solubilité dans l'eau (g / L (25 ° C))	1.60E-07
Coefficient de partition (log Pow)	10.422±0.696
Coefficient de partition (log Koc)	7.00
densité (g/cm ³)	0,7 -0,9
Température de décomposition	223°C
la teneur en brome	68%

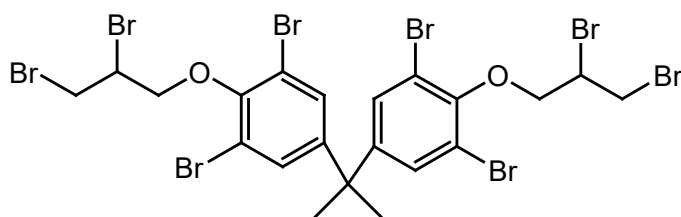


Figure 14 : Structure du TBBPA-DBPE

X.2. Synthèse du TBBPA-DBPE

Le bisphénol A est une matière première importante pour la préparation des autres dérivés. Dans l'industrie, le bisphénol A est produit de façon conventionnelle par des réactions de condensation entre le phénol et l'acétone en présence d'un acide comme catalyseur (*Figure 15*). L'utilisation de thiol comme échangeur d'ions (résine) montre une excellente performance dans la synthèse du bisphénol [81–83].

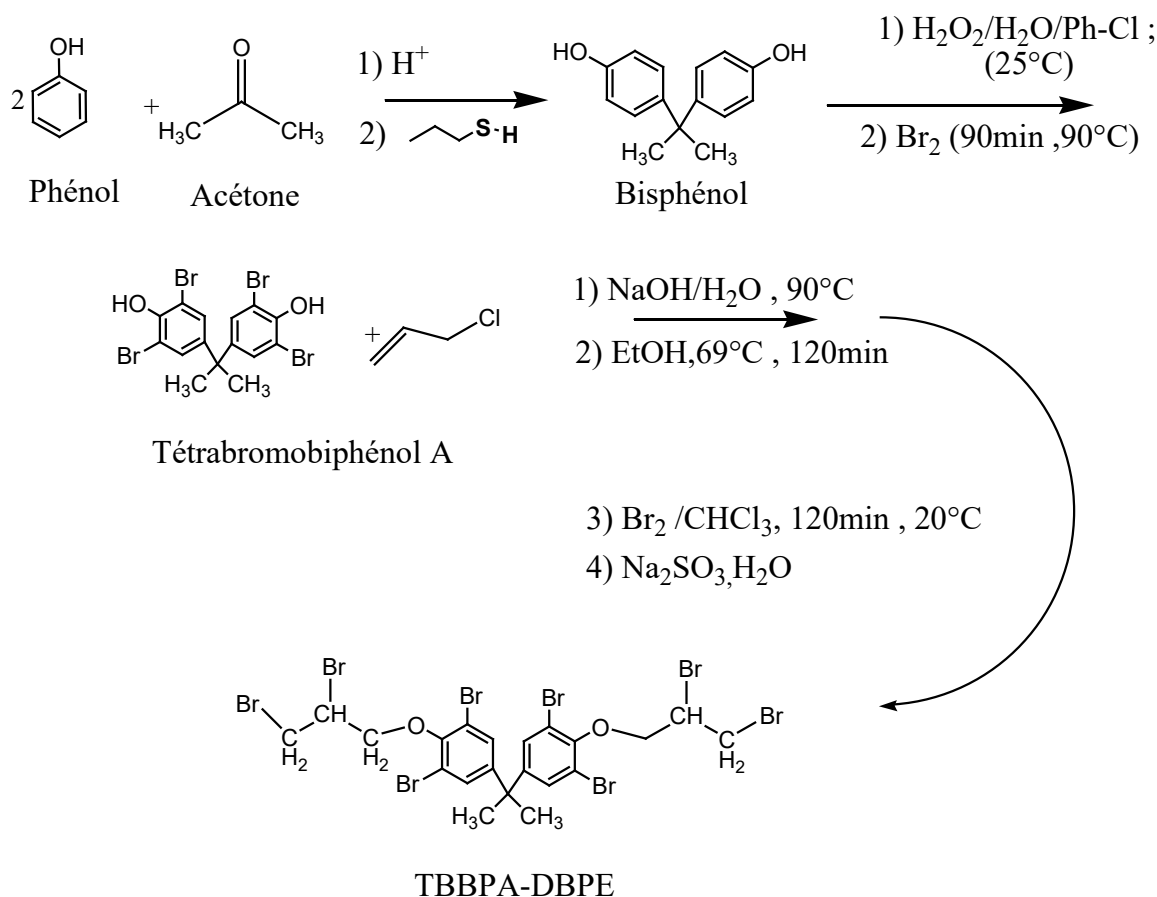


Figure 15: La synthèse de TBBPA-DBPE

X.3. Production et utilisation du TBBPA-DBPE

Le TBBPA-DBPE est produit par le groupe Albemarle Corporation (Industrial Products) et par plusieurs sociétés en Chine. En 2006, le volume de production du TBBPA-DBPA, en Chine s'élève à 4000 tonnes, tandis que la production américaine est inférieure à 4500 tonnes en 2006. Dans l'Union européenne, il est répertorié comme produit chimique de faible production en volume [84].

Le TBBPA-DBPE est utilisé comme réactif lié de façon covalente aux polyoléfines et aux copolymères, tels que le polyéthylène haute densité (HDPE) ; le polyéthylène faible densité et le polypropylène (PP). En général, la teneur en TBBPA-DBPE dans les polymères varie entre 1% et 10 % en poids. Ces variations peuvent être réduites lorsqu'il est utilisé conjointement avec le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) pour une performance maximale [85].

Le polypropylène (PP) est utilisé dans de nombreux produits, en raison de ses excellentes propriétés mécaniques. Mais le PP pur est hautement inflammable à certaines températures [86]. Le retardateur de flamme est utilisé dans les applications du bâtiment (principalement dans les tuyaux pour l'évacuation de l'eau, mais aussi dans les films et feuilles pour la toiture) ; les

textiles, ainsi que dans les équipements électriques et les applications électroniques [87]. Des études indiquent qu'il pourrait également être utilisé dans le polystyrène choc (HIPS) ou copolymère butadiène-styrène à 5 % en poids [88].

X.4. Toxicité de la molécule cible dans l'environnement

X.4.1. Détermination et extraction du TBBPA-DBPE dans l'environnement

Ainsi que soulevé précédemment, les dérivés du TBBPA présentent un grand volume de production par rapport aux autres RFB, couvrant environ 50 % du marché mondial. Ceci a conduit à des niveaux accrus de TBBPA-DBPE dans l'environnement au cours de la production, l'utilisation et l'élimination. Dans ce cadre, plusieurs études ont été publiées récemment concernant l'extraction et l'analyse du TBBPA-DBPE dans l'environnement (l'air, sol, eau). En effet, le sédiment a été prélevé dans les rivières et les boues d'épuration provenant du traitement des eaux usées (Union européenne) [89]. Le séchage de ces échantillons a été réalisé à 40°C et les sédiments ont été lyophilisés. L'extraction a été faite par fluide sous pression, Soxhlet ; ultrasons et par le concept de lit fluidisé avec des rendements qui varient en fonction des solvants et des techniques utilisées (de 10 à 30 ng/g dans le sédiment et de 22 à 72 ng/g pour les boues d'épuration). L'identification du TBBPA-DBPE s'effectue par HPLC (*Figure 16*) et par d'autres techniques d'analyses.

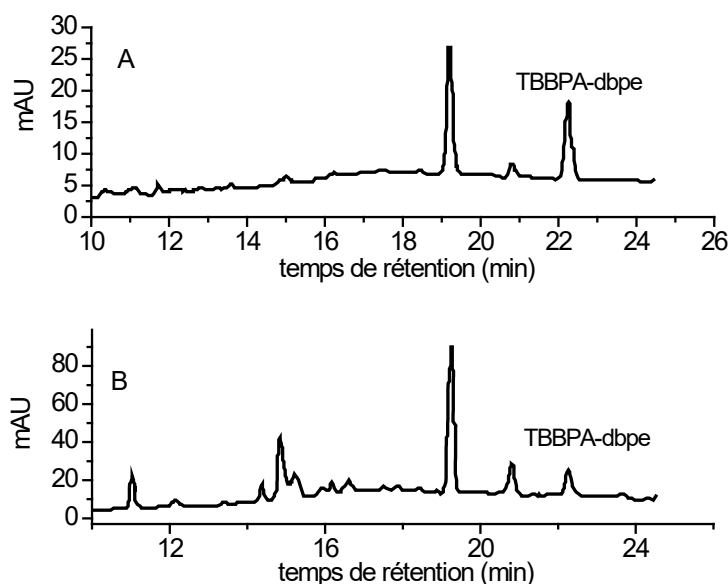


Figure 16: Chromatogrammes HPLC de TBBPA-DBPE à partir de sédiment (A) et des boues d'épuration (B)

La concentration du TBBPA-DBPE augmente dans l'environnement d'une façon exponentielle [90].

X.4.2. Evaluation de la toxicité du TBBPA-DBPE

En raison de la probabilité d'exposition humaine au TBBPA-DBPE, des études relatives à l'absorption, distribution, métabolisme et excrétion sont menées chez des rats et des souris suivant deux voies d'administrations [91]. Ces études consistent à mettre en évidence la relation dose-effet à partir des biotests. L'étude de la voie orale montre que la toxicité aiguë de la TBBPA-DBPE chez le rat et la souris est faible $DL_{50} = 20\text{g/kg}$ (DL_{50} : quantité d'une matière administrée en une seule fois qui cause la mort de 50% d'un groupe animal). Le clivage d'une ou plusieurs liaisons d'éther du TBBPA-DBPE peut produire 2,3 dibromopropanol (DBP) *Figure 17*, ce qui peut entraîner une exposition chronique, à des faibles niveaux.

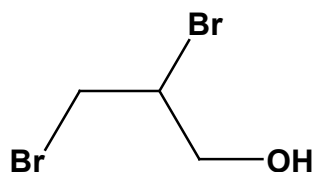


Figure 17 : Structure chimique de 2,3 dibromopropanol

Les résultats de certaines études montrent que la probabilité de cette exposition après injection intraveineuse du TBBPA-DBPE est faible. Par conséquent, la probabilité de formation du fragment cancérigène DBP est faible. Des études supplémentaires s'avèrent nécessaires pour mieux évaluer les risques d'exposition à cette substance chimique [92].

Il importe de signaler que le TBBPA-DBPE peut être considéré comme un perturbateur endocrinien [93].

Les tests de biodégradation du TBBPA-DBPE s'avèrent négatifs ce qui montre que la TBBPA-DBPE n'est pas biodégradable. Il est persistant dans l'environnement. L'exposition humaine au TBBPA-DBPE peut avoir lieu durant leur fabrication, leur utilisation comme retardateur de flamme et par contact avec des produits contenant la substance en tant qu'additif [94]. Pour la cytotoxicité, l'effet tératologique, et l'immunitoxité, aucune donnée n'est disponible [95, 96].

XI. Les retardateur de flamme non PBDE**XI.1. Identification de la propriété physique et chimique du Décabromodiphényléthane**

Le Décabromodiphényléthane (saytex 8010) est un additif utilisé comme retardateur de flamme. La structure chimique du DBDPE contient des atomes de brome sur les deux noyaux aromatiques (*Figure 18*). Sa structure chimique ressemble beaucoup au décabromodiphényl éther. Le nom chimique selon IUPAC est le 1, 2-bis (pentabromophényle) Ethane, commercialisé sous le nom Saytex 8010 (Albemarle) / Firemaster 2100r par (Chemtura). Il s'agit d'une poudre blanche, avec une légère odeur. La décomposition s'effectue à température de 400°C, la teneur en brome est de 81 % avec 10 ppm max de brome libre non lié avec sa structure chimique. Son point de fusion est de 340°C. De formule brute $C_{14}H_4Br_{10}$, et de masse moléculaire 971.23 g/mole. Le DBDPE est hydrophobe. Il se présente dans l'atmosphère, et se fixe facilement sur des particules atmosphériques, très fines (de taille 3 micron). Le DBDPE a une bonne stabilité thermique et une haute teneur en brome qui en fait un candidat de choix pour les applications à haute température [97].

XI.2. Le processus de production du Décabromodiphényléthane

Le processus d'halogénéation consiste à introduire le brome et 25 % de catalyseur dans une réaction avec diphenyléthane. Ce processus de synthèse de DBDPE utilise une faible teneur de brome, il s'effectue dans des conditions de température entre 58 °C et 60 °C pendant 10 à 14 heures, dans la suite du processus le produit brut est traité pendant 8 heures avec 80 L de blancheur en l'absence de lumière. Le catalyseur utilisé dans ce dernier est $AlCl_3$ et / ou $AlBr$. Il est aussi possible d'utiliser la poudre d'aluminium, de fer, du $FeCl_3$ et de $FeBr$, seul ou en combinaison avec le tri-halogénure d'aluminium [98].

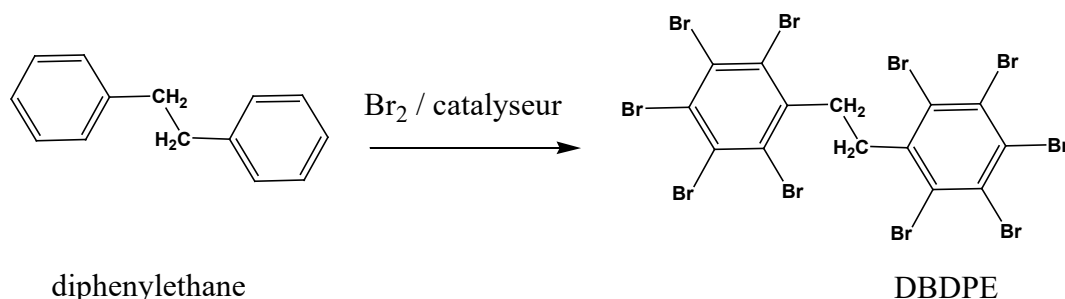


Figure 18 : Synthèse du DBDPE

XI.3. Utilisation du décabromodiphényléthane

Le DBDPE (nommé par la société américaine Great lakes Solution par FIREMASTER 2100R) est mis sur le marché au début des années 1990 pour remplacer le déca-BDE par Albemerales coopération, dans les plastiques et les textiles. Il est aussi utilisé dans les autres systèmes polymères, les résines, les câblages et les élastomères. L'Europe ne produit pas le DBDPE, mais les importations en 2001 s'échelonnent entre 1000 et 5000 tonnes, principalement en Allemagne.

Le DBDPE est le deuxième plus grand additif RFB utilisé en Chine avec une production de plus de 80 % par ans. [99] En Suède il représente 85 % de l'importation totale. En Europe, il est commercialisé comme un RFB qui ne produit pas de dioxine, contrairement au DBDE. En effet, le DBDPE ne produit pas de dibenzo-p-dioxines polybromés et des quantités de 2, 3, 7, 8-tétrabromodibenzo-p-furane lors d'une pyrolyse.

La toxicité par voie orale chez le rat du DBDPE est jugée faible. Les produits ignifugeants sont importés dans les plastiques préfabriqués et dans les produits traités.

XI.4. La toxicité du Décabromodiphényléthane

Le niveau de toxicité de DBDPE n'est pas connu pour l'environnement car il n'existe pas encore d'études dans le domaine.

Une étude rapproche l'apparition d'anomalies thyroïdiennes et une exposition comprenant entre autres du DBDPE. Il n'existe pas de données sur de potentiels effets mutagènes, cancérogènes ou toxiques pour la reproduction. Les données toxicologiques chez l'homme sont extrêmement restreintes, il n'y a aucune description d'effets aigus généraux ou cutanés (irritation) chez des sujets exposés uniquement à du DBDPE. Deux tests de sensibilisation sont réalisés chez des volontaires à des concentrations de 5 % dans la vaseline au cours de la première étude et sans dilution (pureté inconnue) dans la seconde. Dans ces essais, de légères irritations sont mises en évidence sur quelques sujets lors des phases d'inductions mais aucune sensibilisation lors du déclenchement réalisé 12 jours après. Au cours d'une étude épidémiologique relatée de façon différente [100], quatre cas d'anomalies biologiques compatibles avec une hypothyroïdie sont rapportés au sien d'une cohorte de 35 sujets exposés pendant trois ans à un mélange de décabromobiphényle et de DBDPE. Les résultats de ces analyses apparaissent toutefois difficiles à interpréter : à la limite de la normale pour le dosage de T4 avec une forte élévation des taux de TSH. Il est indiqué dans quelques articles des nodules thyroïdiens.

Une étude réalise un test in vitro [101], concernant la désintoxication du métabolisme et l'activité ostrogénique de DBDPE. Même si l'hypothèse est que DBDPE n'est pas biodisponible, il est observé que DBDPE ne s'accumule pas dans les hépatocytes.

Un changement est constaté dans les activités des hépatocytes de désintoxication, avec présence de métabolismes du DBDPE dans la cellule brune du foie. Les effets toxiques du DBDPE ont un niveau de concentration très élevé.

XI.5. Propriété physique et chimique éthylène bistétrabromophthalimide (EBTPI)

EBTPI est un composé de formule chimique $C_{18}H_4Br_8N_2O_4$ dont la structure semi développée est présentée sur la figure. Il est disponible sous forme de produit commercial sous le nom saytex BT-93 pur à 99 %. Il contient 67.2 % de brome théoriquement, sa masse molaire s'élève à 951.5 g/mole. Il se présente sous forme de poudre de couleur jaune.

La taille de particule est de 3 μm , sa température de décomposition maximale est de 455 °C mesuré par TA instrument à 10 °C/min dans deux atmosphères azotées.

L'EBPI est moins soluble dans les solvants organiques à une température ambiante de 25 °C, dans le toluène, acétone et méthanol inférieurs à 0.01 en poids. En outre, il est moins soluble dans l'eau.

XI.6. Synthèse de l'éthylène bistétrabromophthalimide (EBTPI)

La synthèse du N,N' éthylène-bis (tétrabromophthalimide) est la réaction de bromation catalytique d'anhydride tétrabromophthalique avec l'éthane 1,2 diamine après incubation sous une température ambiante, la réaction dure 3 heures, par la suite on chauffe au reflux pendant 6 à 8 heures et on chauffe à une température de réaction très haute entre 140-150°C pendant 2 heures pour avoir le durcissement du produit final [102].

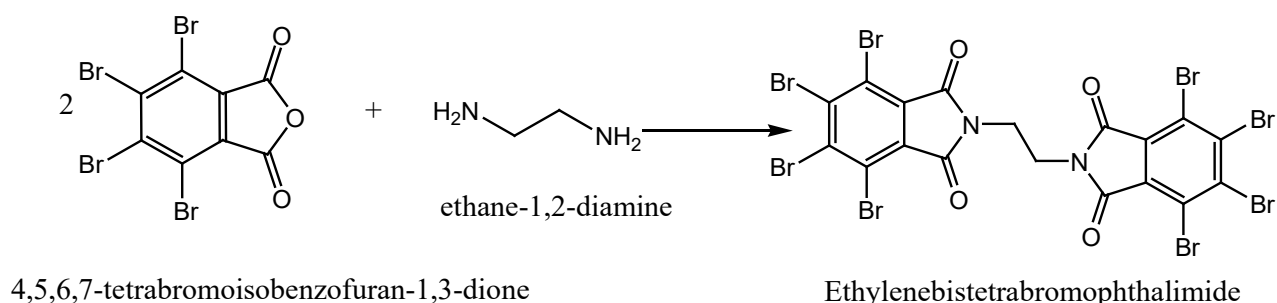


Figure 19 : Synthèse de l'EBTPI

XI.7. Application de l'éthylène bis (tétrabromophthalimide)

Ethylène bis (tétrabromophthalimide), nommé saytex BT93 par Albemarle coopération. Saytex BT93 est un retardateur de flamme bromé utilisé dans le polystyrène (HIPS), les thermoplastiques, les polyamides, les copolymères polyéthylène, les polycarbonates et les élastomères. Saytex BT93 est utilisé aussi dans les thermoplastiques ceux-ci résulte de sa stabilité thermique. Il est beaucoup plus efficace que les retardateurs de flamme polychlorés [103]. Les propriétés électriques de l'EBTPI permettent de l'utiliser dans la fabrication des câbles électriques. Ce dernier est importé dans les polymères et les matériaux qui l'utilisent. Les informations sur le volume de production du EBTPI n'est pas disponible dans les revues scientifiques. Il existe 150 000 tonnes de retardateurs de flamme bromés en 1992 tandis que son volume de production est élevé dans l'UE, se référant à des volumes supérieurs à 1000 t par an [104].

XII. Les remplacements des retardateurs de flammes

Depuis 1960 des molécules de substitution étaient développées pour remplacer les PCBs qui étaient interdites, parmi ces dernières on trouve le tétrabromobisphénol-A et l'hexabromododécane et les polybromés biphényles (PBB) et les polybromodiphényles éthers (PBDE), TBBPA-DBPE. Or de nos jours elles sont aussi interdites car elles représentent un réel danger pour l'environnement.

Depuis 2003 certains PBDEs comme octa-BDE et penta-BDE en raison de leur persistance ont été remplacé par d'autres retardateurs de flamme comme les organophosphorés. Ces derniers sont des retardateurs de flamme utilisées dans la mousse polyuréthane [105]. Le PentaBDE a été remplacé par d'autres organophosphorés tels que le tris (1,3-dichloro-2-pyrrole) phosphate (TDCCP), ce dernier a été nommé 'maître d'incendie FM-550' par le fournisseur Great lakes chemtura [106]. Les retardateurs de flamme TDDPP et FM-550 ont été détectés dans la mousse et dans le biosolide en USA. En 2005, ils sont détectés dans d'autres produits, tels que les plaquettes et les oreillers d'allaitement, ce qui prouve leurs présences.

TDCPP, et son analogue bromé tris (2,3-dibrompropyl) phosphate (TDBPP ou tris bromés) ont été déjà retirés de vêtements de nuit pour les enfants après avoir trouvé que ces deux composés ont des effets mutagènes et neurotoxique [107]. Une étude révèle que les concentrations de TDCPP sont significativement plus élevés dans la poussière des véhicules [108]. Le TDCPP est détecté à des concentrations similaires à PentaBDE dans la poussière de maison, ce qui donne la possibilité d'une exposition chronique pour l'homme [109].

Pour les remplaçants de l'OBDE et DBDE qui ne sont plus en cours de fabrication, cela comprend le 1,2-bis (2,4,6 tribromophenoxy) éthane (BTBPE) et Décabromodiphényléthane (DBDPE). Les deux BTBPE ont été trouvés dans la poussière domestique US et les données indiquent que le DBDPE peut être plus persistant et bioaccumulable que le DBDE [110].

Le BTBPE remplace l'octa-BDE à partir de 2005 [111]. La production annuelle totale de BTBPE est estimée à 5000 tonnes. Le Great lakes chemical Corporation est le seul producteur Américain de BTBPE. La production aux Etats-Unis équivaut à 4500-22.500 tonnes/ an entre 1986 et 1994. La production, diminue à 450-4500 tonnes/ après 1998 [112]. Dans l'UE, le BTBPE est répertorié comme un produit chimique de faible volume de production, alors que la production/ usage est estimé à 16.710 tonnes en 2001.

Le BTBPE est utilisé dans la production de la matière plastique. Il nécessite une température plus élevée et une stabilité à la lumière, par exemple, le polystyrène à haut choc (HIPS) et l'acrylonitrile butadiène styrène. Sa production mondiale atteint 16.710 tonnes en 2002 [113, 114].

Le TBBPA et le TBBPS sont considérés comme un substitut pour certains PBDE comme l'octa- et le Penta-BDE, et considérés comme une alternative de remplacement. En outre, le Tétrabromobisphénol S (TBBPS) a également des applications larges pour de nombreuses résines, sachant que, ces derniers sont présents dans l'environnement [115].

XIII. Stratégie d'ignifugation des matériaux polymères

XIII.1. Combustion des matériaux polymères

La combustion des polymères s'explique de manière simplifiée par le triangle du feu (*Figure20*) [116]. La combustion découle de la dégradation thermique des polymères qui provoquent des produits de décomposition très inflammable. En présence d'oxygène, la combustion de ces composés organique de faible masse moléculaire, et par conséquent très volatils libère de grande quantité de chaleur dont une partie est rétrocedée par des processus radicalaires. Ce phénomène est auto entretenu jusqu'à la consommation totale du combustible (Matériau).

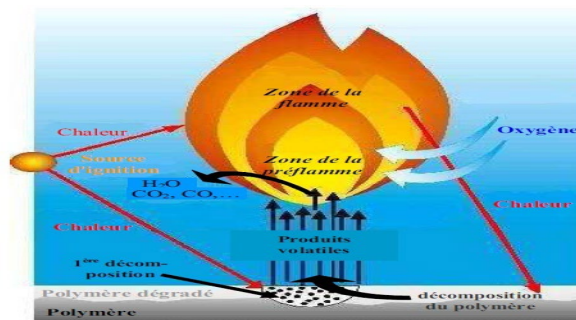


Figure20: Triangle du feu

XIII.2. Mécanismes d'actions

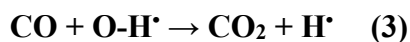
Les dérivés halogénés présentent un mode d'action principalement en phase gazeuse qui consiste à inhiber les réactions radicalaires soit par des réactions de transfert, soit par des réactions de recombinaison. En effet, les RF halogénés agissent en captant les radicaux de la flamme, d'où l'expression « empoisonnement de la flamme » pour caractériser leur action. Leur efficacité se révèle par une diminution de la vitesse de combustion, qui dépend-elle même de facteurs extérieurs comme la vitesse de diffusion de l'oxygène dans la zone de combustion, la vitesse de transfert de chaleur de la flamme vers la surface du polymère [117].

Le mécanisme d'action des halogènes s'articule autour des étapes suivantes :

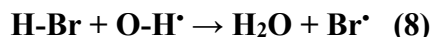
- ✓ Réaction entre l'additif retardateur de flamme **RBr** et le polymère **RH**, qui conduit à la libération de bromure d'hydrogène **HBr** (réactions (1) et (2)) :



- ✓ Réaction de propagation de la combustion et de transfert sur le polymère ou sur l'hydrocarbure en phase gazeuse, avec formation de radicaux de haute énergie (réactions (3) à (6)):



- ✓ Réaction d'inhibition des radicaux chauds par les hydracides notés HBr, donnant les radicaux **Br•** moins réactifs (réactions (7) et (8)) :



Les réactions (7) et (8) entraînent une diminution notable de la vitesse de combustion grâce à la dissipation de l'énergie des radicaux $\text{OH}^\bullet$ et $\text{H}^\bullet$

✓ Etape de régénération des espèces actives (réaction (9)) :



XIV. Les sources de contamination

Les rejets des composés polybromés dans l'environnement peuvent se produire pendant la production et l'utilisation de ces substances. Ces rejets proviennent également de l'utilisation et de l'élimination de produits manufacturés contenant ces composés. Malgré les diverses réglementations, les PBDE sont présents dans l'environnement via les produits importés contenant ces composés polybromés. L'émission de hexabromodiphényléther en France notamment dans l'eau représente 4,6 kg/an.

La concentration de PBDE atteint 2303 ng/g (en poids sec) dans une station de boue localisée en l'Espagne.

Les composés polybromés peuvent être émis dans l'air, pendant la durée de vie des appareils électroniques et électriques. Le lavage de textile contenant des composés polybromés constitue également une source de contamination des eaux usées. L'incinération des déchets entraîne potentiellement une contamination de l'air, des sols et des eaux superficielles ou souterraines. Des composés tels que les dibenzo-p-dioxines bromées et dibenzofuranes bromées ont été identifiés comme sous-produits de dégradations thermiques des RFBs.

XV. Devenir des RFBs dans l'environnement

Les propriétés physico-chimiques des composés polybromés (faible pression de vapeur, très faible solubilité dans l'eau avec un coefficient de partage de 5.4 octanol-eau) leur confèrent une forte tendance à se lier à la fraction organique des particules du sol et des sédiments. Les molécules comportant des degrés de bromination moins élevés sont plus mobiles et plus biodisponibles. Ces composés peuvent se dégrader par photolyse, conduisant alors à une débromination. Cela s'avère particulièrement le cas des produits composés de moins de six

bromes [118]. La photolyse de l'hexabromododécane dans l'Acetonitrile-eau sous une lampe UV-C (intensité d'émission maximale entre 224 et 254 nm), donne comme produit final le cyclododécane [84].

La concentration de l'hexabromododécane et TBBP-A présente dans les poussières de maison est présentée dans le Tableau 8 ci-dessous.

Tableau 8 : Résumé statistique des concentrations en (ng/g) de HBCD cibles dans les échantillons de poussière intérieure en France [118]

	France				
	α -HBCD (Figure 21)	β -HBCD (Figure 21)	γ -HBCD (Figure 21)	Σ HBCDs	TBBP-A (Figure 13)
Maisons					
5 Percentile	180	51	178	416	15
Moyenne	600	125	484	1209	59
Médiane	559	144	422	1351	44
95 Percentile	1085	193	895	1788	130
Bureaux					
5 Percentile	582	151	499	1249	49
moyenne	2567	521	1744	4832	327
Médiane	2722	442	1329	4740	197
95 émie niveau	4787	1148	4323	10,025	1124
Voitures					
5 Percentile	840	163	607	1649	10
moyenne	2015	516	2190	4721	43
Médiane	2221	629	1689	5189	47
95 Percentile	2881	786	4925	7853	64

Centile : En statistique descriptive, un centile est chacune des 99 valeurs qui divisent les données triées en 100 parts égales, de sorte que chaque partie représente 1/100 de l'échantillon de population.

Les PBDEs ; DBE-47, DBE 99 et DBE-209 **dominent** largement dans les poussières. Leur teneur corrélée avec celle du lait maternel, indique que les poussières jouent un rôle important dans l'exposition humaine.

XVI. Propriété physique et chimique de l'hexabromocyclododecane

L'hexabromocyclododecane est un composé aliphatique bromé de formule brute $C_{12}H_{18}Br_6$. Son point de fusion est de 190 °C. Il se révèle peu soluble dans l'eau et peu volatil. Il est considéré comme un polluant organique persistant (POPs), son coefficient de partage log Kow est égale à 5.62 de produit commerciale, la solubilité de trois isomères α , β , et γ dans

l'eau est respectivement de 48.8 µg/L, 14.7 µg/L et 2.1 µg/L. Sa masse molaire est de 641 g/mol, de couleur blanche. Il existe sous forme de trois isomères ainsi que présenté dans la *Figure 21* [119].

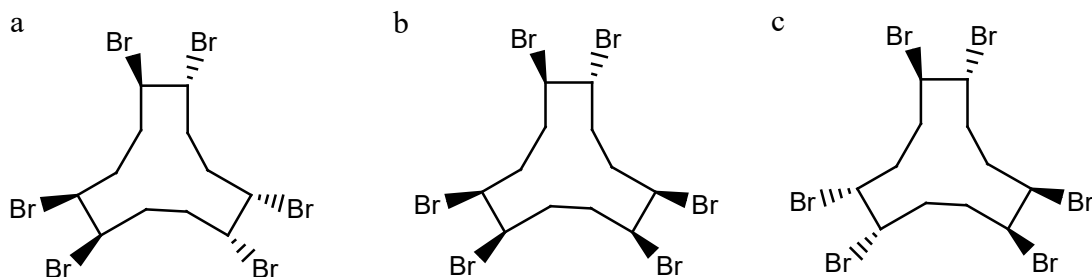


Figure 21 : Formules développées (a) de l' α -HBCDD (N° CAS : 134237-50-6), (b) du β -HBCDD (N°CAS : (N° CAS : 134237-52-8), du γ -HBCDD (N° CAS : 134237-52-8)

XVII. L'utilisation de l'héxabromocyclododécane

L'héxabromocyclododécane est un retardateur de flamme bromés avec trois principaux diastéréoisomères mis sur le marché sous forme de mélange 1, 2, 5, 9, 10 - héxabromocyclododécane ; n° cas 25637-99-4. Trois formules sont présentées dans la *Figure 21*. Le HBCDD commercial contient entre 70 et 95 % de γ -HBCDD et entre 3 et 30 % d' α -HBCDD et β -HBCDD, d'apparence cristalline de poudre blanche. Il comprend 74.7 % de brome. Il s'agit d'un composé cyclique produit par bromation de cyclododécatriène (un trimère butadiène).

Cet additif ignifugeant se retrouve principalement dans les mousses en polystyrène expansé ou utilisé pour la fabrication de panneaux isolants dans le domaine de la construction. Ils sont aussi employés dans des polystyrènes High Impact (HIPS) pour la fabrication d'appareils électriques et électroniques ou encore comme ignifugeant dans les textiles.

En 2001, la demande mondiale s'élève à 120 000 tonnes de TBBPA, 56 000 t de déca-BDE, et 17 000 t de HBCDD (BSEF, 2003). L'Asie figure parmi le consommateur le plus important de HBCDD (59%).

Parmi les 75 RFB commercialisés et connus, le TBBPA, le HBCDD et le décaBDE représentent 97 % des RFB utilisés en Europe. En revanche, le HBCDD, le TBBPA et décaBDE ne sont plus fabriqués en Europe depuis 1999.

XVIII. Etudes de la photodégradation du TBBPA

La dégradation photochimique est un domaine de recherche existant depuis longtemps pour les produits chimiques et pour les contaminants de l'environnement. Les études antérieures signalent la photolyse du TBBPA.

En effet, la demi-vie de la décomposition du Tétrabromobisophénol A (TBBPA) dans l'eau par lumière UV est de 10 jours en printemps, 6 jours en été, 25 jours en automne et 80 jours en hiver. Dans les expériences de la photodégradation du TBBPA absorbé sur gel de silice et exposé aux rayons UV (254 nm), huit métabolites sont détectés. La demi-vie dans cet essai équivaut à 3 heures. Néanmoins, ces résultats ne permettent pas de tirer des conclusions sur l'environnement.

Les trois dérivés d'isopropylphénol, 4-isopropyl-2,6-dibromophénol, 4-isopropylène-2,6-dibromophénol et 4-(2-hydroxyisopropyl)-2,6-dibromophénol (*Figure 22*) sont identifiés comme principaux produits de photodégradation de TBBPA dans l'eau et à différents pH [120]. Dans cette étude, la vitesse de dégradation diminue avec l'acidité de l'eau. Par exemple à pH = 10, la demi-vie du TBBPA s'élève à 16 min, alors qu'à pH = 7,4 elle est de 24 min et à pH = 5,5 de 350 h.

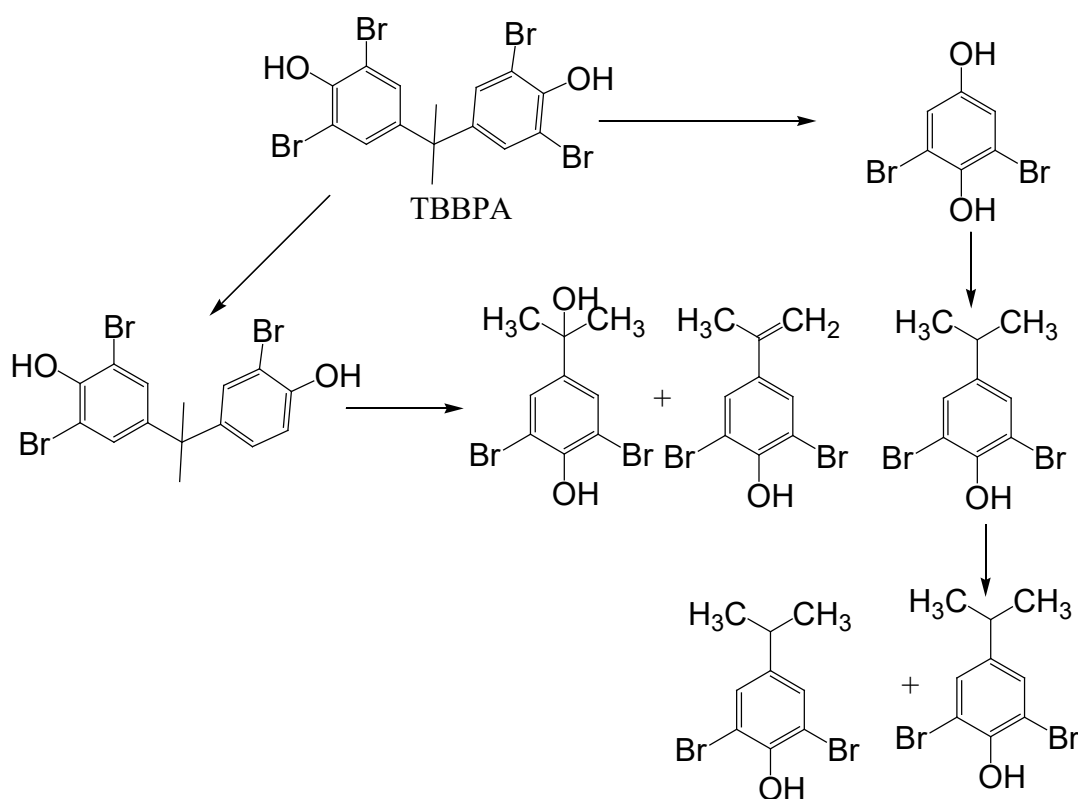


Figure 22 : Chemin de dégradation photolytique du TBBPA dans un milieu aqueux

La formation des radicaux libres via la rupture homolytique d'aryle-Br et de liaison éthers'avère probable. Ce qui génère des radicaux aryles et des bromes. En conséquence, il y a réduction des bisphénols halogénés et formation de sous-produits qui peuvent être plus ou moins toxiques que le TBBPA dans l'environnement.

A ce jour, il n'existe aucune base de données permettant d'établir une évaluation concernant l'étude cinétique de la photodégradation du tétrabromobisphénol A bis (2,3 dibromopropyl) éther proprement dit par des rayonnements artificiels UV.

L'élimination des produits de RFB comme le TBBPA-DBPE dans l'environnement représente un problème sérieux. La *Figure23* met en lumière le traitement pour réduire le tétrabromobisphénol A bis (2,3 dibromopropyl) éther par pyrolyse [121].

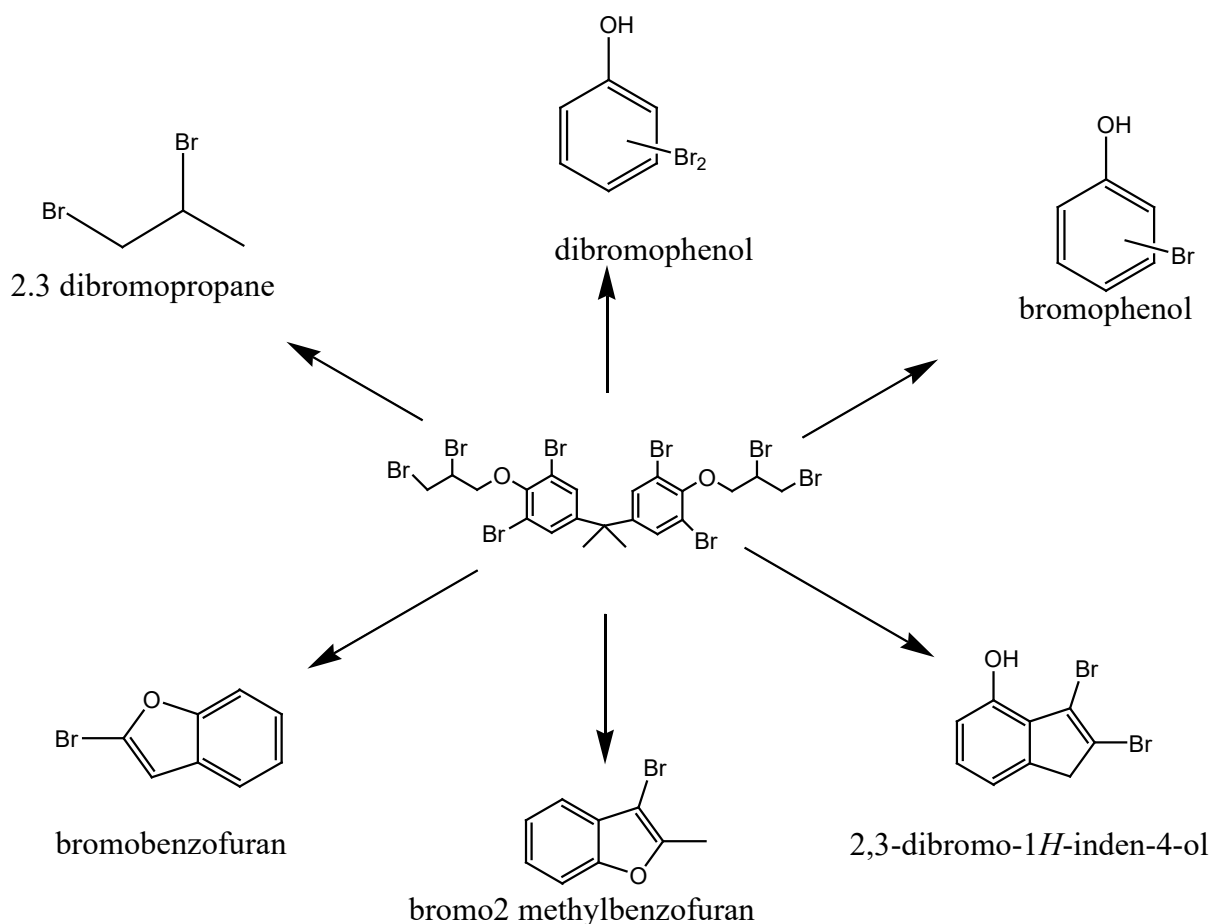


Figure23 : Les produits de pyrolyse du TBBPA-DBPE

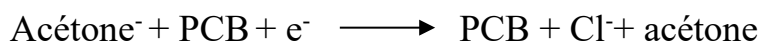
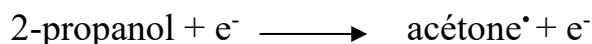
Sur la base de ces travaux, nous nous sommes intéressés à l'étude cinétique et spectroscopique de la photodégradation du PBDEs sous rayonnement artificiel. L'objectif est

de déterminer l'effet de l'irradiation en fonction du temps et de déterminer les paramètres cinétiques correspondants.

XIX. Etudes réalisée par faisceau d'électron

Cette méthode est potentiellement utilisée pour la décontamination des polluants organiques persistants POPs et des équipements contaminés par les PCBs. Il existe de nombreuses études de la dégradation du PCBs en solution dans l'acétone-2-propanol sous l'influence de faisceau d'électron produit par l'accélérateur des électrons UR-4-1200 TESLA. La quantité de biphényles polychlorés est plus rapidement diminuée, tandis que les biphényles moins chlorés subissent une irradiation puis se convertissent en biphényles.

La dégradation du polychlorobiphényle sous rayonnement gamma donne le biphényle comme produit final. L'irradiation de 2-propanol conduit à la formation d'acétone anion, qui transfère l'électron au PCB partiellement déchloré par l'atome de chlore à un moment et pour produire de l'acétone et de l'ion chlorure. L'acétone et l'oxygène inhibent la déchloration des PCB[122].



Une autre étude sur la décomposition des polychlorés dans l'huile de transformateurs à l'aide d'un accélérateur de faisceaux d'électrons à des doses plus élevées met en lumière la formation de produits aliphatiques chlorés [123].

D'après notre connaissance, l'étude de l'effet de faisceaux de l'électron sur les PBDEs n'a jamais été réalisée. Sur la base des travaux précités, nous sommes intéressés à la débromination des Polybromédiphényléther par faisceau d'électron.

Conclusion du chapitre I

En raison de leurs propriétés ignifuges, les RFBs, dont les PBDE, TBBPA et HBCD permettent de sauver un grand nombre de vies ainsi que des biens. Ils sont massivement utilisés ces dernières années, car, ils présentent l'avantage d'être très efficaces. Les PBDE et les TBBPA sont présents aujourd'hui dans tous les compartiments biotiques et abiotiques où ils vont s'accumuler à cause de leurs propriétés lipophiles et leur persistance. L'Homme est exposé quotidiennement aux RFB par l'alimentation, l'ingestion et l'inhalation de poussières ménagères ou industrielles. Ces molécules posent un réel problème de santé publique d'autant plus que leurs structures chimiques sont similaires à celles d'autres polluants organiques persistants reconnus toxiques tels que les PCB.

Ce chapitre a permis ainsi de situer la problématique de notre étude, et d'évoquer les différents travaux de traitement des PBDE par la voie photochimique dans les solvants. Quelques investigations sur les propriétés physico-chimiques des principaux RFB ont été menées.

Il apparaît aussi que le recyclage des plastiques issus des DEEE reste un défi, à cause de la présence des RFB en concentrations considérablement importantes. Les matières plastiques sont majoritairement présentes dans les DEEE et en quantités de plus en plus importantes. Dans ce cadre, l'étude menée au cours de cette thèse porte sur la désactivation de deux polluants bromés le DBDE et le TBBPA-DBPE, dans ces polymères plastiques.

Chapitre II : Méthodes et matériels

I. Matériaux utilisés

Le décabromodiphényléthane (DBDPE ; CAS 84852-53-9, pureté 99,93%) retardateur de flamme, produit à base de diphenyle non oxyde contenant un niveau élevé de brome aromatique, le décabromodiphényléther (DBDPE ; CAS 1163-19-5, pureté > 98%), le N,N'-éthylène bis (tétrabromophthalimide) (EBPTI) ; cas 32588-75-4) et le tétrabromobisphénol-A-bis (2,3-dibromopropyléther) (BDDP ;CAS 21800-44-2) sont des produits fournis par la société Albemarle coopération (entreprise chimique américaine). Ils se dénomment respectivement Saytex HP8010A, Saytex 102 E, Saytex BT-93 et Saytex HP800A.

Le tétrahydrofurane (THF) est obtenu auprès de sigma Aldrich.

La solution standard est un mélange d'isomère de 7 congénères de PBDE et d'octabromodiphényléther fourni par sigma Aldrich. Il en est de même pour le bisphénol-A, tribromophénol, dibromophénol, 4-bromophénol, phénol, dibenzofurane, 4-bromodibenzofurane, diphényléther et le TBBPA.

Les concentrations des additifs polybromés contenant 10 à 30 % d'EBPTI, DBDPE et DBDE mélangés avec les polymères PA (polyamide), PC (polycarbonate), PP (polypropylène) et ABS (Acrylonitrile butadiène styrène) sont préparées par extrudeuse dans un autre laboratoire.

L'Acétonitrile, l'eau (H₂O), le méthanol, grade HPLC pour la phase mobile ont été achetés chez sigma Aldrich.

II. Diapositive de l'irradiation utilisée

II.1. Source de la lumière UV-vis lampe LC8

La photodégradation du PBDEs est effectuée grâce à une lampe UV-vis Hamamatsu LC8. Celle-ci a une puissance de 150 W, caractérisée par son spectre d'émission qui couvre la gamme UV-vis (*Figure 24*) nous permettant d'utiliser une puissance de 5 % à 100 % de la puissance. Il est possible de garder une puissance constante puis de changer la distance entre la source et l'échantillon.

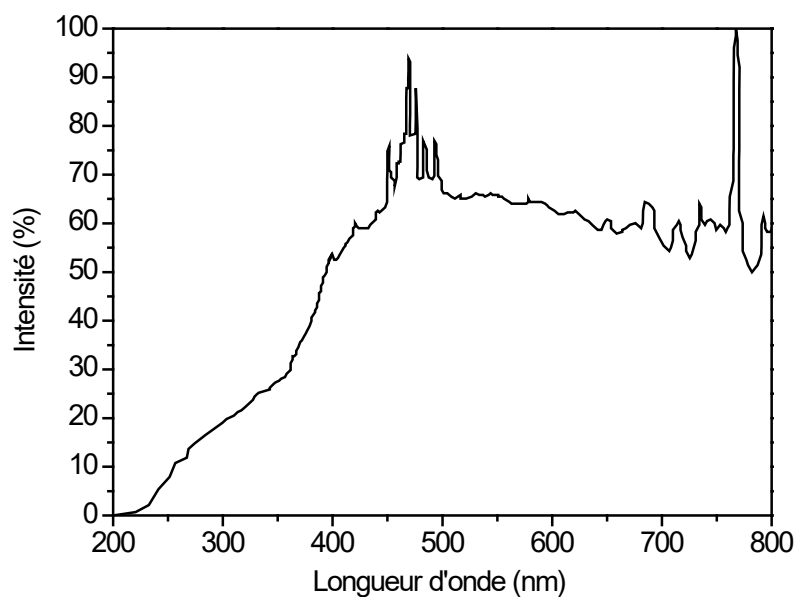


Figure 24 : Spectre de distribution spectrale de la lampe LC8

Les échantillons préparés ont subi des périodes d'exposition sous irradiation UV-vis en fonction du temps. La *Figure 25* ci-dessous affiche les résultats des doses obtenues par dosimètre intégrateur, en variant la distance et l'intensité de la source UV-vis. Nous tenons compte du fait que les doses reçues par nos échantillons modèles sont similaires.

La dose de rayonnement UV-vis représente en général, la quantité d'énergie absorbée par unité de surface exprimé en (mJ/cm^2). Le débit de dose représente l'énergie absorbée par unité de temps et de surface.

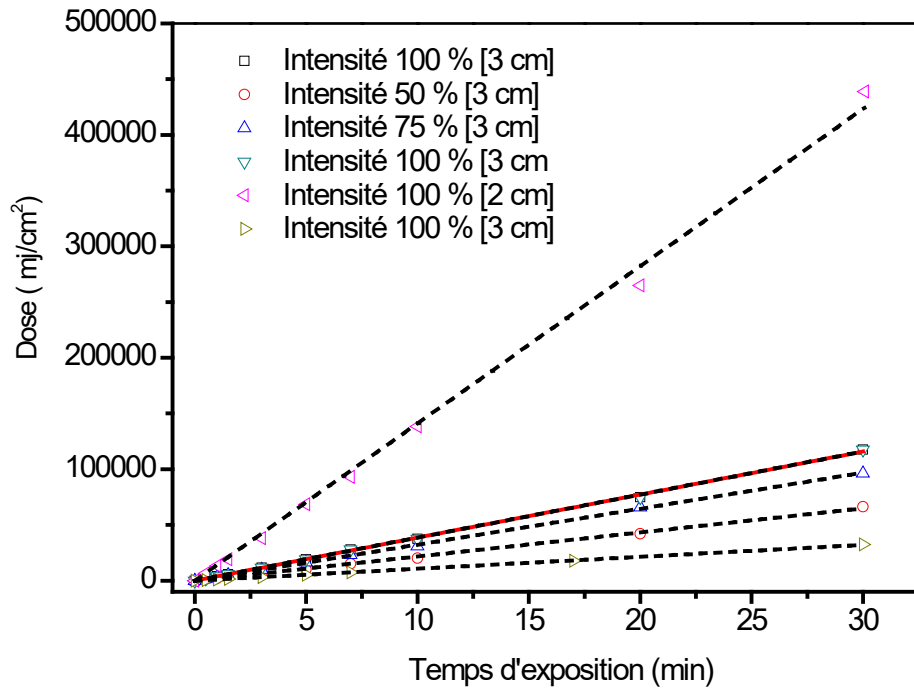


Figure 25: Evolution de la dose émise par la source UV-vis en fonction du temps à différentes distances et intensité

Le dosimètre de radiation UVA - UVB est un appareil pour mesurer la radiation ultraviolette. Ce dosimètre de radiation fonctionne avec une longueur d'onde de 290 à 400 nm. Le dosimètre de radiation UV est un appareil très flexible grâce à son capteur externe.

Tableau 9 : Les paramètres b de la dose en fonction du temps d'exposition

Equation	Dose = b*temps		
Intensité	b (mJ/min.cm ²)	Valeur	R ²
Intensité 100%	b	3862,43	0,999
Intensité 50%	b	2162,90	0,998
Intensité 75%	b	3229,29	0,999
Intensité 100% (3 cm)	b	3862,43	0,999
Intensité 100% (2 cm)	b	14109,29	0,996
Intensité 100% (6 cm)	b	1069,61	0,999

b : représente la pente

D'après les paramètres du **Tableau 9** la dose d'irradiation est en hausse linéaire avec le temps d'exposition et le coefficient de corrélation est proche de 1.

La dose reçue est fonction du temps d'exposition sous irradiation UV, pour les trois distances $D=1\text{ cm}$, 2 cm , et 6 cm pour l'intensité 100 % de puissance. Nous remarquons que cette variation est une fonction linéaire passant par l'origine dont la pente dépend de la distance. En effet, plus la distance diminue plus la dose UV reçue se révèle très importante et atteint la valeur maximale de $3862,43\text{ mJ/cm}^2$ pour un temps d'irradiation d'environ 30 s.

Les mesures ont été effectuées sur un échantillon-détecteur distant de 3 cm. Le dosimètre considère la quantité de rayonnement reçu dans la gamme 250-500 nm au cours d'expériences de photodégradation. Des aliquotes de ces solutions contenant du DBDE, dissous dans du THF, sont placés dans les cellules Hellma et soumis aux irradiations UV-visible. Les conditions de nos expériences sont toujours sans interruption et l'effet de l'irradiation ne s'accumule pas. La réaction est achevée par la photodégradation en retirant les cellules d'exposition à la lumière immédiatement après celle-ci, puis on lance d'autres analyses. Toutes les expériences sont répétées au moins deux fois et les valeurs moyennes sont présentées.

II.2. Bombardement électronique (EB)

II.2.1. Le principe d'accélérateur d'électrons EB-lab 12 mA/180V

La source des faisceaux d'électron fait partie d'énergies dites ionisantes produites par les accélérateurs d'électrons (*Figure 26*), elle est de très haute énergie. L'ionisation consiste à ajouter ou enlever des charges à un atome ou une molécule électriquement neutre en formant ainsi de nouvelles molécules.

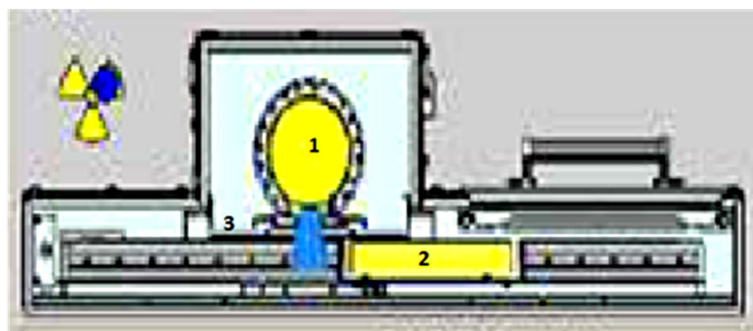


Figure 26 : Schéma d'un accélérateur d'électrons ; 1 L'émetteur e-beam est actif, 2 Le chariot de transport traverse sous l'émetteur e-beam et 3 feuilles de titane.

L'émission d'électrons est réalisée par l'échauffement d'une cathode dans une chambre électrique. Les électrons sont accélérés par haute tension compris entre 70 kV à 180 kV avant de traverser une feuille de titane appelée fenêtre. Son rôle consiste à séparer la chambre à vide et la chambre d'irradiation confinées dans une double enveloppe d'acier inoxydable garnie de plomb, ceci afin de réduire la radiation extérieure à un niveau extrêmement bas. Les

échantillons sont traités par rayonnement EB. Un liquide est versé dans un support métallique inoxydable faisant moins de 200 µm de profondeur puis est fermé par un film de PET (poly téréphtalate d'éthylène) de 13 µm pour éliminer l'air dans les échantillons. Par la suite, les échantillons sont soumis au rayonnement EB grâce à un chariot de transport.

II.2.2. La notion de dose absorbée

La dose absorbée est définie comme la quantité d'énergie déposée dans une masse déterminée de matière. L'unité de dose absorbée est le gray (Gy), définie comme le nombre de joules (J) d'énergie déposée dans 1 kilogramme (kg) de matière. Une ancienne unité, mais souvent utilisée, est le mégarad (Mrad), source de rayonnement EB.

La dose de rayonnement EB représente la quantité d'énergie absorbée par unité de masse, elle s'exprime en Gray. L'étude débute par une dose minimale de 5 kGy.

Un gray représente l'énergie d'un rayonnement ionisant apportant une énergie d'un joule à un milieu homogène d'une masse d'un kg.

$$1\text{Gy} = 1 \text{ J/kg} = 1 \text{ m}^2.\text{s}^2$$

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$$

$$1 \text{ kGy} = 1 \text{ kJ/kg}$$

$$1 \text{ Mrad} = 10 \text{ kGy} = 10 \text{ J/g} = 2.4 \text{ cal/g}$$

L'irradiation s'effectue toujours avec une tension électronique d'accélération constante, la dose D [kGy] est proportionnelle au courant électrique I (mA) et la vitesse v [m / min] comme suit :

$$V = \frac{I \times D}{k}$$

Le facteur k est une fonction dépend de la tension d'accélératrice. D'après la formule ci-dessus: La dose et le courant d'électrons sont proportionnels, en maintenant le rapport constant du courant d'électrons et la vitesse.

La dose est constante y compris le démarrage et l'arrêt de l'accélérateur d'électron utilise seulement la quantité de puissance de l'alimentation principale.

II.2.3. Profondeur de pénétration

La puissance du faisceau d'électrons pénétrants est liée à la tension d'accélération et à la densité de la matière traitée. Une tension trop élevée provoque une pénétration plus profonde

dans le matériau à traiter par rayonnement. Les courbes (*Figure 27*) représentent la dose en fonction de la profondeur de pénétration. Ce sont des aides pratiques pour l'estimation de la profondeur de pénétration d'électrons dans l'eau. Ces courbes montrent la pénétration des différentes doses avec une tension d'accélération constante de 180 kV, à la profondeur de pénétration dans l'eau à une masse volumique 1g/cm³.

La pénétration dans des matériaux de différentes densités peut être estimée en multipliant la pénétration profondeur, trouvée à partir des courbes normalisées. La dose minimale $D_{\min}$ et maximale $D_{\max}$ sont respectivement de 10 et 300 kGy. La figure montre que la dose minimale absorbée par l'eau à une épaisseur de 0.12 mm est de 3 %, celles maximales à une épaisseur de 0,250 et 0.125 mm dans l'eau sont supérieures à 50 et 100 % respectivement.

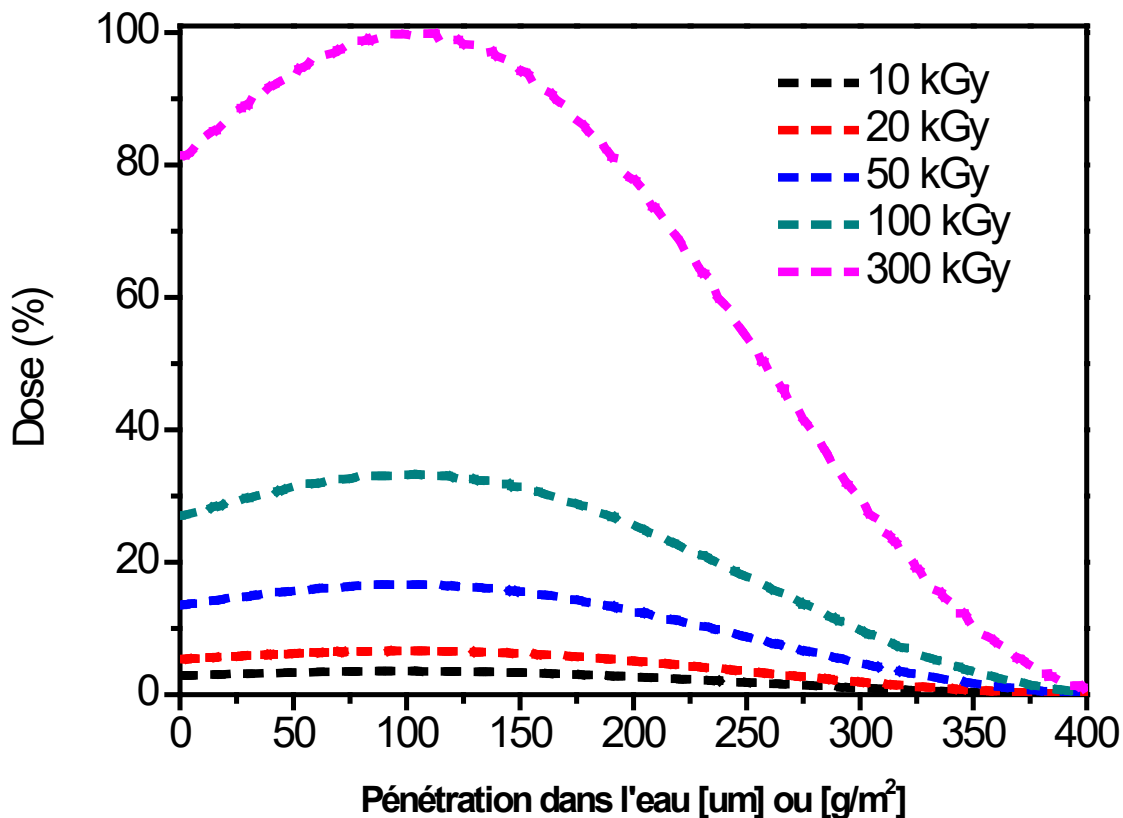


Figure 27 : Pénétration de différentes doses d'irradiation en fonction de l'épaisseur d'eau avec une tension d'accélération constante de 180 kV

Les résultats à 600, 1500, 1800 et 2400 kGy ne sont pas comparables avec les résultats des doses très faibles de 10 à 300 kGy, car pour le 600 kGy par exemple, on fait deux passages. Lors du deuxième passage, nos échantillons subissent une irradiation sur les radicaux qui sont déjà formés lors du premier passage.

Tout d'abord il convient de respecter les conditions d'irradiation pour l'épaisseur de l'échantillon. Car si la dose dépasse 400 μm , l'échantillon subira une irradiation mais pas dans sa totalité. Nous travaillons ici à 200 μm .

Cependant lorsque l'on augmente l'épaisseur, on a tout d'abord une croissance qui a un maximum d'épaisseur de 100 μm et donc une dose maximale. Puis on obtient une décroissance exponentielle de la dose, lorsque l'épaisseur augmente.

II.2.4. Accélérateur d'électron

II.2.4.1. Présentation de COMET EB-lab 180v/120 et de son accélérateur d'électrons

Actuellement l'accélérateur d'électrons Comet EB-lab 180v/120 représente un excellent outil facile à utiliser à l'échelle de laboratoire, pour l'irradiation des matériaux par faisceau d'électron (EB). Le traitement de matériaux, peut s'effectuer sous atmosphère inerte (N_2) ou à d'autres conditions de vide. D'autres paramètres peuvent être changés tels que la dose, la distance, qui sépare l'échantillon de la source d'électrons (10 mm à 50 mm), la tension de l'accélérateur réglable de 10 V à 180 V ainsi que la vitesse de déplacement de l'échantillon (multiples : 3, 6, 9 jusqu'à 30 m/min). Les systèmes EB à basse consommation utilisent également les filaments de tungstène pour générer un flux continu d'électrons sous vide qui sont propulsés à travers une fenêtre de feuille de titane sur un substrat ciblé.

Dans le domaine du traitement de bande étroite, les lampes basse énergie scellées varient en largeur de 220 mm à 400 mm.

II.2.4.2. Les rayonnements ionisants

Les rayonnements ionisants peuvent être des particules chargées, comme les électrons ou les photons de haute énergie, comme par exemple les rayons γ et les rayons X. Le rayonnement γ est utilisé pour des études fondamentales et pour des irradiations de faible dose avec une pénétration importante. Il est produit à partir d'isotopes radioactifs tels que ^{60}Co et le ^{137}Cs .

Les rayons X sont produits par le bombardement de cibles appropriées en métal avec des faisceaux d'électrons ou dans un synchrotron.

Un rayonnement synchrotron est un rayonnement électromagnétique émis par des électrons ou des positrons relativistes soumis à une accélération centripète (photons). Sa vitesse est proche de la vitesse de la lumière.

Il s'agit d'un grand instrument électromagnétique destiné à l'accélération à haute énergie de particules élémentaires (protons, électrons). Il permet aussi d'accélérer à haute énergie des particules stables chargées.

L'irradiation par des électrons s'obtient normalement à partir d'accélérateurs d'électrons. L'électron Volt (eV) est l'unité d'énergie utilisée pour décrire l'énergie des électrons et d'autres types de rayonnement ionisants. Une énergie de 1 eV est équivalente à l'énergie cinétique acquise par un électron accéléré à travers une différence de potentielle de 1 V.

II.2.4.3. Paramètres d'irradiation

Dose absorbée

La dose absorbée D (ou dose) est définie comme l'énergie absorbée par unité de masse. Elle absorbée s'exprime en Gray (1Gy=1 J/kg). Une unité plus ancienne est le mégarad (Mrad). Un Mrad vaut 10 kGy.

L'échantillon défile à une vitesse constante dans la chambre d'irradiation. L'accélérateur d'électrons utilisé délivre des doses comprises entre 1 kGy et 300 kGy. La dose peut être ajustée par la modulation du courant émis par la cathode et/ou par la vitesse (V) de défilement de l'échantillon sous le faisceau :

$$D = \frac{k \times I}{c \times V}$$

C et k sont des paramètres de l'accélérateur d'électrons

I est le courant émis en mA

D est la dose en kGy

V est la vitesse (m/min).

Les échantillons sont soumis à une irradiation fractionnée avec des rayonnements ionisants dans la chambre d'ionisation afin, d'empêcher l'augmentation de la température.

Débit de dose

Le débit de dose est la dose absorbée par unité de temps. Les accélérateurs d'électrons donnent du débit de dose de 10^4 à 10^9 Gy. Ce débit est élevé par rapport à celui d'un faisceau de rayons γ émis avec de plus faibles débits de dose (10 kGy/h).

Pénétration du faisceau d'électrons

La pénétration d'électrons dans la matière dépend de la tension d'accélération. Plus la vitesse d'accélération est élevée, plus les électrons pénètrent facilement dans le matériau.

Valeur G ou rendement radiolytique

La valeur G se définit comme le nombre d'événements donnés survenus par eV d'énergie absorbée par le matériau. Cette valeur est à comparer au rendement quantique utilisé en photochimie. $G(x)$ et $G(s)$ désignent respectivement le nombre de ponts de la réticulation et le nombre de scissions.

L'irradiation de l'eau par faisceau d'électrons produit indirectement des radicaux, comme OH^* , H^* , H_2^* , $H_2O_2^*$, OH^* , H_2O^* et O_2^* .

Le fait que l'interaction de ces radicaux est efficace pour une large gamme de polluants est l'un des avantages de l'irradiation par faisceau d'électrons [124].

Interaction rayonnement-matière

Contrairement au rayonnement non ionisant tel que l'infrarouge et l'UV-visible, l'absorption de l'énergie dérivée du rayonnement ionisant est régie par la composition atomique et non par la structure moléculaire du milieu.

Quand une particule chargée, telle qu'un électron ou une particule lourde (ex. particule α), pénètre dans un milieu, elle interagit avec les molécules ayant pour résultat l'ionisation et l'excitation des nuages électroniques le long de leur chemin. Il convient de décrire les processus impliqués par les électrons.

Le mode d'interaction d'une particule chargée est en grande partie déterminé par l'énergie de la particule et sa distance de l'atome avec lequel elle interagit.

Les électrons agissent de trois manières avec le milieu : Processus radiatifs, collisions élastiques et collisions inélastiques.

- Processus radiatifs :

Un électron peut interagir avec les champs électriques du noyau d'un atome, ayant pour résultat la décélération de l'électron et l'émission du rayonnement, connu sous le nom d'émission Bremsstrahlung ou le rayonnement continu au freinage. Il s'agit d'un rayonnement électromagnétique à spectre large créé par le ralentissement de charges électriques. On parle aussi de rayonnement blanc. L'émission devient plus importante pour des matériaux de numéro atomique élevé et pour des énergies d'électron entre 10 et 100 MeV.

- Collisions élastiques :

Quand un électron passe à proximité étroite du champ électrostatique d'un noyau, l'électron peut être dévié. Ce processus est important pour des électrons de basse énergie et des matériaux de numéro atomique élevé.

- Collisions inélastiques :

Le passage des électrons rapides par un milieu aura comme conséquence des interactions coulombiennes (collision élastique) avec le matériau. Les électrons incidents sont ralentis par des collisions non élastiques ayant pour résultat l'ionisation du milieu. C'est le processus principal par lequel les électrons sont ralentis avec des énergies plus faibles que celles qui induisent l'émission de Bremsstrahlung.

Les électrons dissipent donc leur énergie essentiellement par chocs inélastiques avec les atomes et les liaisons du milieu. En fin de parcours, lorsque leur énergie avoisine les 0.03 eV (énergie d'agitation thermique), ils augmentent la température du milieu. Ils peuvent être finalement piégés dans la matière, réagir avec des groupements électrophiles ou être capturés par les cations créés plus tôt.

II.2.4.4. Effet du rayonnement EB sur le PBDEs

Lorsque les PBDEs sont exposés au rayonnement EB. Les principaux effets sont :

- La formation de radicaux libres.
- La formation de composés organiques.
- La rupture des liaisons PBDEs.
- La formation de produits moins bromés.

III. Les méthodes d'analyses utilisées

Différentes méthodes d'analyse ont été utilisées au cours de cette thèse : Spectroscopie infrarouge, spectrophotomètre UV-vis, chromatographie liquide HPLC, résonance magnétique nucléaire (RMN), chromatographie au gaz couplée avec la spectroscopie de masse et analyse thermogravimétrique (ATG).

III.1. Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

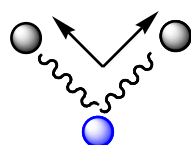
L'analyse par spectrophotométrie infrarouge permet de distinguer les bandes caractéristiques des principales fonctions chimiques d'un matériau. Il s'agit d'un outil indispensable au suivi des modifications chimiques induites. Ainsi, un échantillon absorbe un rayonnement infrarouge (une partie de l'énergie incidente) et subit des vibrations moléculaires.

Son spectre infrarouge présente donc des bandes d'absorption dont les fréquences sont caractéristiques de la nature chimique du composé. Cela nous permet d'effectuer des dosages à des teneurs et quantités de matières très faibles pour les échantillons PBDEs incorporés dans les plastiques. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à Transformée de Fourier de marque Perkin-Elmer. Les spectres sont effectués dans la gamme de nombre d'ondes 4000-400 cm^{-1} avec 16 scans.

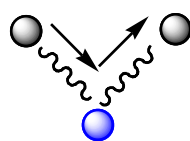
III.1.1. Modes de vibration

Une molécule formée de N atomes possède $3N$ degrés de liberté. Parmi eux, trois représentent les translations des molécules dans leur ensemble (le long de trois axes x et y , z). Ces remarques sont illustrées en examinant entre autres les vibrations des groupes les plus courants de la chimie organique, le groupe CH_2 . Les vibrations du groupe CH_2 sont données ci-dessous :

Modes d'élongation

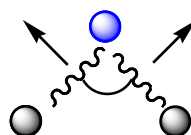


Symétrique
 $\nu = 2853 \text{ cm}^{-1}$

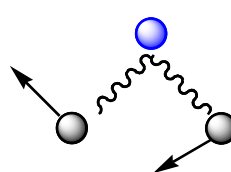


antisymétrique
 $\nu = 2926 \text{ cm}^{-1}$

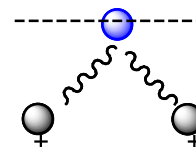
Modes de déformation



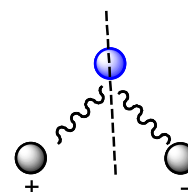
Cisaillement
 $\nu = 1467 \text{ cm}^{-1}$



Rotation pure
 $\nu = 720 \text{ cm}^{-1}$



Balancement
 $\nu = 1300 \text{ cm}^{-1}$



Torsion
 $\nu = 1250 \text{ cm}^{-1}$

Figure 28: Les vibrations de déformation dans le plan de la molécule sont symbolisées par la lettre δ . Elles peuvent être de cisaillement ou de rotation

Les vibrations de déformation peuvent également se trouver en dehors du plan de la molécule, elles sont notées γ . Elles peuvent être soit de balancement, soit de torsion (*Figure 28*).

D'autres vibrations définissent la rotation de la molécule autour de chacun de ces axes. Finalement, les mouvements internes de vibration de la molécule sont déterminés par les $3N-6$ coordonnées restantes ($3N-5$ si la molécule est linéaire). Comme évoqué **précédemment** au cours de l'étude d'oscillateur, les fréquences de vibration dépendent des masses des atomes et des forces de liaisons. Il est d'usage de classer en deux groupes, les vibrations moléculaires. D'une part, on distingue, les vibrations de valence ou d'élongation (symétriques ou antisymétriques) faisant intervenir une des variations des longueurs de liaisons, les angles que forment ces liaisons, restant constants. D'autre part, on distingue les modes de déformation pour lesquels, au contraire, les liaisons gardent leur longueur mais les angles qu'elles forment varient.

La fréquence ν est donnée, tous les atomes vibrent à la même fréquence. Les amplitudes des oscillations sont différentes et si un mode normal permet de caractériser un groupe chimique, c'est que les atomes dans ce groupement ont des déplacements d'amplitudes bien plus grandes que celles des autres molécules. Cela revient à dire que le mouvement de vibration de la molécule est essentiellement localisé dans le groupe chimique considéré, qui constitue, en quelque sorte, un oscillateur indépendant.

III.2. Spectrophotométrie UV- visible

La spectrométrie d'absorption UV-visible repose sur la transition d'électrons de valence qui passent d'un état fondamental à un état excité après absorption d'un photon dans l'UV-visible. Cette transition s'accompagne de changements de niveaux rotationnels et vibrationnels. Elle requiert une énergie assez forte qui correspond aux longueurs d'ondes UV-visibles. Notre système comprend une source optique double faisceau monochromatique. Les spectres ultraviolets sont réalisés sur un spectrophotomètre UV de marque Cary 100. Les spectres obtenus sont enregistrés en mode absorbance avec une longueur d'onde de 800 à 193 nm.

La spectrophotométrie UV permet de relever des informations sur la présence des bandes d'absorption des retardateurs de flamme dans les solvants organiques. Elle rend possible plus particulièrement, le suivi de l'évolution de leurs bandes au cours du temps de l'irradiation. A chaque longueur d'onde correspond une espèce chimique spécifique. Cependant, il est difficile de quantifier par cette technique. Nous avons donc complété les analyses par l'usage d'autres techniques comme la spectrophotométrie infrarouge (FTIR).

III.3. Résonance Magnétique Nucléaire RMN

III.3.1. Principe

L'objectif de la méthode d'analyse par la résonance magnétique nucléaire (RMN) est d'identifier les atomes d'une molécule et d'informer sur leur environnement. Prenons le cas du noyau de l'atome hydrogène d'une molécule placée dans un champ magnétique. Lorsque l'énergie d'une onde radiofréquence ν_0 absorbée par des noyaux est soumise à une induction magnétique B_0 , elle provoque des interactions spin-nucléaires avec un champ magnétique. Les moments magnétiques de spin nucléaire s'alignent selon la direction du champ imposée autour de l'axe (oz) orienté avec une fréquence précise de chaque noyau. En l'absence de champ magnétique, les spins reviennent à leur position d'équilibre. Quasiment le même effet est observé lorsque ces molécules sont soumises à un champ plus intense.

La RMN utilise la résonance de plusieurs noyaux dont les deux plus importants sont ^1H et ^{13}C et d'autres comme ^{15}P possèdent un spin nucléaire non nul. Le spectre RMN du proton délivre des informations sur le déplacement chimique des groupements fonctionnels. La proportion de chaque groupe est obtenue par l'intégrale de différentes résonances, le nombre de voisins de chaque noyau et la structure de la molécule inconnue.

III.4. Analyse par thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon à l'aide d'une thermobalance en fonction du temps ou de la température lorsqu'il est exposé à une atmosphère contrôlée.

Avec cette technique, pour les polymères considérés, la perte de masse est directement reliée à la formation des autres produits de dégradation thermique. Il est possible d'obtenir les paramètres cinétiques de la photodégradation.

L'analyse thermique est effectuée par l'instrument ATG-Pyris Perkin-Elmer. Le logiciel de traitement Pyris 1 permet d'étudier les phénomènes et les variations de masse qu'ils engendrent avec précision, de l'ordre du microgramme. Il fournit la courbe de la température de dégradation et la perte de masse de l'échantillon. Le cycle thermique utilisé est le suivant : montée d'une température initiale de 20°C à 900 °C par 10 °C/min, puis descente à la température initiale par -20 °C/min. Une masse de 6 mg de l'échantillon est déposée dans un creuset céramique. A l'aide de cette méthode d'analyse nous avons pu étudier les températures de dégradation de certains retardateurs de flamme bromés avant et après irradiation.

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet du rayonnement Ultraviolet-visible (UV-vis) sur le TBBPA-DBPE et le DBDE. Ce sont des retardateurs de flamme bromés fournis par Albemarle Corporation. Les deux molécules sont solubilisées dans du THF (grade HPLC acheté auprès de Sigma Aldrich) avec une concentration de 8 mg/ml et placées dans une cuve de quartz, dans le but d'étudier la réaction photolytique de ces molécules. Les échantillons sont irradiés à différents temps d'exposition par une source UV-visible d'une puissance de 150W. Son spectre d'émission couvre le domaine UV-vis. La source d'irradiation est maintenue avec une intensité contrôlée. Les expériences sont réalisées à température ambiante. L'étude de la photodégradation se focalise sur deux molécules, le TBBPA-DBPE et le DBDE.

Une fois l'échantillon irradié, il est séché dans un four à une température de 60 °C, nous permettant d'éliminer les traces de THF, sans risque de dégrader les produits de la photodégradation.

III.5. Analyse chromatogramme liquide HPLC

L'objectif de la chromatographie HPLC (de marque HPLC (89173-556) Perkin-Elmer) est l'analyse qualitative et quantitative afin d'identifier les constituants d'un mélange. Le mélange en solution est introduit dans la phase mobile via une boucle d'injection. La phase mobile est poussée par une pompe quaternaire de haute pression allant de 30 à 6000 psi. Les espèces sont poussées dans la colonne par la phase mobile à des vitesses différentes permettant la séparation complète dans des conditions choisies selon leurs affinités avec la phase stationnaire et la phase mobile. Les molécules qui arrivent à la sortie de la colonne sont caractérisées grâce à un détecteur de diode barrette. Cette dernière donne l'ensemble des pics enregistrés sous forme de chromatogramme.

Les échantillons sont solubilisés dans le THF avant et après l'irradiation et sont préalablement filtrés grâce à des filtres PTFE (Polytétrafluoroéthylène) de 0.2 µm.

III.6. Analyse avec la chromatographie à gaz et la spectroscopie de masse (GC-MS)

La chromatographie gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS) est un outil de caractérisation d'une phase liquide. Il s'agit de la technique la plus utilisée pour l'analyse des retardateurs de flamme bromés dans l'environnement. Son objectif principal mentionné dans la littérature est la caractérisation des produits issus de la photodégradation par UV-vis et l'irradiation par faisceaux d'électrons.

La chromatographie gazeuse couplée à la spectroscopie de masse est une méthode très sélective et très sensible. Elle est aussi rapide dans la détermination des éléments chimiques. Dans le

cadre de nos expériences, nous avons utilisés la GC-MS Perkin-Elmer, GC 680 et la LS quadripôle analyseur 600, piloté avec un logiciel Turbomass.

La spectrométrie de masse (SM) est une méthode d'analyse destructive donnant accès à des informations utiles sur les molécules d'un échantillon. Elle permet de déterminer la masse moléculaire d'une substance et/ ou d'obtenir des données structurales. Grâce à la SM, l'identification et la quantification des produits peuvent être obtenues. Cette mesure repose sur les rapports masse-sur- charge (m/z) de molécules ou de fragments de molécules ionisés à l'état gazeux. La spectroscopie de masse doit assurer les opérations suivantes : vaporiser ; ioniser et mesurer les rapports. Le spectromètre de masse comprend trois parties principales : la source d'ionisation, dont le rôle est de faire passer les molécules en phase gazeuse et de les ioniser. L'analyseur, qui sépare les ions en fonction de leur rapport m/z . Et pour finir, le détecteur qui couplé à un système informatique assure le traitement des données et l'élaboration des spectres de masse.

III.6.1 Mode d'injection

Les techniques d'injection les plus couramment utilisées sont l'injection en mode split (avec division de flux), en mode splitless (sans division de flux) et l'injection dans la colonne. En mode split, une fraction de l'échantillon, déterminée par le split ratio, pénètre dans la colonne, tandis que le reste est évacué. Ce mode d'injection est la technique de choix de l'échantillon concentré mais ne convient pas pour l'analyse de traces. En mode splitless, la quasi-totalité de vapeur de l'échantillon est transférée dans la colonne. Ce mode est utilisé pour l'analyse de composés à l'état de traces, quand il est nécessaire de transférer une quantité maximale d'échantillons dans la colonne, afin de maximiser la sensibilité. L'injection dans la colonne, consiste à introduire directement le produit en solution dans la colonne à une température correspondant à la vaporisation du composé. Ce mode d'injection est utilisé dans le cas de composés thermolabiles, directement introduits dans la colonne via un port d'injection froid puis rapidement vaporisés par chauffage programmé.

III.6.2 Source d'ionisation

Il existe de nombreux types de sources d'ions. Chacun repose sur un principe physique différent. L'opérateur choisit le principe physique capable de vaporiser et d'ioniser le composé étudié en fonction de ses caractéristiques. Les étapes de vaporisation et d'ionisation se font successivement ou simultanément selon le type de source.

L'étape d'ionisation : elle assure non seulement la vaporisation, l'ionisation proprement dite et le guidage vers l'analyseur. Elle détermine aussi l'énergie apportée aux ions parents. Un apport très important conduit à la fragmentation de ces derniers. En couplage avec un chromatographe en phase gazeuse, les sources utilisées sont dites à ionisation électronique EI. Ces derniers sont réservés pour l'analyse des composés gazeux facilement vaporisables (point d'ébullition n'excédant pas 400 °C). La source est maintenue à une température généralement comprise entre 100 et 250°C pour éviter la condensation des produits.

L'ionisation électronique (EI) consiste à bombarder les molécules avec un faisceau d'électrons à haute énergie. L'impact d'un électron sur la molécule M a pour effet d'arracher un électron à haute énergie. En effet, un électron est arraché de la molécule, conduisant ainsi à la formation d'un ion radicalaire $M^{\cdot+}$. L'énergie des électrons incidents est telle que l'ion $M^{\cdot+}$ acquiert une grande quantité d'énergie interne qui l'amène généralement à se fragmenter spontanément en ions plus petits, baptisés 'ions fils' ou encore 'ions fragments'. Les électrons sont produits par le chauffage d'un filament métallique (tungstène ou rhénium, le plus souvent) et accélérés par une différence de potentiel de 70 V, ce qui leur confère une énergie cinétique de 70 eV. Disposer d'un standard mondial pour l'énergie des électrons ionisants permet de comparer des spectres de masse réalisés sur différents appareils et d'avoir recours à des bases de données, pour interpréter et identifier les spectres de masse obtenus. Les bases de données ne sont évidemment efficaces que si les spectres des composés étudiés y sont répertoriés. Le cas échéant, on doit tenter d'interpréter le spectre de masse et la quasi-totalité des molécules ionisables.

III.6.3. Analyseur quadripôle

L'analyseur permet de séparer les ions en fonction de leur rapport m/z . Les ions sont produits et séparés selon leurs masses. Celles-ci sont simultanément déterminées au moyen d'analyseurs (*Figure 29*). Le choix de l'analyseur dépend principalement de sa gamme de masse et de sa résolution, sa capacité à focaliser les ions même après la collision.

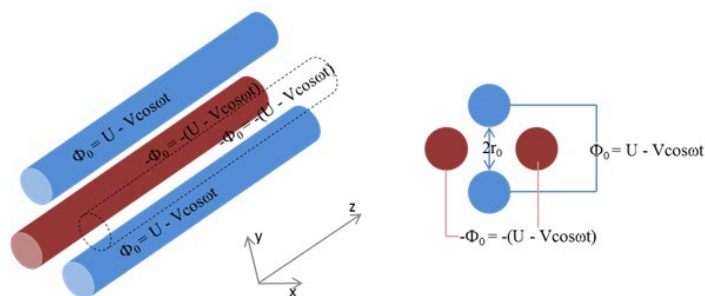


Figure 29 : Représentation d'un analyseur quadripôle.

L'analyseur de masse doit être toujours sous-vide car il est nécessaire pour optimiser la transmission des ions jusqu'au détecteur sans qu'il subisse de collisions avec d'autres particules qui iraient se décharger sur la paroi de l'appareil. Les collisions peuvent également être à l'origine de réactions de fragmentation qui, si elles ne sont pas désirées, compliquent le spectre. Le quadripôle est constitué de quatre électrodes métalliques parallèles raccordées électriquement deux à deux, de section idéalement hyperbolique. Ces électrodes sont cylindriques et longues de douze à vingt centimètres selon les modèles. Deux électrodes symétriques par l'axe central du quadripôle sont portées à un potentiel de type $U + V \cos \omega t$, et les deux autres sont portées au même potentiel mais de signe opposé ($-U - V \cos \omega t$). U et $V \cos \omega t$ sont respectivement, les composantes de tension continue et de tension alternative du potentiel de radiofréquence. La valeur de ω et V sont, respectivement, l'amplitude et la pulsation de la tension alternative du potentiel de radiofréquence. La valeur de ω est fixée par le constructeur. Les polarités des électrodes sont rapidement inversées, ce qui confère aux ions un mouvement en 'tire-bouchon' dont l'amplitude radiale dépend des paramètres U et V . Pour qu'un ion de rapport m/z donné ait une trajectoire stable dans le quadripôle et qu'il puisse ainsi atteindre le détecteur, il faut que les paramètres U et V soient tels que l'amplitude radiale de la trajectoire de l'ion soit inférieure à la distance séparant les électrodes. Dans la pratique, le quadripôle fonctionne comme un filtre à ions : on fait varier simultanément les valeurs de U et V de manière à ce que les ions produits par la source soient stables à tour de rôle. À un instant t donné, ne sont détectés que les ions d'un m/z donné. Les autres ions heurtent les électrodes ou les parois internes du spectromètre ; ils se déchargent et sont entraînés par le système de pompage. La vitesse de balayage peut être facilement très élevée. Ce détecteur est bien adapté aux couplages chromatographiques.

III.6.4. La détection des ions

La détection des ions sortant du quadripôle (filtre de masse) passe à travers une plaque mise à terre à un potentiel de 0 kV qui sépare l'énergie de dynode et de quadripôle. Dès que les ions sortent de la plaque (*Figure 30*), ils sont accélérés avec un potentiel de -4.4 kV décalé par rapport au plan du faisceau. Ceci est une énergie d'attraction très puissante pour les ions de toutes les masses.

Les ions entrent dans la dynode avec une grande force. La haute énergie des ions qui frappent la surface intérieure de dynode permet de créer des électrons qui se déplacent à travers cette dynode. Ce faisceau d'électrons sort de la dynode et sont accélérés avec un potentiel élevé de +5.4 kV pour qu'ils avancent sur l'écran luminescent. Les électrons sont accélérés dans la substance luminescente créant des photons de l'autre côté de la substance fluorescente. Ces photons sont détectés par le photomultiplicateur, transformés en électrons et **agrandis**. Le courant d'électrons créé est amplifié par l'amplificateur de tête, digitalisé et lu par le logiciel.

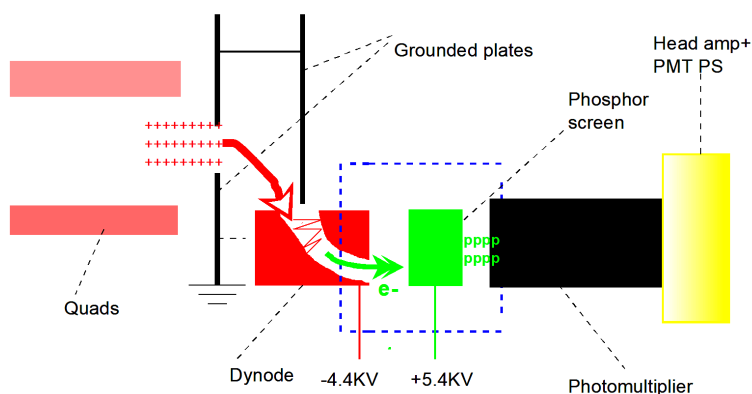


Figure 30 : Schéma du détecteur du spectromètre

III.6.5. Mode de balayage

Différents modes d'acquisitions sont disponibles pour la mise en œuvre de la GC-MS de type quadripôle. En spectroscopie de masse le mode balayage (Full scan) et le mode acquisition d'un rapport donné (SIR, Single Ion Recording), sont possibles.

Lors d'une acquisition en mode balayage « full scan », un intervalle de rapport m/z est balayé. Il en résulte la détection d'un grand nombre d'ions produits dans la source et ayant des rapports m/z différents. Ce mode d'acquisition est effectué avec le quadripôle.

Dans le mode « SIR », l'acquisition d'un rapport m/z donné, est plus sélectif car il permet de suivre le rapport m/z donné durant un temps fixé. Ce mode d'acquisition permet d'augmenter la sélectivité et par conséquent la sensibilité du signal.

Conclusion du chapitre II

Ce chapitre présente les aspects expérimentaux utilisés au cours de cette thèse. Nous avons utilisé deux sources radiatives (irradiation UV-vis et irradiation par rayonnement ionisant (BE)) pour irradier certains retardateurs de flamme bromés dans le système polymère et en solution. Nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation pour mettre en lumière le mécanisme de la dégradation des PBDEs en solution. Les résultats seront présentés dans les prochains chapitres.

Chapitre III : Étude de l'effet d'irradiation sur le système polluant/solvant

Chapitre III

Introduction

Le DBDE et TBBPA-DBPE sont des produits du groupe Albemarle. Ils sont utilisés actuellement comme retardateurs de flammes. Ils sont produits dans le commerce depuis les années 1960. Certains sont utilisés pour ignifuger la matière plastique et les textiles et d'autres applications. Ils sont chimiquement stables et résistent à la dégradation microbienne, photochimiques, chimiques et à la dégradation thermique.

Les préoccupations du public, juridiques et scientifiques concernant certains RFB, découlent de la recherche qui indique qu'ils sont des contaminants environnementaux avec potentiellement un impact négatif sur l'environnement. Ils sont par conséquent, devenus indésirables au niveau commercial. Actuellement, la plupart des producteurs ont réduit ou arrêté la production de ces RFB.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés particulièrement à l'étude de la cinétique de la photodégradation de ces RFB par une lampe UV LC8. Nous nous sommes aussi intéressés à la photodégradation de ces molécules par bombardement électronique. Ces méthodes de traitement bien connues s'avèrent respectueuses de l'environnement. La technologie électronique d'irradiation par faisceau en utilisant un accélérateur d'électrons a récemment été mise en lumière comme une technologie prometteuse dans le domaine du traitement des eaux usées [125, 126].

Cette dégradation a été suivie par différentes techniques d'analyse tels que l'ATG, GCMS, pour des faibles concentrations (0.05 à 0.40 g/L). Nous avons pris en considération le temps d'irradiation sous rayonnement artificiel à l'aide d'une lampe de xénon, LC8 pour 0 à 400 min maximum de temps d'irradiation. La distance est de 3 cm entre la source de la lumière et l'échantillon à irradier. Nous recourons à une autre technique par faisceau d'électrons en faisant varier les doses de l'irradiation.

L'évolution des produits probablement formés lors de l'irradiation absorbant à des longueurs d'ondes localisées entre 200 et 400 nm est étudiée par analyse spectrophotométrique.

Les techniques d'analyse : HPLC, GC-MS, UV-vis et RMN ^1H permettent de caractériser de manière qualitative et quantitative le TBBPA-DBPE et le DBDE ainsi que leurs produits issus de la photodégradation.

Dans ce travail, la dégradation du retardateur de flamme bromés dans différentes conditions est examinée. Les processus de dégradation induits par la lumière UV-visible et par faisceaux d'électrons (rayonnement ionisant (EB)) sont appliqués en fonction d'un grand nombre de

paramètres expérimentaux tels que l'énergie de rayonnement, le temps d'exposition et la concentration des molécules initiales.

À notre connaissance, la littérature manque de données à ce propos, et nous espérons la compléter dans ce domaine. Néanmoins, des études ont signalé la dégradation photolytique de certains retardateurs de flamme halogénés dans des conditions différentes.

I. Etude de la photodégradation de la molécule TBBPA-DBPE

I.1. Caractérisation chromatographique par GC-MS

Nous avons injecté 0.4 μ l d'un échantillon du TBBPA-DBPE d'une concentration de 6 mg/mL avec une seringue de 1 μ l. L'expérience a été répétée trois fois. La température de l'injecteur est réglée à 300°C. Un split ratio de 15 % est utilisé. La quantité délivrée directement à l'entrée de la colonne est de 0.02 μ l. Le modèle de la colonne est : GC, Elite-5HT, avec une longueur de 30 m, un diamètre intérieur de 0.25 mm, une épaisseur de film de 0.10 μ m, des limites de température de -60 à 400 °C. La phase stationnaire pour la séparation, comprend 5% de diphenyl et 95% de diméthylpolysiloxane apolaire. Le débit de gaz est de 1.5 ml/min. Le programme de température du four a été optimisé pour la séparation. La température initiale du four est réglée à 120 °C, pendant un temps isotherme de 2 min. Elle est suivie d'une rampe de vitesse de 15°C/min jusqu'à 230 °C, suivie d'une rampe de température à 5°C/min jusqu'à une température de 270°C, puis 10°C/min jusqu'à 300°C . La température 300°C est maintenue pendant 20 min.

I.1.1. La détection et la mesure spectroscopique de masse

Pour détecter notre molécule TBBPA-DBPE, la calibration de la spectroscopie de masse exige l'utilisation de la perfluorotributylamine (PFTBA), gaz d'étalonnage référence (FC-43, heptacosane). Les fragments sont limités de 40 jusqu'à 640 m/z. Pour les masses supérieures à 600 m/z, il est nécessaire d'utiliser la calibration par un autre gaz de référence : Triazine. Nous avons injecté la Triazine directement dans la GC. Les spectres expérimentaux montrent des fragmentations très proches du théorique.

La température de source d'ionisation est de 200°C (pour que les produits ne se condensent pas)

La ligne de transfert GC est de 280°C

La photomultiplier est de 300 V.

Nous recourons à GC-MS fonction Type SIFI (Single ion and full ion scanning) ion unique et balayage ionique complet. Les analyses sont réalisées en mode d'impact électronique EI⁺ à 70 eV :

- en laissant le solvant sortir entre 0 à 6 min ;
- MS scan (scan complet) : de 6 à 42 min avec une détection entre 46 et 960 m/z ;
- SIR: la technique permet de suivre spécifiquement les ions sélectionnés entre 10 à 42 min de 20 masses 79.90, 80, 81, 292, 249, 308, 386, 465, 466, 539, 541, 542, 545, 579, 581, 585, 621, 622, 623, 708 m/z.

Les conditions opératoires de spectrométrie de masse en mode SIR :

Les ions sont groupés et filtrés dans l'intervalle de temps de la GC des composés. Le nombre d'ions ne doit pas dépasser vingt en général. Le temps de pause est un paramètre important et doit être rapproché pour chaque ion. Dans le cas de l'analyse par colonne capillaire GC, le temps de pause ne doit pas être inférieur à 20 ms. Tandis que la somme d'une pause dans chaque intervalle de temps de rétention ne doit pas dépasser 500 ms.

Dans l'analyse GC-MS, nous rencontrons toujours le problème de la sensibilité pour les molécules de masse moléculaire plus élevée et particulièrement du TBBPA-DBPE. L'injection des échantillons du TBBPA-DBPE, à haute température n'est pas suffisante pour que l'échantillon puisse s'évaporer totalement.

I.1.2 Analyse des produits issus de la photodégradation du TBBPA-DBPE

Pour étudier les processus de la réaction photolytique et les voies impliquées dans la dégradation du TBBPA-DBPE sous les conditions de traitement, la GC-MS est utilisée pour contrôler la composition de la solution irradiée en fonction du temps d'exposition sous la lumière UV-vis. La dégradation des PBDEs est généralement effectuée par des réactions de débromination successives et d'oxydation.

La compréhension de ces mécanismes est extrêmement importante, parce que les produits issus de ce processus de photodégradation, pourraient être plus toxiques, bioaccumulables et persistants que la molécule initiale.

Les figures (*Figure 31, Figure 32, Figure 34, Figure 35 et Figure 36*) représentent les chromatogrammes GC du TBBPA-DBPE irradié à différents temps d'irradiations. Les figures (*Figure 37, Figure 38, Figure 39, Figure 40, Figure 41 et Figure 42*) représentent les spectres de masses correspondants de certains sous-produits obtenus. Plusieurs pics ont été détectés par GC à différents temps de rétention.

La décomposition du TBBPA-DBPE génère un certain nombre de produits immédiatement après les premières minutes d'irradiation.

Le TBBPA-DBPE était complètement éliminé dans les 60 min sous nos conditions de radiation. Les chromatogrammes GC révèlent plusieurs pics correspondants. Le 2-bromo-4-(2-(3,5-dibromo-4-dibromo-4-hydroxyphényl) propan- 2-yl) phénol et le 2- (2,3-dibromo-propoxy) -5- (2- (4- (2,3-dibromopropoxy) -3-bromophényl) propane-2-yl) -1,3-dibromobenzène ne semblent pas être parmi les produits les plus persistants dans le cadre de ce traitement.

L'interprétation qualitative des résultats d'analyse GC-MS suggère que la débromination est séquentielle au cours de la transformation 1 du TBBPA-DBPE et les sous produits issus de la photodégradation, ce qui est cohérent avec les résultats de la littérature [127]

Ensuite, une dégradation oxydante s'avère possible pour être placée par clivage des liaisons d'éther du TBBPA-DBPE, débromation, hydroxylation. La débromination oxydante de TBBPA est trouvée dans les réactions de photo-Fenton [128], [129].

À notre connaissance, il s'agit de la première débromination du TBBPA-DBPE se produisant par rayonnement UV-vis.

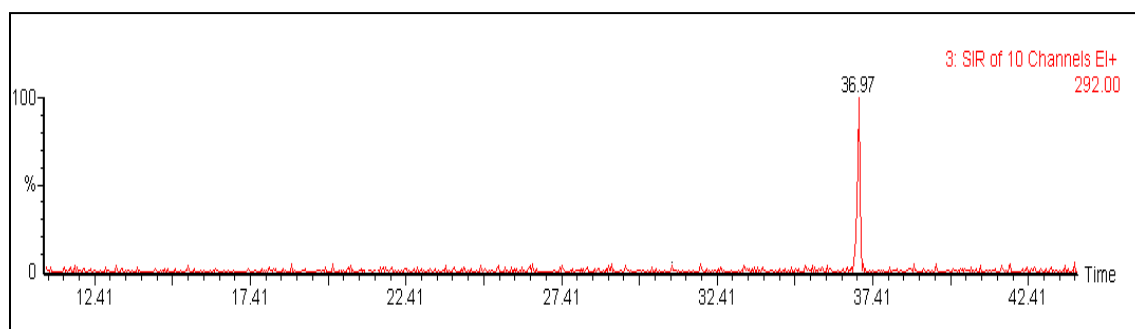


Figure 31 : Chromatogramme du TBBPA –DBPE non irradié avec confirmation par SM de l'ion m/z 292.

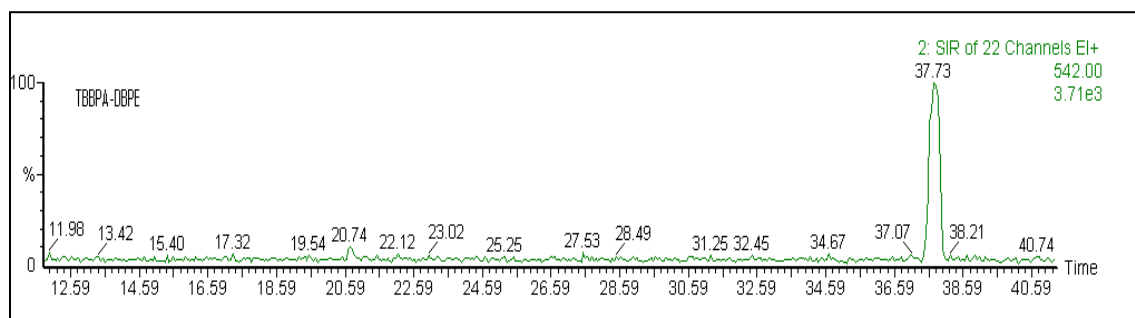


Figure 32 : Chromatogramme du TBBPA –DBPE non irradié avec confirmation par SM de l'ion majoritaire m/z 542.

452 m/z ne correspond pas à l'ion moléculaire du TBBPA-DBPE mais il nous permet de voir le pic de la molécule initiale du TBBPA-DBPE.

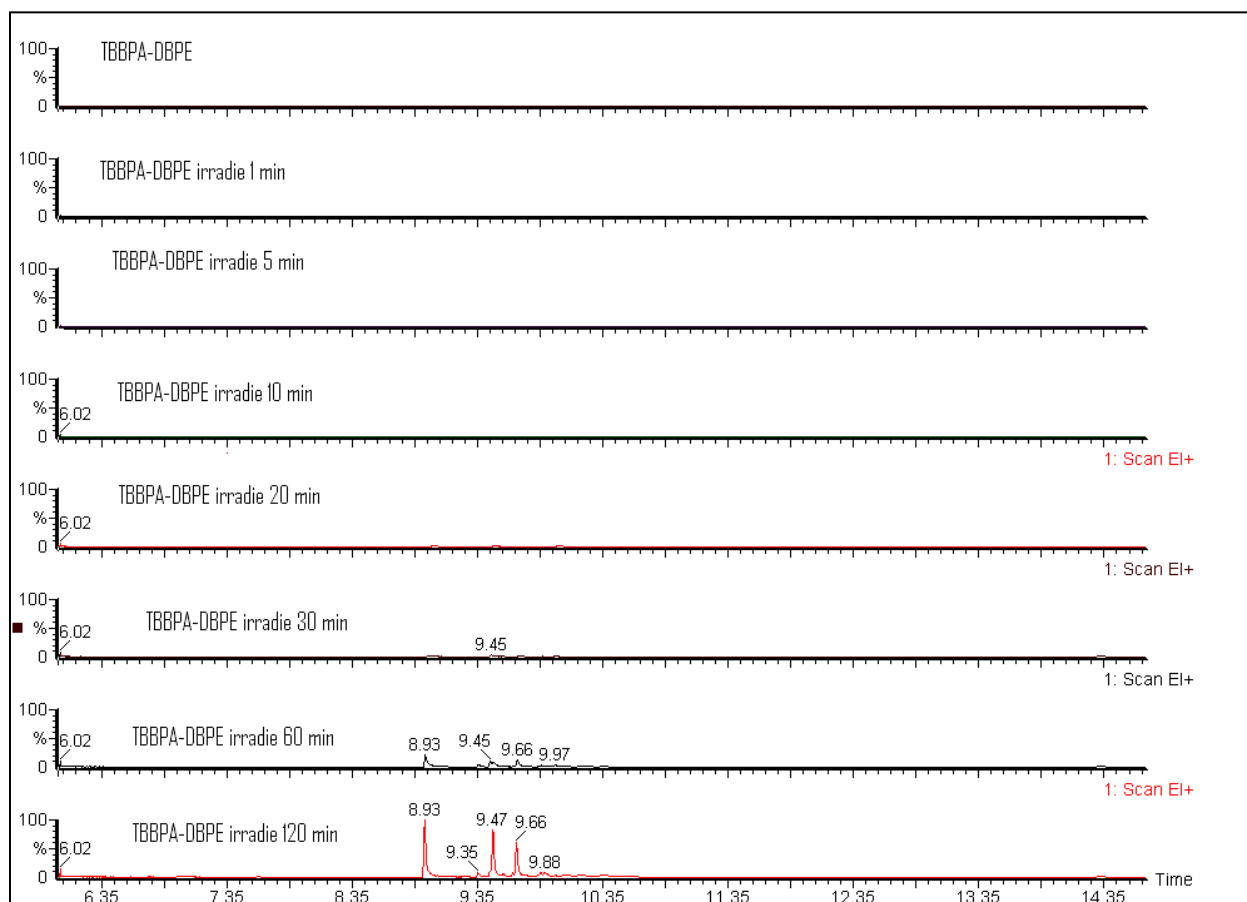


Figure 33 : Les chromatogrammes de la molécule TBBPA-DBPE irradiée de 1 min à 30 min dans l'intervalle de 6 min à 15 min

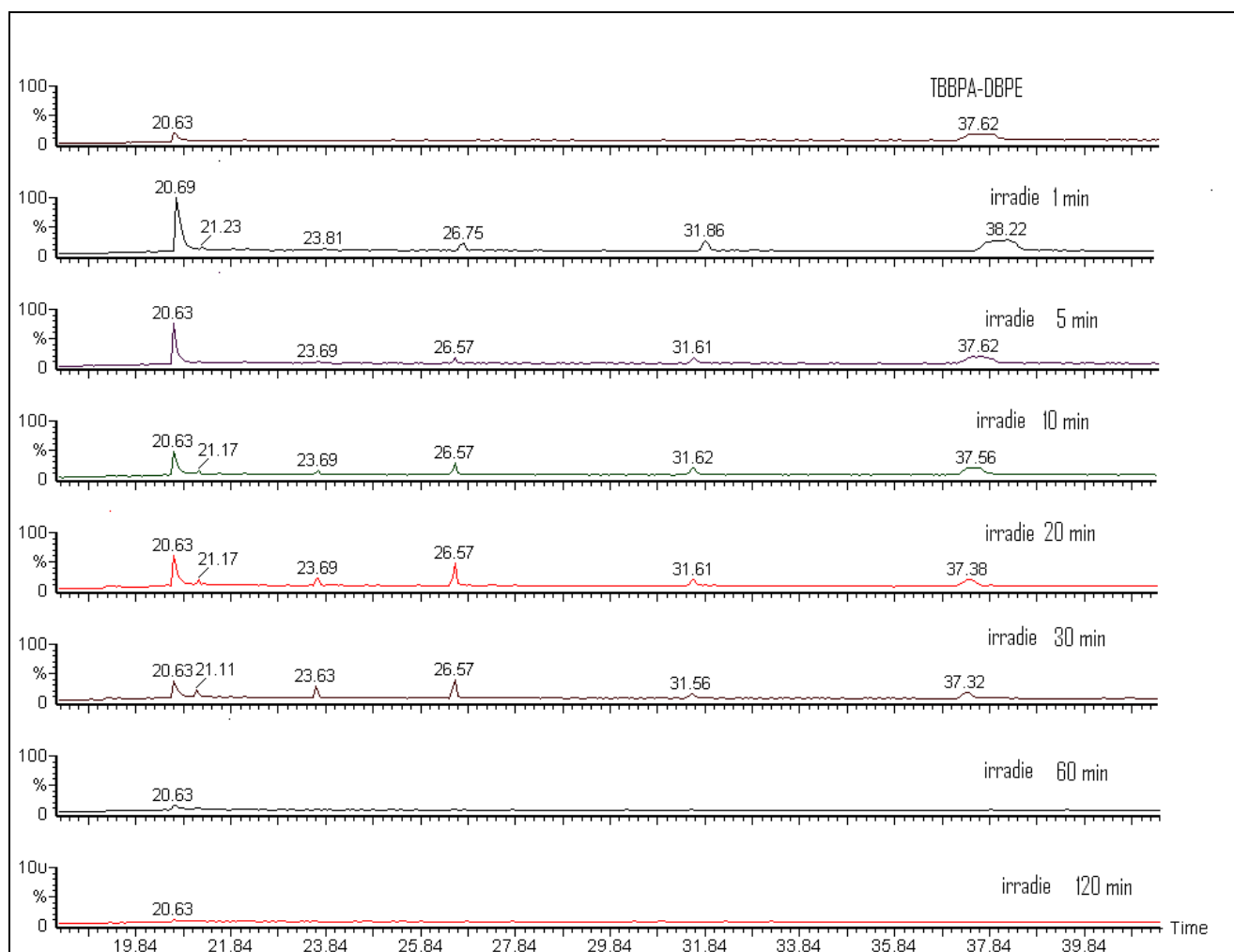


Figure 34 : Les chromatogrammes de la molécule TBBPA-DBPE irradiée de 1 min à 30 min dans l'intervalle de 13 min à 41 min

Les figures (*Figure 34* et *Figure 33*) représentent l'analyse GC-MS du TBBPA-DBPE en solution, pour observer les changements avant et après l'irradiation. Le pic du TBBPA-DBPE est observé à 37.32 min pour l'échantillon non irradié.

Dans l'échantillon irradié plus de 120 min, des nouveaux pics sont générés et augmentent avec le temps d'irradiation, en raison de la possibilité de formation de nouveaux sous-produits. Ces nouveaux sous-produits sont exposés dans les chromatogrammes GC-ms.

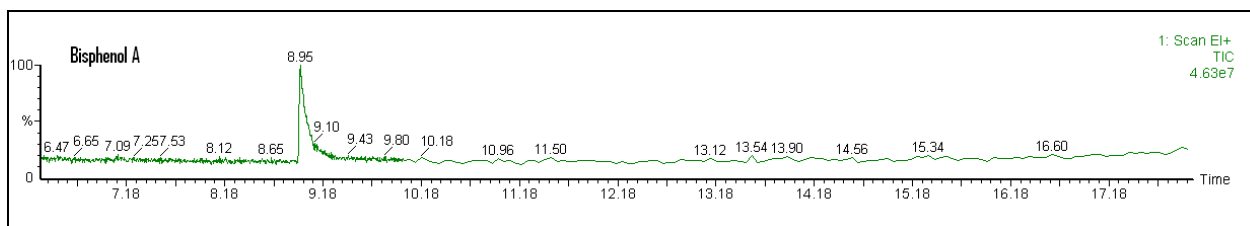


Figure 35 : Comparaison chromatogramme de Bisphénol-A avec les chromatogrammes du DBDE à différents temps d’irradiation

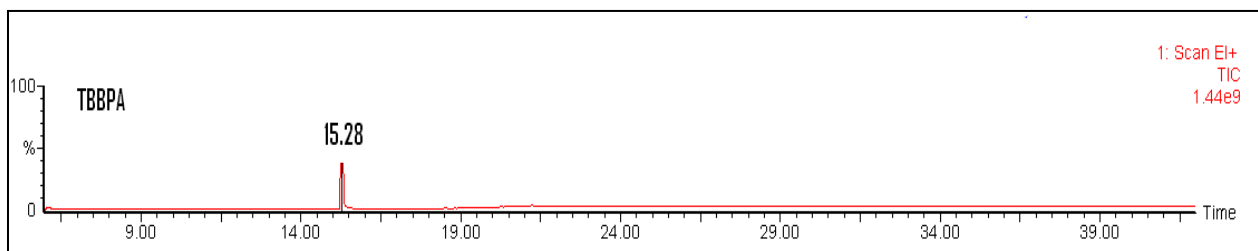


Figure 36 : Superposition des chromatogrammes du TBBPA

Nous avons injecté les étalons TBBPA (*Figure 36*) et BPA (*Figure 35*),-pour comparer leur temps de rétention avec celui de la molécule TBBPA-DBPE irradiée à différents temps de rétention afin d’identifier les pics inconnus avec des conditions GC-MS identiques. Le BPA possède un temps de rétention de 8.97 min et celui de 15.16 min correspond au TBBPA. Comme on peut le voir dans le sepectre de masse sur la *Figure 37* ci-dessous, les résultats des fragments caractéristiques du TBBPA-DBPE concordent avec nos prédictions. Ce spectre de masse est comparé avec la revue de la littérature.

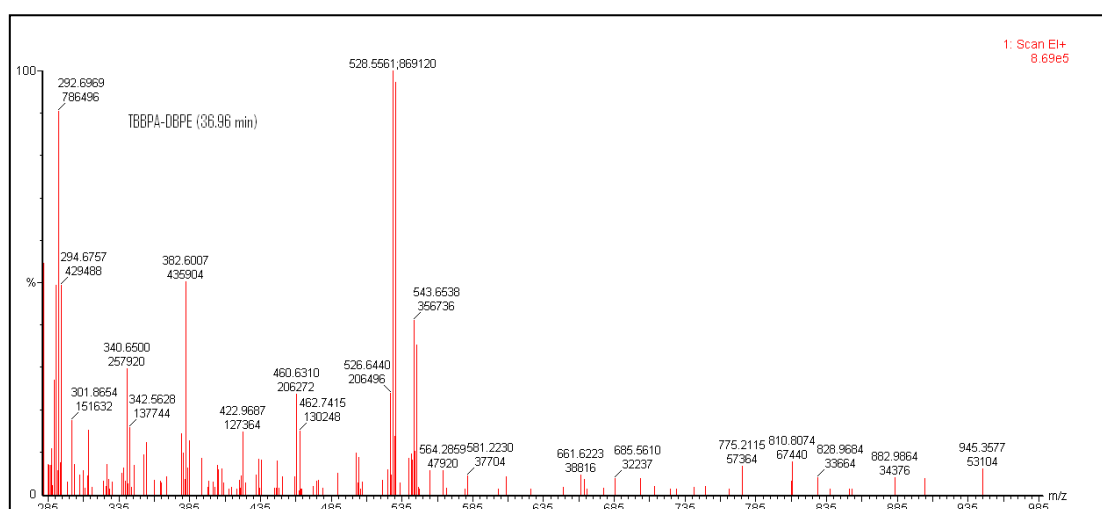


Figure 37 : Spectre de masse du TBBPA-DBPE. zoom 131 fois (285 à 985m/z)

L'ion moléculaire de masse 945 g/mole n'est pas observé sur le spectre de masse obtenu. Cela peut s'expliquer par la dissociation de la molécule en d'autres fragments non stables face à l'énergie d'ionisation par les électrons qui génèrent les pics de base les plus abondants. Ces fragments indiquent une débromination successive par la perte de l'atome de brome. Le clivage de la liaison éther (C-O-C) et de la liaison (C-C) du carbone tertiaire de TBBPA conduit à la formation du 2,6-dibromo-4-isopropylidène-phényloxonium-ion [$C_3H_5Br_2O$] de masse m/z 292. Les principaux ions sont formés par spectrométrie de masse (*Figure 37*) m/z : 543 et 330, ils sont respectivement compatibles avec l'ion radical [$C_{15}H_{10}Br_4O$] $^{\cdot-}$ du tétrabromobisphénolate, l'ion tribromophénolate [$C_6H_2Br_3O$] $^-$.

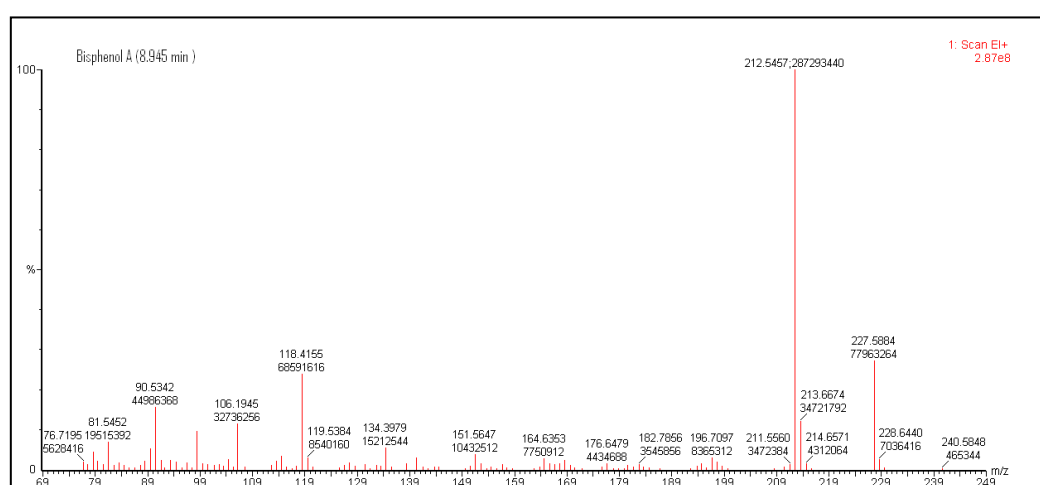


Figure 38 : Spectre de masse du Bisphénol A 228.64 g/mol

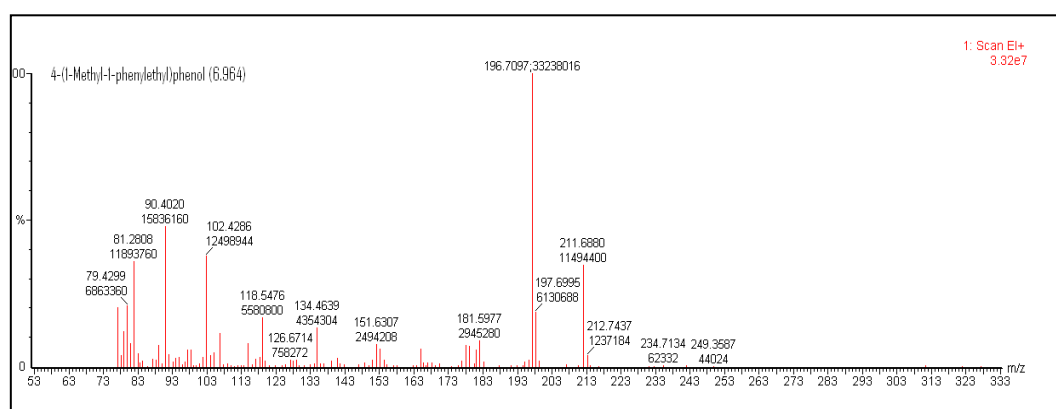


Figure 39 : Spectre de masse du 4-(1-Méthyl-1-phényléthyl) phénol 212.74 g/mole

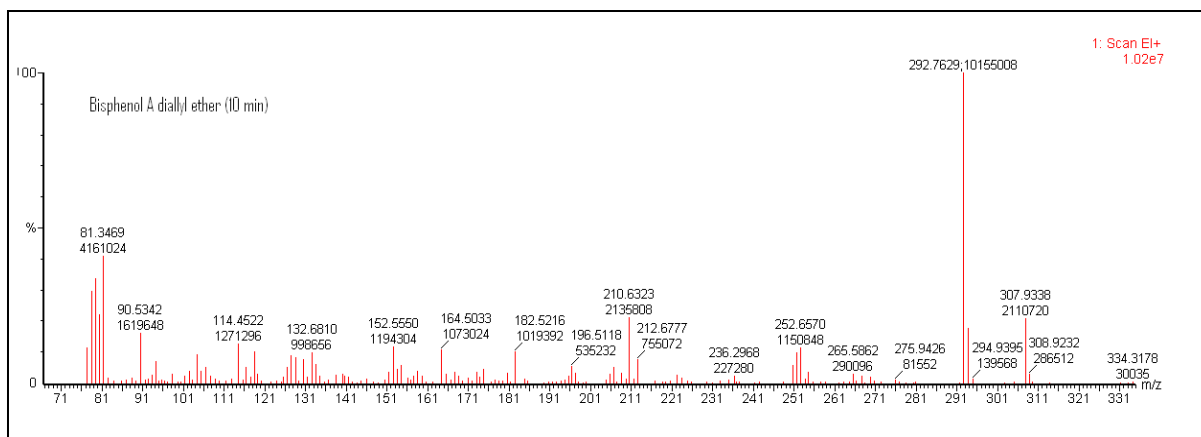


Figure 40 : Spectre de masse du Bisphénol A diallyl éther 308.41 g/mole

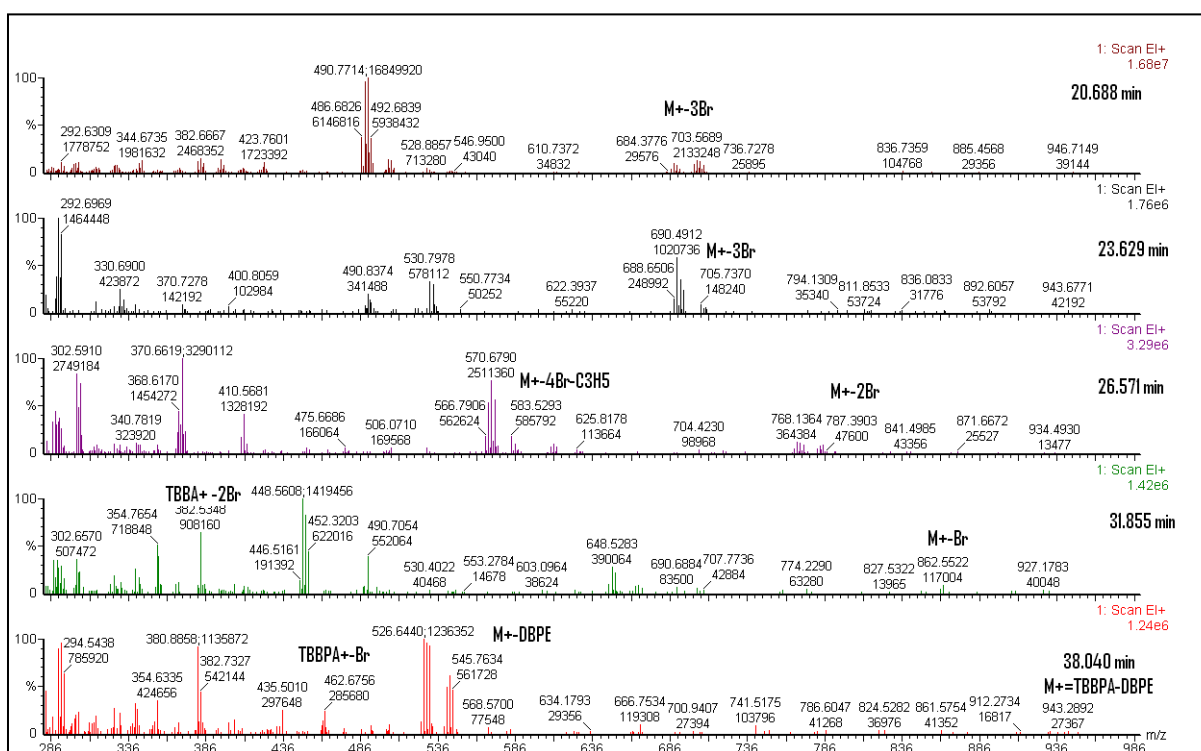


Figure 41 : Spectre de masse des molécules de hautes masses moléculaires formées lors de l'irradiation

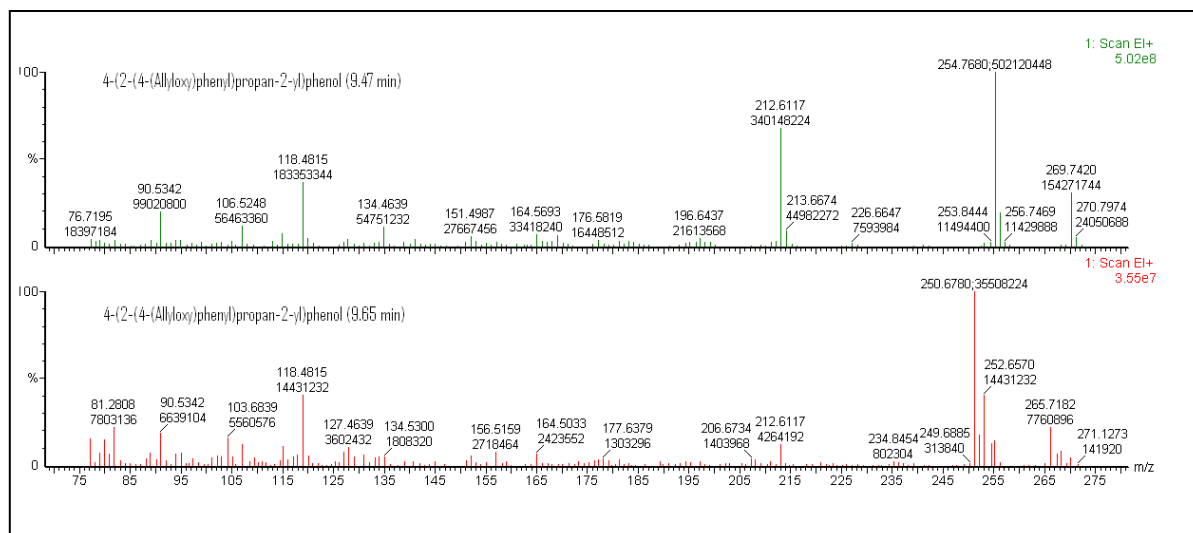
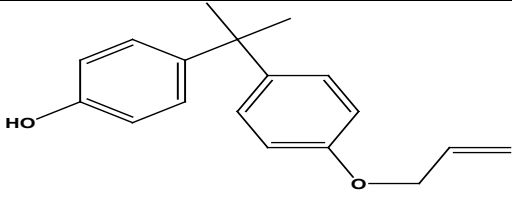
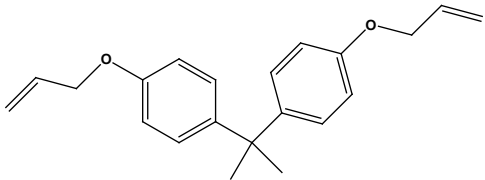
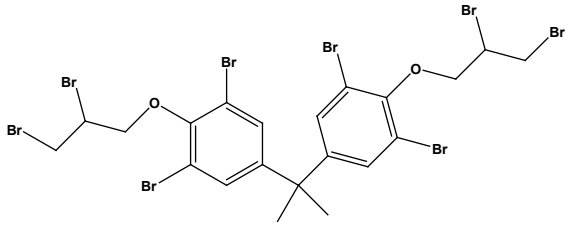


Figure 42 : Spectre de masse du 4-(2-(4-(Allyloxy) phényl) propan-2-yl) phénol

Dans le Tableau 10 sont présentées les structures moléculaires proposées lors de la photodégradation du TBBPA-DBPE.

Tableau 10 : Les données expérimentales utilisées pour l'identification des sous-produits par la chromatographie gazeuse GC-MS.

Temps de rétention (min)	m/z	Structure moléculaire	Nom de la molécule
6	212		4-(2-phénylpropan-2-yl) phénol
8	228.27		Bisphénol-A
9.47 et 9.65	268.15		4-(2 (Allyloxy)phényl)propan-2-yl)phénol

			
10	308		2,2-bis(4-(allyloxy)phényl) propane
20.68	703.56	TBBPA DBPE (-3Br)	-
23.629	705.73	TBBPA DBDE (-3Br)	-
26.57	787.39	TBBPA DBPE (-2Br)	-
31.855	862.552	TBBPA DBPE (-Br)	-
38.04	943.61		M = TBBPA-DBPE 2,2-bis (4-(2,3dibromopropoxy)-3,5-dibromophényl) propane

I.1.3 Mécanisme de la photodégradation proposé

Le schéma suivant (*Figure 43*), présente les étapes de débromation obtenues à partir des études faites par GC-MS. Les produits de dégradation finale ont des masses molaires inférieures à 300-400 g.mol⁻¹, tels que la faible bromée (1-2 brome atomes) d'espèces, de sorte que la toxicité des produits obtenus devient très faible.

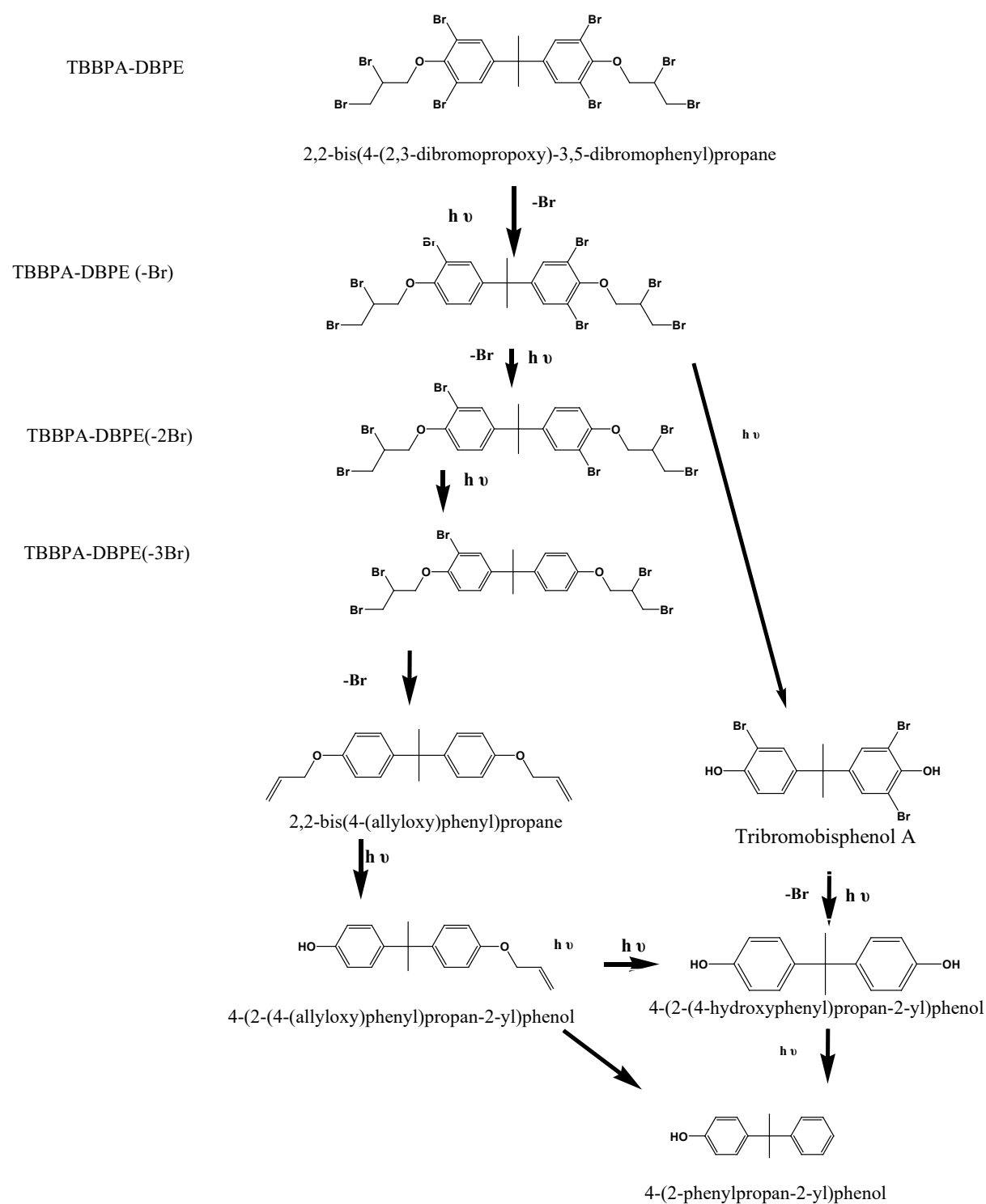


Figure 43: Les étapes de débromation du TBBPA-DBPE

I.2. Caractérisation du TBBPA-DBPE par UV-vis

La *Figure 44* présente des spectres d'absorption UV-visible du TBBPA-DBPE, dilué dans du THF à température ambiante et en utilisant diverses concentrations couvrant la gamme de 0,05 à 0,50 g/L.

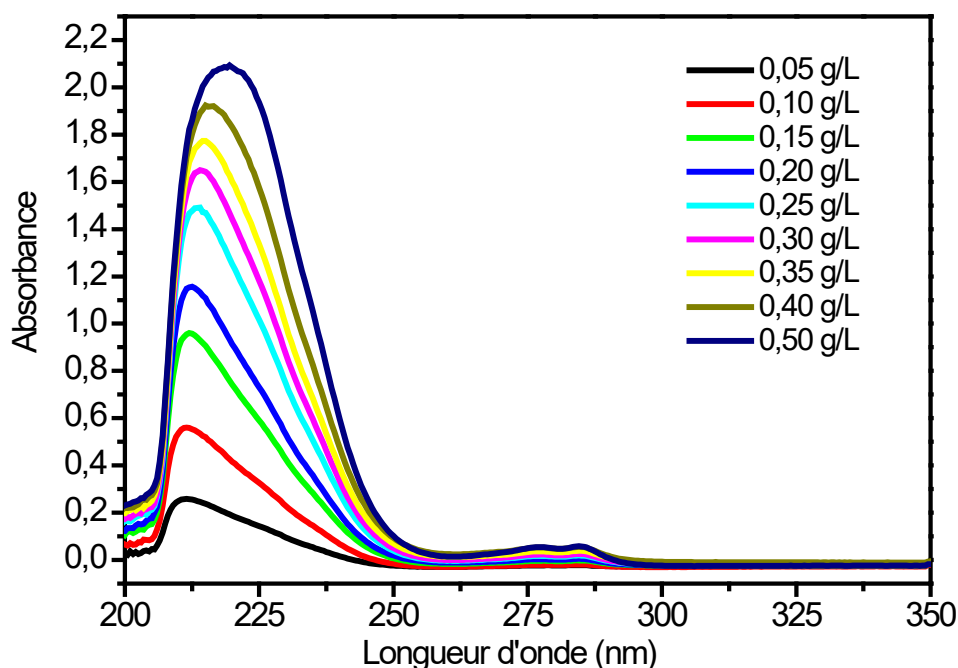


Figure 44 : Spectre UV-vis du TBBPA-DBPE pour les concentrations de : 0.05 ; 0.10 ; 0.15 ; 0.20 ; 0.25 ; 0.30 ; 0.35 ; 0.40 et 0.50 g/L.

La courbe d'étalonnage montre que la loi de Beer-Lambert est respectée à 212 nm pour des concentrations en TBBPA-DBPE inférieures à 0.3 g/L (*Figure 45*). Au-delà, cette loi n'est plus respectée en raison de la résolution des spectres UV-visible.

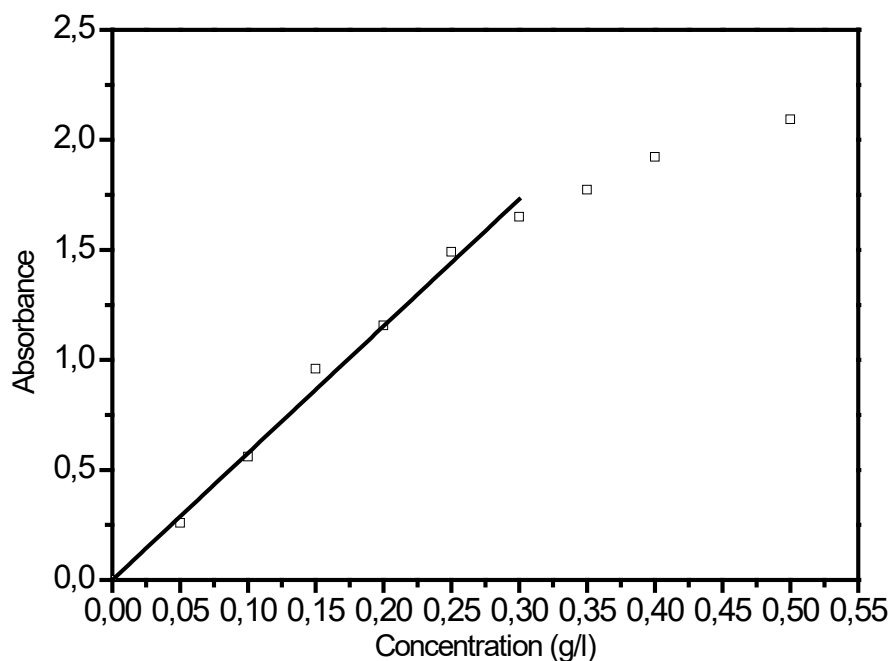


Figure 45 : La courbe d'étalonnage du TBBPA-DBPE dans THF pour la longueur d'onde maximale $\lambda = 212$ nm.

Comme on s'y attendait, la concentration conduit à une augmentation des hauteurs des bandes d'absorption dans la gamme 200-320 nm.

La principale bande d'absorbance montre une valeur d'absorption maximale ($\lambda = 212$ nm) correspondant à TBBPA-DBPE, on voit que la valeur d'absorbance augmente avec la concentration. Cette valeur de la longueur d'onde est considérée pour tracer la courbe d'étalonnage présentée dans la *Figure 45*.

Une relation linéaire est obtenue dans la gamme des concentrations TBBPA-DBPE étudiées. Il s'agit de la base de l'analyse de la cinétique de la photodégradation. Cette relation sera utilisée pour la suite de nos résultats. Le coefficient de corrélations $R^2 = 0.999$ est proche de 1 et la pente équivaut à $5,766 \pm 0.118$.

I.2.1 L'effet de la température sans irradiation

Les longueurs d'onde des pics d'absorption peuvent être corrélées avec les types de liaisons dans une molécule donnée. Cela s'avère utile pour déterminer les groupes fonctionnels présents dans une molécule.

Le spectre UV-visible de TBBPA-DBPE dans le THF est caractérisé par la présence d'un pic d'absorbance maximale $\lambda = 212$ nm. Comme illustré sur la *Figure 44*, cette longueur d'onde correspond à la transition électronique $\pi-\pi^*$ de la double liaison $C = C$ (bande dans le noyau

benzénique). Il est bien connu que l'irradiation fournit généralement non seulement une certaine quantité de photons en fonction du spectre UV-visible, l'intensité de la lumière et la durée d'exposition, mais aussi très fréquemment une augmentation de la température du support d'échantillon en raison de la partie infrarouge du spectre.

L'absorption de la température peut être observée en particulier si les temps d'exposition sont de l'ordre de minutes et sont en rapport avec le volume de l'échantillon, l'épaisseur, et en particulier à la diffusion thermique du matériau situé entre la source lumineuse et l'échantillon à analyser.

La stabilité thermique des échantillons non irradiés est ainsi évaluée afin de savoir si un changement de température ne pourrait pas induire un effet de photodégradation.

La *Figure 46* illustre les spectres UV-visible des TBBPA-DBPE exposés à différentes températures.

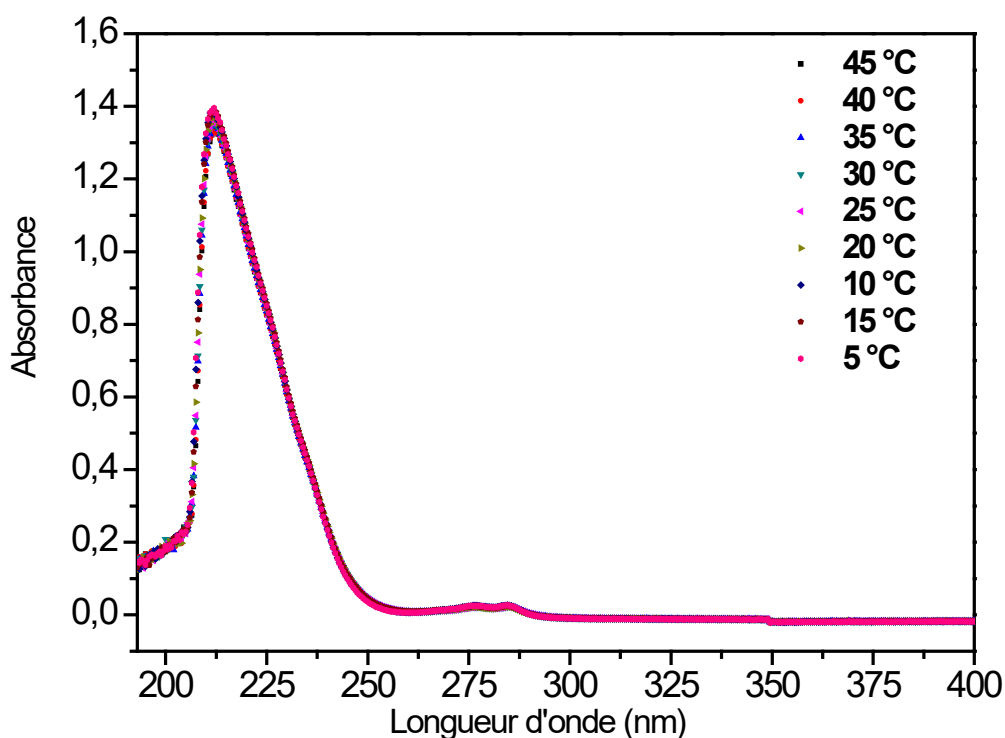


Figure 46 : Effet de la température la TBBPA-DBPE à une concentration du 0.16 mg/mL

La température ne provoque pas de disparition ou l'apparition de produits de dégradation. Le TBBPA-DBPE présente des bandes d'absorptions caractéristiques à peu près constantes sur la plage de températures de 5°C à 45°C. Ces expériences ont été menées sans irradiation, et la solution TBBPA-DBPE a été maintenue dans l'obscurité jusqu'à ce qu'une analyse soit faite. Ces résultats montrent clairement que le TBBPADBPE / Système THF n'est pas affecté par la

variation de la température et qu'aucune dégradation thermique importante de TBBPA-DBPE n'a eu lieu au cours du chauffage.

I.2.2 Etude de l'effet de rayonnement UV-vis sur TBBPA-DBPE

La photodégradation du TBBPA-DBPE se traduit par la diminution de l'intensité des bandes d'absorption à 212 nm, caractéristiques du TBPA-DBPE au cours du temps de l'irradiation. La photodégradation du TBBPA-DBPE est révélée par l'apparition de bandes d'absorption avec un certain retard à 240 nm et à 294 nm. La loi de Beer-Lambert étant respectée dans le domaine de concentrations étudiées, l'absorbance à 212 nm est directement convertie en conversion molaire (*Figure 47*).

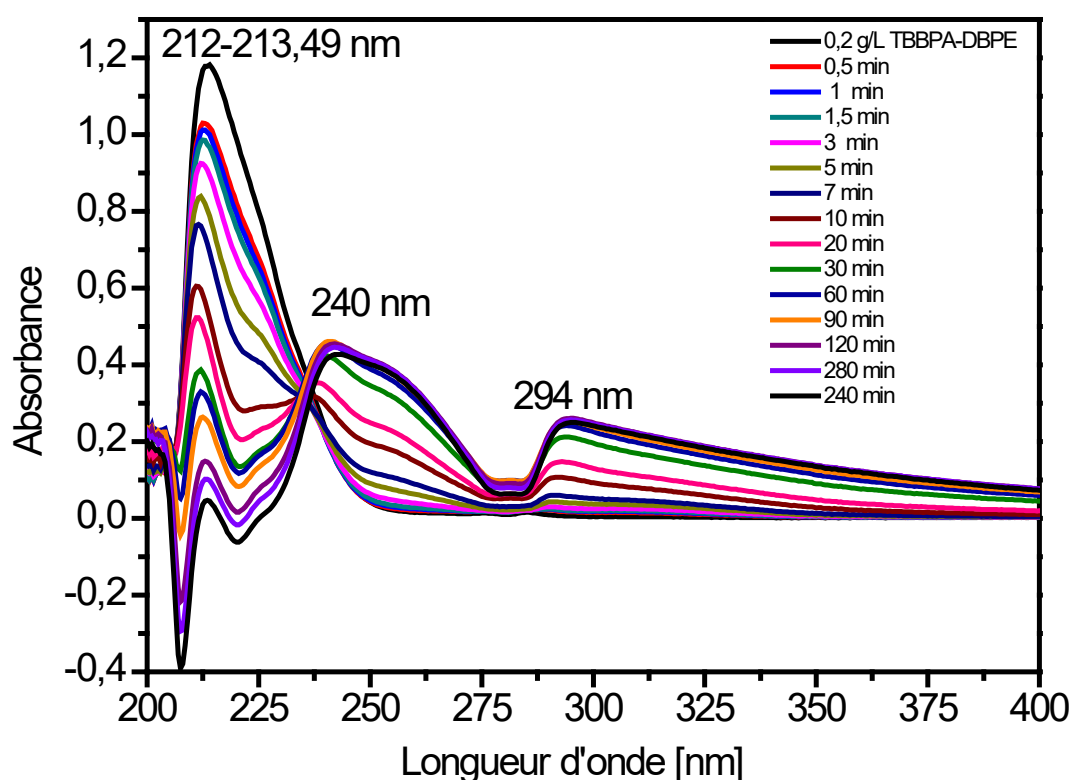


Figure 47 : L'effet de l'irradiation sur la molécule TBBPA-DBPE dans THF

Afin de vérifier la reproductibilité de ces résultats, l'influence de nombreux paramètres sur la photodégradation a été étudiée. Un grand nombre d'expériences cinétiques ont été menées par spectroscopie UV-visible en fonction de la concentration du TBBPA-DBPE, l'intensité d'irradiation, la distance entre l'échantillon et la source de lumière, et le temps d'exposition. La *Figure 47* présente un exemple de résultats obtenus en choisissant des échantillons irradiés pendant les périodes d'exposition entre 30 s et 280 min.

Il convient de souligner que chaque courbe correspond à une expérience individuelle c'est -à-dire, un échantillon irradié pendant un temps donné d'exposition n'a pas été irradié pour une autre période. Déjà le temps d'irradiation courte, inférieure à 5 min provoque des changements prononcés dans le spectre d'absorption TBBPA-DBPE avec une forte diminution de sa bande caractéristique à 212 nm (*Figure 48*).

Après 5 min d'irradiation, la principale bande bleu d'absorption est décalée vers 210 nm et cela a un effet t plus prononcé avec le temps. L'intensité de ce dernier groupe disparaît après 120 min d'irradiation.

La présence d'un point isobestique (c'est le point où se coupe les différents spectres), révèle la formation de nouveaux composés chimiques. Après un temps d'exposition de seulement 1 min, il est déjà possible d'observer la formation de nouvelles bandes autour de 250 nm et 294,5 nm. Les données quantitatives et qualitatives indiquent clairement que la bande de 212 nm diminue fortement produisant 95% de décomposition à 90 min.

La débromation réductive représente probablement le mécanisme principal de la photodégradation de PBDE [130]. Il est suggéré que la dissociation homolytique de l'Aryl-Br conduit à la débromination des PBDEs, génération des aryles, des radicaux de brome et ensuite des congénères moins bromés, PBDF et d'autres dégradations des produits.

Les radicaux aryles sont proposés pour le changement des atomes du brome à partir de leur matrice afin de parvenir à l'achèvement du processus de débromination [131, 132].

I.2.3. Etude cinétique du TBBPA-DBPE

Le suivi de la cinétique a été réalisé à la longueur d'onde maximale 212 nm. La concentration est calculée à l'aide de la courbe d'étalonnage. Cette méthode permet de déterminer la concentration exacte du TBBPA-DBPE. La *Figure 48* présente l'étude cinétique par spectroscopie UV-vis.

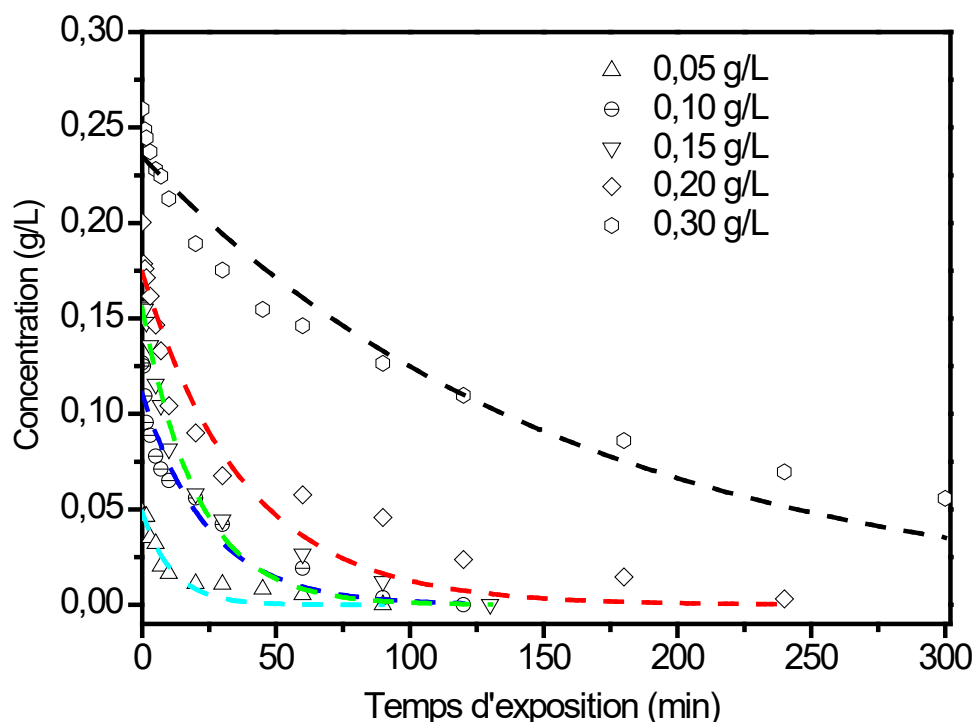


Figure 48 : Etude cinétique du TBBPA-DBPE dans THF par UV-vis

Les résultats présentés dans le Tableau 11 ci-dessous représentent les paramètres cinétiques de la photodégradation par UV-Vis.

Tableau 11 : Les paramètres cinétiques de la photo dégradation du TBBPA-DBPE

Concentration (g/L)	C_0 (g/L) et k (min^{-1})	Valeur expérimental	Erreur Standard	R^2	Temps de demi-vie (min)
0.05	C_0	0,049	0,002	0,95	7,8
	k	0,1	0,013		
0.1	C_0	0,11	0,005	0,94	16,9
	k	0,041	0,007		
0.15	C_0	0,16	0,004	0,93	14,2
	k	0,05	0,005		
0.2	C_0	0,18	0,007	0,98	26,4
	k	0,03	0,004		
0.3	C_0	0,25	0,006	0,93	109,7
	k	0,007	0,001		

I.2.4. Taux de la photodégradation du TBBPA-DBPE irradié dans THF

Le taux de la photodégradation (TDP (%)) est déterminé à partir de l'expression suivante :

$$\% TDP = \frac{C_0 - C_t}{C_0}$$

Avec C_0 : concentration de la solution initiale non irradiée

C_t : concentration de la solution initiale à l'instant t.

Le taux de la photodégradation du TBBPA-DBPE diminue de 100% à 67.7 % lorsque la concentration augmente de 0.05 à 0.3 mg/ml après 300 min d'irradiation.

La photodégradation la plus efficace est observée pour une concentration de 0,05 mg/ml, soit une très faible concentration. L'efficacité de la photodégradation diminue avec l'augmentation de la concentration en TBBPA –DBPE (*Figure 49*).

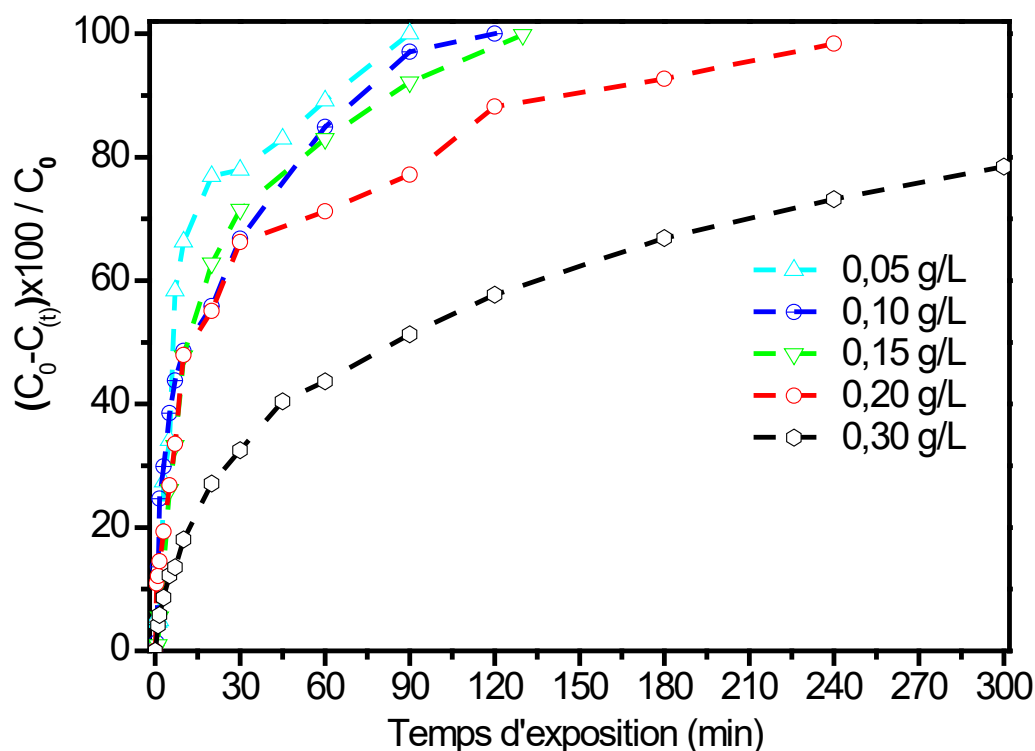


Figure 49 : Taux de la photodégradation du TBBPA-DBPE dans THF par UV-vis

L'étude cinétique de la dégradation photolytique du TBBPA- DBPE en fonction du temps et de la concentration initiale est réalisée en faisant varier la concentration en TBBPA- DBPE (dans le THF) de 0.15 mg/mL à 0.2 mg/mL et à 0.3 mg/mL. La *Figure 49* représente le taux de photodégradation pour chaque concentration en fonction du temps. La courbe montre qu'après 360 minutes d'irradiation, seule la solution contenant 0.15 mg/ml de polluant est presque complètement dégradée. Le temps nécessaire à l'élimination totale du produit varie donc avec

la concentration initiale. Notons que la disparition du TBBPA-DBPE est plus rapide pour la concentration la plus faible.

I.2.5. Evolution des bandes d'absorption

Pendant l'irradiation des différentes concentrations du TBBPA-DBPE, on observe la formation d'autres espèces.

Confirmée par la superposition du spectre d'absorption UV-visible (*Figure 50*) on aura une compétition entre le produit de départ (TBBP-DBPE) à $\lambda = 209$ nm et les autres espèces formées par la dégradation photolytique pour les deux bandes vers 250 nm et vers 290 nm. Quand le temps d'irradiation augmente, on a une stabilité de différentes espèces formées pour les concentrations 0.05, 0.10, 0.15, 0.2, et 0,3 mg/mL.

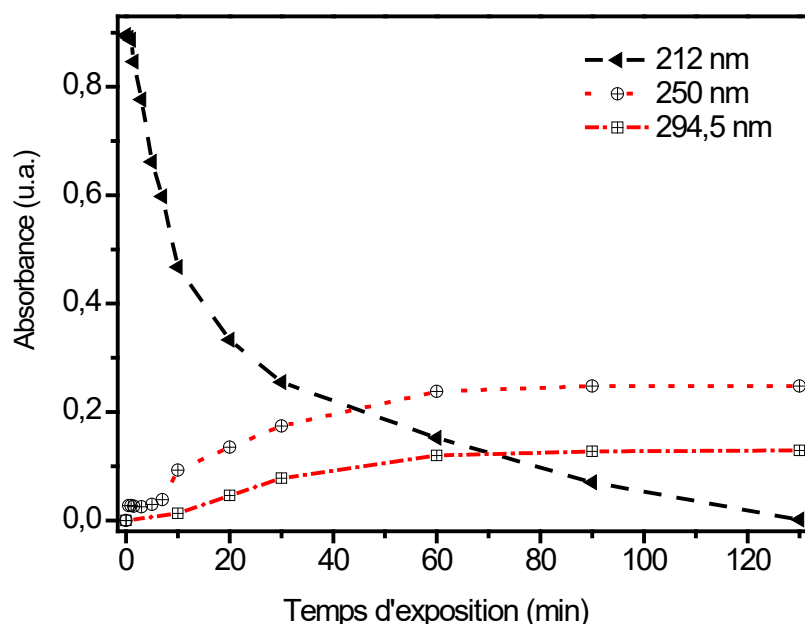


Figure 50 : Evolution des bandes d'absorption en fonction du temps d'exposition prisent à partir 212, 250 et 294,5 nm

L'évolution du TBBPA-DBPE et ses intermédiaires en fonction du temps d'irradiation est représentée dans la *Figure 50*. L'apparition de deux produits intermédiaires peut être clairement observée après 5 min d'irradiation. Les bandes à 280 et 296 nm (affectés à $n-\pi^*$ électronique excitation) continuent à croître et représentent l'homolytique décomposition au voisinage de la liaison C-Br et peut s'expliquer par la formation de congénères moins bromés substitués au TBBPA-DBPE. La bande à 250 nm grandit et se désintègre au cours des premières minutes d'irradiation et peut être attribuée à la présence de composés benzènes substitués. La première étape correspond à la débromination du TBBPA-DBPE à faibles congénères, qui se produit

rapidement et se poursuit au cours de l'irradiation (60 min). Le taux de TBBPA-DBPE de la photodégradation est plus important que la formation des photoproduits comme le montre la (*Figure 50*).

L'analyse des produits de photodégradation irradiés TBBPA-DBPE suggère un clivage homolytique de C-Br comme un processus dominant et comme une absence de rupture de la liaison O-aryle des produits formés. Cela s'explique probablement parce que la liaison Br-aryle énergie de dissociation ($\sim 335 \text{ kJ mol}^{-1}$) est plus faible que l'énergie de dissociation de la liaison O-aryl ($\sim 335\text{-}390 \text{ kJ mol}^{-1}$). D'autres chercheurs suggèrent que la photodégradation du PBDEs implique le clivage également de la liaison aryle-oxygène avec la génération de radicaux phénoxy et d'aryle.

I.3. Caractérisation par HPLC

I.3.1. Etude de la photodégradation du TBBPA –DBPE par HPLC

L'analyse HPLC est une technique efficace pour mesurer la concentration TBBPA-DBPE au cours des expériences de photodégradation, et contrôler et suivre la formation des autres molécules issues de la photodégradation.

Plusieurs concentrations du TBBPA-DBPE ont été injectées pour réaliser la courbe d'étalonnage afin de déterminer la concentration du TBBPA-DBPE en faisant des injections répétées au moins 3 fois à différentes concentrations (*Figure 51*).

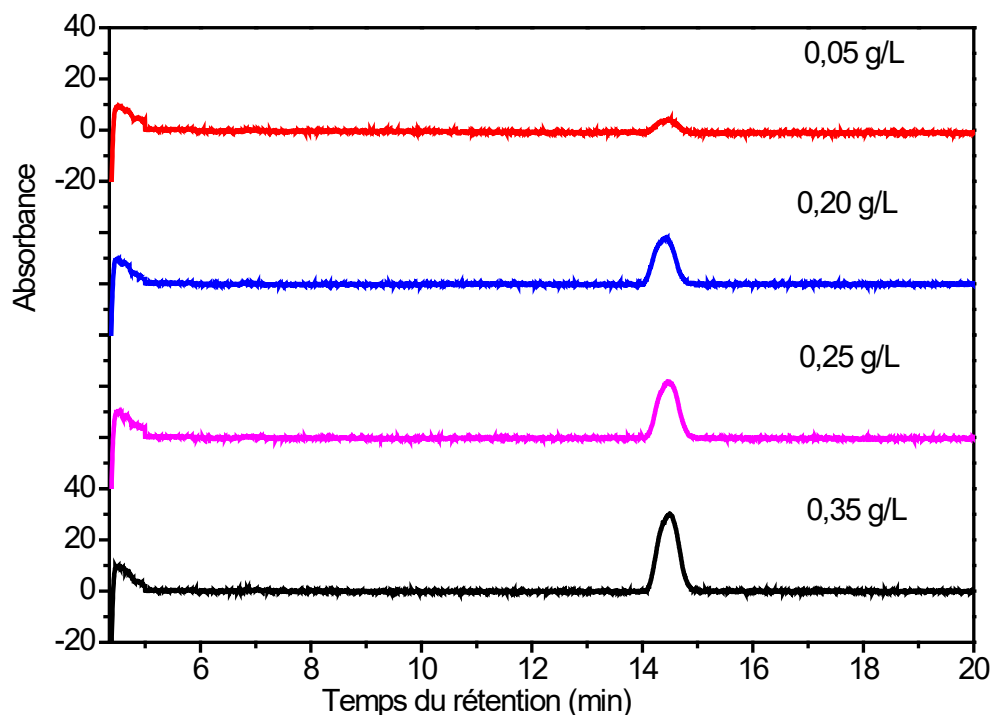


Figure 51 : Les chromatogrammes du TBBPA-DBPE dans THF à différentes concentrations

Ainsi une courbe d'étalonnage à quatre points est obtenue, qui a été utilisée pour la suite de l'analyse de l'échantillon. La linéarité de la méthode est évaluée par simple méthode, par la détermination de coefficient ($R^2 = 0.98$) obtenu par la régression linéaire.

I.3.2. Irradiation du TBBPA-DBPE

Les chromatogrammes HPLC du TBBPA-DBPE irradié et non irradié dans THF sont illustrés dans la *Figure 52*. Le pic du TBBPA-DBPE (I) présente un temps de rétention de 14.5 min.

Quand cette solution est exposée à la lumière UV-visible, la diminution de la concentration de TBBPA-DBPE est observée. La formation de nouveaux composés est aussi constatée et leurs concentrations augmentent, avec le temps de la photodégradation. En particulier, un produit intermédiaire (II) a été lu avec un temps de rétention de 12.5 min, ainsi qu'un autre produit issu de la photodégradation (III), avec un temps de rétention de 11 min.

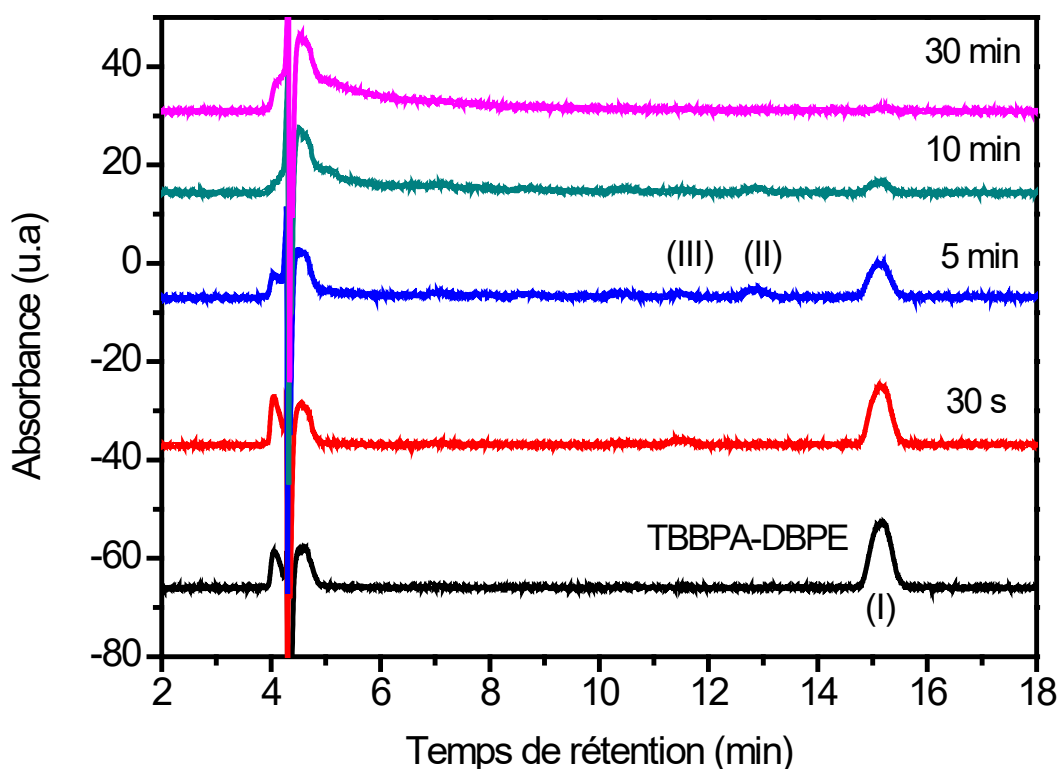


Figure 52 : Chromatogrammes HPLC du TBBPA-DBPE / THF non irradié et irradié ([TBBPA-DBPE] 0 = 0,15 g/L)

Il convient de souligner que le taux de décomposition TBBPA-DBPE s'avère évidemment très rapide, de l'ordre de secondes, contrairement à la littérature actuelle [129].

Après 30 min d'irradiation, presque 100% du TBBPA-DBPE a disparu. Après 3min d'irradiation, les concentrations du II et III augmentent fortement pour atteindre un maximum et la photolyse de ces composés devient importante. Les études précédentes suggèrent que le solvant THF est un donneur de protons.

Le taux de photodégradation des PBDEs conduit à la formation de congénères bromés y compris tri-, tétra- et penta-BDE. En outre, on constate ici la multiplication des composés formés et leur accumulation.

Ces résultats concordent avec nos résultats. Le THF présente donc une capacité de donneur de protons.

I.3.3. Effet de la concentration initial sur la dégradation TBBPA-DBPE

Les résultats d'analyse du HPLC réalisées avec TBBPA-DBPE non irradié ainsi qu'avec les échantillons TBBPA-DBPE irradié à différents temps d'irradiation, en fonction de la

concentration sont présentés dans la *Figure 53*. La disparition totale du TBBPA-DBPE est observée -après un temps d'exposition de 10 min.

La réaction de photolyse de TBBPA-DBPE suit une cinétique de pseudo-premier ordre, ce qui est similaire aux résultats obtenus précédemment pour la méthode d'analyse UV-visible. Les constantes de vitesse (k) et le temps demi-vies ($t_{1/2}$) sont présentés dans le Tableau 12.

Les constantes de vitesse de la réaction de photolyse sont : $0,130 \text{ min}^{-1}$ pour $0,10 \text{ g/L}$, $0,182 \text{ min}^{-1}$ pour $0,15 \text{ g/L}$, $0,144 \text{ min}^{-1}$ pour $0,20 \text{ g/L}$, $0,173 \text{ min}^{-1}$ pour $0,30 \text{ g/L}$, et $0,184 \text{ min}^{-1}$ pour $0,40 \text{ g/L}$.

Les valeurs des constantes de vitesse de la photodégradation dans les intervalles de tolérance montrent que les différences correspondant ne sont pas importantes. Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse d'une loi cinétique de pseudo premier ordre. Dans ce cas, la concentration initiale n'est pas importante, elle n'a pas d'effet sur les taux de la photodégradation. Les données issues de la photolyse de TBBPA-DBPE sont présentées dans les figures (*Figure 53* et *Figure 54*).

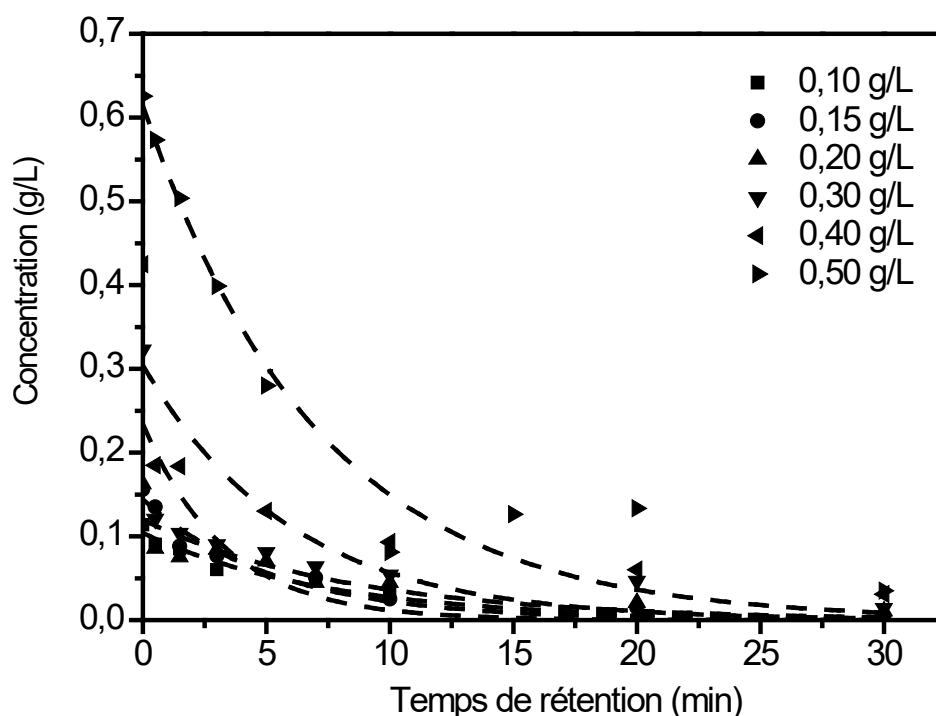


Figure 53 : Ordre cinétique du TBBPA-DBPE à différentes concentrations

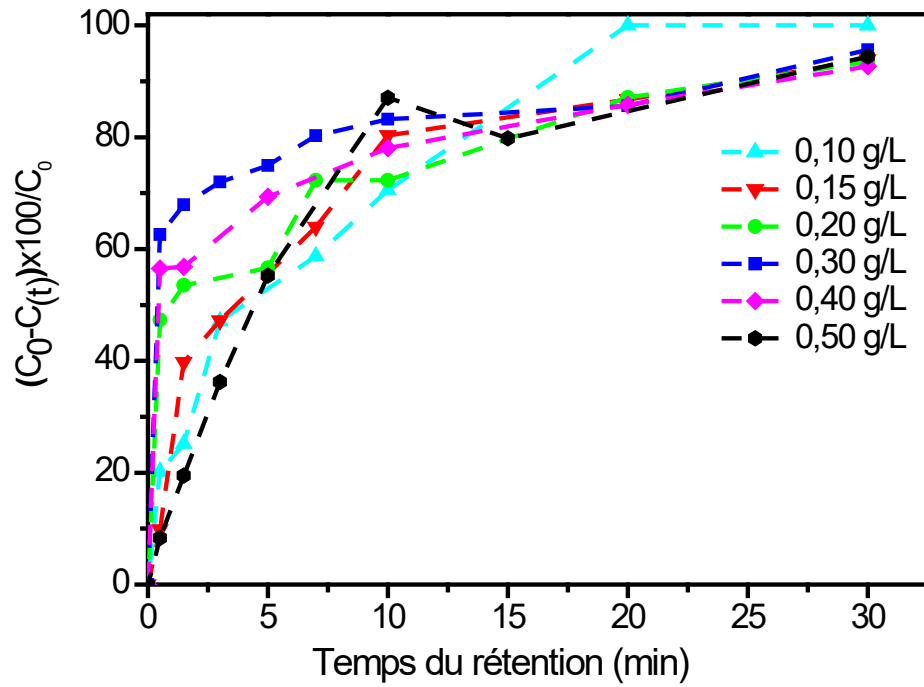


Figure 54 : Taux de photodégradation du TBBPA-DBPE

Les résultats des paramètres cinétiques sont présentés dans le Tableau 12 ci-dessous.

Tableau 12: Les paramètres cinétiques du TBBPA-DBPE

Concentration (g/L)	C ₀ et k	Valeur expérimentale	Erreur Standard	R ²	Temps de demi-vie t _{1/2} (min)
0,1	C ₀	0,11	0,005	0,97	5,16
	k	0,13	0,02		
0,15	a	0,15	0,009	0,95	3,71
	C ₀	0,19	0,03		
0,2	k	0,12	0,01	0,76	5,80
	C ₀	0,12	0,04		
0,3	k	0,23	0,04	0,60	2,32
	C ₀	0,30	0,13		
0.4	k	0,31	0,06	0,64	4,12
	C ₀	0,17	0,10		
0.5	k	0,62	0,03	0,95	4,90
	C ₀	0,14	0,02		

I.4. Analyse RMN ^1H

I.4.1. Préparation des échantillons

La molécule modèle TBBPA-DBPE est solubilisée dans du THF et placée dans une cuve en quartz a une épaisseur de 1mm pour ensuite être irradiée grâce à une lampe UV-vis (LC8). Pour notre expérience, différents temps d'irradiation sont utilisés.

Le mélange ainsi obtenu est placé dans une étuve à une température de 50°C afin d'évaporer le THF, sans dégrader les produits d'irradiation.

Les échantillons sont analysés ensuite par RMN- ^1H avec un spectromètre Brüker de 300 MHz (16 scans, délai entre impulsion de 6s). Pour cela, les produits d'irradiation sont solubilisés dans du CDCl_3 contenant de TMS comme référence, la concentration des échantillons est de 10 mg dans 3 ml de CDCl_3 .

I.4.2. Analyse RMN ^1H

D'après l'analyse RMN- ^1H , nous obtenons les résultats suivants :

Après l'irradiation, on note l'apparition des pics correspondants à différents déplacements chimiques et une disparition progressive des pics correspondant au produit de départ. Ces résultats sont présentés dans les figures (*Figure 55*, *Figure 56*, *Figure 57*, *Figure 58* et *Figure 59*).

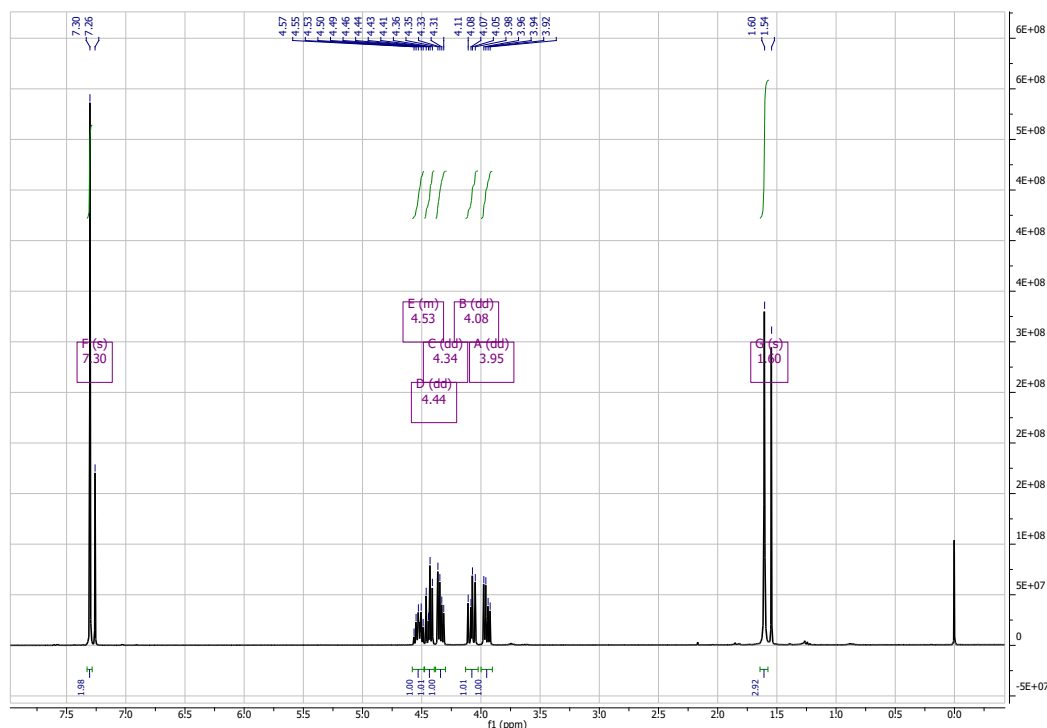


Figure 55 : Spectres RMN ^1H du TBBPA-DBPE en solution avant irradiation (solvant : CDCl_3)

L'examen du spectre montre un singulier pour les trois hydrogènes correspondant (CH_3 , 6 H) blindé à 1.60 ppm ainsi qu'un singulier plus déblindé intégrant un nombre de deux hydrogènes (Ar-H, 4 H) à 7.30 ppm. Bien évidemment l'intégration montre clairement que le multiple correspond au groupement (CH-Br , 2H) avec une constante de couplage $^2J = 9.8 \text{ Hz}$, $^3J = 5.0 \text{ Hz}$ autre pic du CH_2Br , 2H dd à une constante de couplage $^2J = 9.8 \text{ Hz}$, $^3J = 5.1 \text{ Hz}$ on observe CH_2Br , 2H pour le dd $^2J = 10.8 \text{ Hz}$ et $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ de même OCH_2 , 2H dd 9.8 Hz en termine Aro- CH_2 , 2 H dd $^2J = 9.8 \text{ Hz}$ et $^3J = 5 \text{ Hz}$.

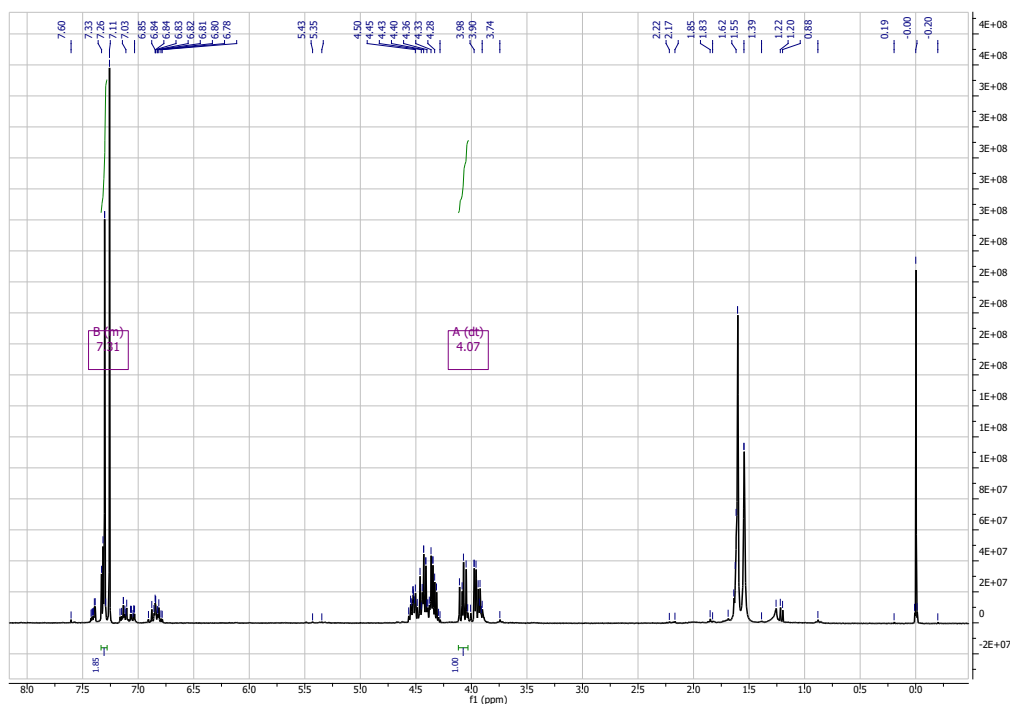
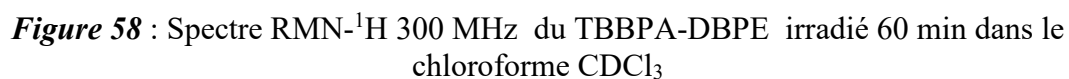


Figure 56 : Spectre ^1H -RMN 300 MHz du TBBPA-DBPE irradié 30 min dans le chloroforme [CDCl_3]

Après une irradiation du TBBPA-DBPE (30 min), les nouveaux déplacements chimiques apparaissent sur le spectre RMN entre 6.5 ppm et 7.5 pm. Ces déplacements sont ceux du Bisphénol-A et bisallyléther qui peuvent être comparés à ceux relevés dans la littérature. Toutefois, il s'avère très difficile d'identifier ce mélange par analyse RMN.



Thèse de doctorat en cotutelle entre l'Université Cadi-Ayyad
et l'Université de Lille1-Sciences et Technologies

Page 117

le principal objectif de cette photodégradation de la molécule initiale. Nous avons exploité l'intégrale à un déplacement 7.33ppm, qui correspond au proton lié avec le cycle aromatique pour calculer le taux de conversion. La débromination du TBBPA-DBPE est très rapide dans le THF, des auteurs ont observé que le THF donne de l'hydrogène. Cette réaction se déroule suivant des étapes : remplacement successif d'un halogène par atome d'hydrogène, cela confirme une séquence de réduction des radicaux Br qui se substitue par l'hydrogène.

Le taux de conversion du TBBPA-DBPE durant 120 min d'irradiation dans THF est de 90 % (conversion d'Ar-Br en Ar-H).

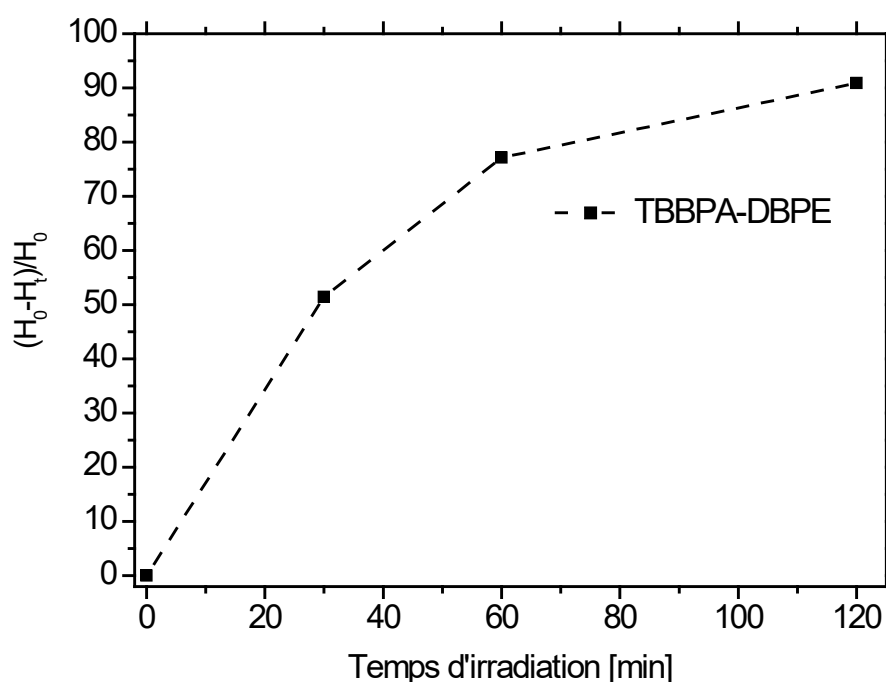


Figure 59 : Cinétique sur l'effet d'irradiation UV-vis par la RMN du proton

II. Etude de la molécule DBDE**II.1 Analyse par spectroscopie UV-Visible de la photodégradation du DBDE****II.1.1. Les vitesses de la réaction de photolyse**

La vitesse de la réaction de photolyse dépend de certains facteurs, à savoir la température, des catalyseurs, ainsi que la concentration des réactifs. La vitesse d'une réaction en une seule phase, est définie comme la disparition d'un réactif ou l'apparition d'un produit par rapport au temps. La vitesse de la photodégradation s'avère toujours proportionnelle à la concentration du réactif. La photodégradation se développe avec le temps à faible concentration des réactifs. Si le même nombre de molécules se décompose par unité de temps jusqu'à ce qu'il n'y ait pas plus de molécules dans la réaction, la réaction d'ordre zéro s'écrit comme suit :

$$k = \frac{d[A]}{dt}$$

k est la vitesse de la réaction, t est le temps d'exposition par rayonnement UV-vis.

Dans la réaction de premier ordre, la vitesse est proportionnelle à la variation de la concentration d'un seul réactif. La vitesse de la réaction s'exprime comme suit :

$$V = k[A] = -\frac{d[A]}{dt}$$

Pour la réaction du deuxième ordre, l'équation est la suivante :

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k [A] [B] \text{ ou } V = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

La vitesse de la réaction est proportionnelle à la variation de la concentration pour les deux réactifs.

II.1.2. Spectre UV-vis du DBDE dans THF

Nous avons préparé une série de solutions en DBDE à différentes concentrations dans le THF : 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.40, 0.45 et 0.5 g/L (température ambiante de

25°C). Les spectres UV-visible permettent d'identifier les bandes caractéristiques de nos échantillons. D'après les spectres, nous observons trois bandes : 229 nm, 275 et 310 nm (*Figure 60*). Ces bandes correspondent à des transitions vibrationnelles des C-Br. La bande caractéristique de notre produit correspond à $\lambda_{\max}$ et est égale à 285.5 nm, due à la transition $\pi-\pi^*$ de la double liaison des phényles. Une autre bande localisée à 278 nm peut être due à la transition du doublet de l'oxygène de l'éther $n-\pi^*$ selon la base des données UV-vis.

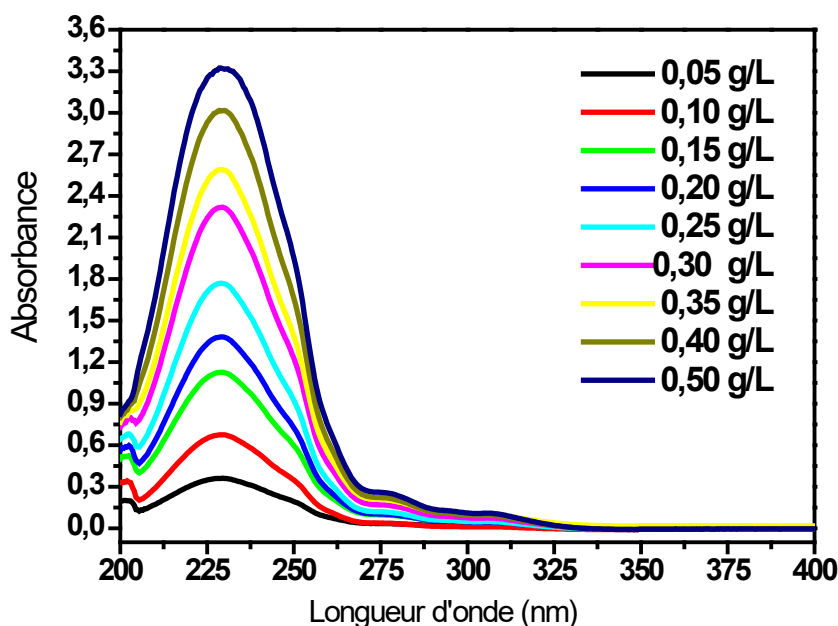


Figure 60: Spectres UV/VIS dans THF pour [DBDE] = 0,05-0,5 mg/ml à T = 25°C.

La courbe d'étalonnage a été tracée en portant l'absorbance du DBDE pour la longueur d'ondes 229 nm en fonction de la concentration de la solution. Nous avons trouvé une droite linéaire avec un facteur de corrélation égal à $R^2 = 0.996$ et une pente de (7.419+/-0.089).

II.1.3. La cinétique de la photodégradation

Afin de travailler dans les mêmes conditions, le premier spectre UV-vis de la molécule initiale reste enregistré avant de lancer l'irradiation. Le spectre du solvant est enregistré à chaque début de l'expérience.

Le THF est soumis à l'irradiation UV-vis. On constate un faible effet sur le THF d'après son spectre UV-vis. Le spectre UV-visible de la molécule initiale DBDE dans THF (avant irradiation) montre une bande proche de 229 nm, attribuée à la transition électronique $\pi-\pi^*$ des noyaux aromatiques. Nous notons que l'absorption des composés aromatiques apparaît généralement dans l'intervalle de 210-275 nm, en fonction du substituant sur le benzène.

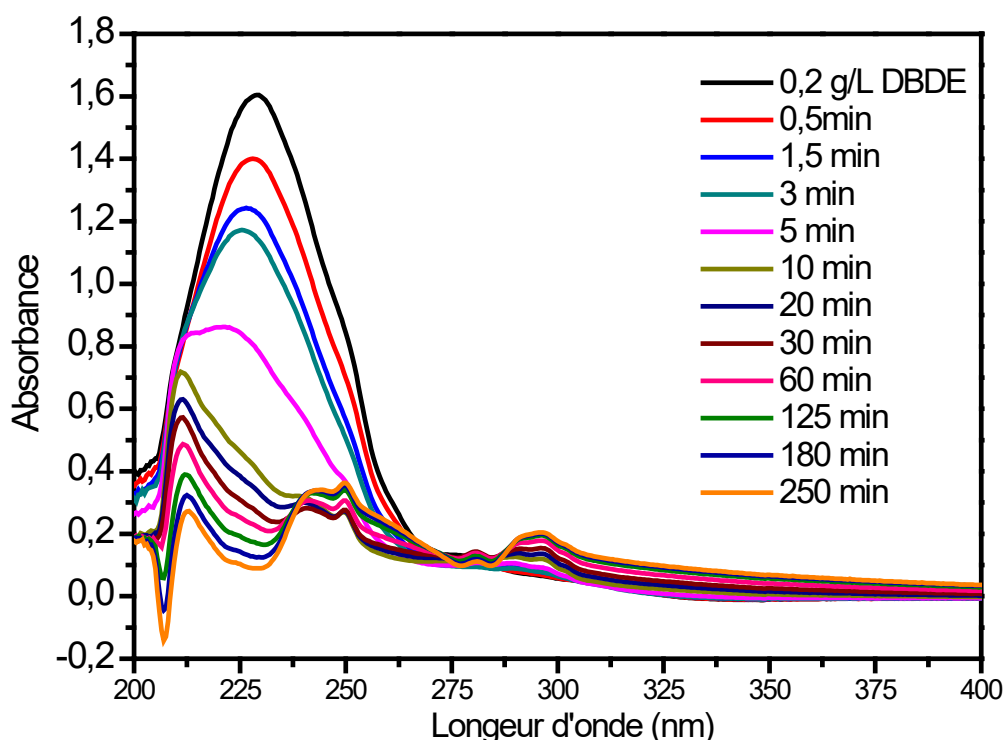


Figure 61: Exemple d'irradiation du DBDE sous rayonnement UV-vis montrant une évolution du spectre UV/Vis du DBDE dans THF lors de la photodégradation en fonction du temps d'irradiation ($[DBDE] = 0,2 \text{ mg/mL}$)

Afin de vérifier la reproductibilité et étudier l'influence de nombreux paramètres sur la photolyse, un grand nombre d'expériences cinétiques sont menées par spectroscopie UV-visible en fonction de la concentration DBDE, l'intensité d'irradiation, la distance entre la source de lumière et l'échantillon et le temps d'exposition. La *Figure 61* présente un exemple de résultats obtenus à partir de radiation en choisissant des échantillons irradiés pendant les périodes d'exposition entre 30 s et 250 min.

Chaque courbe correspond à une expérience individuelle, en exposant un échantillon à l'irradiation pendant une durée d'exposition non continue, avec un pas de 0,5 min, car on a remarqué des changements à chaque pas de 0,5 min. Cela est indiqué dans le spectre d'absorption UV-vis du DBDE dans la *Figure 61*, avec une forte diminution de sa bande caractéristique à 229 nm. Cette baisse se développe avec le temps d'exposition d'UV-visible, accompagnée d'un changement de l'absorption principale et la longueur d'onde inférieure. L'intensité de la dernière bande 229 nm semble atteindre une valeur constante au bout de 250 minutes d'irradiation.

Ce comportement d'absorbance peut être expliqué par la formation des congénères moins bromés de DBDE car ils absorbent à des longueurs d'onde plus courtes que DBDE.

On observe également l'apparition d'une nouvelle bande à une longueur d'onde $\lambda = 228$ nm, et d'autre, en particulier autour de 250, 280 et 296nm, La première étape correspond à la débromination du Déca-BDE à de faibles congénères qui se produit rapidement et se poursuit pendant l'irradiation.

Les données qualitatives indiquent clairement que la bande centrale de 228 nm de DBDE est fortement diminuée à 92% de décomposition à un temps d'exposition de 90 min (*Figure 64*).

II.1.4. Effet de la température sur DBDE/THF sans irradiation

L'effet de la température sur l'absorbance du DBDE est étudié par spectrophotomètre Cary 100 UV-vis relié au Peltier, qui nous a permis de contrôler la température. La *Figure 62* montre dans la gamme de température étudiée allant de 5°C jusqu'à 45°C, qu'aucune variation significative n'est observée. Ceci reflète une grande stabilité thermique de la solution du DBDE vis-vis de la température.

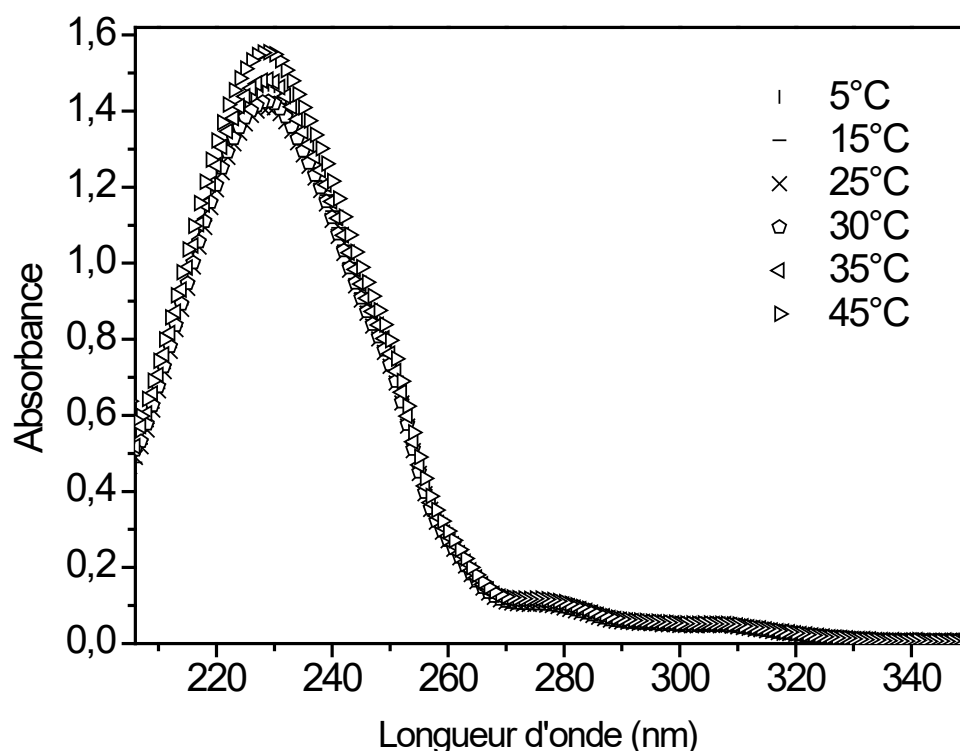


Figure 62: Spectre UV-vis enregistrés pour le DBDE à différentes températures.

II.1.5. Effet de la concentration initial du DBDE sur la photodégradation

La concentration du polluant possède un effet important sur le processus de la photodégradation. L'effet de la concentration initiale de DBDE sur le taux de la photodégradation de la lampe LC8 est étudiée sur la plage de concentration de 0,05 à 0,3 g /L. En fonction du temps, la bande 229 nm diminue rapidement et ce, de façon exponentielle jusqu'à la disparition totale du DBDE après 120 min d'irradiation.

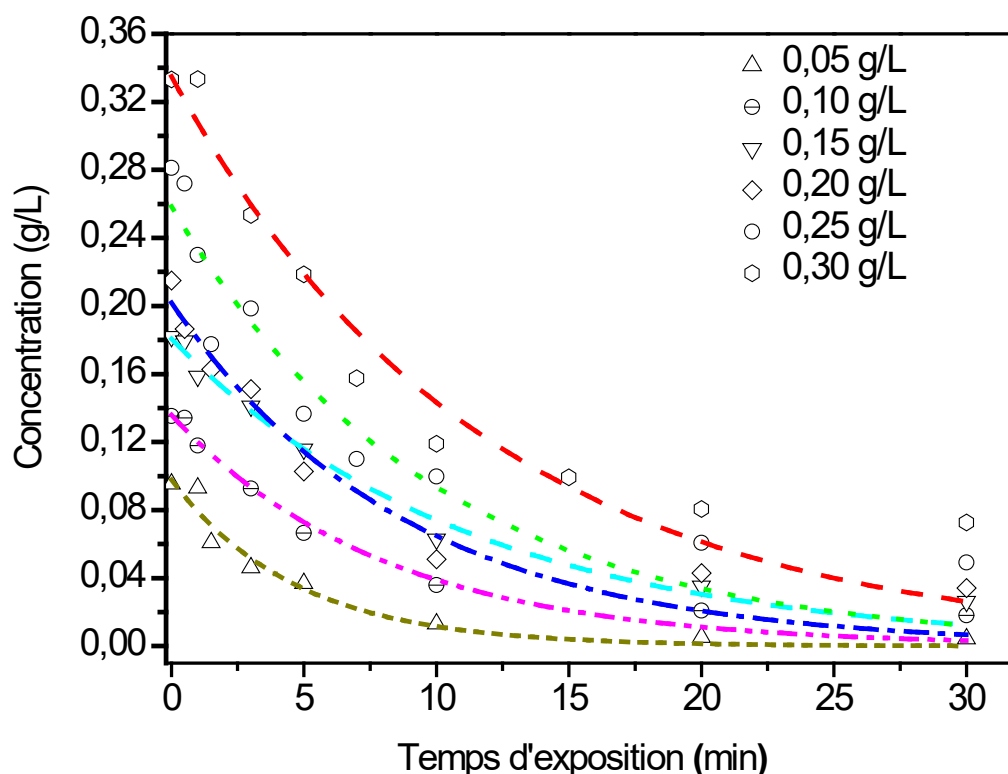


Figure 63: Etude d'ordre cinétique du DBDE dans THF par UV-vis pour différentes concentrations

Les constantes de vitesse de la photodégradation sont déterminées à partir de la pente $C_t = C_0 e^{-kt}$ par rapport aux courbes temporelles, C_0 c'est la concentration du DBDE au temps zéro et $C_{(t)}$ est la concentration à un temps t (Figure 63).

La constante de vitesse apparente semble être indépendante de la concentration et par conséquent, permet de déterminer l'activité catalytique. En outre, le temps de demi-vie correspondant ($t_{1/2}$), (qui présente le temps nécessaire pour réduire à 50% la concentration initiale du DBDE) montre que la photodégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du DBDE (Tableau 13).

A faible concentration du DBDE, le taux de la photodégradation est plus élevé par rapport au taux d'une concentration plus élevée, tandis que le taux de la photodégradation augmente avec une augmentation de la concentration initiale du déca-DBE dans le cas d'analyse UV-vis (*Figure 64*).

La raison présumée est que la concentration initiale du DBDE a augmenté. En revanche, les concentrations de radicaux hydroxyles restent constantes pour toutes les molécules déca-BDE. Donc la méthode de conversion se révèle relativement non spécifique, et les produits formés ne peuvent pas être clairement déterminés par cette procédure. Cependant avec la procédure HPLC, il semble que le taux de la photodégradation est plus rapide pour les concentrations irradiées.

Tableau 13 : Récapitulatif des paramètres cinétiques expérimentaux du DBDE dans THF par HPLC

Concentration (g/L)	C ₀ et k	Valeur	Erreur standard	R ²	Temps de demi-vie t _{1/2} (min)
0,05	C ₀	0,09	0,01	0,96	3,29
	k	0,21	0,03		
0,1	C ₀	0,13	0,01	0,97	5,62
	k	0,12	0,01		
0,15	C ₀	0,18	0,01	0,98	7,86
	k	0,08	0,01		
0,2	C ₀	0,20	0,01	0,94	6,15
	k	0,11	0,01		
0,25	C ₀	0,25	0,01	0,89	6,89
	k	0,10	0,01		
0,3	C ₀	0,33	0,01	0,94	8,25
	k	0,08	0,01		

Cette augmentation de t_{1/2} exprime la difficulté croissante à éliminer des concentrations de plus en plus grandes dans le cas d'analyse UV-vis.

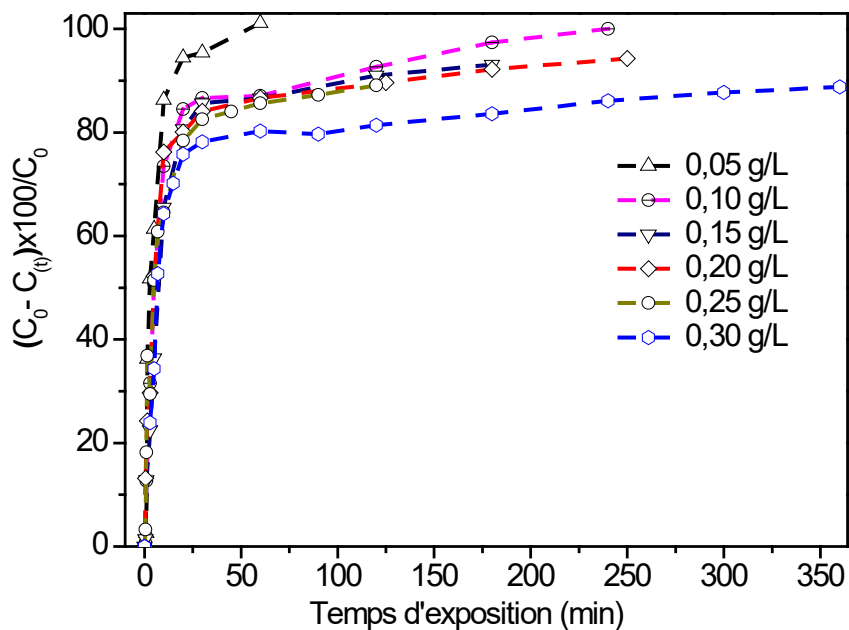


Figure 64 : Taux de la photodégradation du DBDE dans le THF

La réactivité dans l'UV-visible d'une espèce ou des différentes espèces probablement formés après l'irradiation est illustrée sur la *Figure 65*, qui représente l'évolution de ces produits formés définis par ses bandes absorbantes données en (nm) en fonction du temps.

Au delà des premières minutes d'irradiation, nous notons que les produits formés ainsi que le produit de départ entrent en compétition face à d'autres produits.

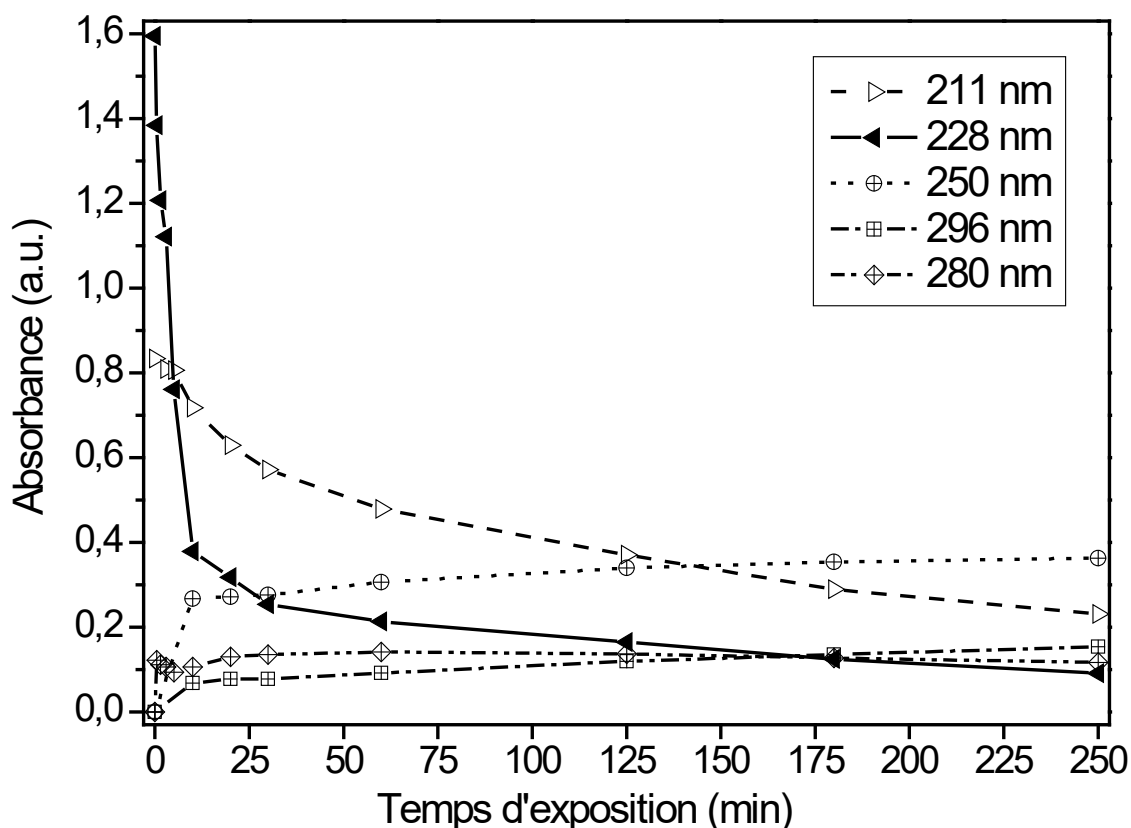


Figure 65 : Evolution des bandes d'absorption en fonction du temps d'exposition lors de la photodégradation à $\lambda = 211, 228, 250, 296$, et 280 nm.

L'apparition de plusieurs produits intermédiaires peut être clairement observée après 10 min du temps d'irradiation. En particulier la bande à 250 nm se développe et se désintègre au cours des premières minutes d'irradiation, cela peut être attribuée à la présence de composés benzéniques substitués.

Les bandes à 280 nm et 296 nm affectées à l'excitation électronique $n-\pi^*$, continuent de croître et représentent la décomposition hémolytique dans le voisinage de liaison C-Br. L'apparition de bandes d'absorbance de 300 nm peut indiquer la formation de faibles congénères de PBDF bromés.

La débromination réductive représente probablement les principaux mécanismes de photodégradation des PBDEs. Il est suggéré que la dissociation hémolytique de liaisons aryle-Br conduit à la débromination de PBDEs générant ainsi l'aryle et du brome. L'analyse des produits de la photodégradation de DBDE irradié suggère un clivage hémolytique-du C-Br comme un processus dominant. Aucun produit de rupture de liaison O-aryle n'a été formé.

Probablement parce que l'énergie de dissociation de la liaison Br-Aryle (335 - kJ / mol) est plus faible que l'énergie de la dissociation de la liaison O-aryle (335-390 kJ/mol).

D'autres chercheurs suggèrent que la photodégradation de PBDE conduit au clivage de la liaison oxygène et forme des congénères moins bromés ou avec la génération des radicaux phénoxyes et aryle [133].

II.2. Analyse par HPLC de la photodégradation du DBDE

La caractérisation de l'échantillon par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est une méthode efficace. La HPLC permet de déterminer la concentration de la molécule initiale DBDE de départ au cours des expériences de la photodégradation, et de contrôler la présence du PBDE lors de la dégradation photolytique. Nous avons préparé plusieurs solutions de différentes concentrations en DBDE pour les analyser en HPLC (Figure 66). Le volume injecté est constant soit 10 μ l de la solution à analyser. La phase mobile est un mélange d'Acétonitrile /eau grade HPLC (90%/10%). Le débit est de 1 ml/min. La température du four est de 30°C.

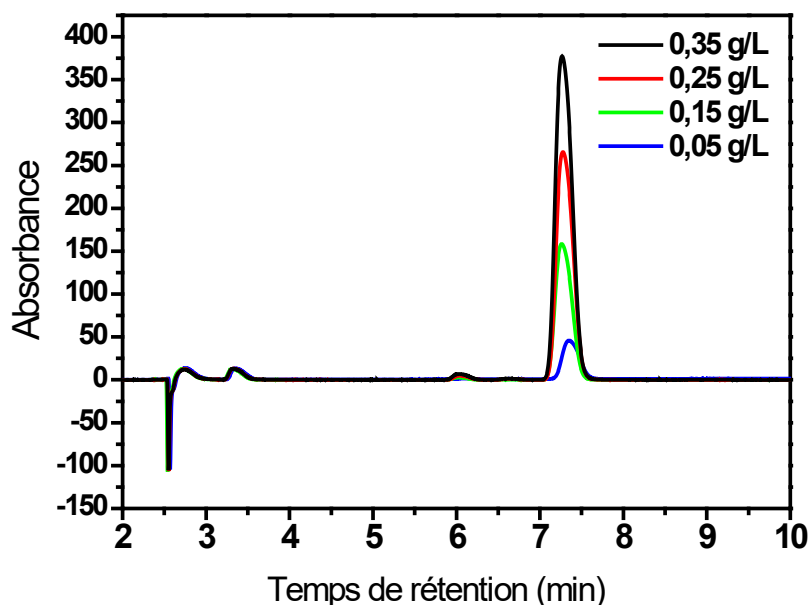


Figure 66 : Les chromatogrammes du DBDE par HPLC à différentes concentrations

A partir des données de d'analyse chromatographique, nous avons tracé la courbe de calibration afin de déterminer la concentration du DBDE par la suite (Figure 67).

La linéarité de la méthode est évaluée par simple méthode des moindres carrés, en considérant le coefficient de corrélation ($R^2 = 0,99922$), la pente ($249,11 \pm 1.742$). Pour l'aire du pic, ($R^2 = 0,99951$), la pente ($1069,05221 \pm 9,47333$).

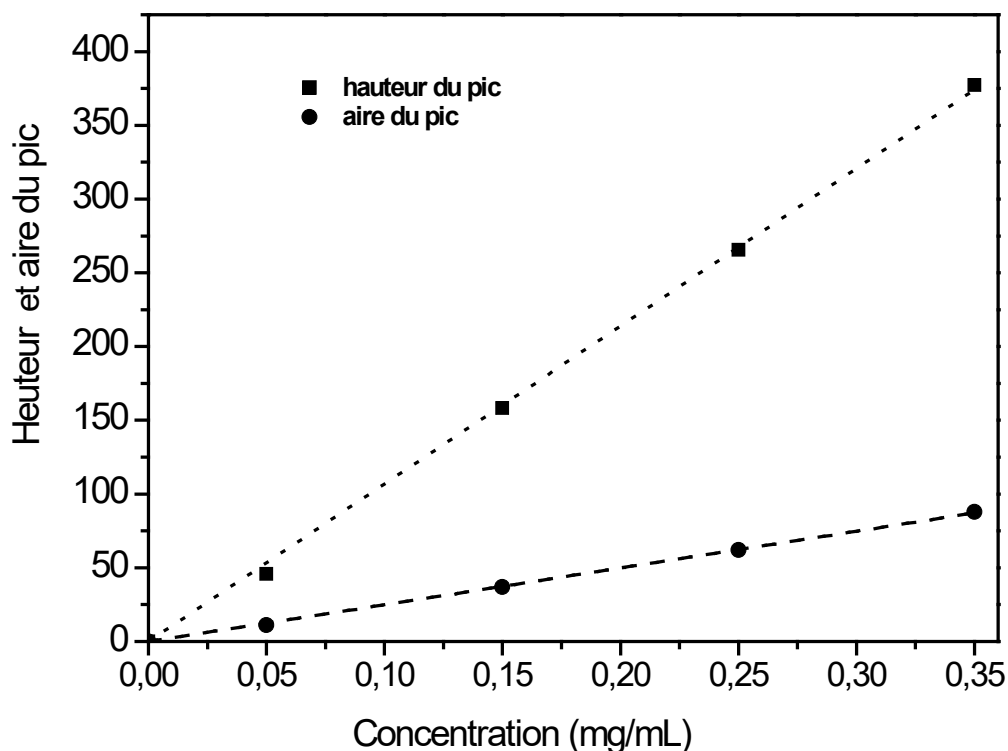


Figure 67 : Courbe d'étalonnage du DBDE par HPLC

Les chromatogrames HPLC des solutions déca-BDE / THF irradiées et non irradiées sont présentés dans la *Figure 68*. Le pic (I) du produit de départ a un temps de rétention de 7,33 min. Lorsque la solution déca-BDE / THF est exposée à la lumière UV-visible, une perte de DBDE est observée. De nouveaux produits apparaissent et augmentent avec le temps de la photolyse. En particulier, deux produits intermédiaires (II) et (III) apparaissent avec des temps de rétention respectivement de 6,68 min et 6,09 min.

La photodégradation du DBDE est très rapide. Au bout de 30 min, la disparition de DBDE est totale (100%). Après 3 min d'irradiation, les concentrations des produits (II) et (III) augmentent fortement. Le solvant THF a un pouvoir donneur de protons lors de la photodégradation [63].

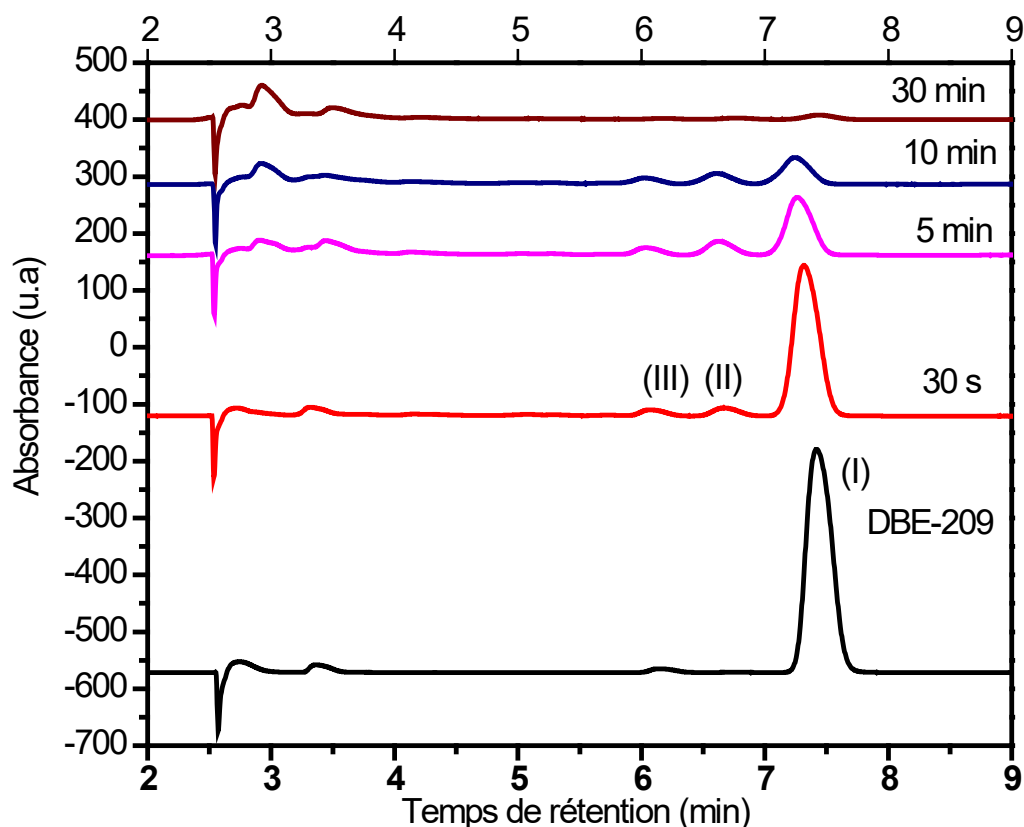


Figure 68 : Exemple d'irradiation du DBDE dans THF

Des études montrent que la dégradation photolytique du DBDE, dissous dans des solvants organiques, conduit à la formation des congénères moins bromés, y compris tri-BDE, tétra-BDE et penta-BDE [134]. Les PBDEs perdent généralement certains atomes de brome sous l'effet radiatif. Par conséquent, les molécules formées conservent toujours la même structure aromatique avec une faible différence.

II.2.1. Effet de la concentration initiale de DBDE sur la photodégradation

Pour connaître le modèle cinétique de notre produit, on doit établir les relations mathématiques de chaque modèle suivant les méthodes classiques de l'étude de l'ordre d'une réaction. La constante de vitesse k s'exprime en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ et le temps de demi-vie est : $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$. À partir des données expérimentales de la dégradation photolytique du DBDE à différentes concentrations initiales, nous avons testé les modèles cinétiques de l'ordre zéro, de première ordre et de deuxième ordre. Une bonne corrélation a été trouvée pour le premier ordre.

La *Figure 69* montre les résultats obtenus par HPLC avec des échantillons irradiés ainsi que non irradiés de DBDE, en fonction de la concentration. Une disparition presque totale de DBDE a déjà été observée après un temps d'exposition de 10 min.

Nous constatons que la réaction de photolyse de DBDE suit une cinétique de pseudo-premier ordre, semblable aux résultats obtenus précédemment pour les mesures UV-visible.

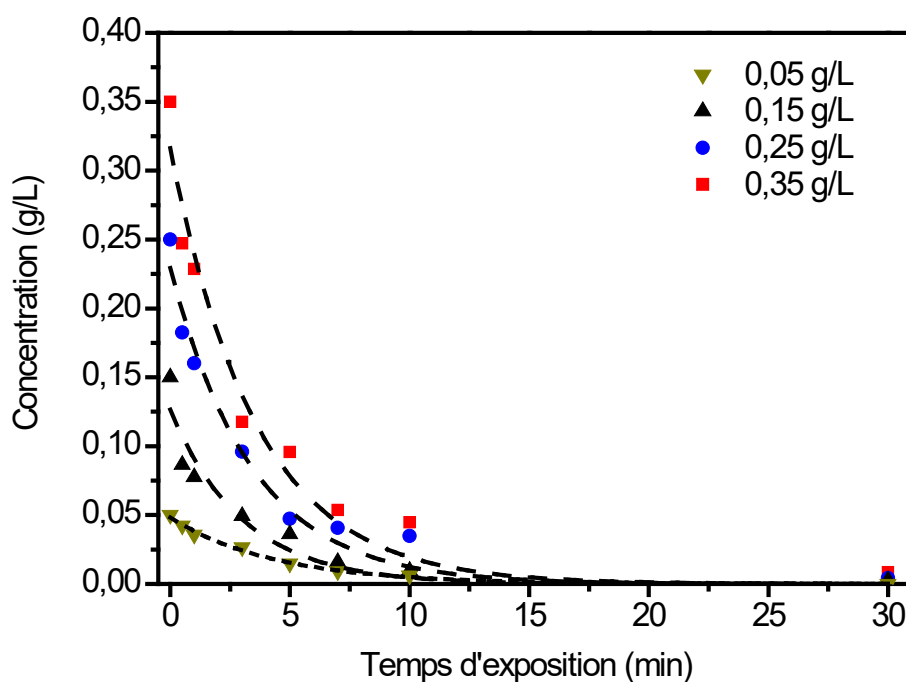


Figure 69: Etude d'ordre cinétique du DBDE dans THF par HPLC pour différentes concentrations.

Les constantes de vitesse constantes calculées (k) et des demi-vies ($t_{1/2}$) sont récapitulées dans le Tableau 14. Les constantes de vitesse de réaction sont de $0,225 \text{ min}^{-1}$ pour $0,05 \text{ g/L}$, $0,295 \text{ min}^{-1}$ pour $0,15 \text{ g/L}$, $0,240 \text{ min}^{-1}$ pour $0,25 \text{ g/L}$ et de $0,239 \text{ min}^{-1}$ pour $0,35 \text{ g/L}$.

Ce résultat concorde avec l'hypothèse d'une pseudo vitesse de premier ordre loi cinétique (*Figure 69*). La concentration initiale n'a pas d'effet significatif sur le taux de la photodégradation. Les données de demi-vie provenant de la photolyse de DBDE dans cette étude diffèrent des études précédentes [135]. À titre d'exemple, en considérant la concentration de $0,35 \text{ g/L}$, la demi-vie était de 2,9 min correspondant à notre expérience, tandis que la demi-vie de la photodégradation du DBDE était de 64 h dans un mélange Méthanol / Eau (8: 2) [60].

Tableau 14 : Récapitulatif du paramètre cinétique du DBDE dans THF par HPLC

Concentration	C ₀ et k	Valeur expérimental	Erreur Standard	R ²	Temps de demi-vie (min)
0.35	C ₀	0,32	0,018	0,96	2.50
	k	0,28	0,039		
0.25	C ₀	0,23	0,012	0,97	2.398
	k	0,29	0,037		
0.15	C ₀	0,13	0,011	0,91	2.395
	k	0,33	0,075		
0.05	C ₀	0,05	0,001	0,99	3.072
	k	0,23	0,014		

II.2.2. Taux de la photodégradation analyse par HPLC

Le taux de la photodégradation de DBDE décroît lorsque la concentration augmente de 0.05 à 0.35 g/L (98%). La meilleure dégradation est observée pour tous les concentrations de 0.05, 0.15, 0.25 et 0.35 g/L. L'efficacité de l'irradiation augmente lorsqu'on augmente l'intensité de rayonnement UV-vis.

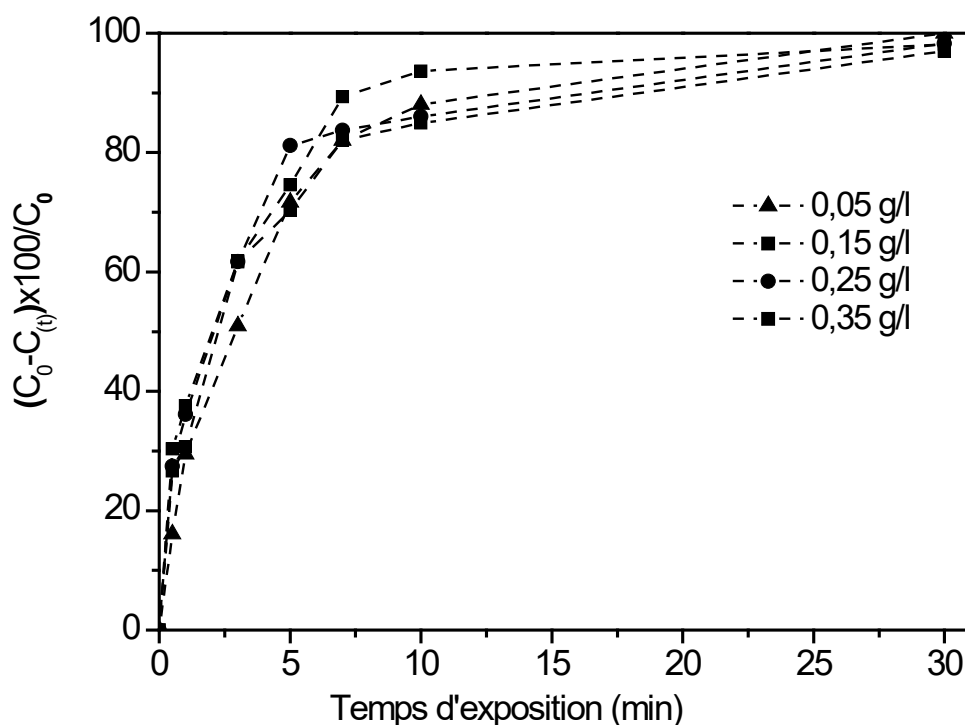


Figure 70 : Le taux de la conversion du DBDE dans THF analysé par HPLC

Le temps nécessaire à la photodégradation totale du produit est de 30 min, il ne dépend pas de la concentration initiale (Figure 70).

II.2.3. Injection du standard dans HPLC

II.2.3.1. Les méthodes utilisées

Nous avons utilisé l'Acétonitrile (ACN) (B) et l'Eau (H₂O) (A) comme phase mobile en mode gradient illustré dans la *Figure 71* ci-dessous. Ce mode de séparation nous permet de séparer un mélange de sous-produits issus de la photodégradation du DBDE dans THF, surtout des produits avec un temps de rétention proche du temps de mort selon notre ex-phase mobile (ACN/H₂O/MeOH) avec des pourcentages de 90%/5%/5% respectivement.

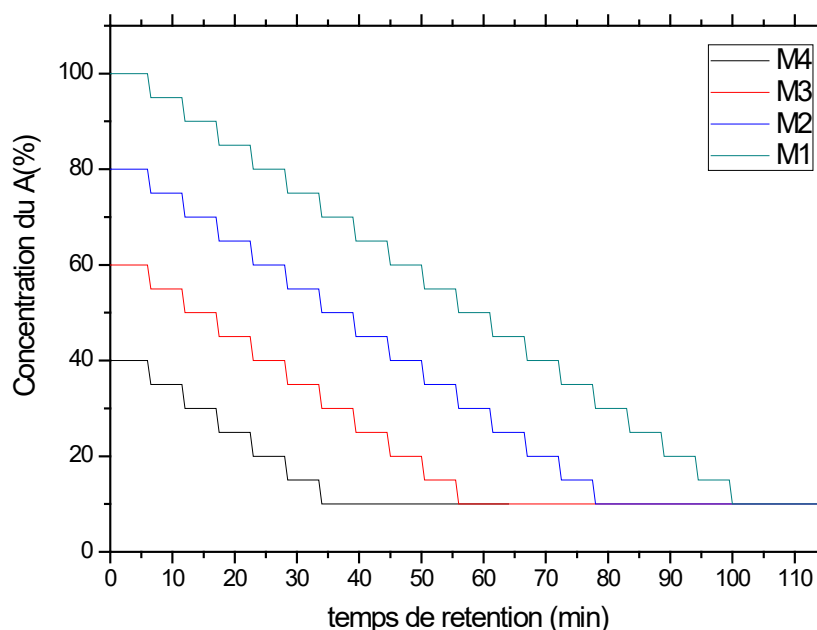


Figure 71: Les différentes méthodes HPLC utilisées pour la séparation de mélanges de déca-BDE et 4-bromodibenzofurane et dibenzofurane et diphenyléther

Les méthodes HPLC utilisées pour la séparation de mélanges de déca-BDE et 4-bromodibenzofurane et dibenzofurane et diphenyléther

Nous avons utilisé quatre méthodes pour optimiser la séparation des produits issus du DBDE irradié. Les gradients utilisés ont été précédemment développés dans notre laboratoire. Notre phase mobile qui contient de l'eau et d'Acétonitrile en mode gradient va permettre aux molécules polaires d'être retenues dans la phase stationnaire et ainsi de disposer d'une bonne séparation des solutés. Le débit de la phase mobile est de 1 ml/min.

Le mode isocratique utilisé pour l'étude cinétique de la photodégradation ne permet pas de faire une meilleure séparation des molécules a, b et c.

D'après les chromatogrammes, il existe un décalage du temps de rétention de la molécules a, b, c en augmentant la concentration de l'eau dans la phase mobile (*Figure 72*).

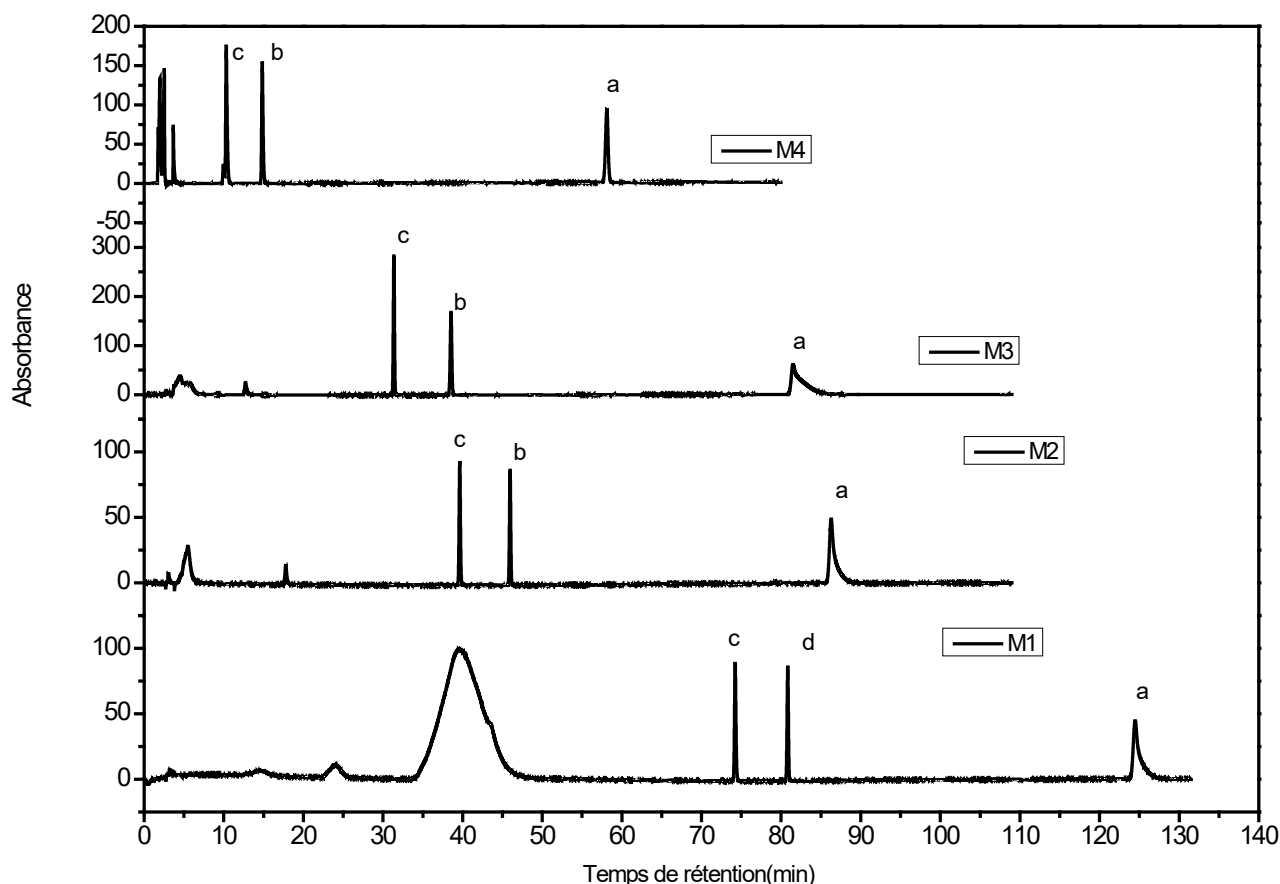


Figure 72: Chromatogrammes du mélange standard en utilisant les méthodes HPLC, M1, M2, M3 et M4

Le pic C présente deux molécules : le dibenzofurane et le diphenyléther, on a du mal à les séparer. Pour cela nous avons maintenu un gradient de la phase mobile pour la méthode M3 et M2 entre 35 min et 45 min. Donc on maintient la phase mobile isocratique pour avoir un temps de rétention lent afin d'écarter les molécules superposées, une fois de 10 min et une de 15 min. Les chromatogrammes ci-dessous montrent les résultats.

Ce gradient favorise la séparation chromatographique d'éventuels produits moins polaires comme les composés totalement débrominés (dibenzofurane, diphenyléther).

L'objectif est étaient trouver un gradient adapté pour la séparation des produits polaires non retenu par la colonne et avec des temps de rétention proche du temps mort. Ces composés nécessitent un gradient d'élution pour être élus une avec forte rétention. La séparation pour

diphényléther et dibenzofurane ne semble pas être possible par ces résultats (cf. *Figure 73* et *Figure 74*).

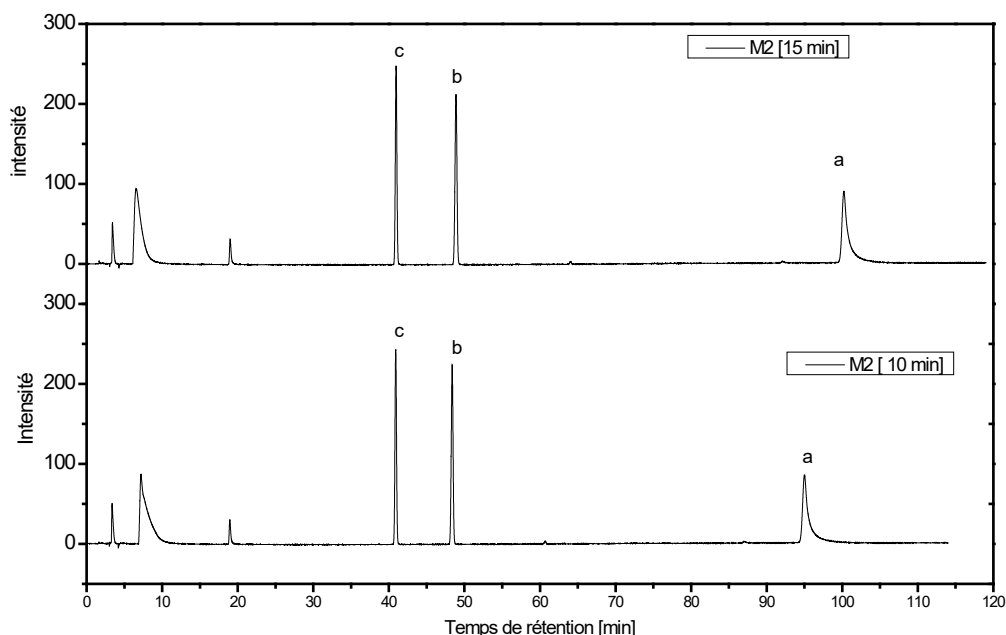


Figure 73 : Chromatogrammes du mélange standard (a, b et c respectivement déca-BDE, 4-bromodibenzofurane et diphényléther-dibenzofurane) dans la méthode HPLC M2

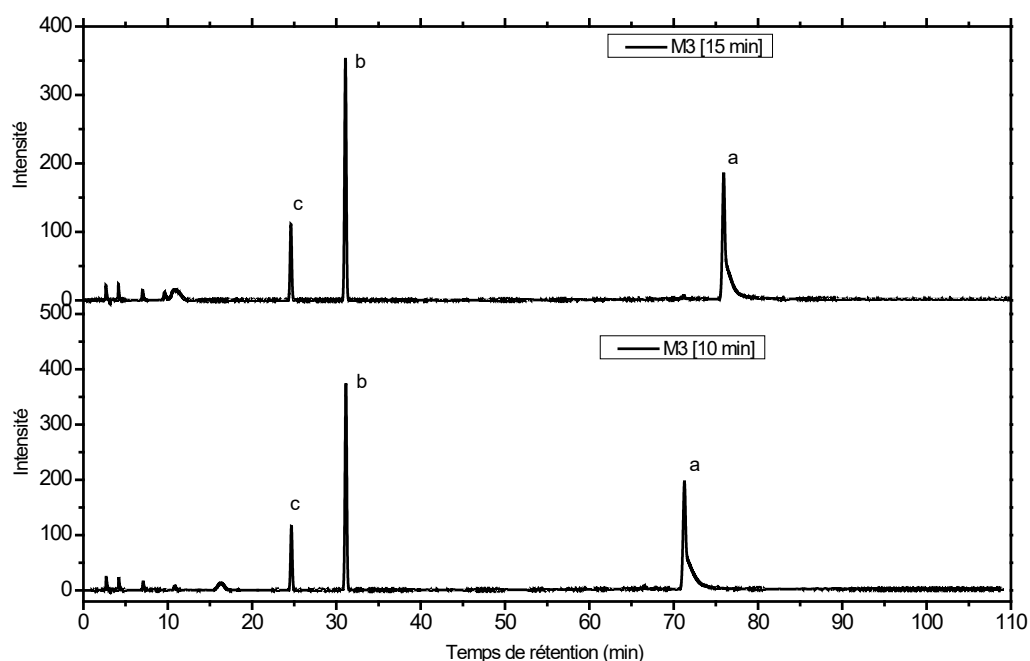


Figure 74 : Chromatogrammes du mélange standard en utilisant la méthode HPLC M3

Ensuite nous avons amélioré la séparation de notre mélange par l'ajout de 0.1 % TFA (CF_3COOH , Tétrafluoroacideacétique) pour qu'on puisse garder le pH constant. Cela fait une différence car l'espèce ionisée sera toujours lue très tôt. Les meilleurs résultats sont obtenus

particulièrement pour les polybromophénols (surtout les molécules d, e, f et g respectivement le tribromophénol, dibromophénol, monobromophénol et phénol, lorsqu'on ajoute 0.1% de TFA dans la phase mobile. On voit le mélange standard commercial correctement séparé. Les résultats sont présentés dans la *Figure 75*.

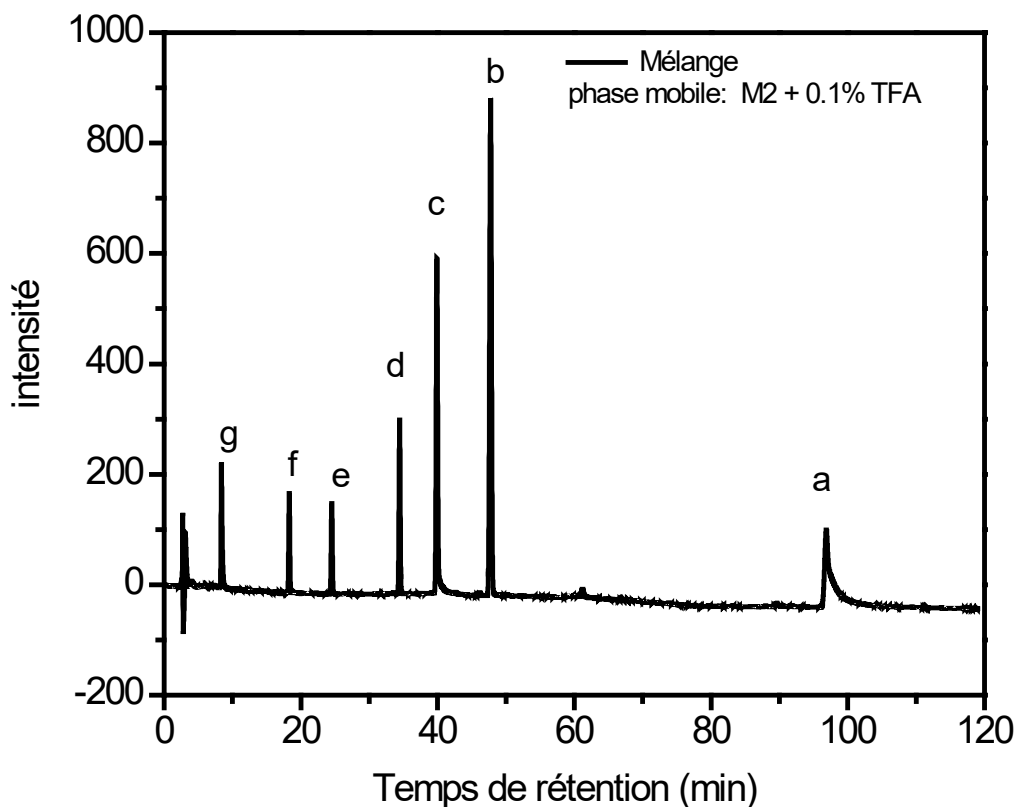


Figure 75 : Chromatogramme du mélange standard commerciale en utilisant dans la méthode HPLC M2 + 0.1% TFA

Notre objectif est de connaître les pics générés par le solvant de la phase mobile. Pour cela nous avons injecté le solvant tout seul pour les quatre méthodes HPLC. Les chromatogrammes sont présentés ci-dessous dans la *Figure 76*.

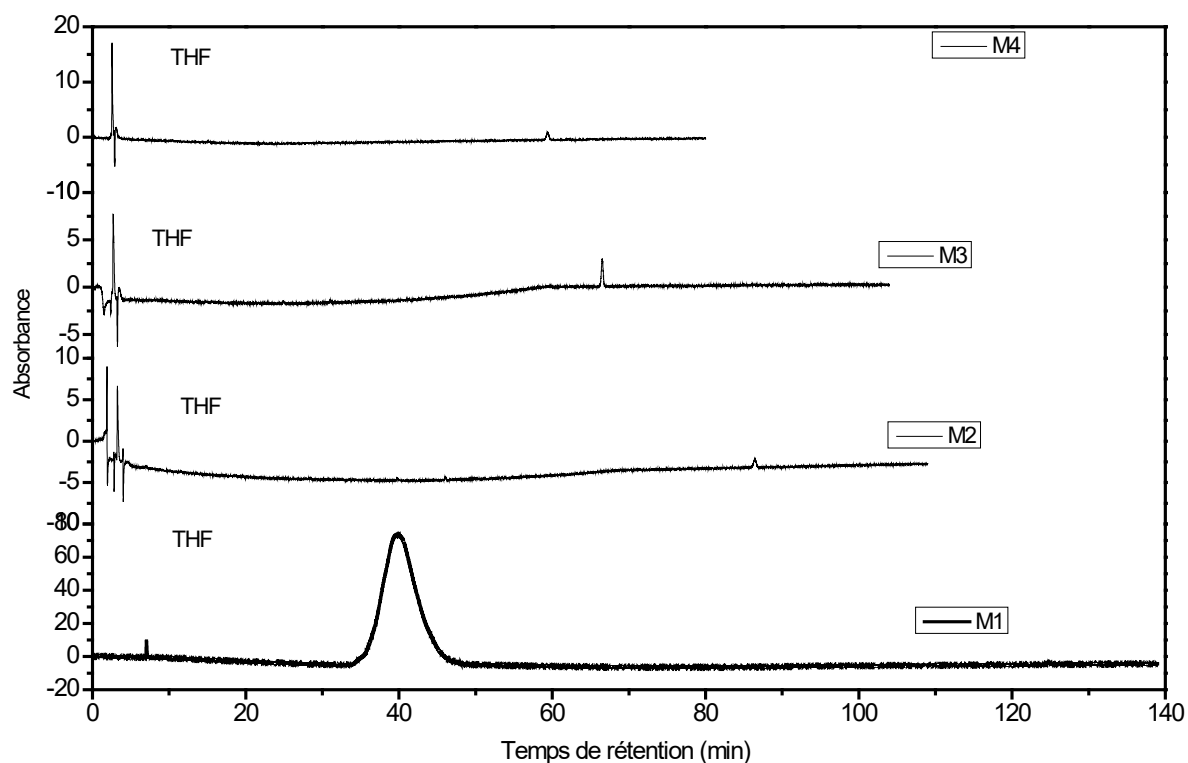


Figure 76 : Chromatogrammes de THF injecté dans les quatre méthodes HPLC : M1, M2, M3 et M4.

Nous avons comparé le chromatogramme de notre molécule DBDE irradiée avec le chromatogramme du mélange standard commercial. Les chromatogrammes ci-dessous (*Figure 77* et *Figure 78*) montrent la séparation de ce mélange dans la phase mobile M2.

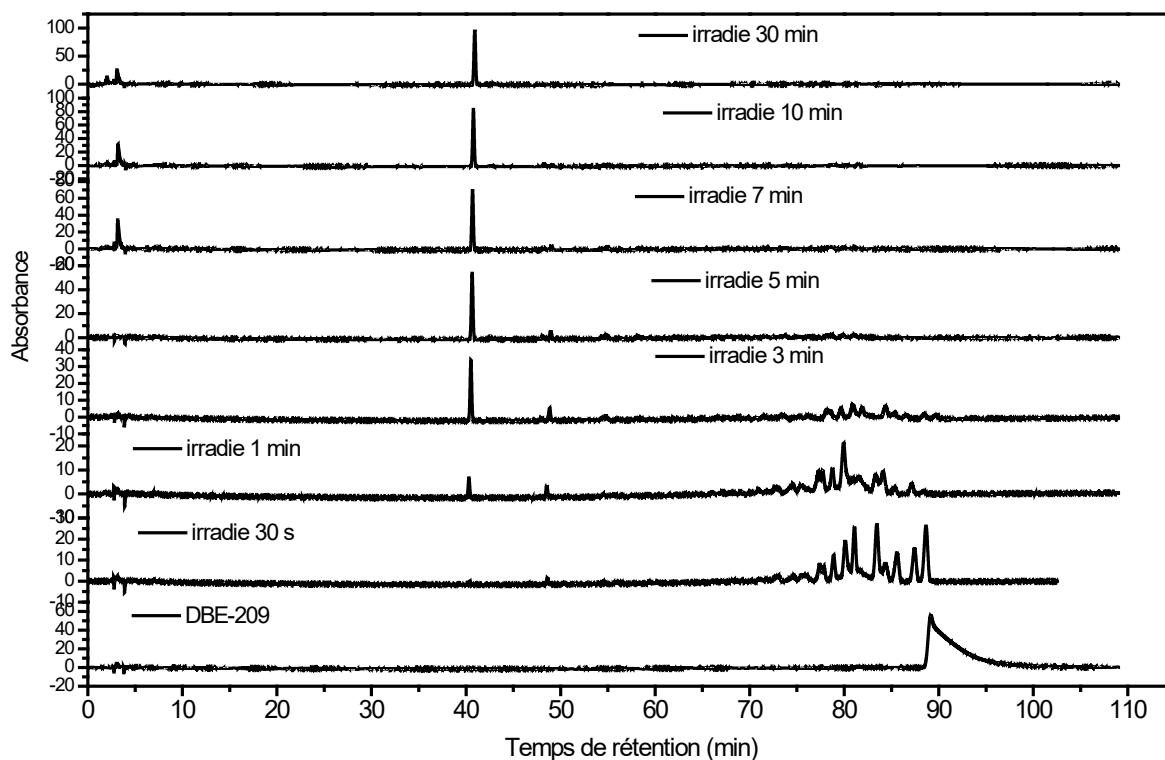


Figure 77: Chromatogrammes du DBDE avant et après l’irradiation à la méthode M2

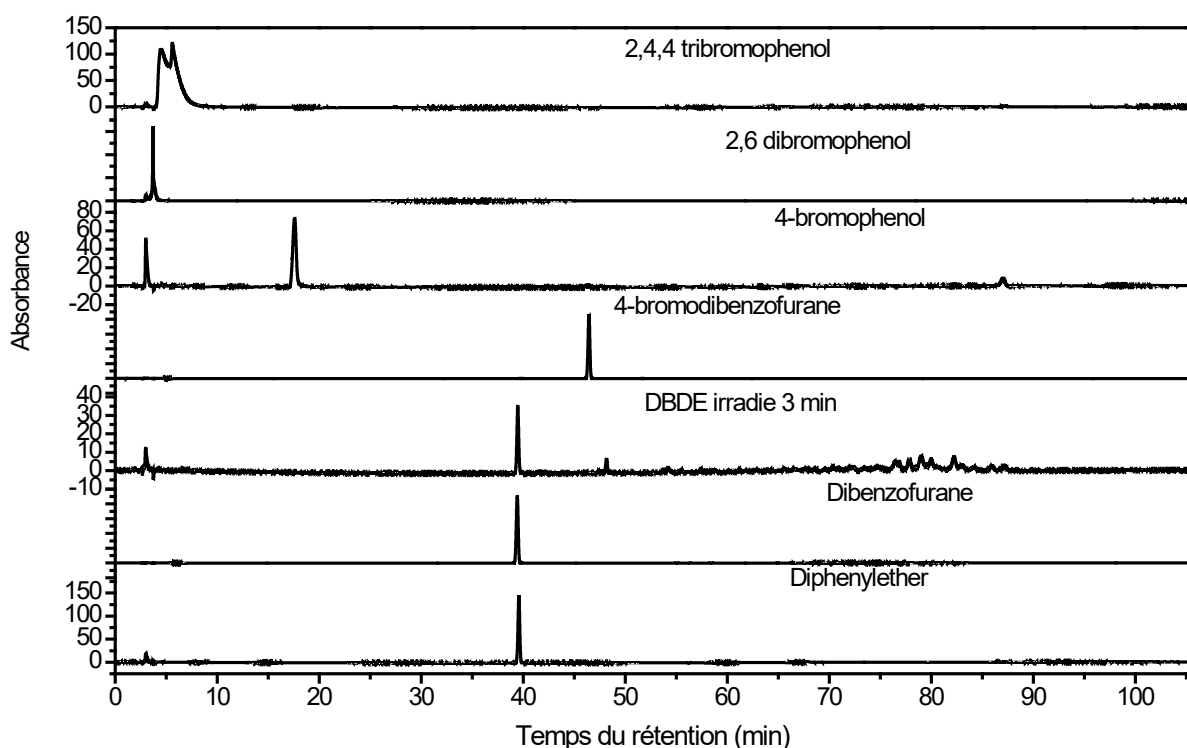


Figure 78 : Chromatogramme du mélange de standard commercial en utilisant la méthode M2

Cependant la concentration de PBDE n'est pas suffisante pour avoir une meilleure résolution par le détecteur de spectroscopie de masse. Certains problèmes empêchent la détection de notre mélange technique de PBDE dans l'eau. Pour cela, nous avons utilisé la chromatographie HPLC-UV.

Nous avons effectué une analyse des PBDEs dans l'eau constituée de (DBE 100, DBE 153, DBE 154, DBE 183, DBE 209, DBE47 et DBE 99), pour qu'on puisse comparer le temps de rétention du standard, avec la molécule initiale du DBDE avant et après irradiation sous rayonnement UV-vis où bien sous l'effet de rayonnement ionisant. Ensuite, on les a analysé dans un mode isocratique Méthanol (5%)/Acétonitrile (5%)/ H₂O (5%) avec un débit de 0.6 ml/min (*Figure 79*).

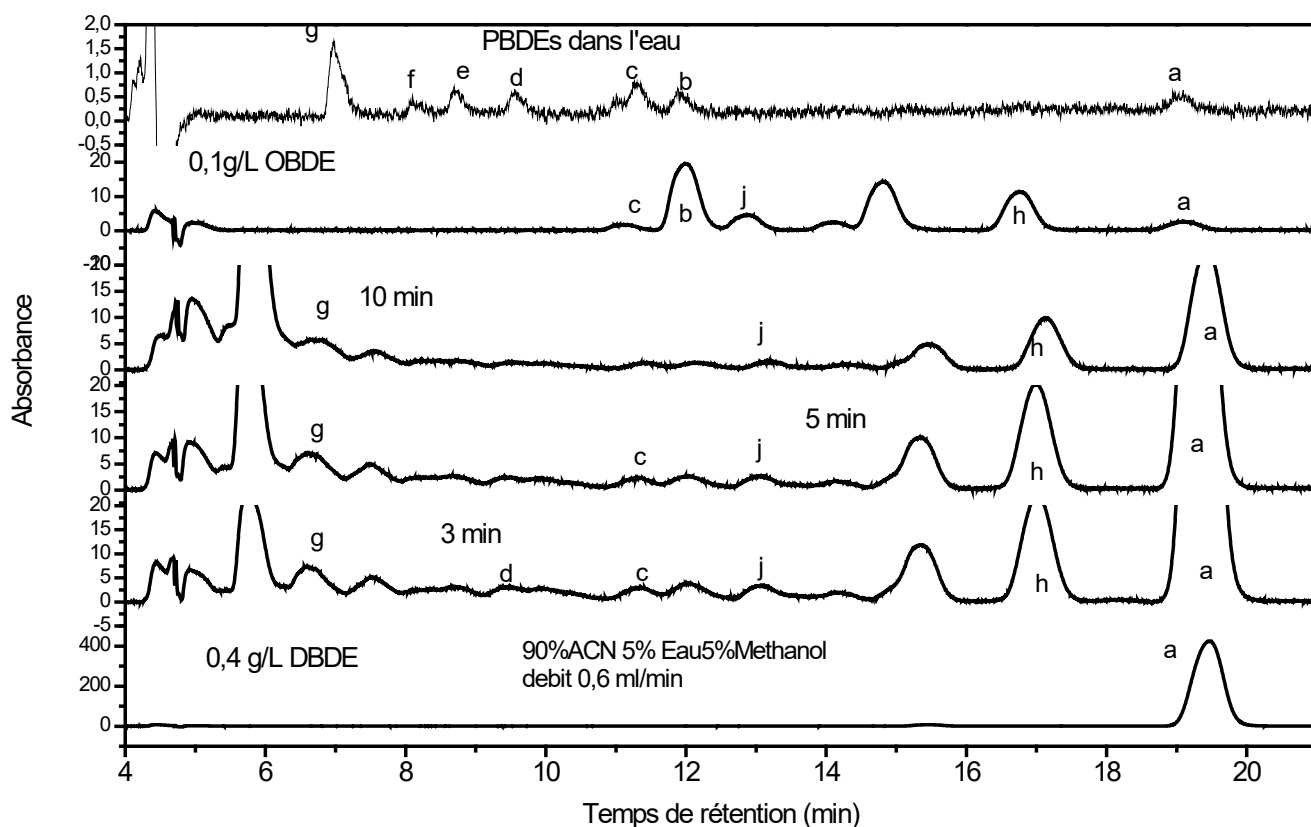


Figure 79 : Chromatogrammes du mélange standard commercial du PBDEs à la méthode HPLC M2 en les comparant avec les chromatogrammes du DBDE avant et après l'irradiation

Il existe un peu de décalage dans le mélange irradié. Celui-ci provient de la compétition des molécules entre elles. On observe un certain de décalage particulièrement dans le mélange de

DBDE irradié, on a comparé le DBDE avant et après l'irradiation et avec le mélange technique des PBDEs (*Figure 80*)

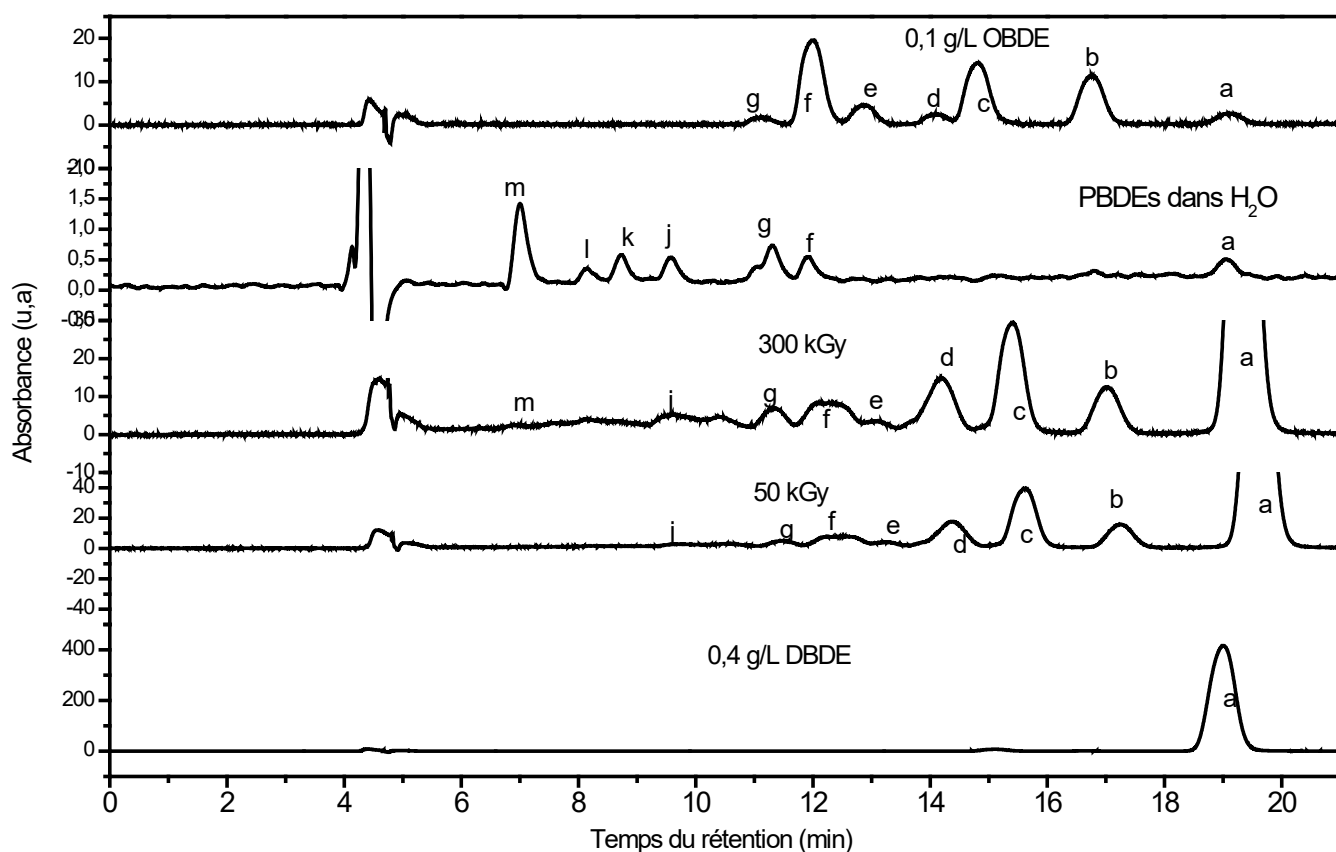


Figure 80 : Chromatogrammes du mélange standard commercial de l'OBDE dans la méthode HPLC M2 en les comparant avec les chromatogrammes du DBDE avant et après l'irradiation

Tout d'abord les temps de rétention des molécules a, b, c, d, e, f, g, j, k, l et m qui existent dans le mélange de l'OBDE et le mélange de PBDEs dans l'eau sont plus proches du DBDE avant et après l'irradiation de 50 et 300 kGy. Les résultats sont représentés dans les chromatogrammes (*Figure 80*).

Il en résulte un faible déplacement du temps de rétention qui provient de la dilution, de la séparation et de la concentration dans la colonne.

II.3. Analyse GC-MS du DBDE irradié dans THF

II.3.1. Chromatographie en phase gazeuse - Spectrométrie de masse, analyse GC-MS

Nous avons injecté 0.4 µl d'un échantillon d'une concentration de 6 mg/ml avec une seringue de 1µl. La température de l'injecteur du GC est fixée à 300°C, un split ratio de 15/1 a

été utilisé. La quantité est délivrée directement à l'entrée de la colonne est 0.02 μ l. La marque est GC Elite-5HT, Longueur: 30 m, Diamètre intérieur: 0.25 mm, Epaisseur du film: 0.10 μ m, Limites de température: -60°C à 400°C. La phase stationnaire pour la séparation, comprend 5% de diphenyl et 95% de diméthyl polysiloxane apolaire. Le gaz vecteur utilisé est l'Hélium avec un débit dans la colonne fixé à 1,5 mL/min.

Le programme de température du four est optimisé pour la séparation.

a) Methode 1 :

La température initiale du four est réglée à 120°C pendant un isotherme de 2 min, suivi d'une rampe de vitesse de 15°C/min jusqu'à 230°C, suivie d'une rampe de température à 5°C/min jusqu'à une température de 270°C, puis 10°C/min jusqu'à 300°C. La température de 300°C est maintenue pendant 20 min supplémentaires.

Le balayage de spectrométrie de masse est entre 500 ua- 1166 ua

b) Methode 2 :

Les conditions analytiques du four sont les suivantes :

Un isotherme de 70°C pendant 15 min, suivi d'une rampe de vitesse de 20°C jusqu'à 150°C. Le four reste isotherme pendant 10 min, puis est suivi d'une rampe de vitesse de 10°C/min jusqu'à 240°C. Le four reste isotherme pendant 10 min, suivi d'une rampe de vitesse 10 °C/min jusqu'à 280°C. La température de 280°C du four est maintenue pendant 30 min.

Cette méthode nous aide à séparer les molécules qui ont un faible poids moléculaire et qui sont plus volatiles que les molécules de départ.

Le balayage spectroscopique de masse est entre 45-1166 g/mole

c) La détection et mesure spectroscopique de masse

-La température de source d'ionisation est de : 200 °C,

-La température de la ligne de transfert GC est de : 300°C

-Photomultiplier : 430 V

Pour détecter notre molécule TBBPA-DBPE, la calibration de la spectroscopie de masse exige l'utilisation de la perfluorotributylamine (PFTBA). Le PFTBA est un gaz d'étalonnage référence (FC-43, heptacosane). Les fragments détectés par la SM sont limités de 40 jusqu'à 640 m/z. Pour les masses supérieures à 600 m/z à 1166 m/z, il est nécessaire d'utiliser la calibration par un autre gaz de référence la Triazine. Nous avons injecté la Triazine directement dans la GC, les spectres expérimentaux montrent des fragmentations très proches du théorique.

GC-MS fonction Type SIFI (Single ion and full ion scanning) ion unique et balayage ionique complète.

- Type d'ionisation : EI+

- Délai de solvant de 0 à 10min

- MS scan (Full scan) : est de 10 à 82 min. La détection varie entre 45 et 1166 m/z

II.3.2 Analyse GC-MS pour DBDE irradié dans THF sous la lumière UV-Vis source LC8, mode de balayage entre 500 et 1160 m/z, GC méthode 1

Pour étudier le processus de la photodégradation et suivre les mécanismes impliqués dans la photodégradation du DBDEs, la chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée avec spectrométrie de masse (MS) sont systématiquement utilisés pour surveiller et identifier les éventuels photoproduits générés en fonction du temps d'exposition à la lumière UV-visible.

Dans tous les problèmes de l'environnement, la dégradation des PBDEs subit généralement des réactions successives de débromation et d'oxydation.

La compréhension de ces mécanismes est extrêmement important, parce que les produits résultants de ces processus de dégradation pourraient être plus toxiques, bioaccumulables et persistants que la molécules initiale.

Comme nous avons vu par l'analyse HPLC, les intermédiaires métastables comme ceux montrés dans la *Figure 68* disparaissent si l'irradiation continue, en donnant des produits bromés stables et de faibles poids moléculaires.

L'interprétation qualitative des résultats suggère que la débromation séquentielle (nona octa, hepta, hexa, penta, tri-, di- monoBDE), ainsi que des arrangements moléculaires sont produits lors de la photodégradation du DBDE et celle des produits de réaction.

Dans cette étude, les deux produits ortho-et para-débromation sont observés pendant la photodégradation. La débromation dans l'ortho s'avère plus facile à être débromée que dans la position para et meta.

Dans le cas de la débromation en position ortho, les dibenzofuranes sont facilement obtenus, comme dans notre cas. En plus des PBDE congénères, des PBDE sont observés avec des spectres de masse contenant des fragments distinctifs avec rapport m / z 79 et 81.

Les figures (*Figure 81*, *Figure 82*, *Figure 83* et *Figure 84*) permettent de confirmer que le DBDE a complètement disparu dans un temps d'exposition de 60 minutes à la lumière UV-visible dans les conditions expérimentales choisies. Les mêmes résultats sont obtenus, par la technique HPLC et UV-visible sur l'effet de la photodégradation des DBDE. Par contre, l'analyse UV-visible semble limitée pour décrire la cinétique de la photodégradation en raison de l'effet de chevauchement des bandes d'absorbance de ces composés.

D'autre part, comme il est indiqué précédemment, la spectroscopie- UV-visible permet de révéler d'autres bandes d'absorbance essentiellement au-dessus de 260 nm indiquant la présence de nouveaux photoproduits et qui présentent probablement des structures chimiques différentes de PBDE et PBDF. Les figures (Figure 81, Figure 82, Figure 83, et Figure 84) en dessous présentent les chromatogrammes du déca-BDE irradié à différents temps d'irradiation de 1 à 60 min.

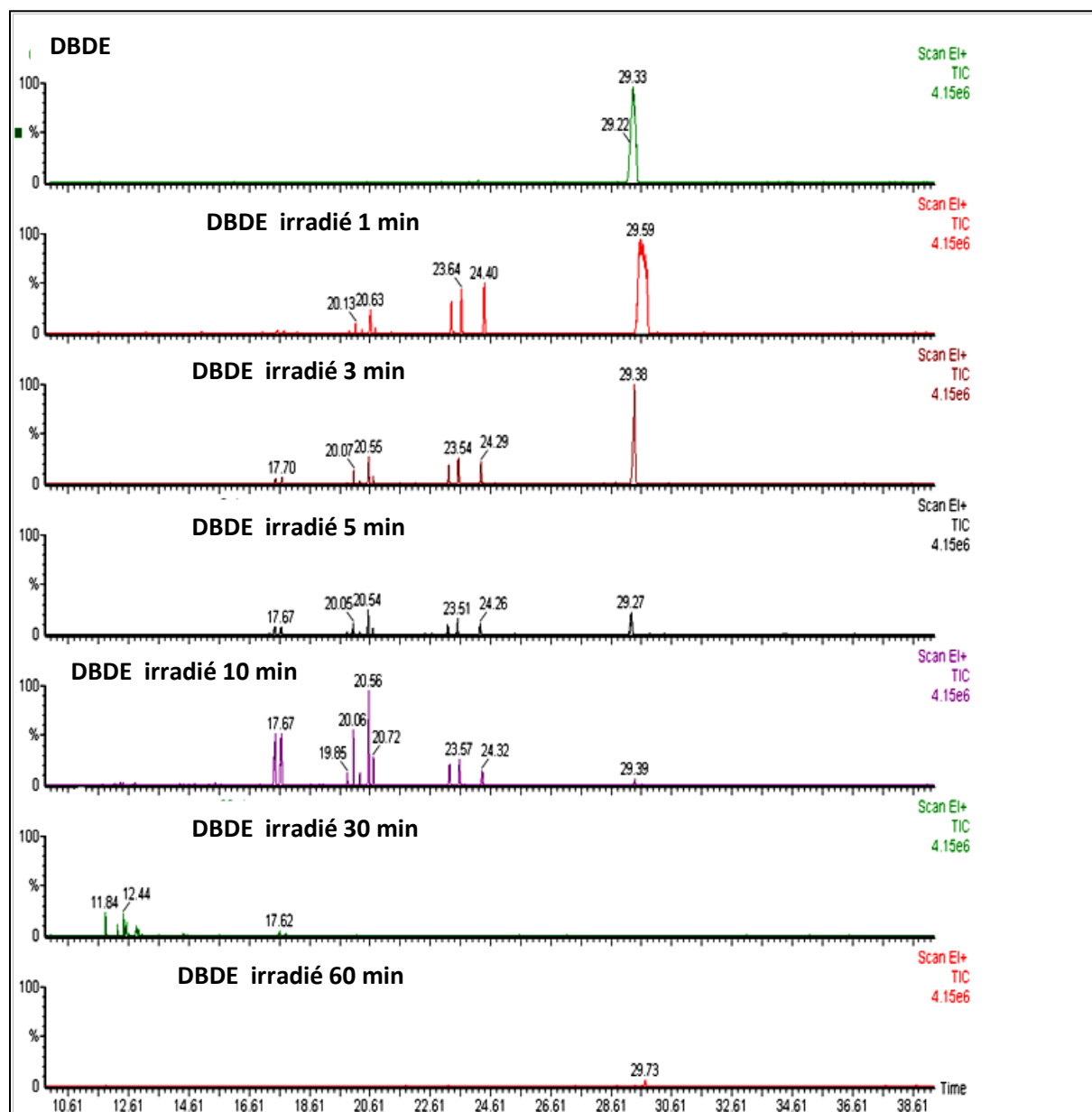


Figure 81: Chromatogrammes SM de DBDE irradié sous la lumière UV-Vis (balayage entre 500 à 1166 g/mole) GC méthode 1

Le mode de balayage MS entre 500 à 1166 g/mole apparait au-delà de 60 min de l'irradiation, on observe plus les produits de masse molaire supérieure à 500 g/mole

A) Analyse GC-MS pour DBDE irradié dans THF sous la lumière UV-Vis source LC8, mode de scan MS entre 45 à 1166 g/mole

Les figures (Figure 82, Figure 83) représentent un ensemble de chromatogrammes (GC) montrant l'évolution de la dégradation de DBDE en fonction du temps d'irradiation. Les figures illustrent les spectres de masse correspondants et les temps d'irradiation sont présentés. La décomposition du déca-BDE génère beaucoup de photoproduits dès les premières minutes de l'irradiation.

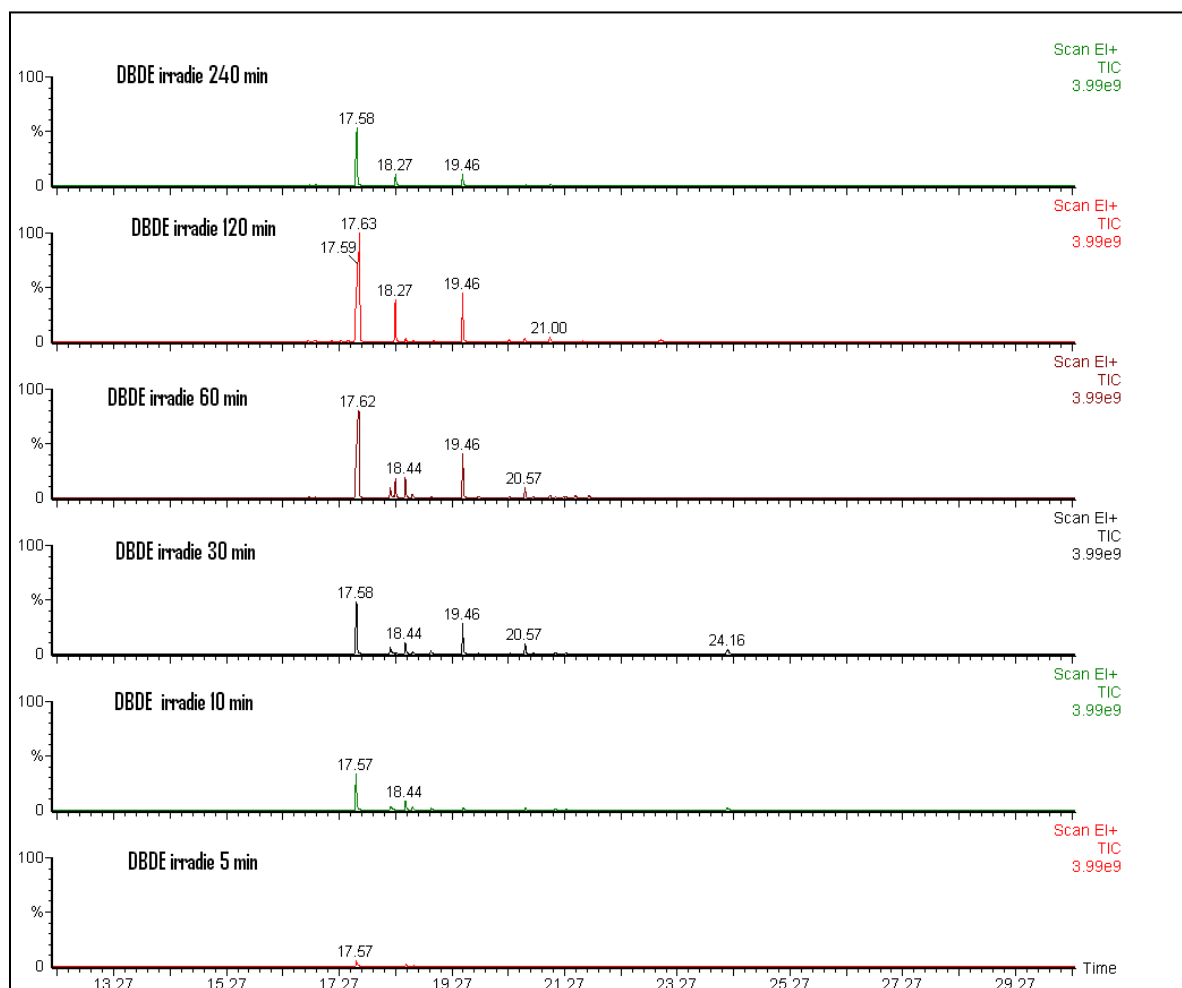


Figure 82: Chromatogrammes entre 13 min jusqu'à 30 min, GC : méthode 2

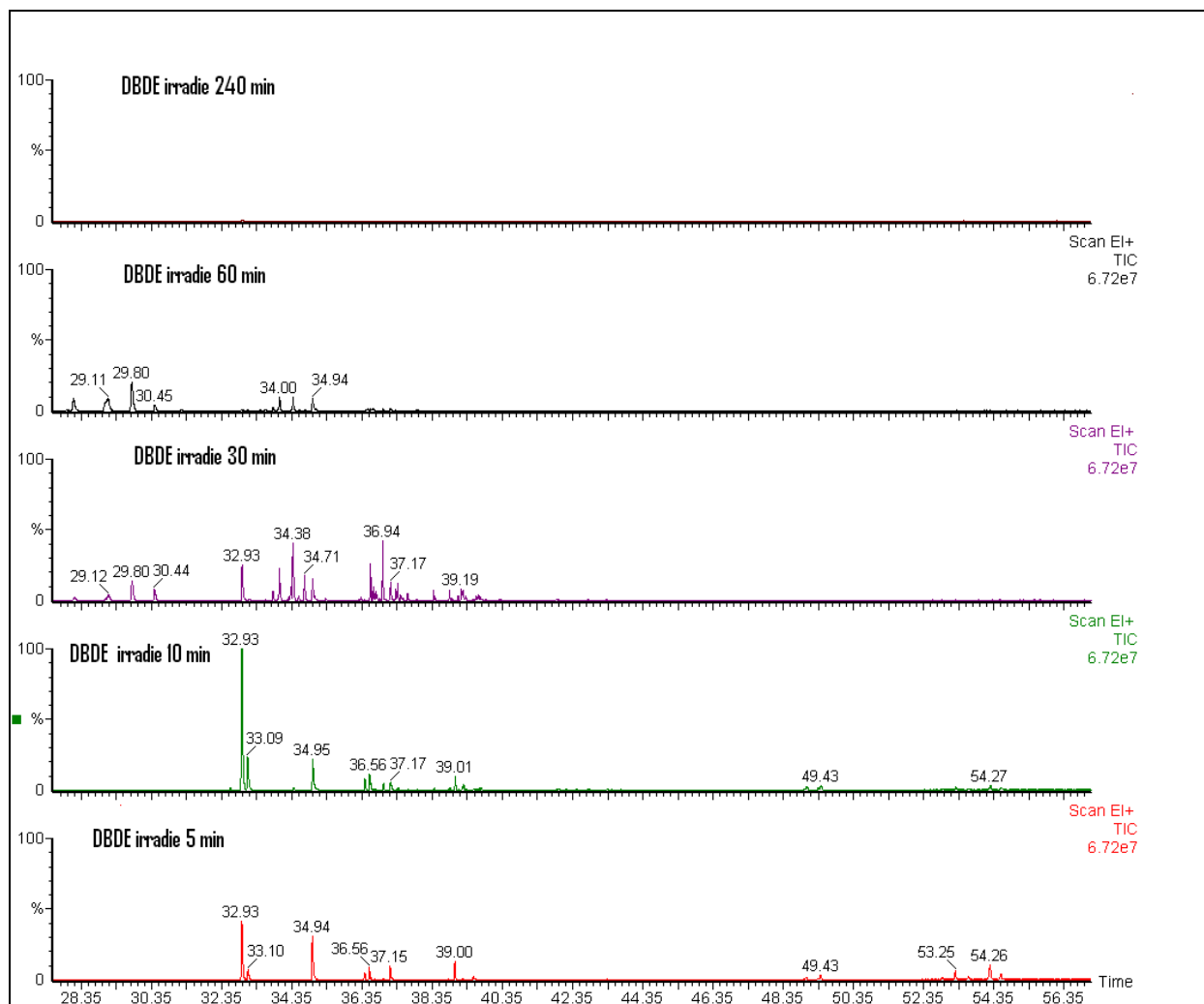


Figure 83 : Analyse GC-MS pour DBDE irradié dans THF sous lumière UV-Vis, mode de balayage MS entre 45 et 1166 m/z méthode 2

B) Irradiation du DBDE sous lumière EB, source EB-lab 12mA/180V dans THF (calibration par heptacosane)

Les Figures (*Figure 84*, *Figure 85*, *Figure 86*, *Figure 87*, *Figure 88* et *Figure 89*) représentent les chromatogrammes du DBDE/THF avant et après l'irradiation.

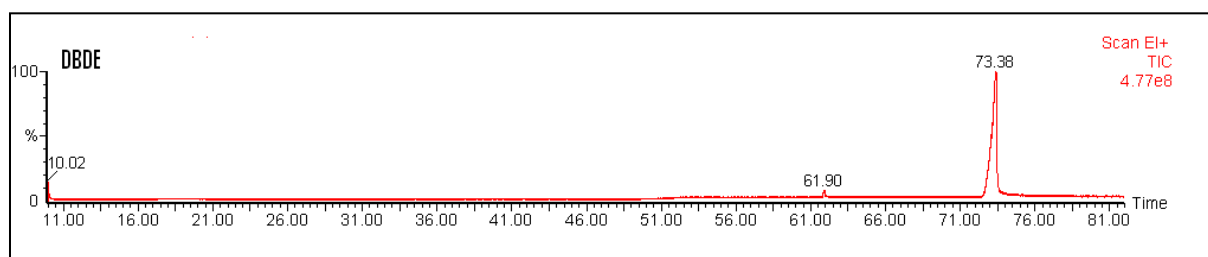


Figure 84 : Chromatogramme de DBDE non irradié pour le pic 73.38 min, mode de scan MS 45 et 1166 m/z, GC méthode 2.

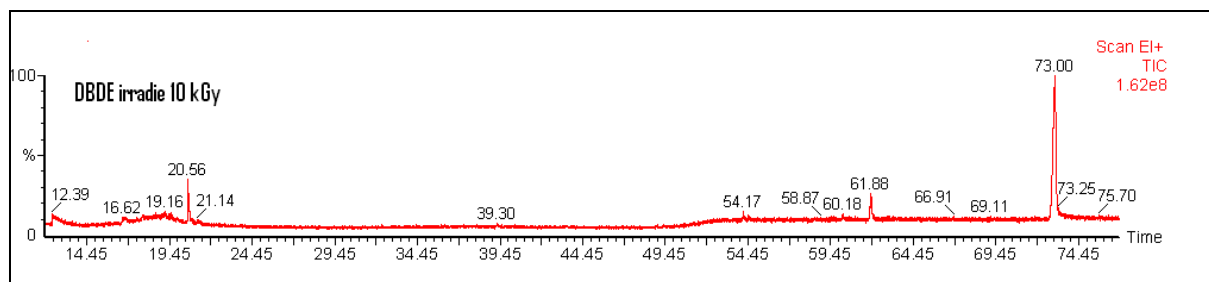


Figure 85: DBDE irradié à 10 kGy , mode de scan MS de 45 à 1166 m/z GC : méthode 2

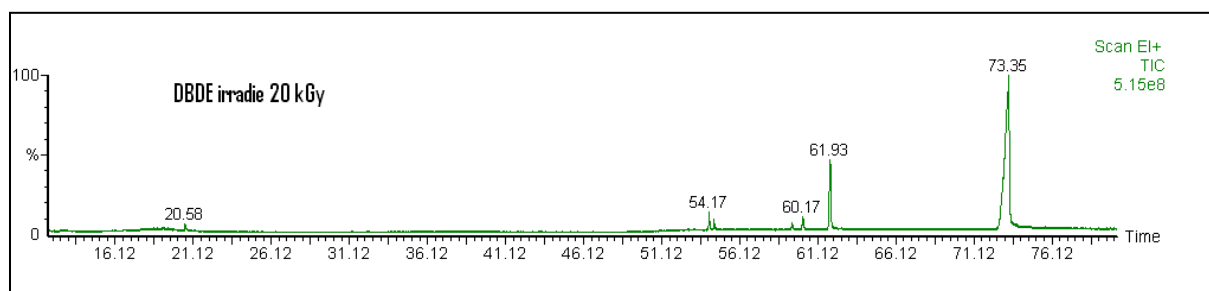


Figure 86 : DBDE irradié à 20 kGy, mode de scan SM de 45 à 1166 m/z GC : méthode 2

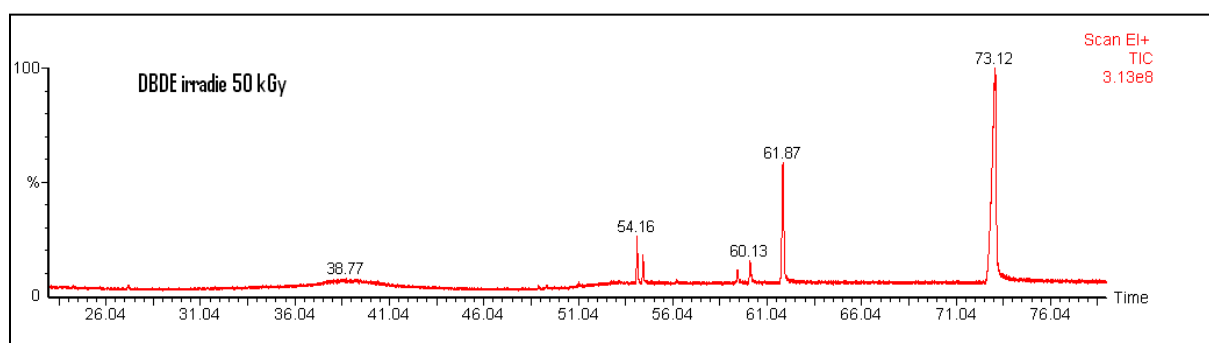


Figure 87: Irradiation du DBDE sous lumière EB, source EB-lab 12mA/180V dans THF
mode de scan 45 à 1166 m/z GC : méthode 2

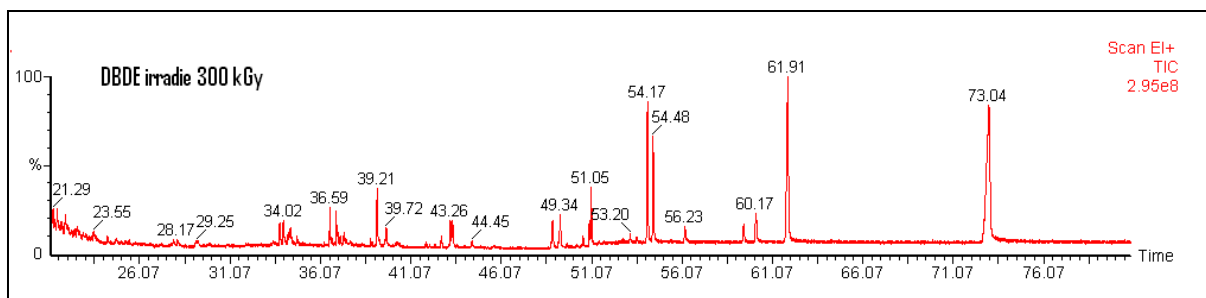


Figure 88: Irradiation du DBDE sous rayonnement EB, 300 kGy source EB-lab 12 mA/180V dans THF mode de balayage de 45 à 1166 m/z, GC : méthode 2

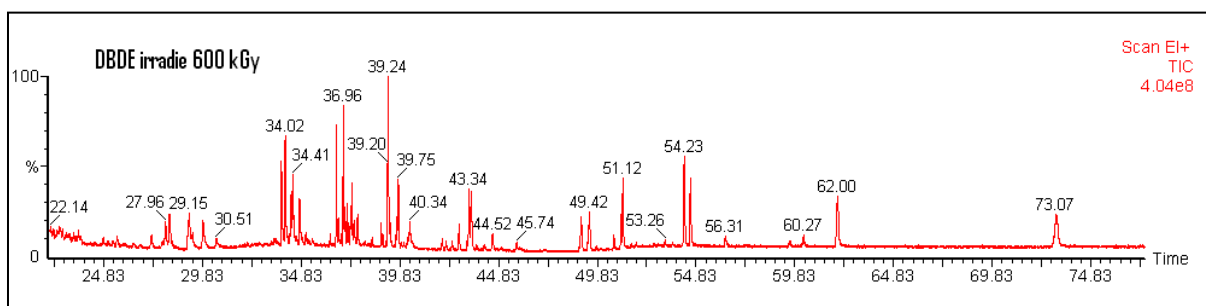


Figure 89: Irradiation du DBDE sous rayonnement EB, 300 kGy source EB-lab 12 mA/180V dans THF mode de balayage de 45 à 1166 m/z GC, méthode 2

C) Contrôle des molécules standard dans les mêmes conditions GC-MS en utilisant la méthode 2.

Les figures (Figure 90, Figure 91, Figure 92 et Figure 93) présentent les chromatogrammes pris dans la même condition de GC-MS (méthodes 2), qui correspondent respectivement à 4-Bromodibenzofurane, l'OBDE mixte, diphenyléther et dibenzofurane.

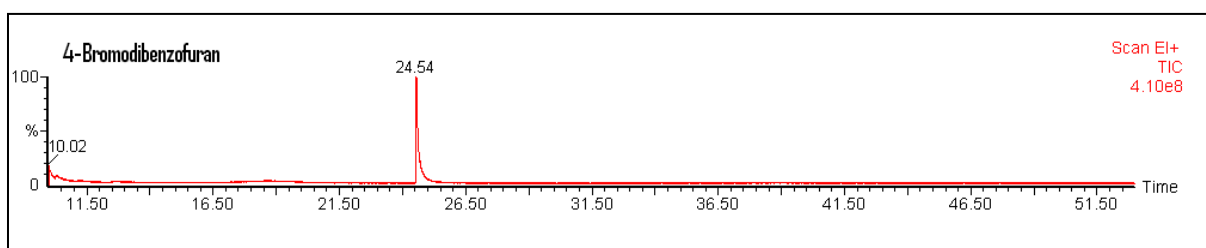


Figure 90: Chromatogrammes GC des standard du 4-Bromodibenzofurane pour le pic 24.54, mode de balayage MS entre 45 et 1000 m/z méthode 1.

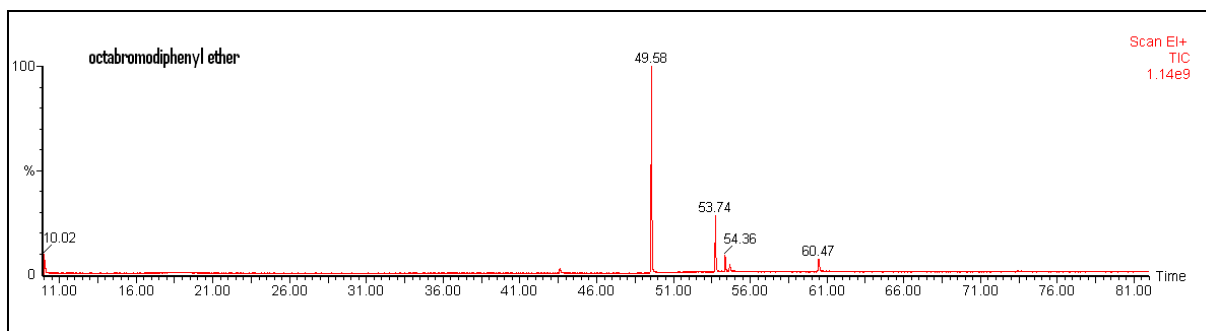


Figure 91: Chromatogramme GC de l'OBDE mélange d'isomères, mode de balayage MS entre 45 et 1000 m/z (GC-M2)

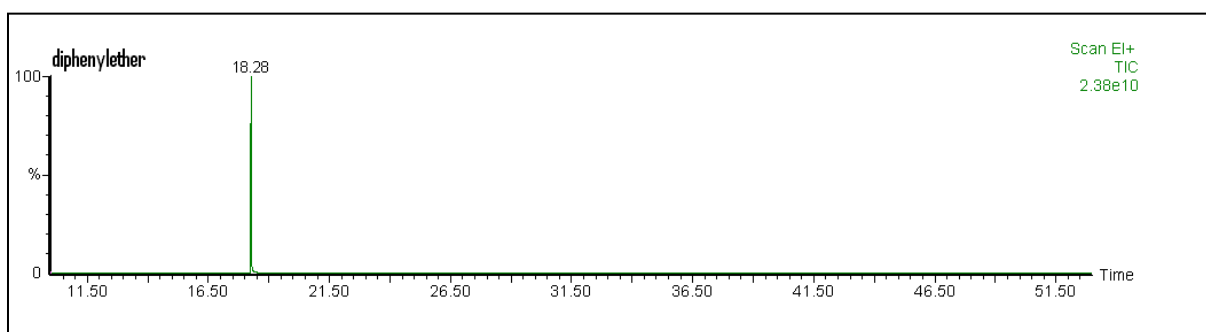


Figure 92: Chromatogramme de diphenyléther pour le pic 18.28 min molécule standard, mode de balyage MS de 45 à 1166 m/z GC : méthode 2

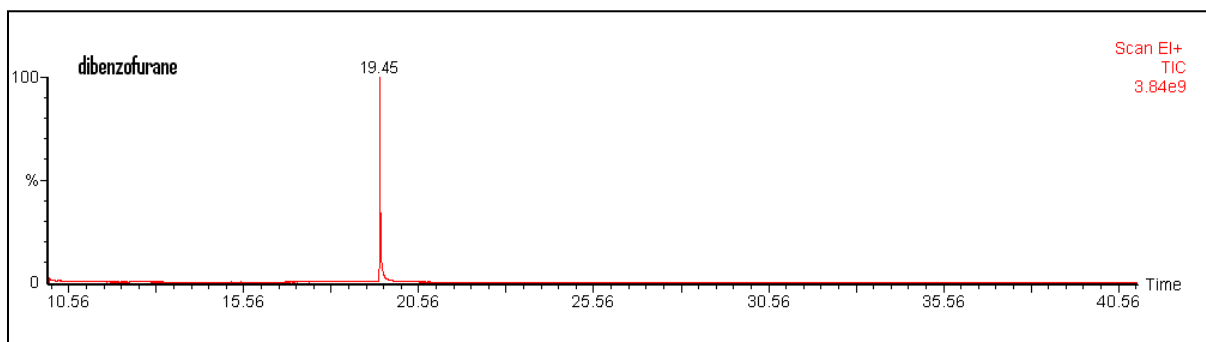


Figure 93: Chromatogramme de dibenzofurane molécule standard mode de balyage MS entre 45 et 1166 m/z GC méthode 2.

II.3.3. Analyse GC-MS pour DBDE irradié dans THF sous rayonnement EB source EB-lab12 mA/180V, type calibration Triazine avec un domaine de balyage entre 500 et 1160 m/z

Les figures (Figure 94, Figure 95, Figure 96, Figure 97, Figure 98, Figure 99 et Figure 100) correspondent respectivement aux doses d'irradiation : 0, 10, 20, 50, 100, 300 et 600 kGy). Les chromatogrammes GC-MS ci-dessous, montrent l'apparition de nouvelles molécules

avec des masses molaires différentes du DBDE après l'irradiation. On observe la présence du pic du DBDE non irradié.

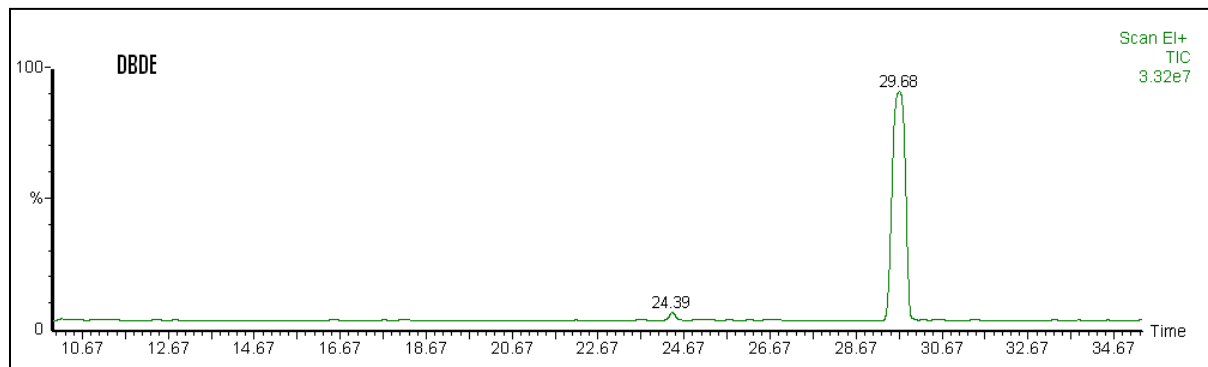


Figure 94: Chromatogramme du DBDE non irradié, mode balayage MS entre 500 et 1000 m/z GC : méthode 1

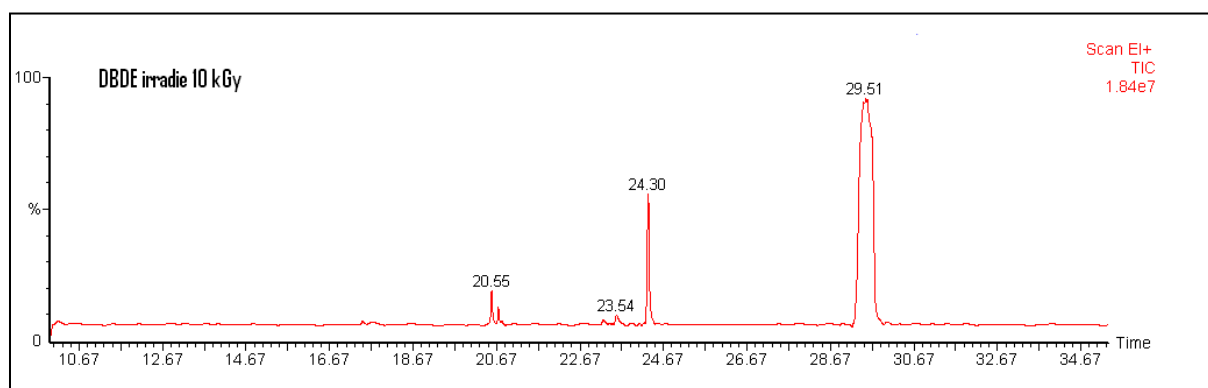


Figure 95: Chromatogramme du DBDE irradié à 10 kGy, balayage entre 500 et 1000 m/z GC : méthode 1

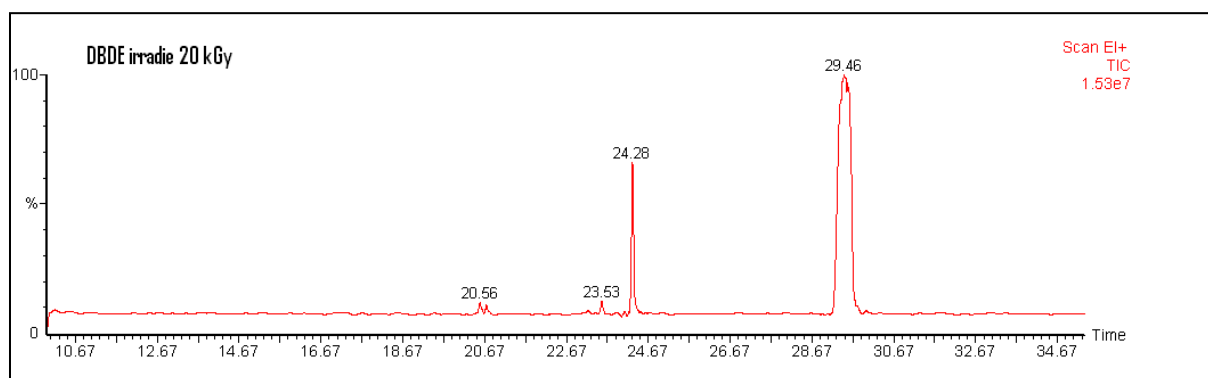


Figure 96: Chromatogramme du DBDE irradié à 20 kGy, balayage entre 500 et 1000 m/z GC : méthode 1

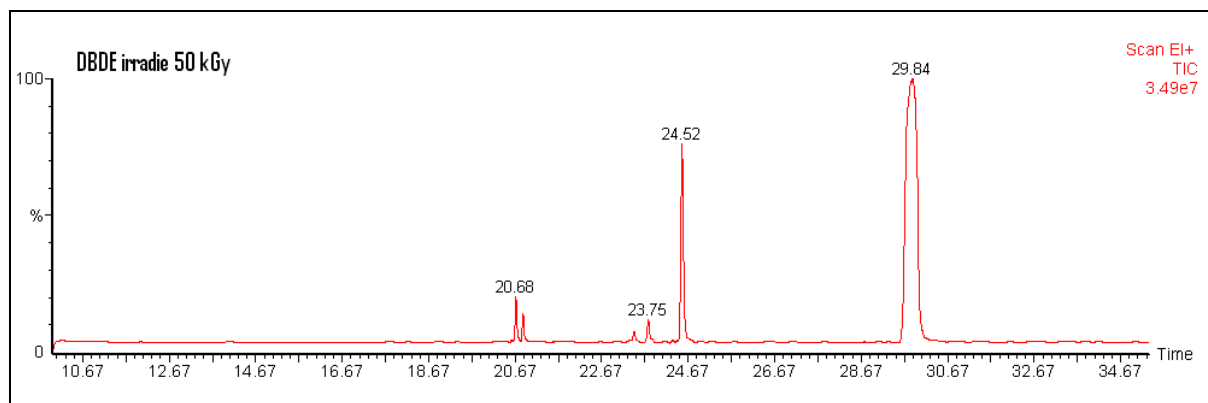


Figure 97: Chromatogramme du DBDE irradié à 50 kGy, balayage MS entre 500 et 1000 m/z
GC : méthode 1

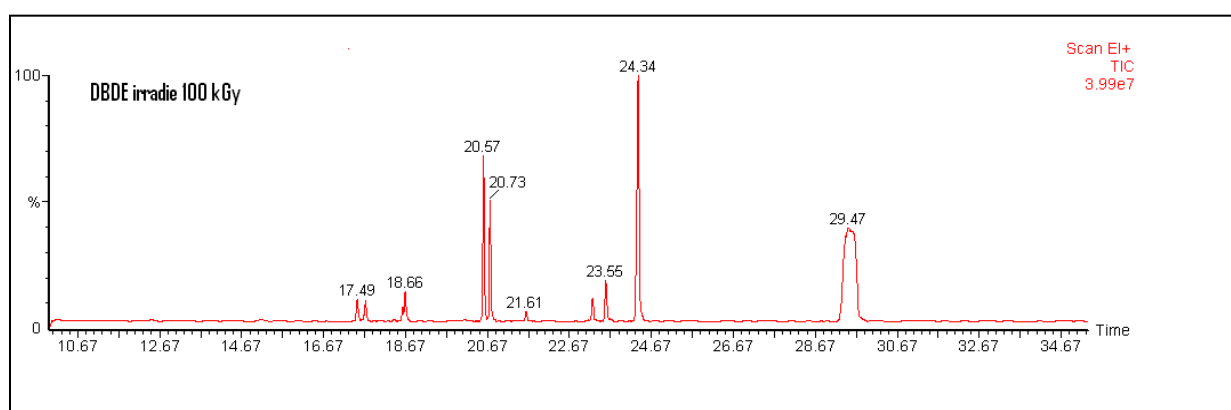


Figure 98: Chromatogramme du DBDE irradié à 100 kGy, Balayage entre 500 et 1000 m/z
GC : méthode 1

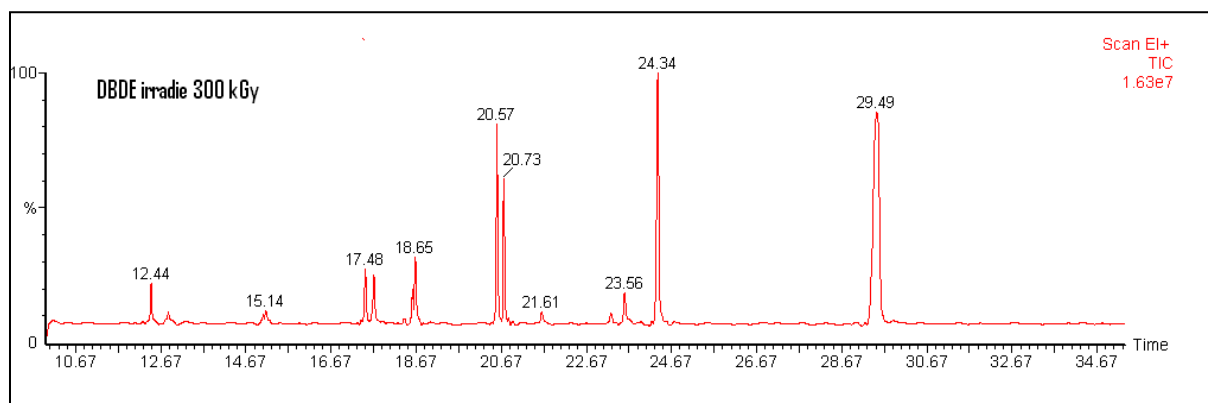


Figure 99: Chromatogramme du DBDE irradié à 300 kGy, balayage MS entre 500 et 1000
m/z GC : méthode 1

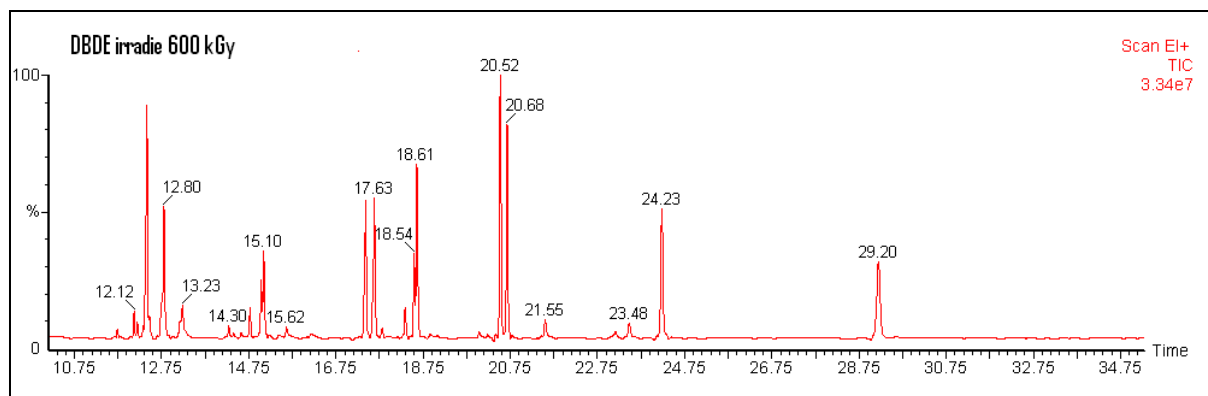


Figure 100: Chromatogramme du DBDE irradié à 600 kGy, balayage MS entre 500 et 1000 m/z GC : méthode 1.

Suite à ces résultats obtenus sur les chromatogrammes GC au-dessus, certains pics de l'échantillon du DBDE irradié à plus de 300 kGy, sont apparus avec une intensité plus élevée et proportionnelle avec la dose d'irradiation, dans la gamme de temps de rétention 10 et 30 min, en raison de la possibilité de formation d'un nouveau sous-produit de DBDE .

Pour notre méthode, un mélange de standard commercial d'octabromodiphényléther (on les retrouve souvent dans l'environnement) a été injecté dans les mêmes conditions GC-MS, de nona-BDE, ainsi que d'octa-BDE, hépta-BDE et Héxa-BDE. Le chromatogramme obtenu est présenté ci-dessous (*Figure 101*).

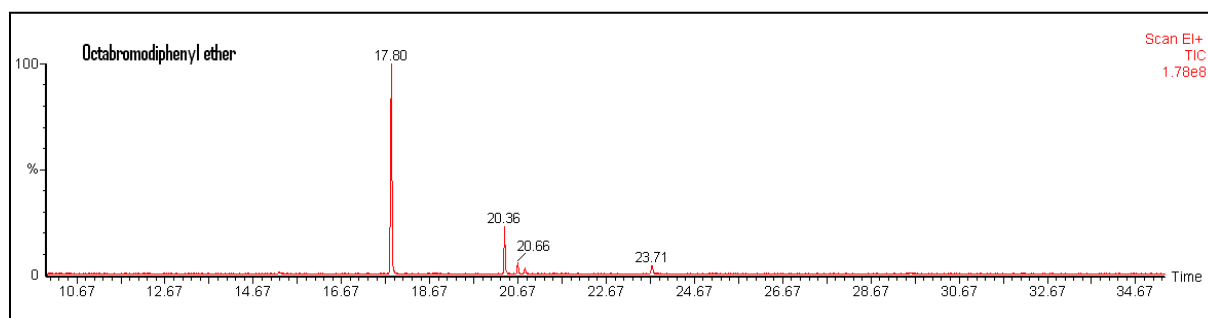


Figure 101: Chromatogramme de l'OBDE mélange d'isomères, balayage MS entre 500 à 1000 m/z GC : méthode 1.

Pour l'octa-BDE, on observe 5 pics, à différents rapports sur chromatogramme GC, identifiés par la spectroscopie de masse en révélant des fragments à 720 m/z (17.80 min) de hépta-BDE, ainsi que trois isomères, 801.35 (20.36 et 20.66 min) et 879.26 m/z 23.71.

L'identification se fait par des critères validés :

- le temps de rétention doit être identique avec l'initiale des solutions standards ;

spectroscopie de masse, on trouve des molécules obtenues après irradiation, totalement débromées comme le dibenzofurane (détecté au bout de 5 min) et le diphényléther. On trouve aussi des molécules partiellement débromées après irradiation comme le tétrabromodiphényléther, dibromodiphényléther, monobromodiphényléther.

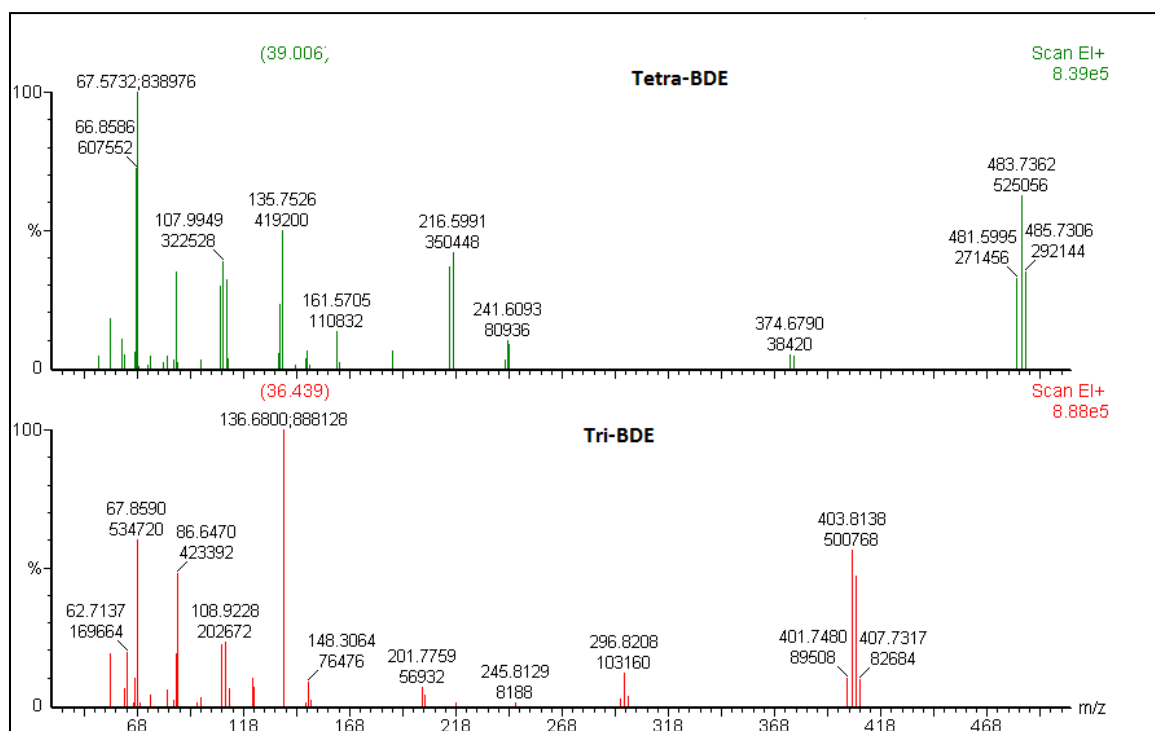


Figure 103 : Spectres de masse du Tétrabromodiphényléther et Tribromodiphényléther pour les pics 39 et 36.4 min, GC méthode 2.

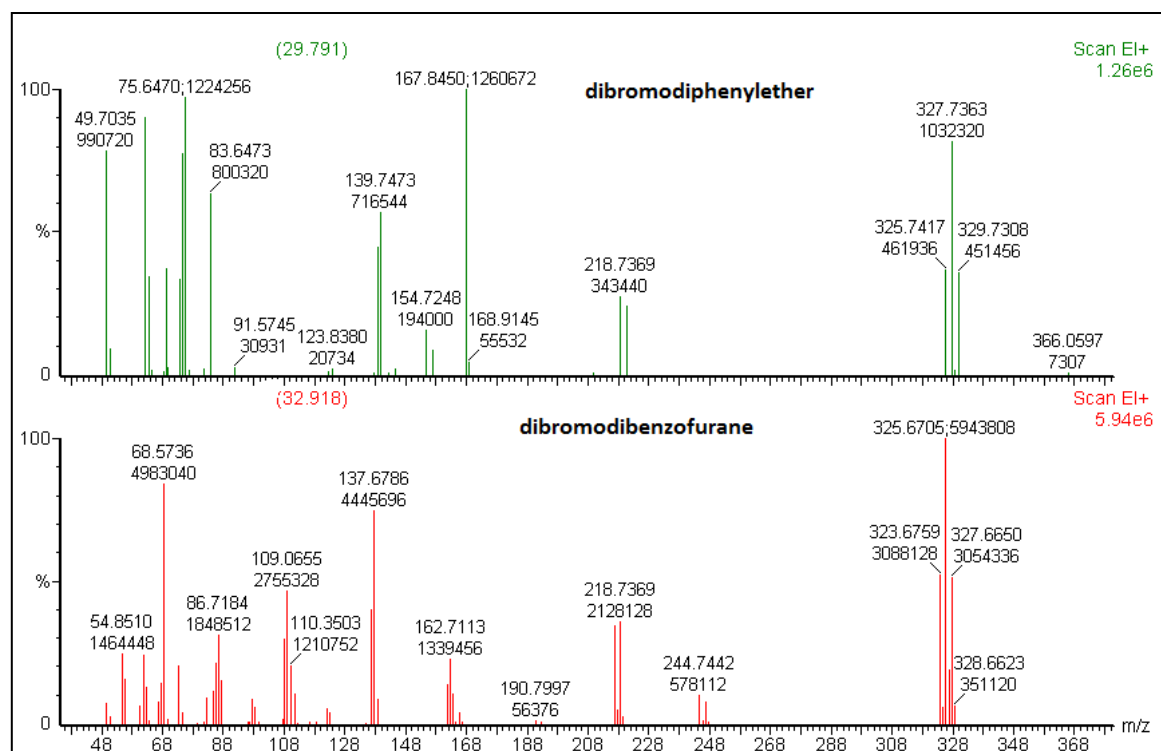


Figure 104 : Spectres de masse du Dibromodiphényléther et Dibromodibenzofurane pour les pic 29.79 et 32.9 min, GC méthode 2.

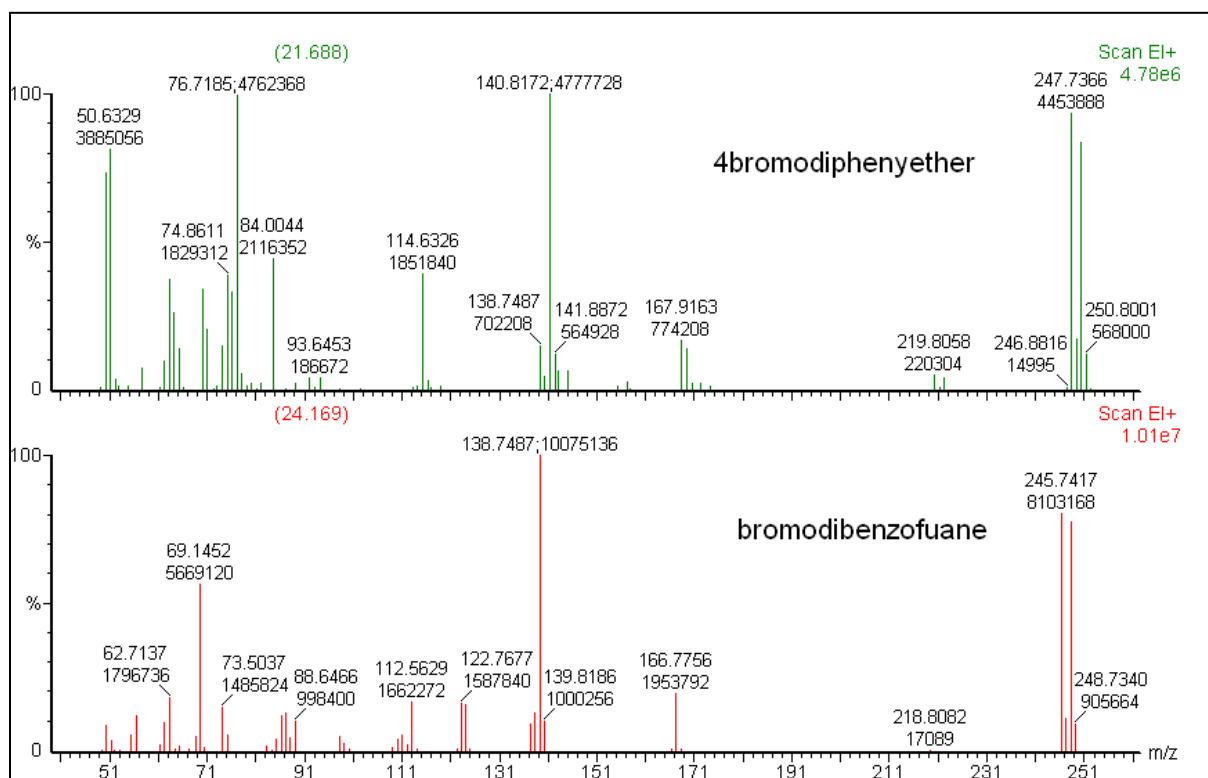


Figure 105: Spectres de masse du 4-bromodiphényléther et bromodibenzofurane pour les pics 21.68 mn et 24.16 mn GC méthode 2

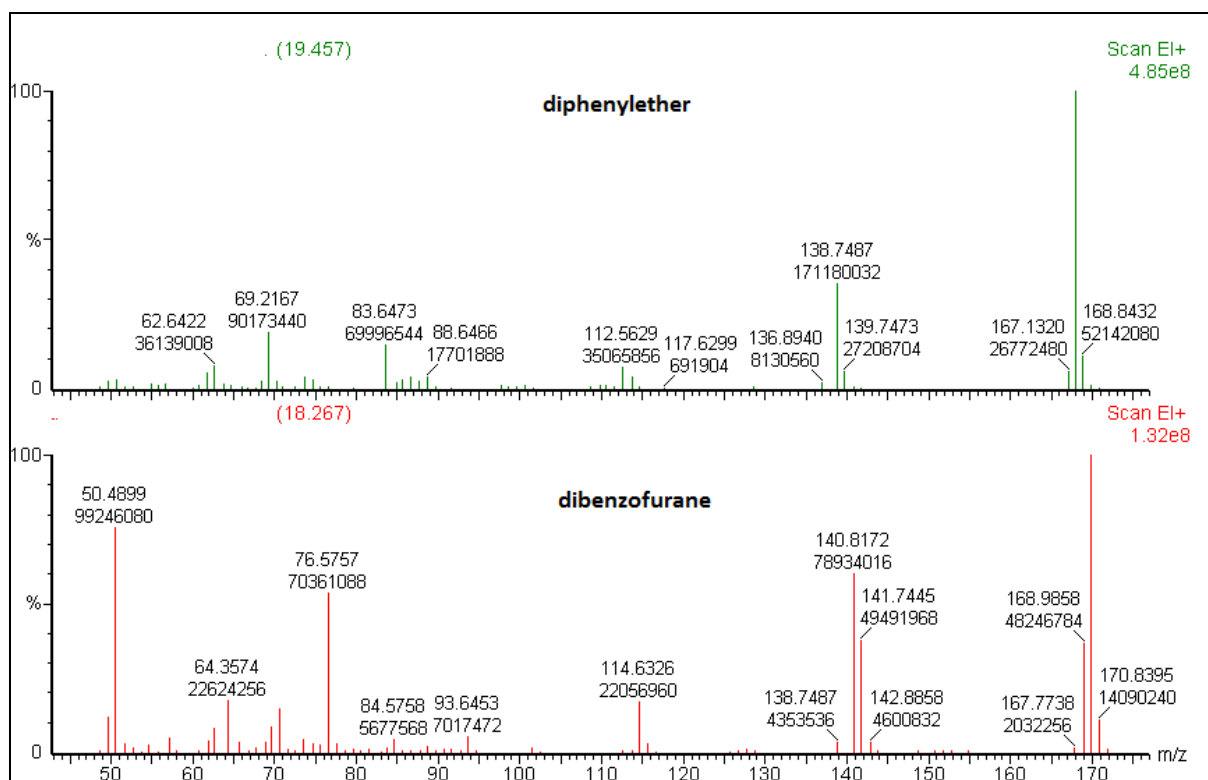
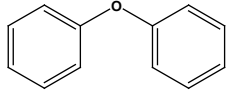


Figure 106: Spectres de masse du diphényléter et dibenzofurane pour les pics 19.45 et 18.267 min, GC méthode2.

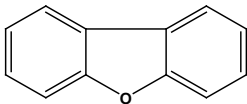
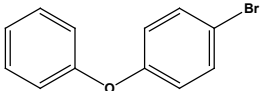
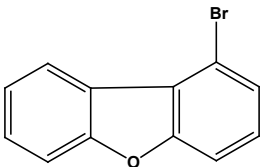
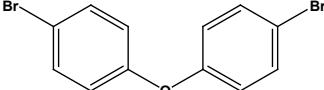
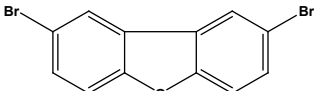
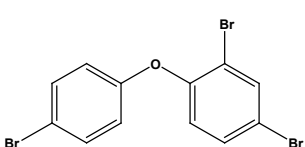
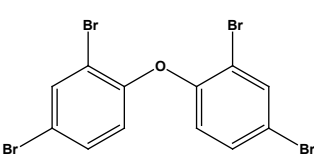
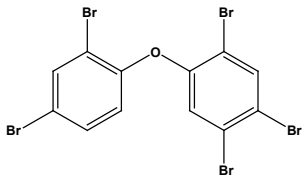
La formation des polybromédibenzofurane au cours de la photodégradation de PBDEs peut s'expliquer par un mécanisme de cyclisation intramoléculaire et de la dissociation de liaison C-Br. La formation éventuelle de ces composés a déjà été soulignée par certains auteurs. [17]

Dans notre étude, le monobromodibenzofurane et le dibromobenzofurane ont été obtenus par la photodégradation des intermédiaires BDE-47 par rayonnement UV-Vis et le rayonnement EB (voir les spectres de masse et le Tableau 15).

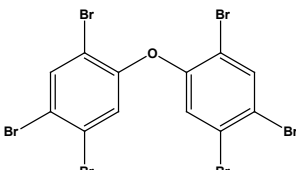
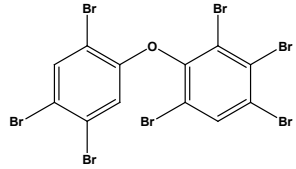
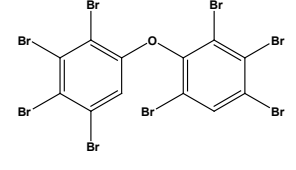
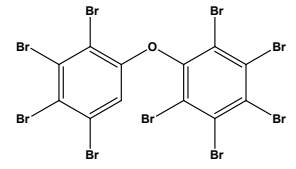
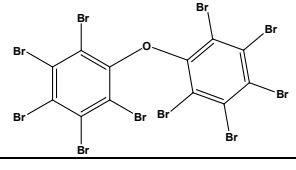
Tableau 15 : Données expérimentales pour la caractérisation

Temps de la rétention (min) Méthode GC 1	Temps de la rétention (min) Méthode GC 2	Structure moléculaire	Nom de la structure	Pic moléculaire
Mauvaise séparation	18.27		Diphényléter	170 (100%) ,170.83 (13.1 %)

Chapitre III

-	19.46		Dibenzofurane	168.06 (100%), 169.84 (13.1 %)
-	21.47 21.27 21.48 21.72		4-bromodiphényléter	247.73 (100), 249 (98%), 250 (13.27)
-	24.54 24.16		4-bromdibenzofurane	245.74 (100%), 246 (98.2 %), 248.73 (12.3%)
-	30.51 29.85 28.16 27.96 27.26		Dibromodiphényéter (4-bromophényléter)	327.80 (100%), 325.81 (39.15%), 329.65 (54.49%)
-	32.93		Dibromodibenzofurane (dibenzo, 2,8 dibromo)	325.67 (100%) 323.81 (77.54%) 327.73 (44.94%)
-	33.83 34.02 34.29 34.29 34.35 34.41 34.60 34.75 35.06		2,4, 4'Tribromodiphényléter	401.74 (17.87%), 403.81 (100%), 407.73 (16.51)
-	36.29 36.61 36.70 36.78 36.96 37.05 37.17 37.34 37.39 37.50 37.69		2, 2',4, 4' Tétrabromodiphényléter	481.59 (51.70 %), 483.73 (100%), 485 (55.64%)
12.12 2.44 12.44 12.80 13.23	39.75 39.69 39.33 39.24 39.20		2,2', 4, 4',5, Pentabromodiphényléter	560 (10.21 %), 70.07 (70.07%), 563.70 (100%), 565.69 (78.86%), 567.61 (34.11%)

Chapitre III

14.30 12.80 2.44 12.12	43.45 43.71 44.11 44.52 44.98 45.74 41.98 42.18 42.48 42.83 43.23 43.34 44.45 43.26 43.26 42.75 41.93		2, 2', 4, 4', 5, 5'- Héxaptabromodiphényléth er	639.75 (100%) 641.67 (71.01%) 643.66 (100%) 645.65 (68.68%) 647 (25.46%)
17.48 17.66 18.61	48.91 49.34 50.60 50.97 51.05		2,2'3, 4,4', 5'6 Héptabromodiphényléther	717.36 (10.49%) 719.2 (68.48%) 721.19 (100%) 723.24 (80.37%) 725 (27.27 %) 727 (11.33 %)
21.61 20.73 20.57	56.23 54.48 54.48 54.17 53		2,2'3,3',4, 4', 5',6 Octabromodiphényléther	796.39 (3%), 797 (31 %), 799 (79.31 %), 801.07 (100%), 802.07 (82.3%), 804 (28.27 %)
24.52 23.75 22.2	60.17 59.48 61.91		2,2',3,3',4,4',5,5',6 Nonabromodiphényléther	874.3 (9.93%) 876.39 (42.04 %) 878.3 (100%) 880.5 (73.1%) 882 (54.52%)
29.40	73.04		Décabromodiphényléther	951.44 (10.40%) 953.53 (24.6%) 955.36 (35.73%) 957.51 (100%) 959.40 (42.78 %) 961.49 (23.51%) 965.2 (16.13%)

Les études précédentes sont effectuées sur une épaisseur de 500µm, en constatant toujours la présence de molécules intermédiaires d'une masse supérieure à 500g/mole. Cependant, pour les échantillons irradiés à 200µm, on remarque l'absence de masses supérieures à 500g/mole (voir la *Figure 107*), cela montre l'efficacité du traitement.

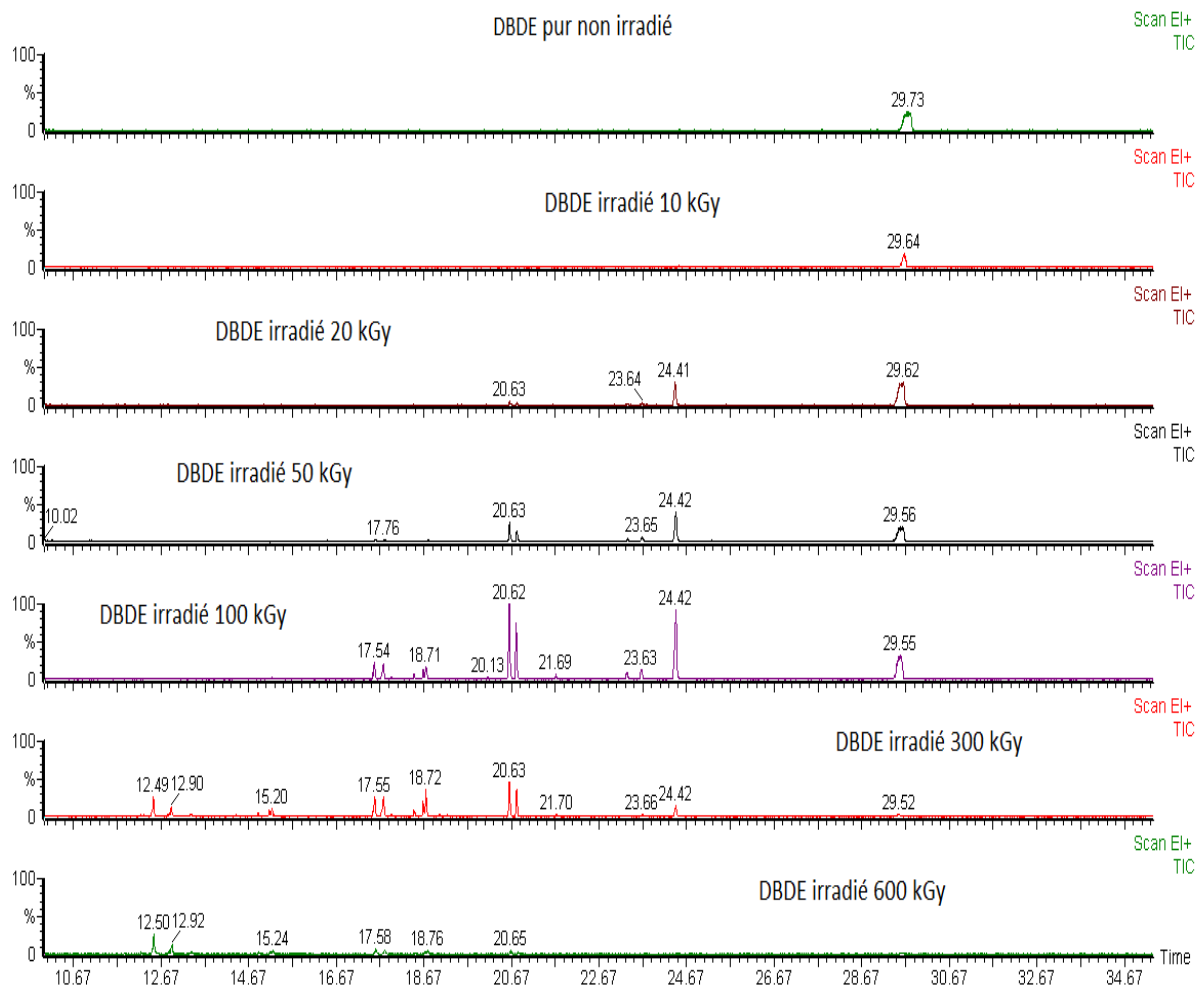


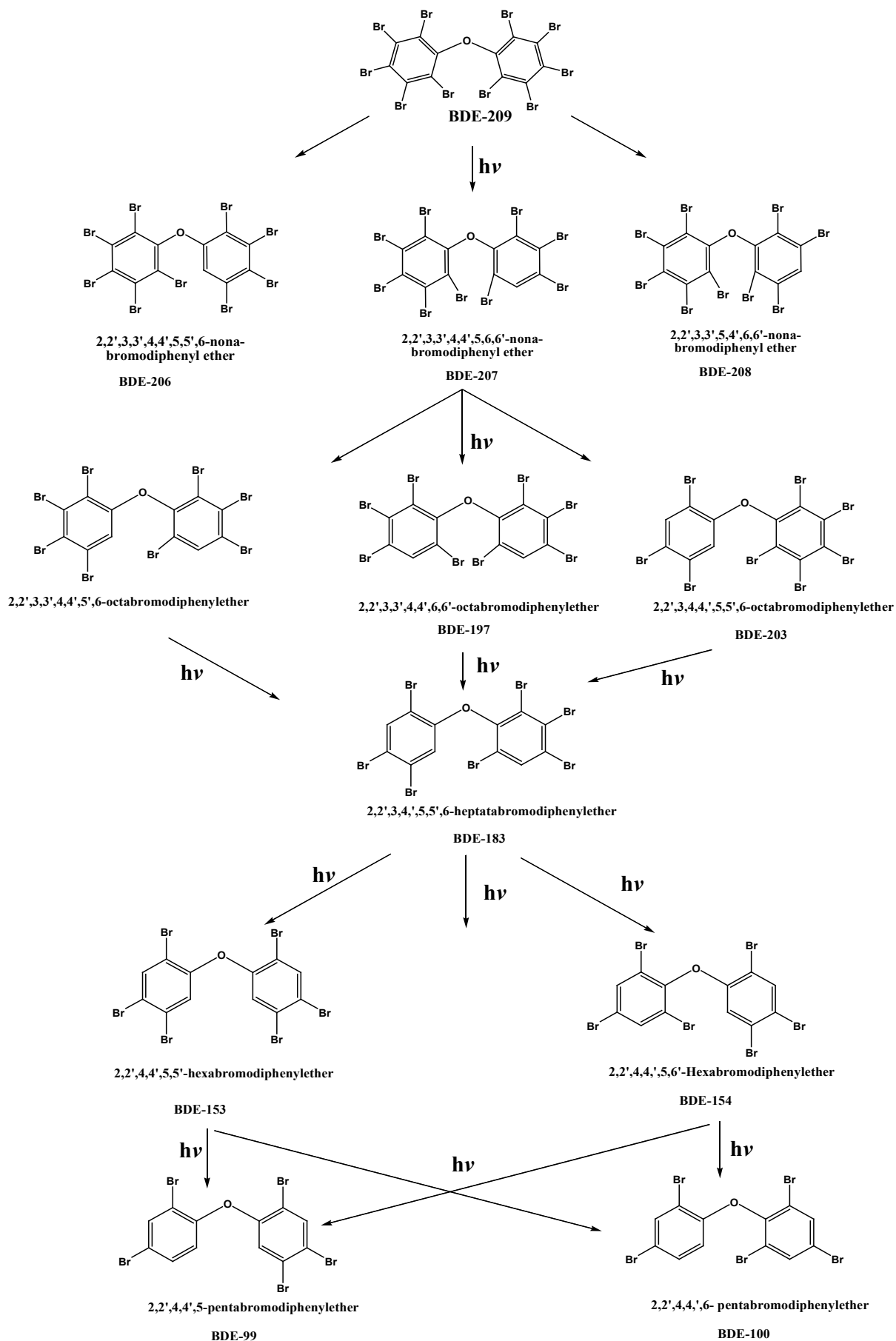
Figure 107 : Chromatogrammes GC-MS de DBDE non irradiés et irradiés par EB (M1).

Suite aux résultats d'analyse GC-SM, nous proposons un mécanisme de la photodégradation du DBDE. La *Figure 108* présente les différentes étapes de débromation pour montrer que tous les produits finaux de dégradation présentent des masses molaires inférieures à 300 g/mol, et donc un poids moléculaire faible (1-2 atomes de brome) comme les diphenyléthers et dibenzofuranes bromés, de sorte que la toxicité des produits devient très faible.

Des études précédentes ont montré que la débromination réductrice était le principal mécanisme de la photodégradation pour les DBDEs.

Afin d'identifier nos produits issus de la photodégradation, nous avons réalisé une étude par GC-MS, nous avons comparés les temps de rétention et les spectres de masse de nos produits issus de la photodégradation avec ceux des produits standards commerciaux.

Ce processus est conforme à celui utilisé par certains chercheurs pour identifier les PBDEs dans les échantillons environnementaux [136]-[137].



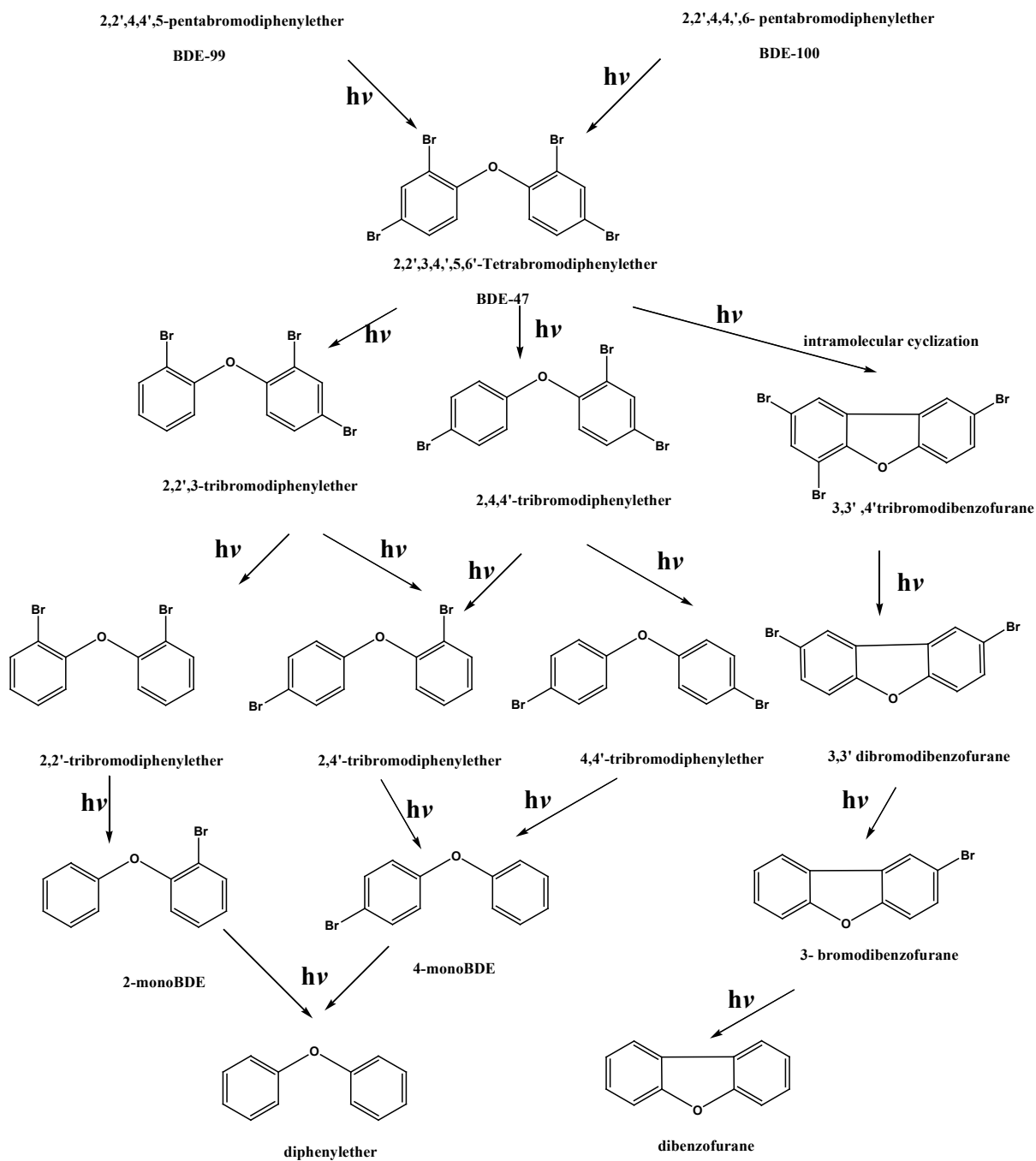


Figure 108 : Les différentes étapes de débromination du DBDE

Les énergies calculées de dissociation de la liaison C-Br du DBDE montrent que C-Br ortho a une énergie de 190,4 kJ.mol⁻¹ inférieure à celle des méta 196.3 kJ mol⁻¹ et para C-Br 196,4 kJ.mol⁻¹. L'énergie de la liaison ortho C-Br est la plus faible. Pour cette raison, le rendement faible des intermédiaires moins bromés concerne la position para du groupe Aryl-O.

En général, les polybromés qui contiennent un nombre supérieur d'atomes de brome se dégradent plus rapidement que les moins-bromés [63].

III. Irradiation du DBDE par faisceaux d'électrons

III.1. Caractérisation par HPLC

On a effectué une courbe de calibration, en injectant la molécule DBDE, à différentes concentrations. Les figures (*Figure 109* et *Figure 110*) présentent les résultats des chromatogrammes HPLC obtenus et l'aires du pic en fonction de la concentration de la molécule initiale, lors de l'analyse HPLC. Cela permet de tracer une droite de calibration et d'obtenir une concentration inconnue de la molécule DBDE irradiée, afin, de calculer les paramètres cinétiques correspondant à l'irradiation.

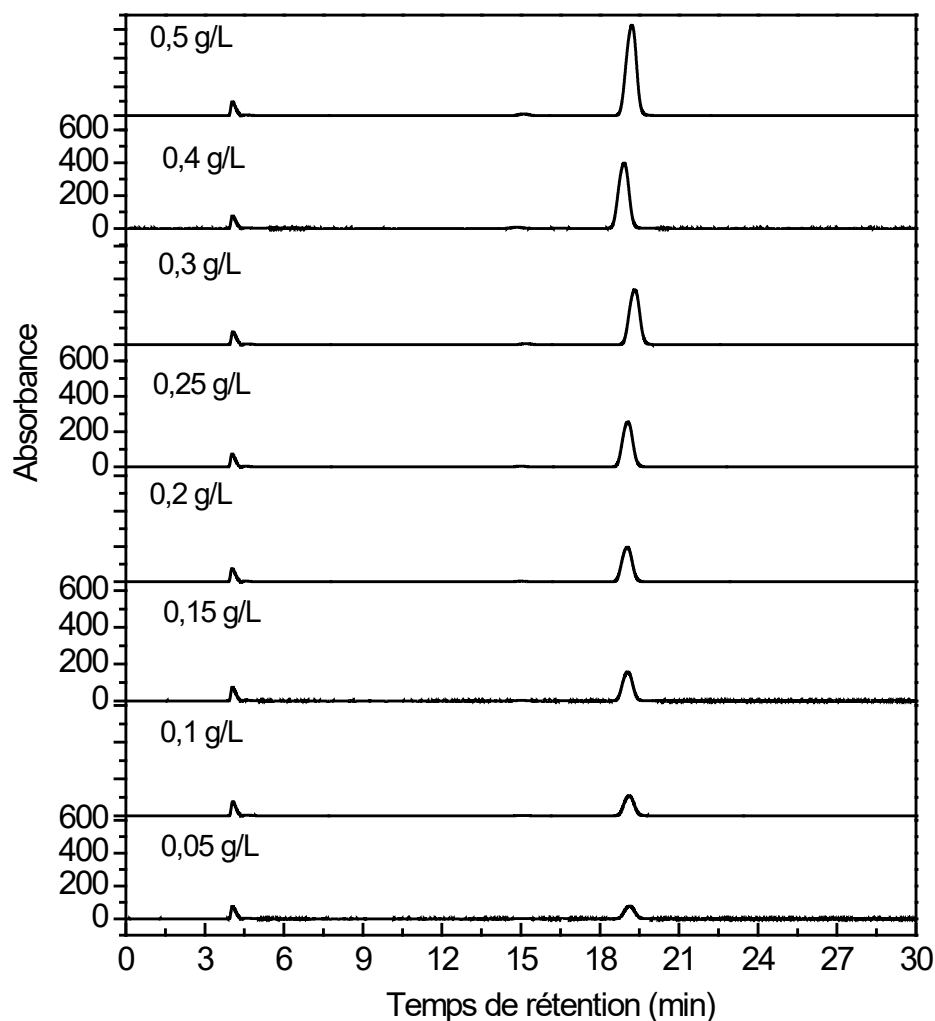


Figure 109: Superpositions des chromatogrammes du DBDE à différentes concentrations

Des solutions de : 0.05 ; 0.1 ; 0.15 ; 0.2 ; 0.25 ; 0.30 ; 0.4 et 0.5 mg/mL en DBDE ont été préparées dans des piluliers de verre jaugé de 10 ml. Ces solutions sont préparées dans le solvant THF et conservées à -4°C afin d'éviter l'évaporation du solvant.

Les constantes obtenues lors de la calibration ne sont valables que pour les molécules analysées DBDE et le détecteur HPLC.

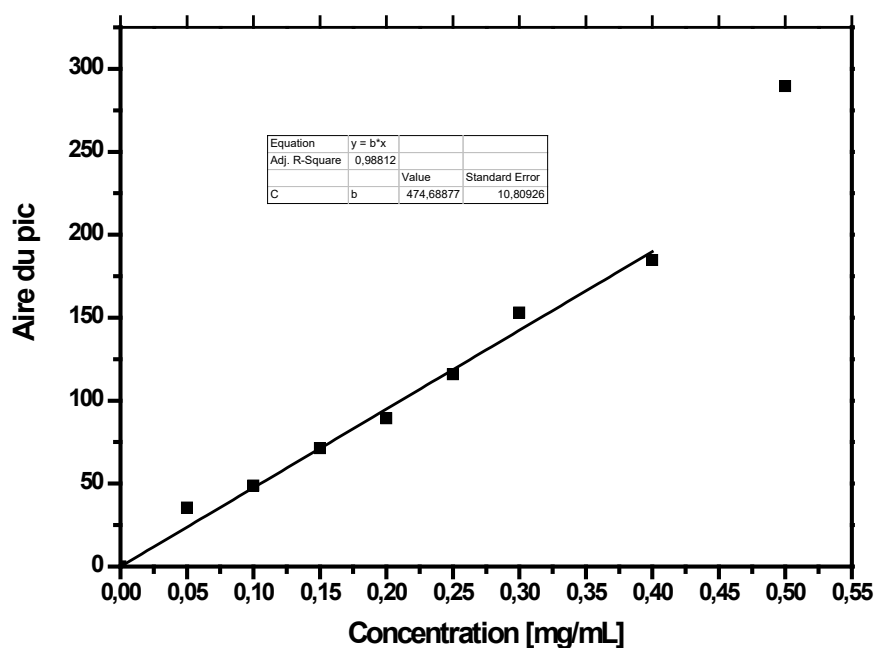


Figure 110 : Courbe d'étalonnage du DBDE à 254 nm.

Une courbe d'étalonnage (*Figure 110*) à quatre points a été utilisée pour l'analyse de l'échantillon. La linéarité de la méthode, compte tenu du coefficient de détermination (R^2), est obtenue par régression linéaire.

III.1. L'étude de l'irradiation du DBDE par HPLC

L'échantillon a été irradié par faisceau d'électron, le minimum de la dose est 10 kGy et le maximum de la dose est 300 kGy. Pour obtenir la dose de 600 kGy, deux passages de l'échantillon sous la dose de 300 kGy ont été réalisés. La comparaison des données avant et après l'irradiation, en fonction de la dose reçue par DBDE (0, 10, 20, 50, 100, 300, et 600 kGy) sont présentées dans la *Figure 111*. Les résultats des chromatogrammes HPLC montrent que la dose de 200 kGy d'irradiation s'avère suffisante pour décomposer le DBDE.

Dans cette expérience, la durée d'irradiation nécessaire dans une surface homogène, correspond à une durée de 7 secondes, à une hauteur de 10mm, et la distance de déplacement de chariot est 1300mm. Cependant, les résultats obtenus à plus de 300 kGy, montrent que certains pics sont

apparus et deviennent plus intenses avec l'augmentation de la dose d'irradiation dans une gamme de temps de rétention entre 8 et 12 min, en raison de la possibilité de la formation de nouveaux isomères du DBDE, identifiés par GC-MS.

L'intensité des pics (II), (III) et (IV) augmente de 5% par rapport à l'intensité du pic (I) qui correspond au réactif initial.

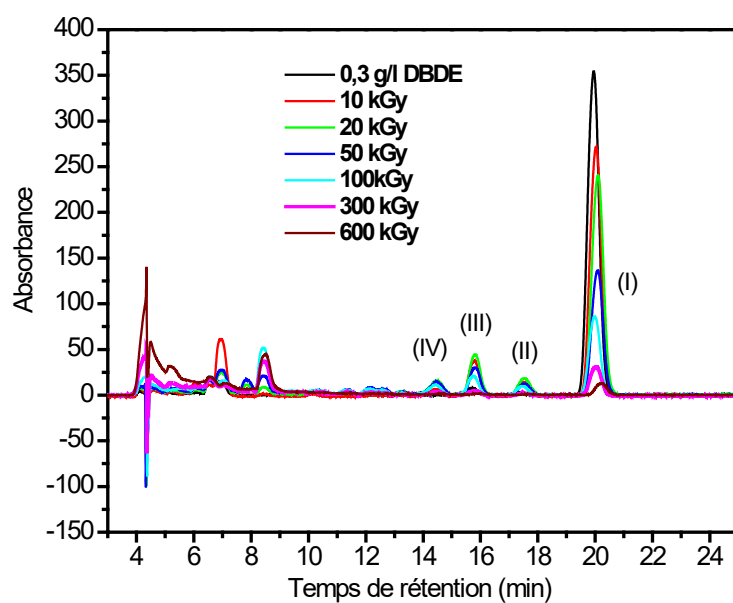


Figure 111 : Exemple d'irradiation du DBDE dans THF sous rayonnement EB

Le taux de dégradation du DBDE dans le THF, sous faisceaux d'électron est très efficace dès les premières doses d'irradiation de 10 kGy à 100 kGy et devient plus lente ensuite. Les résultats sont présentés ci-dessous *Figure 112*.

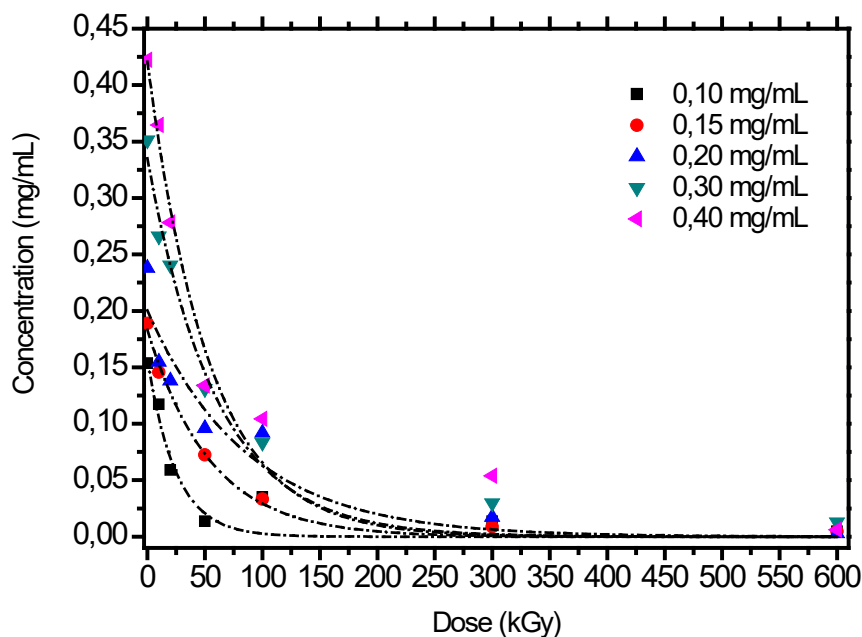


Figure 112 : Variation de la concentration du DBDE au cours de l'irradiation.

Après 300 kGy d'irradiation, le taux de dégradation du DBDE dans THF est de 98%. La disparition quasi-totale du DBDE est observée au bout de 600 kGy.

Les constantes de vitesse d'ordre apparent et les temps de demi-vie sont rapportés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Les paramètres cinétiques du DBDE trouvés par analyse HPLC

Concentration (mg/mL)	C ₀ et K	Valeurs	Erreur standard	R ²	La dose demi vie (kGy)
0.1	C ₀	0.15694	0.016	0.91	17.72
	k	0.04067	0.011		
0.15	C ₀	0.1833	0.005	0.99	38.14
	k	0.01835	0.001		
0.2	C ₀	0.20028	0.019	0.90	60.71
	k	0.01153	0.003		
0.3	C ₀	0.33513	0.016	0.97	41.79
	k	0.01675	0.002		
0.4	C ₀	0.42075	0.027	0.96	22.60
	k	0.01861	0.003		

III.1.2. Irradiation du TBBPA-DBPE par faisceaux d'électrons

Pour effectuer notre analyse chromatographique HPLC, nous avons établi une courbe d'étalonnage à quatre points (*Figure 113*). Cette courbe a été utilisée pour l'analyse de

l'échantillon. La linéarité de la méthode, compte tenu du coefficient de détermination (R^2), est obtenue par régression linéaire.

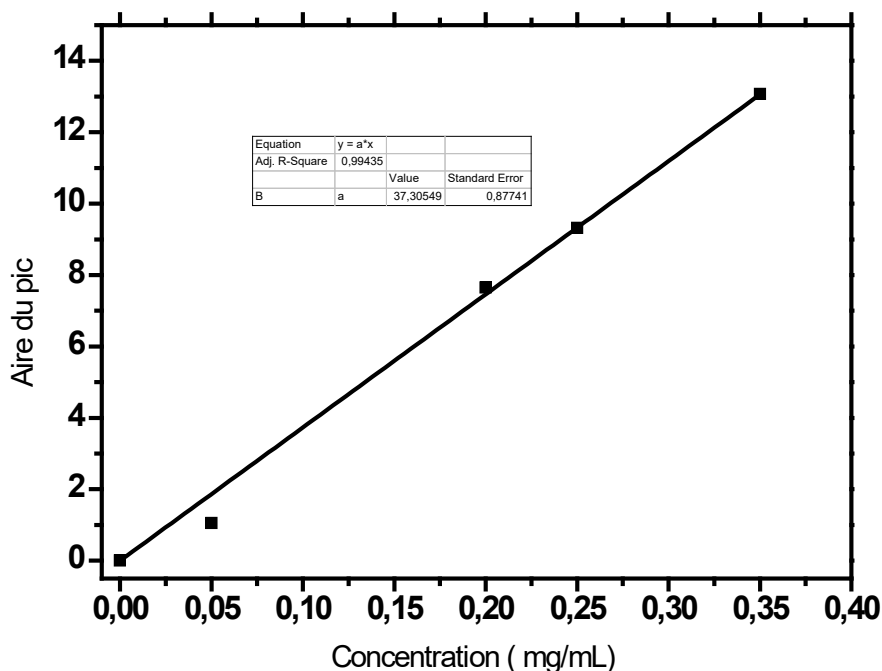


Figure 113 : Courbe de calibration du TBBPA-DBPE par chromatographie HPLC

a) Etude de l'irradiation du TBBPA-DBPE par HPLC

La **Figure 114** montre une étude cinétique du TBPA-DBPE. La dose de l'irradiation varie de 10 à 600 kGy. Suit à ces résultats, nous avons suivi la variation de l'intensité du pic à 14.75 min qui correspond au pic du produit initial. Nous avons constaté lors de l'irradiation de TBBPA-DBPE par la dose de 10 kGy, d'autres congénères moins bromés formés par la dégradation du TBBPA-DBPE. Les concentrations de ces congénères augmentent lentement avec la dose d'irradiation. Les congénères moins bromés se sont probablement rapidement dégradés quand ils ont été formés. La **Figure 114** montre les sous-produits (I) et (II) formés lors de l'irradiation du TBBPA-DBDE. Le TBBPA-DBDE a totalement disparu lorsque la dose a été augmentée à 300 kGy.

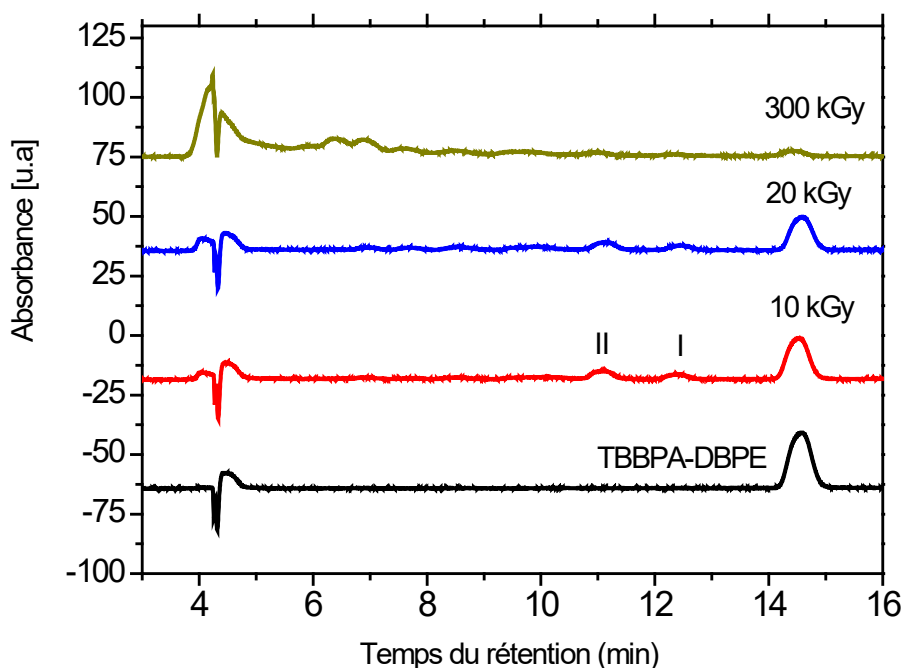


Figure 114 : Exemple d'irradiation du TBBPA-DBPE.

L'analyse par HPLC a été utilisée afin de confirmer le processus de dégradation du TBBPA-DBPE dans THF par faisceaux d'électrons.

b) Cinétique de dégradation du TBBPA-DBPE

La cinétique de la photodégradation suit généralement le modèle de pseudo-premier ordre. Dans la majorité des études sur la photochimie, la réaction est de pseudo premier ordre. La dégradation dépend de la structure moléculaire de retardateur de flamme et le solvant organique utilisé (la *Figure 115*).

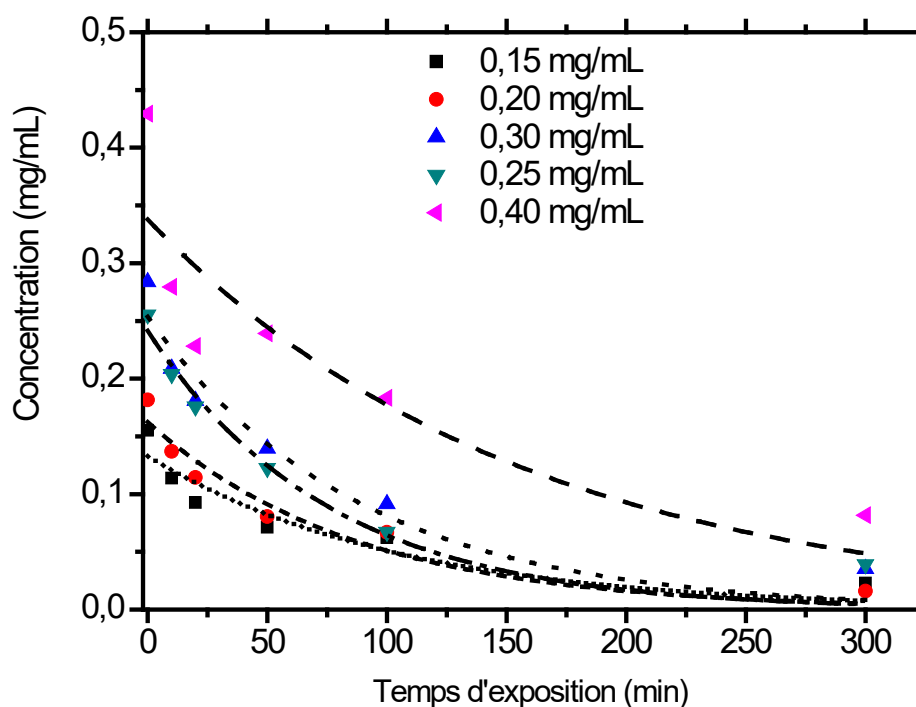


Figure 115 : Les paramètres cinétiques du TBBPA-DBPE

Les paramètres cinétiques de l'irradiation du TBBPA-DBPE /THF par bombardement électronique sont présentés dans le **Tableau 17**.

Tableau 17 : Irradiation du TBBPA-DBPE par faisceaux d'électrons

Concentration (mg/mL)	C_0 (mg/mL) et k (min^{-1})	Valeur expérimentale	Erreur standard	R^2	demi-vie ($t_{1/2}$) (min)
0.15	C_0	0,14	0,012	0,85	73
	k	0,009	0,003		
0.20	C_0	0,17	0,012	0,92	60.44
	k	0,01	0,003		
0.30	C_0	0,26	0,018	0,92	61.34
	k	0,01	0,002		
0.25	C_0	0,24	0,014	0,95	52.91
	k	0,01	0,002		
0.40	C_0	0,35	0,040	0,71	108.3
	k	0,006	0,002		

L'énergie des électrons nécessaire pour décomposer une liaison chimique est très élevée (105 à 107 eV (électrons volt)) par rapport à d'autres source d'énergie : Les rayons infrarouges (de 0,01 à 0,1 eV), les rayons visibles (1,5 à 3,0 eV), les rayons ultraviolets (3,0 à 12,5 eV), χ -ray (~104 eV), et γ -ray (~106 eV). Les avantages du rayonnement EB par rapport à d'autres procédés pour le traitement des RFBs dans un milieu organique sont les suivants : il est

économique, possibilité de traitement sans ajout aucun solvant [122, 123], et simplicité d'utilisation dans les conditions de température et pression normale.

III.2. Analyse GC-MS du TBBPA-DBPE irradié par EB

III.2.1. Injection des molécules standard

Nous avons injectés en GC-MS les molécules standards telles que : TBBPA, 4-bromophénol, Bisphénol-A, 2-4-6 tribromophénol, 2-6 dibromophénol. Les chromatogrammes GC de ces molécules sont présentés dans la *Figure 116*.

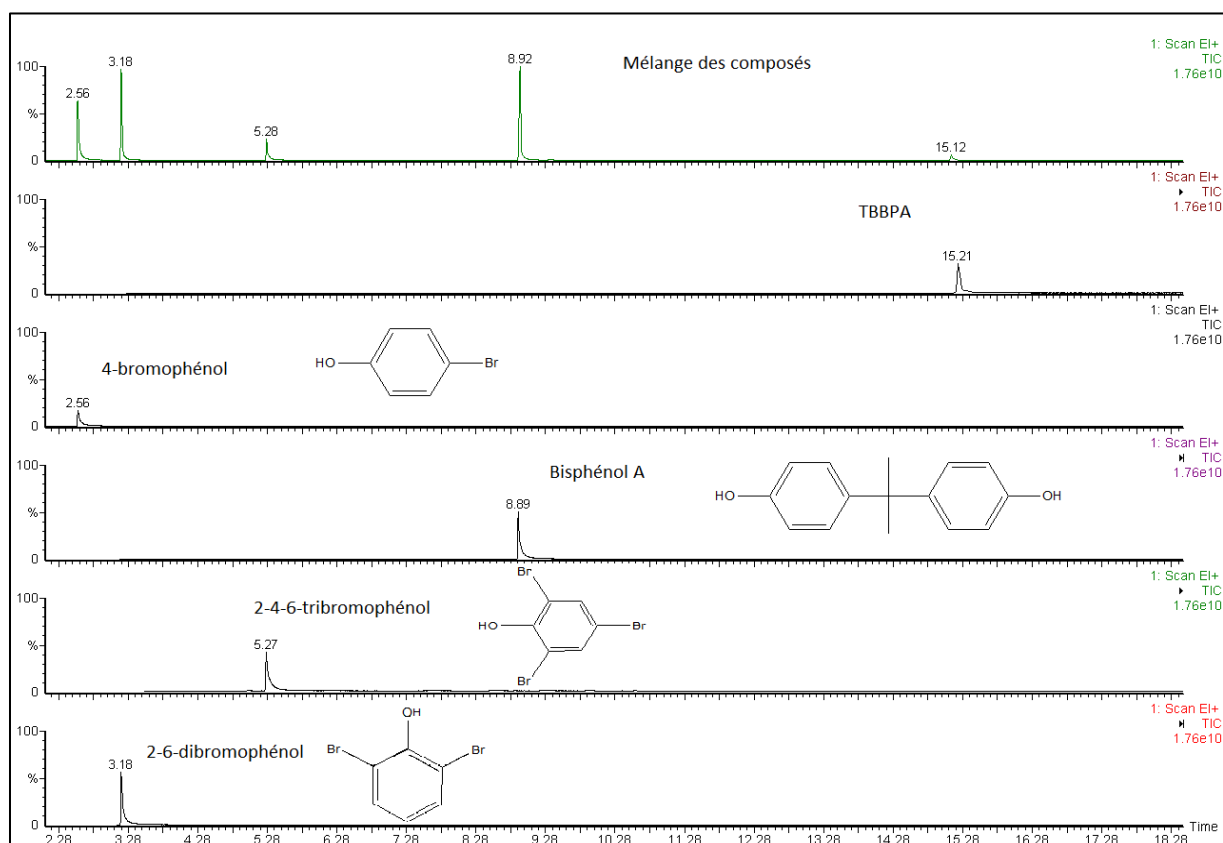


Figure 116: Chromatogramme GC des molécules standards

Ces molécules connues, vont nous permettre d'identifier les molécules issues de la photodégradation des retardateurs de flamme irradiés, grâce à leurs temps de rétention.

Nous avons effectué des irradiations du TBBPA-DBPE et nous avons obtenu les chromatogrammes suivants :

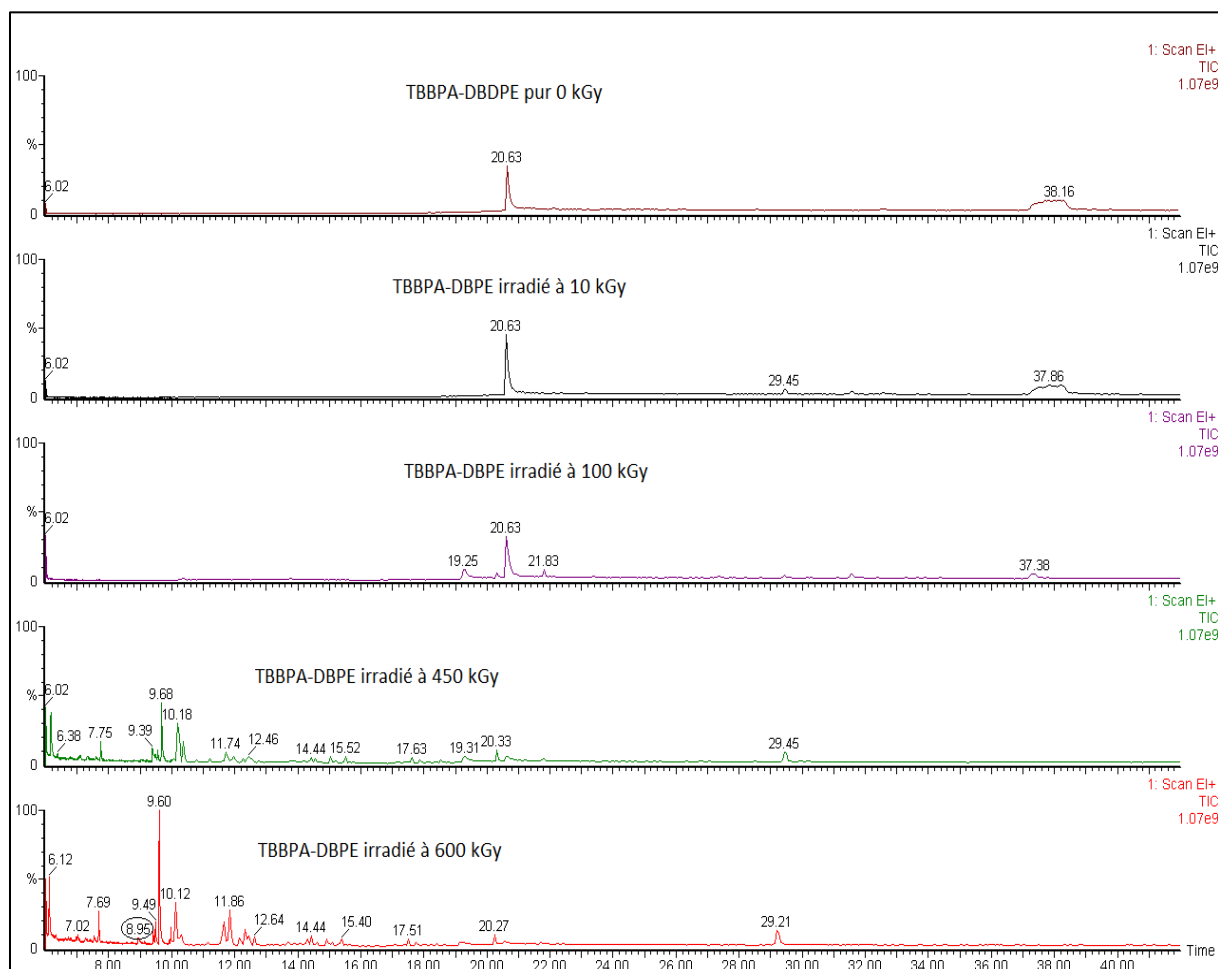


Figure 117 : Chromatogramme GC du TBBPA-DBPE irradié entre 0 et 600 kGy dans le THF.

L'irradiation de ce retardateur de flamme a bien fonctionné et a formé d'autres molécules. La molécule initiale a disparu.

En analysant le chromatogramme, on peut observer un temps de rétention de 8.95 min à 600 kGy qui correspond au bisphénol A. En le comparant aux temps de rétentions GC connus des mélanges standards, il en ressort qu'à 8.95 min, c'est bien le bisphénol A. Cela est confirmé par le spectre de masse.

On a irradié les PBDEs sans solvant par faisceaux d'électron, selon notre analyse chromatographique, on a constaté un changement dans la molécule du TBBPA-DBPE.

Par contre, les molécules des TBBPA et DBDE n'ont subi aucun changement en l'absence de solvant, à cause de leurs structures chimiques stables qui contiennent des noyaux aromatiques.

Conclusions du chapitre III

Dans cette étude, on a caractérisé le DBE-209 et le TBBPA-DBPE par plusieurs méthodes : UV-vis, HPLC, RMN et GC-MS. pour une gamme de concentration très faible.

Les spectres UV-vis du DBDE irradié pendant 300 min, indique une diminution des pics d'absorbance à 230 nm, accompagné d'une formation d'autres bandes à 254, 250 nm et 295 nm. Cela exprime la disparition de la molécule initiale DBDE lors de l'irradiation dans THF, et la création d'autres sous-produits.

La cinétique de la photodégradation du DBDE et TBBPA-DBPE est beaucoup plus importante lorsqu'on utilise la spectrophotométrie UV-vis à 50 minutes au-delà, le processus de dégradation devient long.

L'utilisation de la méthode HPLC, permet de séparer la molécule initiale, cette dernière confirme l'irradiation du DBDE et TBBPA-DBPE au bout de 30 minutes.

Pour caractériser ces produits issus de l'irradiation, on les a identifié par GC-MS des molécules initiales avant et après l'irradiation, on a trouvé des masses 168, 170, 249, 227 et 225 m/z qui correspondent respectivement au dibenzofurane, monobromodiphényléther, dibromodiphényléther et dibromobenzofurane.

Mise à part l'effet d'irradiation du rayonnement EB et UV-vis, on a obtenu des résultats identiques que les précédents.

Lors de la caractérisation du DBE-209 et TBBPA-DBPE irradiés par un faisceau d'électrons et UV-vis, en utilisant HPLC et GC-MS, on a observé l'apparition de quelques produits intermédiaires métastables, et la disparition d'autres produits finaux beaucoup plus stables et moins bromés au cours de l'irradiation.

Chapitre IV : Etude de l'effet des rayonnements UV-vis sur les additifs polybromés dans la matrice polymère thermoplastique

Chapitre IV

Introduction

Les matériaux polymères organiques contenant des ignifugeants sont largement utilisés dans divers domaines industriels, tels que des pièces électriques (pour circuit imprimé carte, interrupteurs de connexion, les boîtiers de téléviseurs, les applications audio-visuelles, ordinateurs, etc.), fils électriques, matériaux de construction et des intérieurs, des produits textiles, etc.

Notre objectif dans cette étude est la dégradation des additifs ignifugeants dans le polymère. On a irradié trois retardateurs de flamme mélangés avec quatre polymères différents (polypropylène, polyamide, polycarbonate et Acrylonitrile butadiène styrène). La photodégradation de ce type d'additifs ignifugés dépend de différents paramètres : la distance entre la source et le rayonnement, la taille des grains du polymère.

Notre travail comprend deux parties : l'étude de la photodégradation des retardateurs des flammes polybromés et l'analyse thermique gravimétrique (ATG) et l'analyse infrarouge (FTIR).

Dans ce chapitre, on a procédé à l'investigation de l'effet du rayonnement Ultraviolet/visible sur le DBDE, EBTPI et DBPE sur différents systèmes du polymère, dans le but de diminuer la concentration de ces molécules polybromés.

Les échantillons ont été irradiés à différents temps d'exposition par une source UV-visible d'une puissance de 150 et 400W; celle-ci est maintenue avec une intensité contrôlée. Les expériences ont été effectuées à température ambiante.

La cinétique de la photodégradation a été suivie d'une analyse infrarouge FTIR. Ensuite, la débromination de ces RFB a également été observée par analyse thermogravimétrique (TGA).

I. Analyse ATG

I.1. Analyse ATG des polybromés diphenyléther PBDEs

Les thermogrammes dans la *Figure 118* présentent l'analyse thermique de la dégradation thermique en fonction de la température, de quelques retardateurs de flamme.

On remarque par exemple que les courbes relatives aux 2 produits saytex 201E (DBDE) et saytex 8010 (EBDPE), ont le même comportement thermique. Ceci est dû à leurs structures presque similaires. Le produit saytex BT-93 (EBTPI) a un nombre de bromes moins important que ceux cités précédemment, mais il est plus stable vu qu'il contient des hétéroatomes dans sa structure. Pour le modèle saytex HP-800A (TBBPA-DBPE), il se décompose à une température plus basse que les autres ($T = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$) à cause de la présence de la liaison aliphatique.

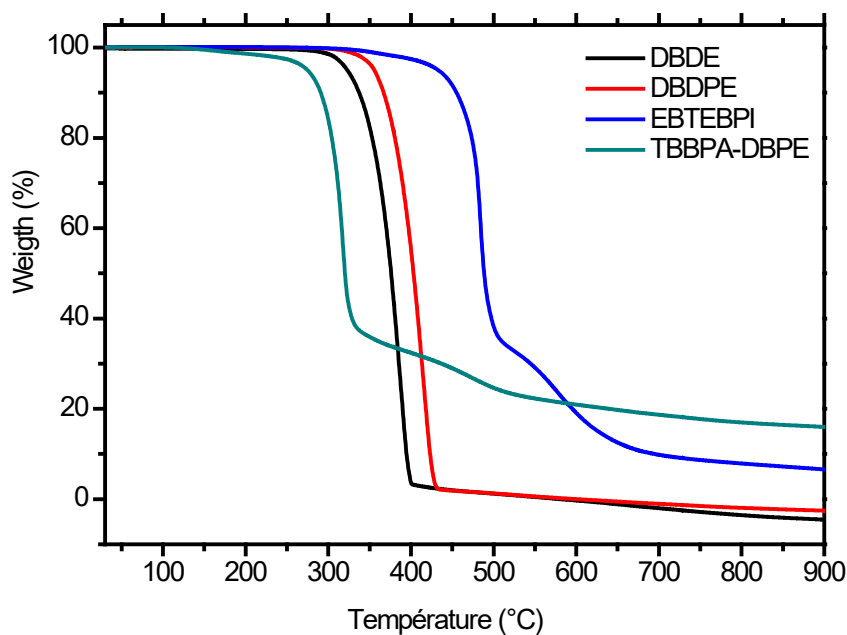


Figure 118: Thermogrammes des retardateurs de flammes bromés sous atmosphère inerte (N₂)

Dans la *Figure 119*, on observe les mêmes remarques que la *Figure 118*. Bien que les milieux soient différents (oxygène et azote), on remarque que sous l'oxygène les polybromés présentent une meilleure stabilité et une perte de masse totale qui provient de l'action chimique d'oxygène, et non de l'action physique (température).

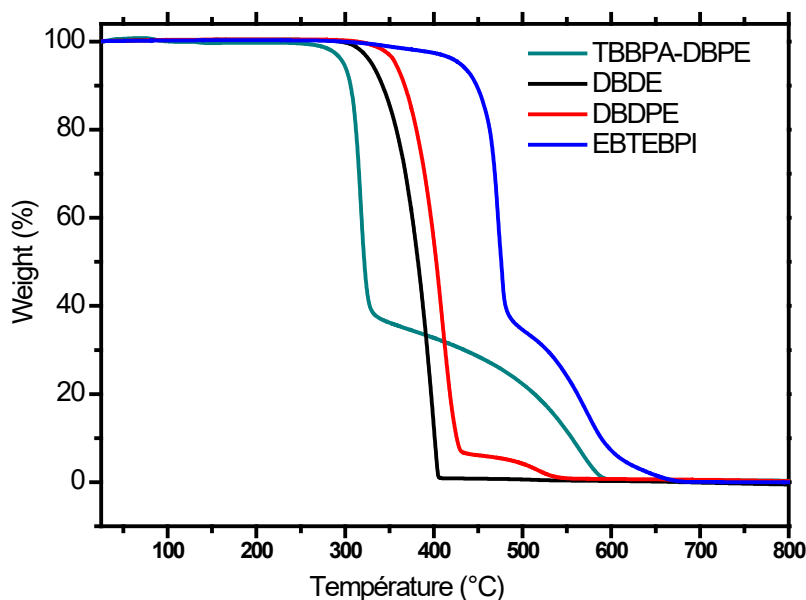


Figure 119 : Thermogrammes des retardateurs de flammes bromés sous atmosphère oxygène

D'après les résultats obtenus, l'analyse thermique gravimétrique est une méthode suffisamment sensible à la variation de la structure vu les courbes issues de la structure des quatre produits utilisés comme retardateur de flamme bromés *Figure 118* et *Figure 119*.

Tableau 18 : Les données ATG pour différents retardateurs de flamme bromés (RFB) sous atmosphère N₂

Retardateur de flamme	T _{onset} (°C)	Td (°C)	Le résidu à 680 °C (%)
EBTEBPI; Saytex BT 93	425.49	460.85	18.00
TBBPA-DBPE ; Saytex HP800A	290.15	316.44	19.67
DBDPE ; Saytex 8010	360.5	423.82	0
DBDE; Saytex 102E	344.42	406.72	0

T_{onset}: la Température à laquelle la perte de masse est de 5%; Td: la température de dégradation maximale (% en poids / °C), leurs valeurs sont illustrés dans le Tableau 18.

I.2. Etude de la photodégradation du TBBPA-DBPE par analyse thermique ATG

Les figures (*Figure 120* et *Figure 121*) montrent les résultats d'une analyse thermique gravimétrique de notre échantillon modèle irradié à différents temps (entre 30 et 240 min). Les courbes présentées présentent trois phases avec des allures similaires.

La première phase : Dans l'intervalle de 30 à 280°C, nous remarquons que la perte de masse du TBBPA-DBPE sous azote est lente par rapport à celle sous O₂ qui représente une perte de masse de 10 %.

La deuxième phase : La perte de masse est la même.

La troisième phase : On remarque que la dégradation est très rapide sous O₂ du produit présent à 40 % (pas de résidu). Par contre, la perte de masse sous N₂, et au delà de 320 °C, est lente jusqu'à la stabilisation avec 16 % de résidu.

Pour les produits irradiés, l'analyse thermique montre que les sous-produits après une irradiation de 30 min, sont moins stables vu que la perte de masse s'est déplacée-vers les basses températures. Le phénomène est le même sous azote ou sous oxygène.

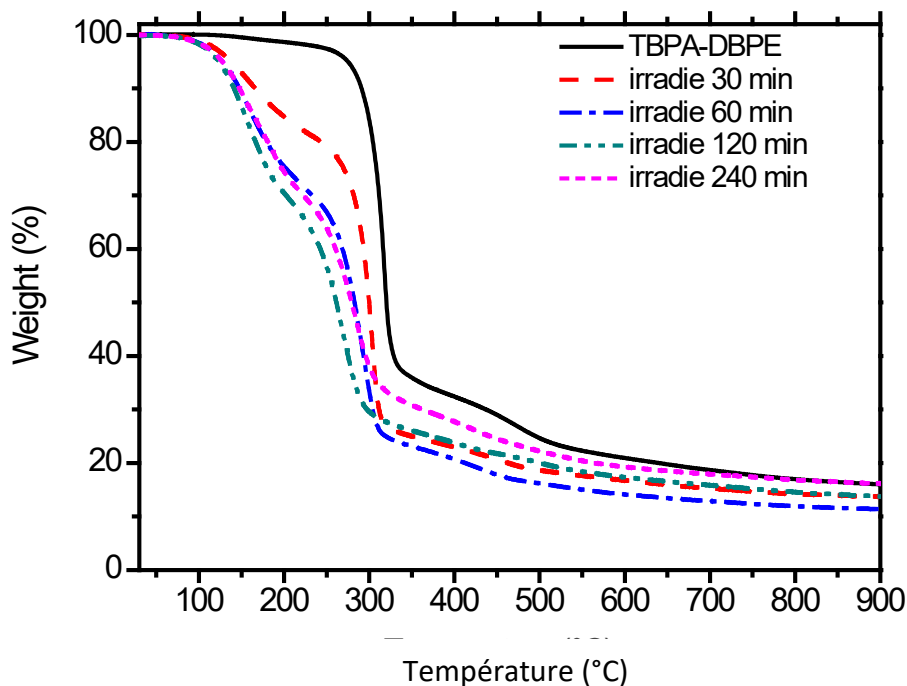


Figure 120 : Courbes ATG du TBPA-DBPE avant et après l'irradiation sous atmosphère inerte

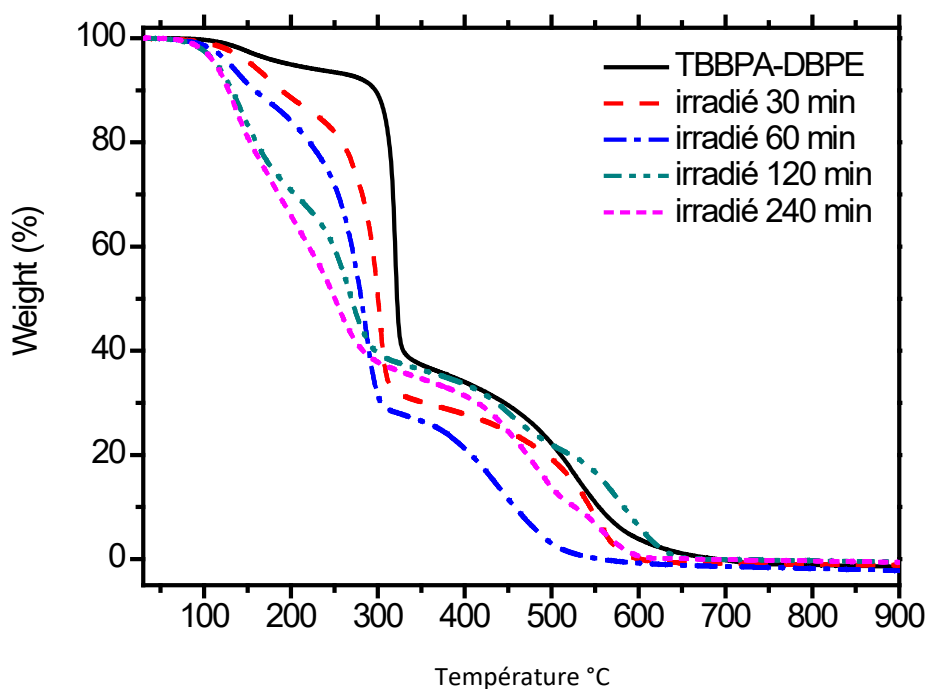


Figure 121 : Courbes ATG du TBBPA-DBPE avant et après l'irradiation sous atmosphère oxygène

La même étude a été réalisée sur une molécule du DBDE soluble dans THF. Les thermogrammes qui correspondent à cette analyse sont présentés dans les figures (Figure 122 et Figure 123). A différents temps d'irradiation (30 min à 240 min), en comparant la photodégradation sous air

(O₂) et sous atmosphère inerte (N₂), on constate la présence d'un seul pic de dégradation à une température de 398 °C. D'après l'analyse thermogravimétrie, DBDE se décompose en deux étapes de la dégradation : la première entre 25-320°C, et la seconde entre 320- 500°C.

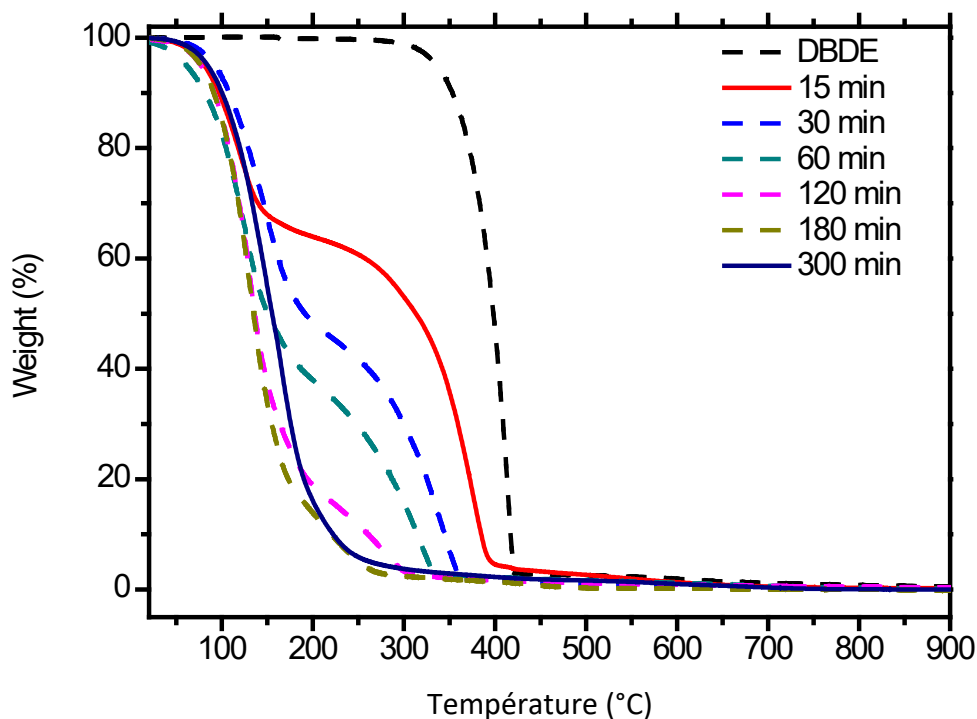


Figure 122 : Etude de la photodégradation DBDE dans le THF avant et après l'irradiation sous atmosphère (N₂)

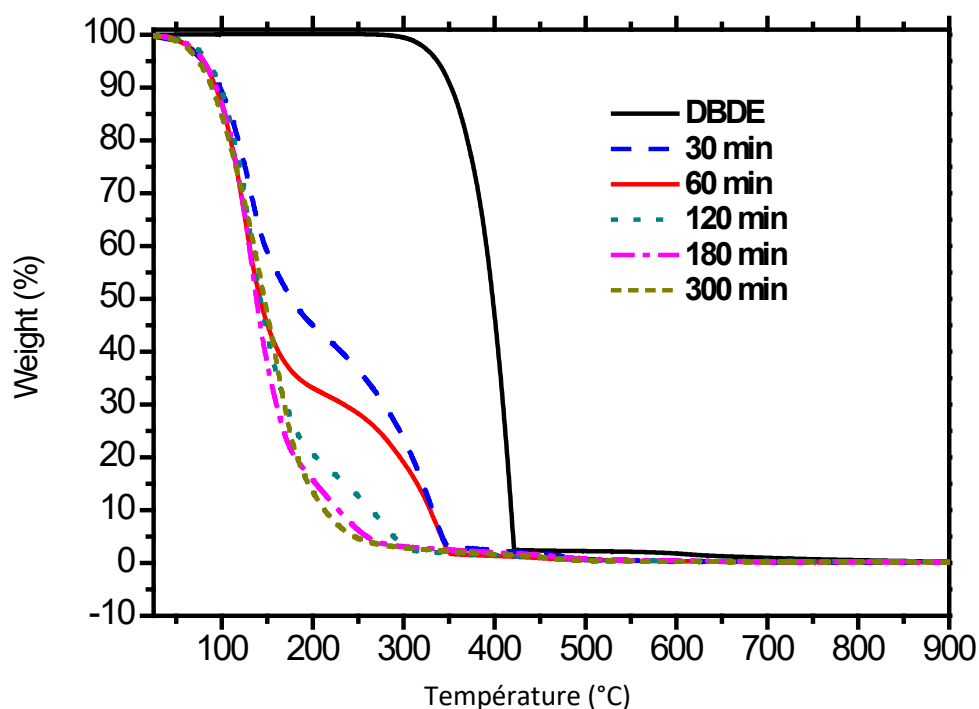


Figure 123 : Effet de la photodégradation du DBDE sous atmosphère O_2 la température de dégradation du DBDE dans la plage 398,98 °C

Mise à part l'effet d'oxydation, le comportement thermique est le même dans le cas d'atmosphère avec oxygène et azote

I.2. Taux de conversion entre deux molécules

La Figure 124 présente le taux de photodégradation de DBDE et de TBBPA-DBPE dans deux atmosphères différents (O_2 et N_2).

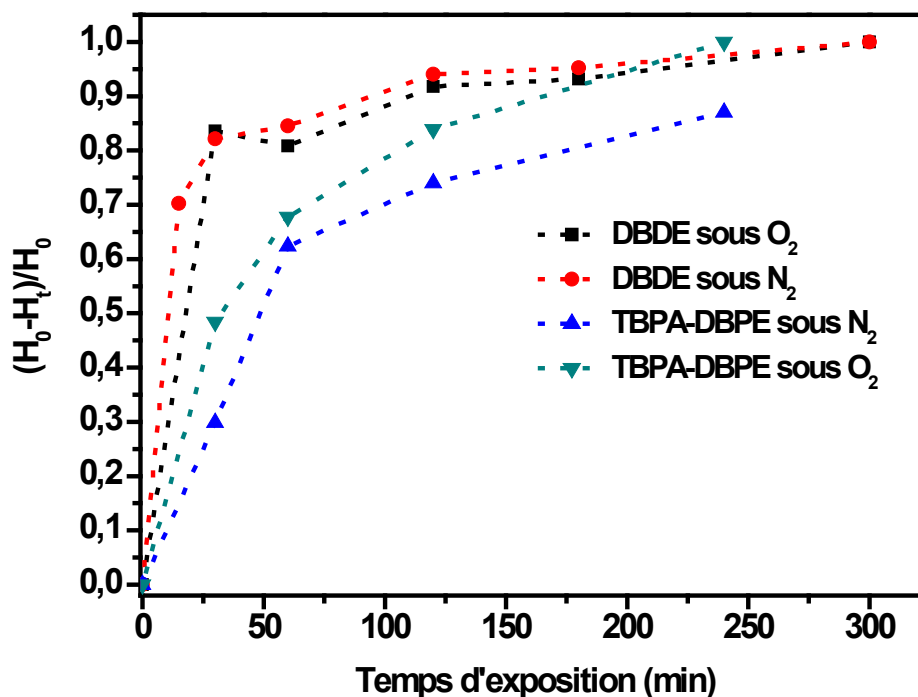


Figure 124 : Taux de la photodégradation du DBDE et TBBPA-DBPE dans deux atmosphères O₂ et N₂

On a tracé le taux de conversion de la molécule initiale en fonction du temps par TGA. On peut suivre la perte de masse en fonction du temps. Le taux de la photodégradation de chaque molécule indique que le processus de l'irradiation passe trop vite. Nous avons constaté que la molécule TBBPA-DBPE se dégrade trop lentement par rapport à la molécule DBDE. Les résultats montrent que plus la molécule possède un grand nombre de bromes plus elle se décompose rapidement [60,140].

II. Analyse par spectroscopie infrarouge [FTIR]

La spectroscopie infrarouge permet la caractérisation de nos matériaux polymères et des retardateurs de flamme. Pour les échantillons à l'état solide, le système polymères/PBDEs sous forme de poudre de masse 10 mg, mélangé avec 90 mg de KBr. Car le KBr n'absorbe pas dans l'infrarouge. La très faible quantité du mélange polymères/PBDEs par rapport à la masse du KBr est justifiée pour avoir une meilleure résolution des pics des PBDEs. Le mélange est placé dans un mortier en Agathe puis broyé finement, pour obtenir une concentration uniforme.

Le mélange est déposé dans une pastilleuse, et soumis à une pression de 8 tonnes dans une presse hydraulique de type Perkin Elmer pendant 5 min. La pastille est retirée de la presse à l'aide d'une bague métallique. Les pastilles devraient être transparentes et d'une épaisseur comprise entre 2 et 20 μm .

L'analyse par spectroscopie infrarouge est faite par spectrophotomètre Perkin Elmer. Notre étude s'est concentrée sur l'évolution des pics correspondant aux retardateurs de flamme situés aux alentours de 1350, 1070, 964, et 711 cm^{-1} .

Les molécules polybromées en solution comme le TBBPA-DBPE sont irradiées sous la lampe LC8, dans le THF. Une fois l'irradiation terminée, pour éliminer le solvant l'échantillon est placé dans un four à une température de 50 °C et par la suite analysé par spectroscopie infrarouge IR.

Pour ABS (Acrylonitrile butadiène styrène) avec DBDE 30%, DBDE 20% et 10 % DBDE en poids, on trouve respectivement les aires des pics 14.39, 13.04, 12.2. Les résultats sont illustrés dans la *Figure 125* ci-dessous.

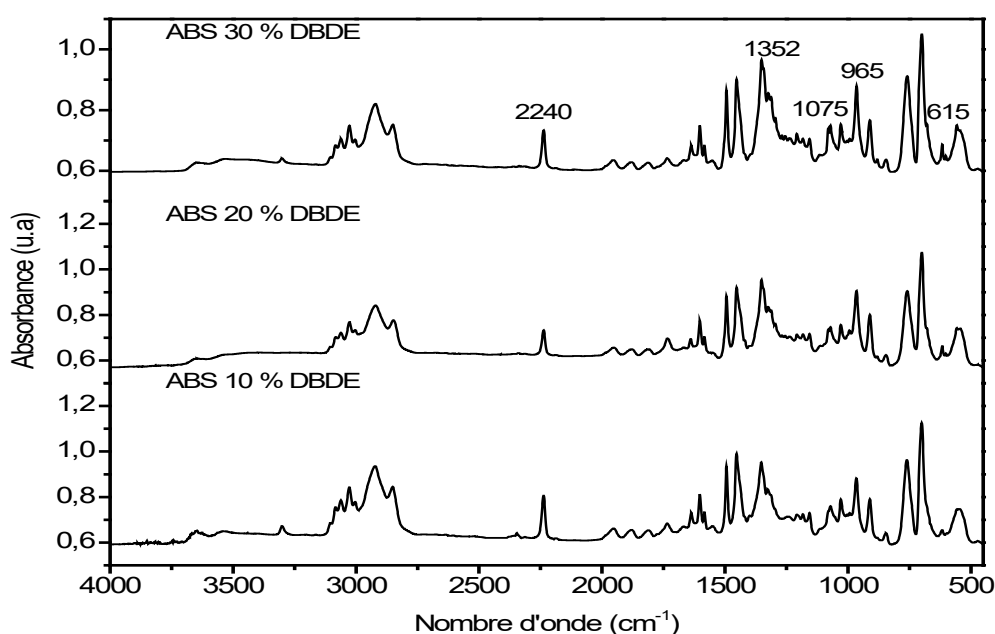


Figure 125 : Spectre Infrarouge d'ABS chargé par DBDE à différentes concentrations en poids (%)

Les polybromodiphényl'éther présentent des spectres très caractéristiques à l'instar d'ABS qui donne trois spectres (la *Figure 126* dessous) : DBDE pur, ABS vierge, et ABS / DBDE (30%).

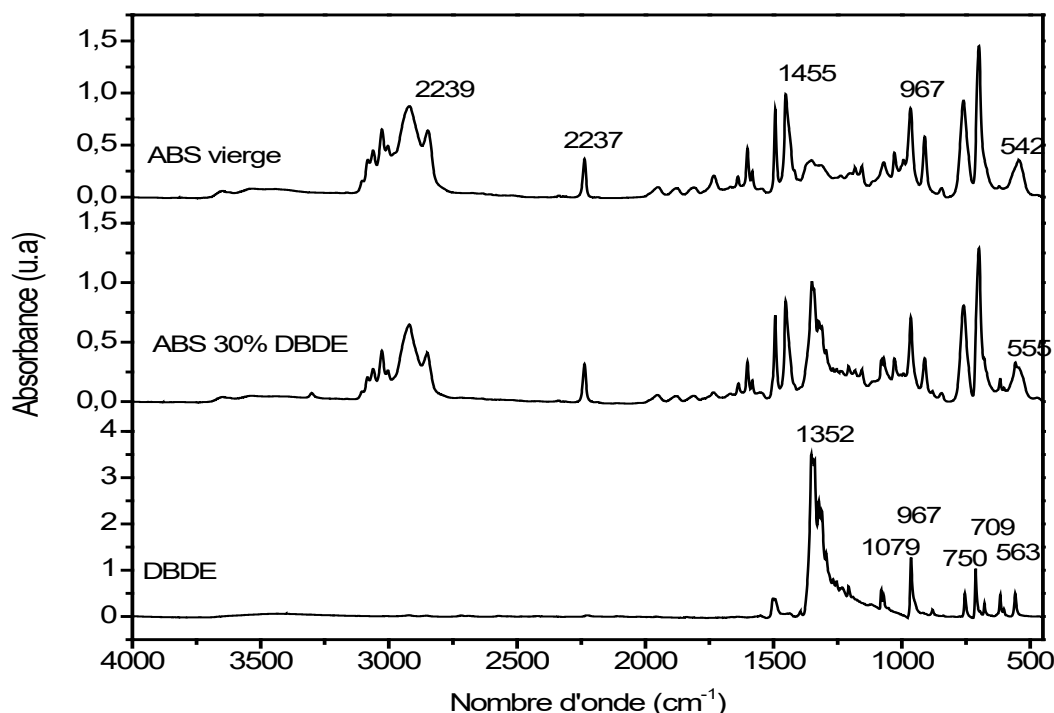


Figure 126 : Les spectres infrarouge de ABS avec et sans DBDE et DBDE.

Nous avons repéré les fréquences de vibration des molécules DBDE à partir de spectre infrarouge. Au-dessus, il s'agit de l'objectif de l'irradiation avec une fréquence à 1350 cm^{-1} , 1080, 754 correspondant à la déformation dans le plan de la liaison C-H.

La présence de 1350 cm^{-1} indique l'élongation C-C, on trouve une bande à 1070 correspondant à l'élongation du cycle aromatique (stretching, ring stretch) ainsi que la présence de deux bandes apparaissant à 964, 711 C-H (out-of – plane bending) et 711 C-H torsion.

Sur le spectre de ABS 30 % DBDE apparait un pic plus intense comme 1250 cm^{-1} qui n'existe pas sur le spectre de ABS vierge. On remarque une différence entre les spectres des retardateurs de flamme sans polymère et celui du mélange du polymère et RFB.

II.1. Etude du Deca-BDE irradié dans le polymère

La Figure 127 présente les spectres Infrarouge de l'ABS 30% DBDE avant et après irradiation par rayonnement UV-Vis.

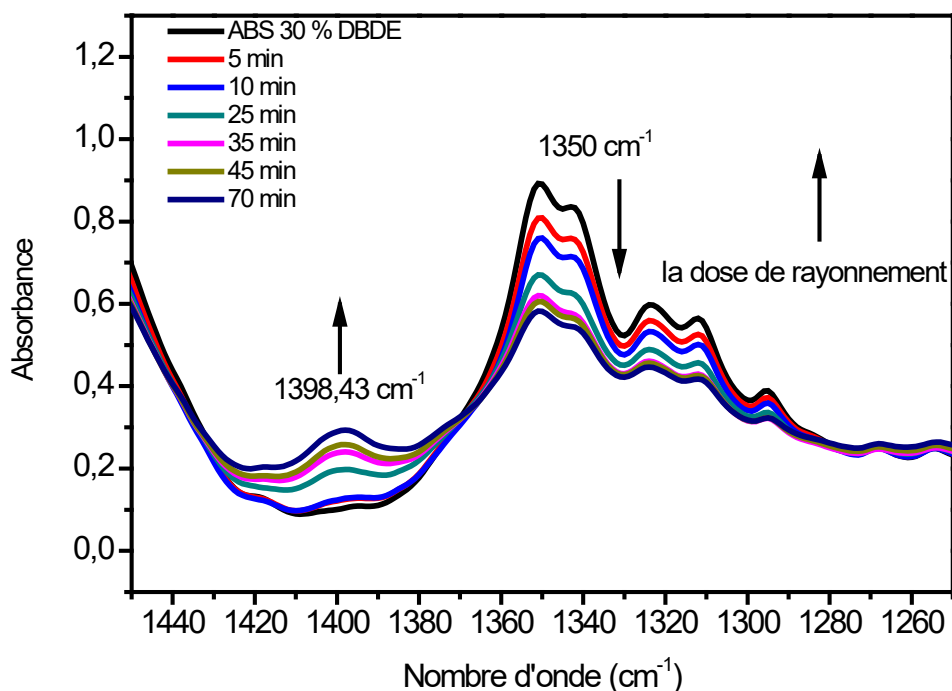


Figure 127: Montre l'évolution spectrale (IRTF) de l'ABS chargé en DBDE (30% en poids) entre 1440 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} , avant et après l'irradiation UV-visible

Les spectres IRTF (Infrarouge à Transformé de Fourier) suivent principalement des bandes caractéristiques de l'ABS (935 cm^{-1} - 2260 cm^{-1}), du DBDE (1200 cm^{-1} - 1350 cm^{-1}) et de l'DBDE (1200 cm^{-1} - 1300 cm^{-1}).

On constate que l'effet radiatif sur l'ABS vierge, c'est-à-dire sans présence d'un retardateur de flammes, est relativement faible. Par contre, l'effet est considérable lorsque l'ABS contient 30% de DBDE (Figure 127), et 20% de DBDE. Pour le DBDE, on constate en effet la photodégradation du groupement éther avec la quasi-disparition de la bande à 1240 cm^{-1} (Figure 128) ainsi que la diminution de la bande à 1350 cm^{-1} en faveur de l'apparition d'une bande à 1398 cm^{-1} . Pour le DBDE, on constate également la photodégradation du groupement éther avec la quasi-disparition de la bande à 1252 cm^{-1} ainsi que la diminution de plusieurs bandes entre 1400 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} .

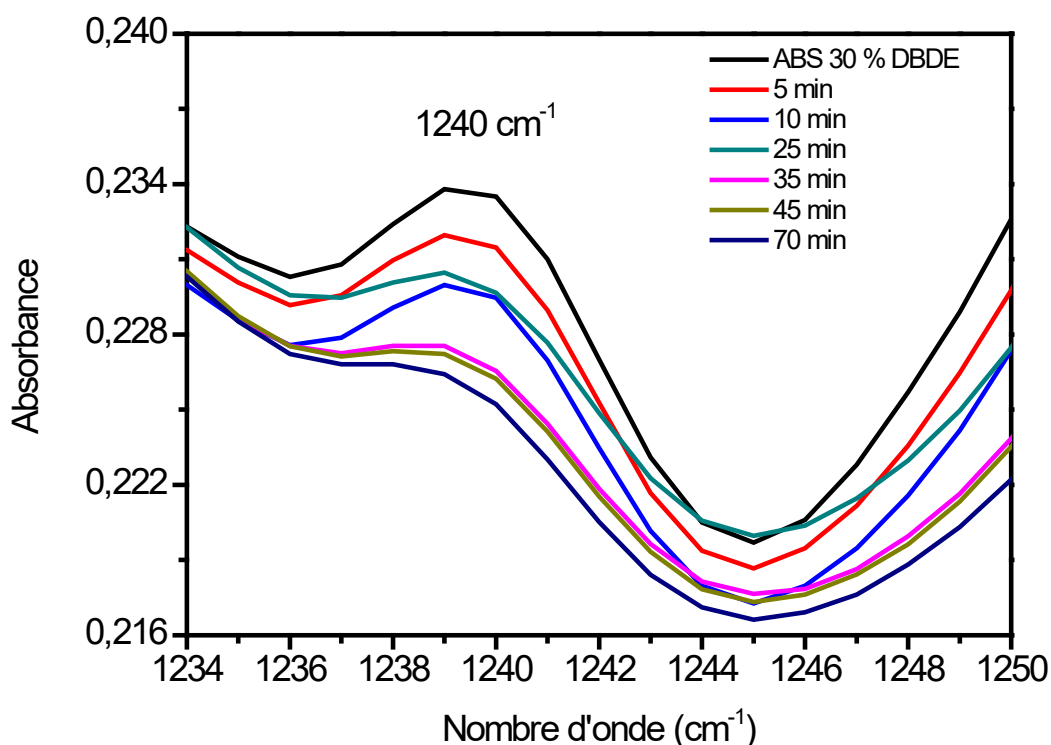


Figure 128: Montre l'évolution spectrale (IRTF) de l'ABS chargé en DBDE (30% en poids) entre 1234 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} , avant et après l'irradiation UV-visible

II.2. Etude du polycarbonate 30% DBDE irradié

Notre objectif est la dégradation du DBDE et de récupérer les polymères. On doit disposer d'informations sur les bandes qui nous permettent de suivre la photodégradation du DBDE dans le polycarbonate dans la plage $400\text{ à }4000\text{ cm}^{-1}$, en particulier, la bande qui correspond au DBDE et au polymère, et se situe entre $1200\text{ à }1400\text{ cm}^{-1}$ et 1700 cm^{-1} respectivement.

D'après la *Figure 129*, la première bande est absente dans le spectre infrarouge de polycarbonate pur et présente dans celui du polycarbonate à 20% DBDE. Par contre, la deuxième existe dans les deux cas, ce qui prouve que le polymère garde ses propriétés.

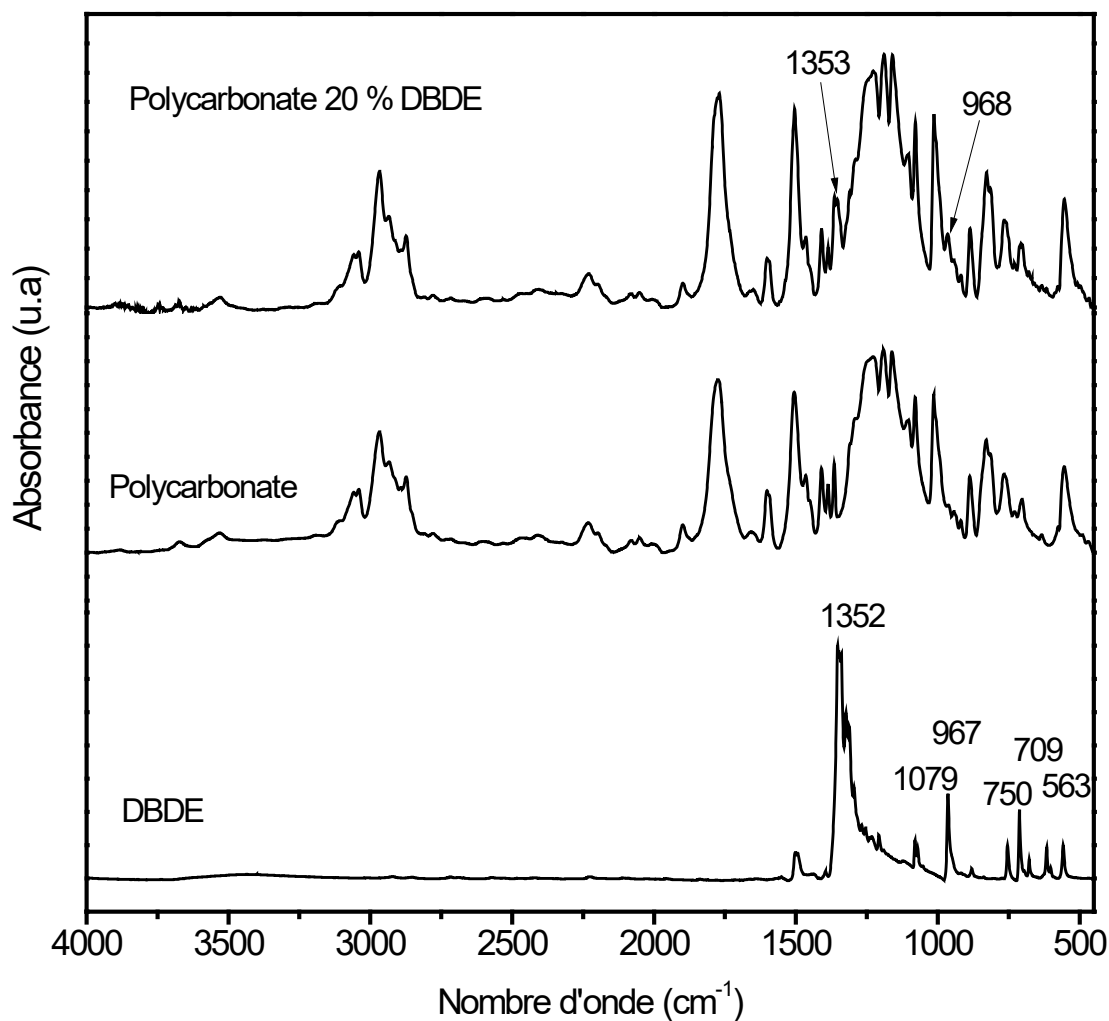


Figure 129 : Spectres infrarouge du polycarbonate chargé en DBDE (20 % en poids) et polycarbonate sans DBDE

Comme on observe sur le spectre infrarouge du polycarbonate chargé à 20% du DBDE (*Figure 130*), on a suivi l'effet de rayonnement UV-visible sur le mélange PC/20% DBDE, principalement au niveau des bandes 1352 et 1200cm⁻¹ (*Figure 130*) et pour le PC sans retardateur de flamme, on obtient une dégradation successive avec le temps.

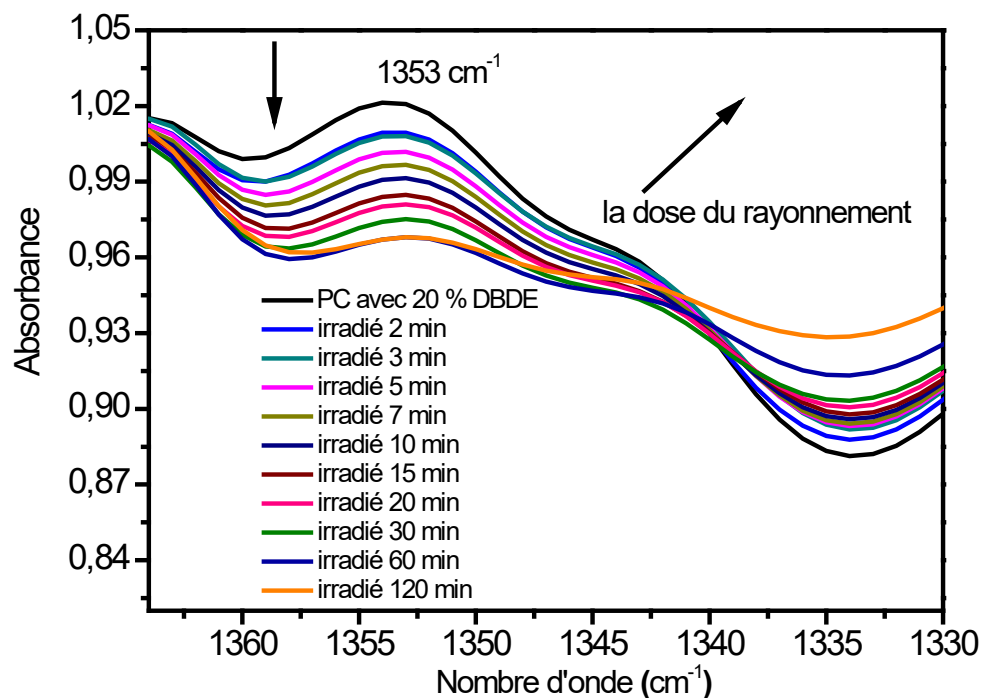


Figure 130 : L'Evolution du spectre FTIR du PC 20% DBDE en poids dans la gamme 1180 cm^{-1} et 1330 cm^{-1}

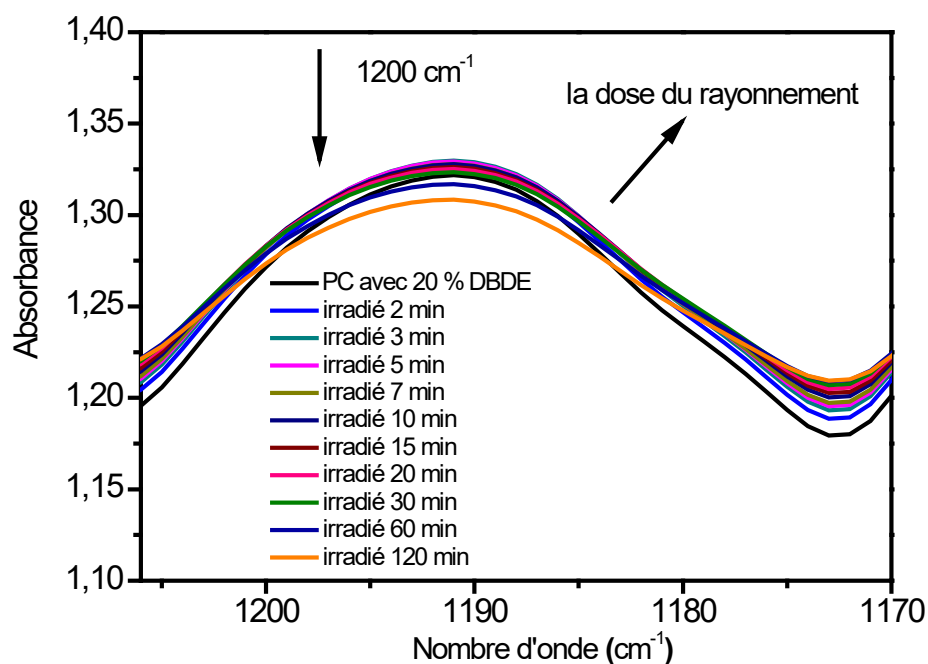


Figure 131 : Spectre FTIR dans la gamme 1180 cm^{-1} et 1170 cm^{-1}

On constate d'après la (Figure 131), une très faible dégradation du polycarbonate lors de la photodégradation.

II.3. Etude Polyamide avec 20 % du DBDE irradié

La *Figure 132* présente l'effet de l'irradiation sur DBDE dans le polymère. Nous avons comparé l'état initial du polyamide (PA) avec PA/ 20% DBDE (en poids) irradié. On observe un effet considérable de l'irradiation UV-visible sur PA contenant 30% du DBDE.

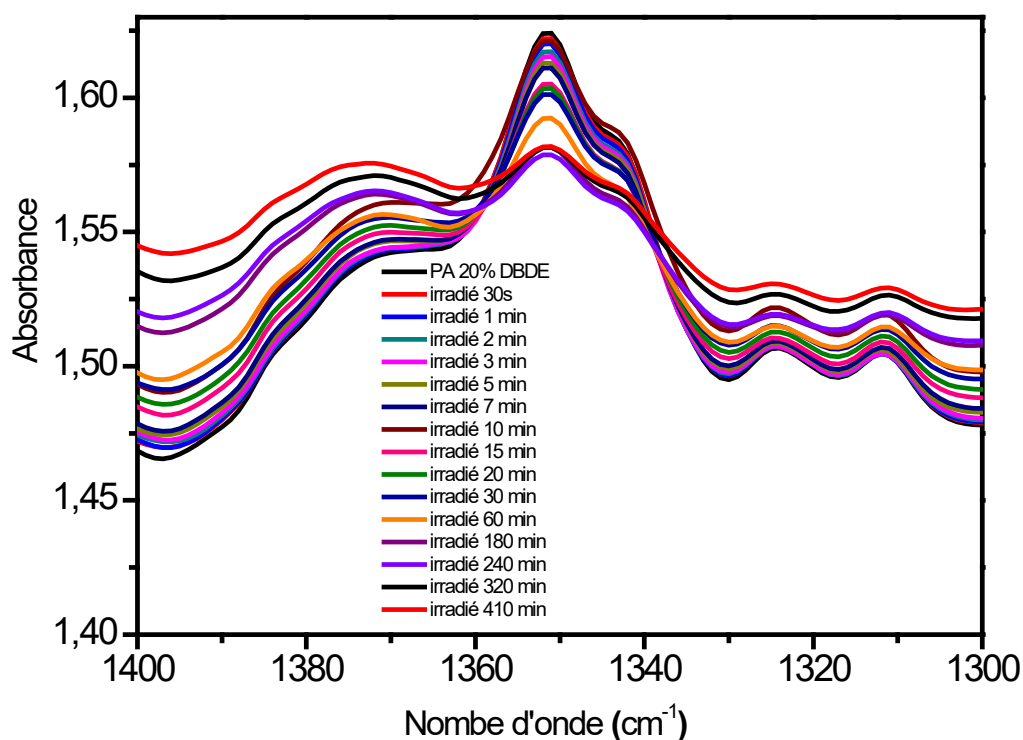


Figure 132 : l'Evolution spectrale (IRTF) du PA chargé en DBDE (20% en poids) entre 1300 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} , avant et après l'irradiation UV-visible

Les spectres IRTF sont suivis principalement au niveau des bandes caractéristiques du PA (405 cm^{-1} -3200 cm^{-1}) et surtout du DBDE (1350 cm^{-1}) *Figure 132* et d'autres bandes sur toute la partie de spectre (1200 cm^{-1} -et 900 cm^{-1} -1050 cm^{-1}).

On constate dans la zone 1050 cm^{-1} , une diminution importante de l'absorbance de la bande caractéristique. Par contre, l'effet radiatif sur le PA vierge, c'est-à-dire sans présence d'un retardateur de flammes, est relativement faible.

II.4. Etude Polypropylène (PP) avec 20 % du DBDE irradié

Nous avons irradié le polypropylène (PP) avec 20 % DBDE en poids pendant 150 min. La *Figure 133* ci-dessous illustre les spectres infrarouges et l'effet de l'irradiation.

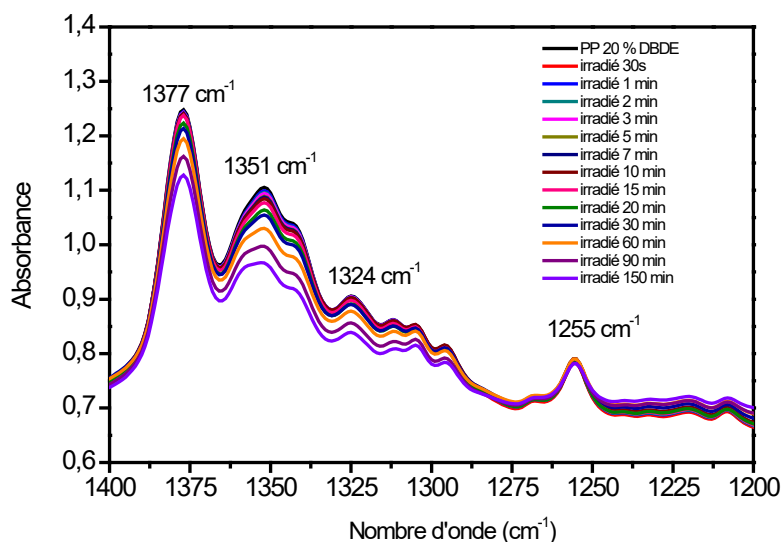


Figure 133 : Spectres IR du PP chargé en DBDE (20% en poids) entre 1400 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} avant et après l'irradiation UV-visible

Les spectres infrarouges du PP (polypropylène) chargé à 20% de DBDE en poids prouvent une diminution du pic à 1377, 1351, et 1324 cm^{-1} . Ce qui se traduit par un élargissement du spectre en raison de la photodégradation. L'effet radiatif montre que lorsque la dose et le temps d'irradiation augmentent, le pic à 1351 cm^{-1} qui correspond au DBDE diminue jusqu'à sa disparition totale.

L'irradiation de polypropylène sans DBDE montre une très faible dégradation en comparant avec le polypropylène avec DBDE (20% en poids).

Les résultats ci-dessous présentés dans les Tableau 19 et Tableau 20, soulignent l'effet de l'irradiation par deux sources UV-vis, par lampe échelle de laboratoire LC8 (150 w) et lampe à l'échelle industrielle (400 w).

Tableau 19 : Les résultats des mélanges polymère avec RFBs, ABS/30% DBDE et du ABS/20% DBDE et ABS /10% DBDE par deux sources UV-vis

Source UV-vis	Echantillons		ABS 10% DBDE	ABS 20% DBDE	ABS 30% DBDE
	Intensité	Distance			
Lampe LC8 150 w	100 %	3 cm	27.52 % (22 min)	45.32 % (343 min)	45.95 % (482 min)
Lampe 400 w	100%	6 cm	74 % (35 min)	61 % (45 min)	77.35% (119 min)

Tableau 20 : Les résultats des mélanges polymères avec RFBs, PA/30% DBDE et du PC/30% DBDE ont été traités par deux sources UV-vis

Echantillons			PA (6-6) 20 % DBDE	PC 20% DBDE	PP 20% DBDE
Source UV-vis	Intensité	Distance			
Lampe LC8/ 150 w	100 %	3 cm	15.61 % (10 min)	18.34% (60 min)	17.14 % (30 min)
Lampe 400 w	100%	6 cm	13.99 % (30 min)	30.07 % (30 min)	50 % (30 min)

L'irradiation des EBPTE et DBDPE dans le thermoplastique sera présentée dans l'annexe.

Conclusion chapitre IV

Dans ce chapitre, on a étudié l'effet de l'irradiation UV-vis, en utilisant deux source d'irradiation UV-vis la première source lampe UV-vis d'une puissance de 150 w à l'échelle de laboratoire et la deuxième source UV-vis d'une puissance de 400 w à l'échelle industrielle. Les composés bromés, le DBDE, DBDPE et EBTPI, intègrent des matrices polymères à différentes concentrations massiques de DBDE contenus dans des matrices polymères (ABS, PA, PP et PC). L'irradiation des systèmes ABS/DBDE, PP/DBDE, PA/DBDE et PC/DBDE a provoqué la dégradation du DBDE, soit par la débromination de deux noyaux aromatiques, soit par la rupture du groupement éther. L'effet radiatif sur le système ABS/EBPTI et ABS/DBDPE révèle une dégradation de l'EBPTI. Ce traitement a démontré son efficacité à la fois sur le Déca-BDE mélangé dans les plastiques irradiés par deux sources UV-vis. Les résultats obtenus démontrent que le traitement par rayonnement UV-vis permet de désactiver efficacement les molécules polybromées contenus dans des plastiques.

Nous avons pu mettre en œuvre une analyse simple et efficace (ATG) pour suivre la décomposition des molécules polybromées. Cette technique a permis de montrer que les sous-produits formés sous irradiation sont thermiquement instables.

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail, on a obtenu des résultats sur la dégradation des DBDE et TBBPA-DBPE dans le THF, par deux voies radiatives : rayonnement UV et EB, et celle de mélange des RFBs avec le thermoplastique, par irradiation UV-vis, afin, d'éliminer les molécules polybromées.

La dégradation du DBDE et TBBPA-DBPE montre que le DBDE a subi une débromination réductrice séquentielle sous la lumière UV-vis produit par une lampe de xénon et sous rayonnement ionisant.

L'ordre cinétique de la photodégradation suit le pseudo premier ordre, avec l'analyse GC-MS proposée pour la détermination de la molécule initiale de Deca-BDE et ses produits de dégradation en raison de la sélectivité, de la sensibilité et par rapport à la vitesse de l'analyse.

Les résultats indiquent que le déca-BDE pourrait être efficacement dégradé et ses congénères au niveau des positions ortho montrent une photoréactivité plus élevée que ceux au para ou méta-positions. Il importe de souligner a dégradation rapide et élevée des produits formés sans toxicité notable.

Le TBBPA-DBPE a subi une débromination réductrice séquentielle sous la lumière UV-vis produit par lampe de xénon, avec une pseudo-cinétique de premier ordre. La chromatographie GC-MS a été utilisée pour l'indentification de TBBPA-DBPE et les produits issus de l'irradiation en raison de la sélectivité et la sensibilité de cette analyse.

Les résultats indiquent que le TBBPA-DBPE a été complètement dégradé, en formant les congénères moins bromés. En fait, les positions ortho du TBBPA-DBPE par rapport à Aryl-C-O-C montre une plus haute photo-réactivité que la chaîne aliphatique $-O-CH_2-CHBr-CH_2Br$ du TBBPA-DBPE.

Il convient de relever l'efficacité du traitement qui conduit à la formation d'autres produits moins toxiques.

La photodégradation de DBDE dans les polymères est plus lente que dans THF.

Un effet équivalent est attendu pour d'autres composés bromés aromatiques, notamment, les polybromodiphényléthers (PBDE), polybromobiphényles (PBB), polybromodiphényléthanes (DBDPE) et éthylène bis (polybromophthalimides) (EBPTI).

Par contre, l'effet radiatif sur le PA, PC, ABS, PP vierge, c'est-à-dire sans présence d'un retardateur de flammes, est relativement faible.

On a commencé quelques essais préliminaires sur l'effet d'irradiation des mélanges polymères avec retardateur de flammes par faisceaux d'électrons en ajoutant des catalyseurs sur les polybromés sans solvants comme perspective.

Références bibliographiques

- [1] M. Alaei, P. Arias, A. Sjödin, et Å. Bergman, « An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release », *Environ. Int.*, vol. 29, n° 6, p. 683-689, sept. **2003**.
- [2] A. Sjödin, E. Jakobsson, A. Kierkegaard, G. Marsh, et U. Sellström, « Gas chromatographic identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers in a commercial product, Bromkal 70-5DE », *J. Chromatogr. A*, vol. 822, n° 1, p. 83-89, sept. **1998**.
- [3] « Frequently Asked Questions on Flame Retardants - 168_DE.pdf ». .
- [4] J. M. Luross *et al.*, « Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in lake trout from the Laurentian Great Lakes », *Chemosphere*, vol. 46, n° 5, p. 665-672, févr. **2002**.
- [5] A. Kierkegaard, J. Björklund, et U. Fridén, « Identification of the flame retardant decabromodiphenyl ethane in the environment », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, n° 12, p. 3247-3253, juin **2004**.
- [6] *Directive 2011/65/UE du Parlement européen et du Conseil relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques*. .
- [7] A. Covaci *et al.*, « Novel brominated flame retardants: a review of their analysis, environmental fate and behaviour », *Environ. Int.*, vol. 37, n° 2, p. 532-556, févr. 2011.
- [8] N. Xiang *et al.*, « Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and dechlorane plus (DP) in a conventional wastewater treatment plant (WWTP) in Shanghai: Seasonal variations and potential sources », *Sci. Total Environ.*, vol. 487, p. 342-349, juill. **2014**.
- [9] A. Besis et C. Samara, « Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the indoor and outdoor environments--a review on occurrence and human exposure », *Environ. Pollut. Barking Essex 1987*, vol. 169, p. 217-229, oct. **2012**.
- [10] H.-Q. Wu, X.-L. Huang, F. Huang, et X.-S. Lin, « Determination of Polybromodiphenyl Ethers and Polybromobiphenyls in Electrical and Electronic Equipments by Gas Chromatography-Mass Spectrometry », *Chin. J. Anal. Chem.*, vol. 35, n° 3, p. 325-329, mars **2007**.
- [11] L. Nadja, E. Abdelkader, M. Ulrich, et A. Bekka, « Spectroscopic behavior of saytex 8010 under UV-visible light and comparative thermal study with some flame bromine retardant », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 275, p. 96-102, févr. 2014.
- [12] « EUR-Lex - 32011L0065 - EN - EUR-Lex ». [En ligne]. Disponible sur: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX%3A32011L0065>.
- [13] J. L. Roscales *et al.*, « Influence of trophic ecology on the accumulation of dioxins and furans (PCDD/Fs), non-ortho polychlorinated biphenyls (PCBs), and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Mediterranean gulls (*Larus michahellis* and *L. audouinii*): A three-isotope approach », *Environ. Pollut. Barking Essex 1987*, vol. 212, p. 307-315, mai **2016**.
- [14] K. Mansouri, V. Consonni, M. K. Durjava, B. Kolar, T. Öberg, et R. Todeschini, « Assessing bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers for aquatic species by QSAR modeling », *Chemosphere*, vol. 89, n° 4, p. 433-444, oct. **2012**.
- [15] A. Schechter, M. Pavuk, O. Pöpke, J. J. Ryan, L. Birnbaum, et R. Rosen, « Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in U.S. mothers' milk », *Environ. Health Perspect.*, vol. 111, n° 14, p. 1723-1729, nov. **2003**.
- [16] F. Huang, S. Wen, J. Li, Y. Zhong, Y. Zhao, et Y. Wu, « The human body burden of polybrominated diphenyl ethers and their relationships with thyroid hormones in the general population in Northern China », *Sci. Total Environ.*, vol. 466-467, p. 609-615, janv. **2014**.

-
- [17] Y. Pan, D. C. W. Tsang, Y. Wang, Y. Li, et X. Yang, « The photodegradation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in various environmental matrices: Kinetics and mechanisms », *Chem. Eng. J.*, vol. 297, p. 74-96, août **2016**.
 - [18] N. Kajiwara, Y. Noma, et H. Takigami, « Photolysis Studies of Technical Decabromodiphenyl Ether (DecaBDE) and Ethane (DeBDethane) in Plastics under Natural Sunlight », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 12, p. 4404-4409, juin **2008**.
 - [19] « Antti Tohka, Ron Zevenhoven "PROCESSING WASTES AND WASTE-DERIVED FUELS CONTAINING BROMINATED FLAME RETARDANTS" **2001** ». .
 - [20] H. Matsukami, T. Kose, M. Watanabe, et H. Takigami, « Pilot-scale incineration of wastes with high content of chlorinated and non-halogenated organophosphorus flame retardants used as alternatives for PBDEs », *Sci. Total Environ.*, vol. 493, p. 672-681, sept. **2014**.
 - [21] « Listing of POPs in the Stockholm Convention ». [En ligne]. Disponible sur: <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/ListingofPOPs>.
 - [22] « Waste electronic equipment - Environment - European Commission ». [En ligne]. Disponible sur: <http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/index%5fen.htm>.
 - [23] « Equipements électriques : comment recycler les DEEE ? », *Cogetrad Industries*, 18-avr-**2016**. .
 - [24] « REACH - Chemicals - Environment - European Commission ». [En ligne]. Disponible sur: http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_en.htm.
 - [25] « Organisation juridique de la reprise des déchets ménagers et assimilés - Guening MASSAMA KILIOUTO », *Memoire Online*. [En ligne]. Disponible sur: http://www.memoireonline.com/04/10/3260/m_Organisation-juridique-de-la-reprise-des-dechets-menagers-et-assimiles3.html.
 - [26] M. Schlummer, L. Gruber, A. Mäurer, G. Wolz, et R. van Eldik, « Characterisation of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management », *Chemosphere*, vol. 67, n° 9, p. 1866-1876, avr. **2007**.
 - [27] « Retardateurs de flammes RF des matériaux polymères - Typologie des retardateurs de flamme (RF) et modes d'action | Techniques de l'Ingénieur ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/adjuvants-des-plastiques-42138210/retardateurs-de-flammes-rf-des-materiaux-polymeres-am3237/typologie-des-retardateurs-de-flamme-rf-et-modes-d-action-am3237v2niv10002.html>.
 - [28] « Rapport technique de l'\351tat des lieux de la gestion des e-waste au Maroc - Rap-tech-etat-lieux-gestion-e-waste-Maroc.pdf ». .
 - [29] « Equipements électriques : comment recycler les DEEE ? », *Cogetrad Industries*, 18-avr-**2016**.
 - [30] « En matière de recyclage, le Maroc veut donner l'exemple », *Al Huffington Post*. [En ligne]. Disponible sur: http://www.huffpostmaghreb.com/2016/02/23/decharge-oum-anza_n_9297280.html.
 - [31] « Programme National des Déchets Ménagers - Ministère délégué auprès du Ministre de l'énergie, des Mines, de l'Eau, et de l'Environnement Maroc ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.environnement.gov.ma/fr/dechets?id=226>. [Consulté le: 07-nov-**2016**].
 - [32] M. K. S. Bhutta, A. Omar, et X. Yang, « Electronic Waste: A Growing Concern in Today's Environment », *Econ. Res. Int.*, vol. 2011, p. e474230, juin **2011**.
 - [33] « C. Delavelle, Etat de l'état des technologies d'identification et de tri des déchets, (**2012**), Rapport final n° 09 02 C0076, Agence de l'Environnement et de la Matière de l'Energie (ADEM), France », *ADEME*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.ademe.fr/etat-lart-technologies-didentification-tri-dechets>.
 - [34] « Action Nationale de Recherche et de Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.ineris.fr/rsde/fiches_technico.php.
 - [35] « Des compétences au service de la sécurité incendie.pdf ». .
-

-
- [36] B. Bann et S. A. Miller, « Melamine And Derivatives Of Melamine », *Chem. Rev.*, vol. 58, n° 1, p. 131-172, févr. **1958**.
- [37] T. Mariappan et C. A. Wilkie, « Thermal and fire retardant properties of polyurea », *Polimery*, vol. 58, n° 5, p. 371-384, mai **2013**.
- [38] der V. van et B. de, « Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis », *Chemosphere*, vol. 88, n° 10, p. 1119-1153, **2012**.
- [39] A. Marklund, B. Andersson, et P. Haglund, « Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments », *Chemosphere*, vol. 53, n° 9, p. 1137-1146, déc. **2003**.
- [40] « McPherson, A., Thorpe, B., Blake, A., 2004. Brominated Flame Retardants in Dust on Computers: The Case for Safer Chemicals and Better Computer Design. Clean Production Action Report ».
- [41] « Technologies / Mode d'action ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.cefic-efra.com/index.php/fr/flame-retardants-fr-fr/mode-of-action-fr-fr>.
- [42] « Substituting Environmentally Relevant Flame Retardants: Assessment Fundamentals (Environmental Research of the Federal Ministry of the Environment) **2001**, pg. 166. ».
- [43] A. Ramani et A. E. Dahoe, « On the performance and mechanism of brominated and halogen free flame retardants in formulations of glass fibre reinforced poly(butylene terephthalate) », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 104, p. 71-86, juin **2014**.
- [44] A. Covaci *et al.*, « Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour », *Environ. Int.*, vol. 37, n° 2, p. 532-556, févr. **2011**.
- [45] « BSEF - Bromine: Powering Science and Technologies », *BSEF*. [En ligne]. Disponible sur: <http://bsef.com/>.
- [46] R. J. Law *et al.*, « Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment », *Chemosphere*, vol. 64, n° 2, p. 187-208, juin **2006**.
- [47] « Devenir des retardateurs de flammes bromés chez le rat et l'homme : caractérisation des métabolites et évaluation de l'exposition foetale - riu.pdf ».
- [48] F. Rahman, K. H. Langford, M. D. Scrimshaw, et J. N. Lester, « Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants », *Sci. Total Environ.*, vol. 275, n° 1-3, p. 1-17, juill. **2001**.
- [49] K. Ballschmiter et M. Zell, « Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography », *Fresenius Z. Für Anal. Chem.*, vol. 302, n° 1, p. 20-31, janv. 1980.
- [50] R. J. Law *et al.*, « Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment », *Chemosphere*, vol. 64, n° 2, p. 187-208, **2006**.
- [51] C. A. de Wit, M. Alaee, et D. C. G. Muir, « Levels and trends of brominated flame retardants in the Arctic », *Chemosphere*, vol. 64, n° 2, p. 209-233, juin **2006**.
- [52] K. Hayakawa, H. Takatsuki, I. Watanabe, et S. Sakai, « Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PBDD/Fs) and monobromo-polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (MoBPXDD/Fs) in the atmosphere and bulk deposition in Kyoto, Japan », *Chemosphere*, vol. 57, n° 5, p. 343-356, nov. **2004**.
- [53] M. S. F. Santos, A. Alves, et L. M. Madeira, « Chemical and photochemical degradation of polybrominated diphenyl ethers in liquid systems – A review », *Water Res.*, vol. 88, p. 39-59, janv. **2016**.
- [54] J. F. Leal, V. I. Esteves, et E. B. H. Santos, « BDE-209: kinetic studies and effect of humic substances on photodegradation in water », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, n° 24, p. 14010-14017, déc. **2013**.
- [55] P. Bendig et W. Vetter, « UV-Induced Formation of Bromophenols from Polybrominated Diphenyl Ethers », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, n° 8, p. 3665-3670, avr. **2013**.
- [56] H. Olsman *et al.*, « Ah receptor agonists in UV-exposed toluene solutions of decabromodiphenyl ether (decaBDE) and in soils contaminated with polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) », *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, vol. 13, n° 3, p. 161-169, mai **2006**.
-

-
- [57] Z. Vajglova, M. Vesely, J. Kristal, H. Vychodilova, J. Triska, et V. Jiricny, « Photochemical Degradation of Polybrominated Diphenyl Ethers in Micro Photo-Reactor », *Procedia Eng.*, vol. 42, p. 1378-1382, **2012**.
- [58] S. Wang, C. Hao, Z. Gao, J. Chen, et J. Qiu, « Theoretical investigations on direct photolysis mechanisms of polychlorinated diphenyl ethers », *Chemosphere*, vol. 111, p. 7-12, sept. **2014**.
- [59] A. Christiansson, J. Eriksson, D. Teclechiel, et Å. Bergman, « Identification and quantification of products formed via photolysis of decabromodiphenyl ether », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 16, n° 3, p. 312-321, mai **2009**.
- [60] J. Eriksson, S. Rahm, N. Green, A. Bergman, et E. Jakobsson, « Photochemical transformations of tetrabromobisphenol A and related phenols in water », *Chemosphere*, vol. 54, n° 1, p. 117-126, janv. **2004**.
- [61] S. Rayne, P. Wan, et M. Ikonomou, « Photochemistry of a major commercial polybrominated diphenyl ether flame retardant congener: 2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether (BDE153) », *Environ. Int.*, vol. 32, n° 5, p. 575-585, juill. **2006**.
- [62] Y.-W. Suh, G. R. Buettner, S. Venkataraman, S. E. Treimer, L. W. Robertson, et G. Ludewig, « UVA/B-induced formation of free radicals from decabromodiphenyl ether », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, n° 7, p. 2581-2588, avr. **2009**.
- [63] J. Eriksson, N. Green, G. Marsh, et A. Bergman, « Photochemical decomposition of 15 polybrominated diphenyl ether congeners in methanol/water », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, n° 11, p. 3119-3125, juin **2004**.
- [64] J. Bezares-Cruz, C. T. Jafvert, et I. Hua, « Solar photodecomposition of decabromodiphenyl ether: products and quantum yield », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, n° 15, p. 4149-4156, août **2004**.
- [65] G. Söderström, U. Sellström, C. A. de Wit, et M. Tysklind, « Photolytic Debromination of Decabromodiphenyl Ether (BDE 209) », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, n° 1, p. 127-132, janv. **2004**.
- [66] I. Hua, N. Kang, C. T. Jafvert, et J. R. Fábrega-Duque, « Heterogeneous photochemical reactions of decabromodiphenyl ether », *ResearchGate*, vol. 22, n° 4, p. 798-804, avr. 2003.
- [67] I. Watanabe et R. Tatsukawa, « Formation of brominated dibenzofurans from the photolysis of flame retardant decabromobiphenyl ether in hexane solution by UV and sun light », *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 39, n° 6, p. 953-959, déc. **1987**.
- [68] J. Ebert et M. Bahadir, « Formation of PBDD/F from flame-retarded plastic materials under thermal stress », *Environ. Int.*, vol. 29, n° 6, p. 711-716, sept. **2003**.
- [69] S. Sakai *et al.*, « Combustion of brominated flame retardants and behavior of its byproducts », *Chemosphere*, vol. 42, n° 5-7, p. 519-531, févr. **2001**.
- [70] « Thermal Decomposition and Combustion Behavior of Plastics into Blast Furnace », *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, vol. 9, n° 6, p. 15-22, **2000**.
- [71] J. Ma, R. Addink, S. Yun, J. Cheng, W. Wang, et K. Kannan, « Polybrominated dibenzo-p-dioxins/ dibenzofurans and polybrominated diphenyl ethers in soil, vegetation, workshop-floor dust, and electronic shredder residue from an electronic waste recycling facility and in soils from a chemical industrial complex in eastern China », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, n° 19, p. 7350-7356, oct. **2009**.
- [72] S. Foucart, « Les produits retardateurs de flamme présentent des risques pour la santé », *Le Monde.fr*, 23-oct-**2015**.
- [73] X. Zhao, H. Wang, J. Li, Z. Shan, W. Teng, et X. Teng, « The Correlation between Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Thyroid Hormones in the General Population: A Meta-Analysis », *PloS One*, vol. 10, n° 5, p. e0126989, **2015**.
- [74] G. Morreale de Escobar, M. J. Obregón, et F. Escobar del Rey, « Is neuropsychological development related to maternal hypothyroidism or to maternal hypothyroxinemia? », *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, vol. 85, n° 11, p. 3975-3987, nov. **2000**.
-

-
- [75] H.-Q. Wu, X.-L. Huang, F. Huang, et X.-S. Lin, « Determination of Polybromodiphenyl Ethers and Polybromobiphenyls in Electrical and Electronic Equipments by Gas Chromatography-Mass Spectrometry », *Chin. J. Anal. Chem.*, vol. 35, n° 3, p. 325-329, mars **2007**.
- [76] K. Liu, J. Li, S. Yan, W. Zhang, Y. Li, et D. Han, « A review of status of tetrabromobisphenol A (TBBPA) in China », *Chemosphere*, vol. 148, p. 8-20, avr. **2016**.
- [77] M. A.-E. Abdallah, G. Pawar, et S. Harrad, « Evaluation of in vitro vs. in vivo methods for assessment of dermal absorption of organic flame retardants: A review », *ResearchGate*, vol. 74C, p. 13-22, oct. **2014**.
- [78] D. Zalko *et al.*, « In vitro metabolism of tetrabromobisphenol A by Human and rat sub-cellular liver fractions », *ResearchGate*.
- [79] « WHO | Alphabetical list of EHCs », *WHO*. [En ligne]. Disponible sur: http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc_alphabetical/en/.
- [80] « Tetrabromobisphenol A and derivatives (EHC 172, 1995) ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc172.htm#SubSectionNumber:1.1.1>.
- [81] K. Shimizu, S. Kontani, S. Yamada, G. Takahashi, T. Nishiyama, et A. Satsuma, « Design of active centers for bisphenol-A synthesis by organic-inorganic dual modification of heteropolyacid », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 380, n° 1-2, p. 33-39, mai **2010**.
- [82] G. D. Yadav et N. Kirthivasan, « Synthesis of bisphenol-A: comparison of efficacy of ion exchange resin catalysts vis-à-vis heteropolyacid supported on clay and kinetic modelling », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 154, n° 1, p. 29-53, juin **1997**.
- [83] W Hong, L Gehua, J Jun, « Study on Synthesis of TetraBromoBisphenol A (2,3-Dibromopropyl) Ether from 4,4'-Isopropylidenediphenol--W Hong, L Gehua, J Jun - Guangdong Chemical Industry, 2008 ». [En ligne]. Disponible sur: http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-GDHG200808015.htm.
- [84] A. L. Guangbo Qu, « Identification of TBBPA AE and TBBPA DBPE in the ambient environment near a manufacturing site and in mollusks at a coastal region. », *Environ. Sci. Amp Technol.*, vol. 47, n° 9, **2013**.
- [85] J. Kaspersma, C. Doumen, S. Munro, et A.-M. Prins, « Fire retardant mechanism of aliphatic bromine compounds in polystyrene and polypropylene », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 77, n° 2, p. 325-331, **2002**.
- [86] X.-S. Chen, Z.-Z. Yu, W. Liu, et S. Zhang, « Synergistic effect of decabromodiphenyl ethane and montmorillonite on flame retardancy of polypropylene », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, n° 9, p. 1520-1525, sept. **2009**.
- [87] S. Jonsson et M. Hörsing, « Investigation of sorption phenomena by solid phase extraction and liquid chromatography for the determination of some ether derivatives of tetrabromobisphenol A », *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 22, n° 11, p. 1120-1126, nov. 2009.
- [88] « meubles-rembourres-toxicite-ignifugeants-evaluation-risques.pdf - meubles-rembourres-toxicite-ignifugeants-evaluation-risques.pdf ». .
- [89] R. Köppen, R. Becker, C. Jung, C. Piechotta, et I. Nehls, « Investigation of extraction procedures and HPLC-DAD/MS for the determination of the brominated flame retardant tetrabromobisphenol A bis(2,3-dibromopropylether) in environmental samples », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 384, n° 7-8, p. 1485-1492, mars **2006**.
- [90] T. Shi *et al.*, « Occurrence of brominated flame retardants other than polybrominated diphenyl ethers in environmental and biota samples from southern China », *Chemosphere*, vol. 74, n° 7, p. 910-916, févr. **2009**.
- [91] G. A. Knudsen, L. M. Jacobs, R. K. Kuester, et I. G. Sipes, « Absorption, distribution, metabolism and excretion of intravenously and orally administered tetrabromobisphenol A [2,3-dibromopropyl ether] in male Fischer-344 rats », *Toxicology*, vol. 237, n° 1-3, p. 158-167, juill. **2007**.
- [92] G. A. Knudsen, L. M. Jacobs, R. K. Kuester, et I. G. Sipes, « Absorption, distribution, metabolism and excretion of intravenously and orally administered tetrabromobisphenol A [2,3-
-

- dibromopropyl ether] in male Fischer-344 rats », *Toxicology*, vol. 237, n° 1–3, p. 158-167, juill. **2007**.
- [93] P. Gramatica, S. Cassani, et A. Sangion, « Are some “safer alternatives” hazardous as PBTs? The case study of new flame retardants », *J. Hazard. Mater.*, vol. 306, p. 237-246, avr. **2016**.
- [94] A. Covaci, S. Voorspoels, M. A.-E. Abdallah, T. Geens, S. Harrad, et R. J. Law, « Analytical and environmental aspects of the flame retardant tetrabromobisphenol-A and its derivatives », *J. Chromatogr. A*, vol. 1216, n° 3, p. 346-363, janv. **2009**.
- [95] H. Viberg, A. Fredriksson, E. Jakobsson, U. Orn, et P. Eriksson, « Neurobehavioral derangements in adult mice receiving decabrominated diphenyl ether (PBDE 209) during a defined period of neonatal brain development », *Toxicol. Sci. Off. J. Soc. Toxicol.*, vol. 76, n° 1, p. 112-120, nov. **2003**.
- [96] G. Qu *et al.*, « Identification of Tetrabromobisphenol A Allyl Ether and Tetrabromobisphenol A 2,3-Dibromopropyl Ether in the Ambient Environment near a Manufacturing Site and in Mollusks at a Coastal Region », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, n° 9, p. 4760-4767, mai **2013**.
- [97] « <http://greatlakes.com/deployedfiles/ChemturaV8/GreatLakes/Flame%20Retardants/FR%20Products/Firemaster%20100R%20TDS.pdf> ». .
- [98] Z. Zingg et J. Link, « Weatherability of flame retardant polyolefin », US20050192385 A1, 01-sept-**2005**.
- [99] A. Kierkegaard, J. Björklund, et U. Fridén, « Identification of the Flame Retardant Decabromodiphenyl Ethane in the Environment », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, n° 12, p. 3247-3253, juin **2004**.
- [100] M. L. Hardy, D. Margitich, L. Ackerman, et R. L. Smith, « The subchronic oral toxicity of ethane, 1,2-bis(pentabromophenyl) (Saytex 8010) in rats », *Int. J. Toxicol.*, vol. 21, n° 3, p. 165-170, juin **2002**.
- [101] T. Nakari et S. Huhtala, « In vivo and in vitro toxicity of decabromodiphenyl ethane, a flame retardant », *Environ. Toxicol.*, vol. 25, n° 4, p. 333-338, août **2010**.
- [102] « Ethylene bis-(tetrabromophthalimide) | C₁₈H₄Br₈N₂O₄ | ChemSpider ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.33278.html>.
- [103] C. Nah *et al.*, « Effects of thermal aging on degradation mechanism of flame retardant-filled ethylene–propylene–diene termonomer compounds », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, n° 4, p. n/a-n/a, janv. **2015**.
- [104] J. R. Nyholm, R. Grabic, H. P. H. Arp, T. Moskeland, et P. L. Andersson, « Environmental occurrence of emerging and legacy brominated flame retardants near suspected sources in Norway », *Sci. Total Environ.*, vol. 443, p. 307-314, janv. **2013**.
- [105] S. C. Hammel, K. Hoffman, T. F. Webster, K. A. Anderson, et H. M. Stapleton, « Measuring Personal Exposure to Organophosphate Flame Retardants Using Silicone Wristbands and Hand Wipes », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, n° 8, p. 4483-4491, avr. **2016**.
- [106] H. M. Stapleton *et al.*, « Identification of Flame Retardants in Polyurethane Foam Collected from Baby Products », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, n° 12, p. 5323-5331, juin **2011**.
- [107] L. V. Dishaw *et al.*, « Is the PentaBDE Replacement, Tris (1,3-dichloro-2-propyl) Phosphate (TDCPP), a Developmental Neurotoxicant? Studies in PC12 Cells », *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 256, n° 3, p. 281-289, nov. **2011**.
- [108] J. D. Meeker et H. M. Stapleton, « House dust concentrations of organophosphate flame retardants in relation to hormone levels and semen quality parameters », *Environ. Health Perspect.*, vol. 118, n° 3, p. 318-323, mars **2010**.
- [109] P. I. Johnson, H. M. Stapleton, B. Mukherjee, R. Hauser, et J. D. Meeker, « Associations between brominated flame retardants in house dust and hormone levels in men », *Sci. Total Environ.*, vol. 445–446, p. 177-184, févr. **2013**.
- [110] C. C. Carignan *et al.*, « Predictors of tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate metabolite in the urine of office workers », *Environ. Int.*, vol. 55, p. 56-61, mai 2013.

-
- [111] R. Renner, « Government Watch: In U.S., flame retardants will be voluntarily phased out », *Environ. Sci. Amp Technol. - Env. SCI TECHNOL*, vol. 38, n° 1, **2003**.
- [112] E. Hoh, L. Zhu, et R. A. Hites, « Novel flame retardants, 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane and 2,3,4,5,6-pentabromoethylbenzene, in United States' environmental samples », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, n° 8, p. 2472-2477, avr. **2005**.
- [113] « Global Contamination Trends of Persistent Organic Chemicals », *CRC Press*, 09-août-**2011**. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.crcpress.com/Global-Contamination-Trends-of-Persistent-Organic-Chemicals/Loganathan-Lam/p/book/9781439838303>.
- [114] H. Wolschke, X.-Z. Meng, Z. Xie, R. Ebinghaus, et M. Cai, « Novel flame retardants (N-FRs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (DL-PCBs) in fish, penguin, and skua from King George Island, Antarctica », *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 96, n° 1-2, p. 513-518, juill. **2015**.
- [115] K. Ding *et al.*, « Atomic-scale investigation of the interactions between tetrabromobisphenol A, tetrabromobisphenol S and bovine trypsin by spectroscopies and molecular dynamics simulations », *J. Hazard. Mater.*, vol. 299, p. 486-494, déc. **2015**.
- [116] *Comportement au Feu des Composites*. Ed. Techniques Ingénieur.
- [117] « Laachachi_Abdelghani.SMZ0512.pdf ». .
- [118] M. A.-E. Abdallah, M. Bressi, T. Oluseyi, et S. Harrad, « Hexabromocyclododecane and tetrabromobisphenol-A in indoor dust from France, Kazakhstan and Nigeria: Implications for human exposure », *Emerg. Contam.*, vol. 2, n° 2, p. 73-79, juin **2016**.
- [119] C. H. Marvin *et al.*, « Hexabromocyclododecane: Current understanding of chemistry, environmental fate and toxicology and implications for global management », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, n° 20, p. 8613-8623, **2011**.
- [120] J. Eriksson, S. Rahm, N. Green, A. Bergman, et E. Jakobsson, « Photochemical transformations of tetrabromobisphenol A and related phenols in water », *Chemosphere*, vol. 54, n° 1, p. 117-126, janv. **2004**.
- [121] F. T. Dettmer, H. Wichmann, J. de Boer, et M. Bahadir, « Isolation and identification of tetrabromobisphenol-S-bis-(2,3-dibromopropyl ether) as flame retardant in polypropylene », *Chemosphere*, vol. 39, n° 9, p. 1523-1532, oct. **1999**.
- [122] V. Múčka, R. Silber, M. Kropáček, M. Pospíšil, et V. Kliský, « Electron beam degradation of polychlorinated biphenyls », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 50, n° 5, p. 503-510, nov. **1997**.
- [123] I.-H. Jung, M.-J. Lee, et Y.-J. Mah, « Decomposition of PCBs in transformer oil using an electron beam accelerator », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 81, n° 7, p. 899-905, juill. **2012**.
- [124] D. I. Martin *et al.*, « Application of accelerated electron beam and microwave irradiation to biological waste treatment », *Vacuum*, vol. 77, n° 4, p. 501-506, mars **2005**.
- [125] T.-H. Kim, J.-K. Lee, et M.-J. Lee, « Biodegradability enhancement of textile wastewater by electron beam irradiation », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 76, n° 6, p. 1037-1041, juin **2007**.
- [126] J. Paul, K. P. Rawat, K. S. S. Sarma, et S. Sabharwal, « Decoloration and degradation of Reactive Red-120 dye by electron beam irradiation in aqueous solution », *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 69, n° 7, p. 982-987, juill. **2011**.
- [127] I. Watanabe et R. Tatsukawa, « Formation of brominated dibenzofurans from the photolysis of flame retardant decabromobiphenyl ether in hexane solution by UV and sun light », *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 39, n° 6, p. 953-959, déc. **1987**.
- [128] Y. Zhong *et al.*, « Heterogeneous UV/Fenton degradation of TBBPA catalyzed by titanomagnetite: Catalyst characterization, performance and degradation products », *Water Res.*, vol. 46, n° 15, p. 4633-4644, oct. **2012**.
- [129] J. An *et al.*, « Photo-Fenton like degradation of tetrabromobisphenol A with grapheneBiFeO3 composite as a catalyst », *Chem. Eng. J.*, vol. 219, p. 225-237, mars **2013**.
- [130] L. Fang, J. Huang, G. Yu, et L. Wang, « Photochemical degradation of six polybrominated diphenyl ether congeners under ultraviolet irradiation in hexane », *Chemosphere*, vol. 71, n° 2, p. 258-267, mars **2008**.
-

-
- [131] X. Li, J. Huang, L. Fang, G. Yu, H. Lin, et L. Wang, « Photodegradation of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether in nonionic surfactant solutions », *Chemosphere*, vol. 73, n° 10, p. 1594-1601, nov. **2008**.
- [132] K. Kannan, C. Liao, et H.-B. Moon, « Polybrominated Dibenzo- *P* -Dioxins and Dibenzofurans », in *Dioxins and Health*, A. Schecter, Éd. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., **2012**, p. 255-302.
- [133] J. He, K. R. Robrock, et L. Alvarez-Cohen, « Microbial Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, n° 14, p. 4429-4434, juill. **2006**.
- [134] L. K. Lee et J. He, « Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers by Anaerobic Bacteria from Soils and Sediments », *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 76, n° 3, p. 794-802, janv. **2010**.
- [135] T. Shi *et al.*, « Occurrence of brominated flame retardants other than polybrominated diphenyl ethers in environmental and biota samples from southern China », *Chemosphere*, vol. 74, n° 7, p. 910-916, févr. **2009**.
- [136] S. Rayne et M. G. Ikononou, « Predicting gas chromatographic retention times for the 209 polybrominated diphenyl ether congeners », *J. Chromatogr. A*, vol. 1016, n° 2, p. 235-248, oct. **2003**.
- [137] X.-S. Miao, S.-G. Chu, et X.-B. Xu, « Degradation pathways of PCBs upon UV irradiation in hexane », *Chemosphere*, vol. 39, n° 10, p. 1639-1650, oct. **1999**.

Annexes

Irradiation du DBDPE et EBPTI dans l'ABS

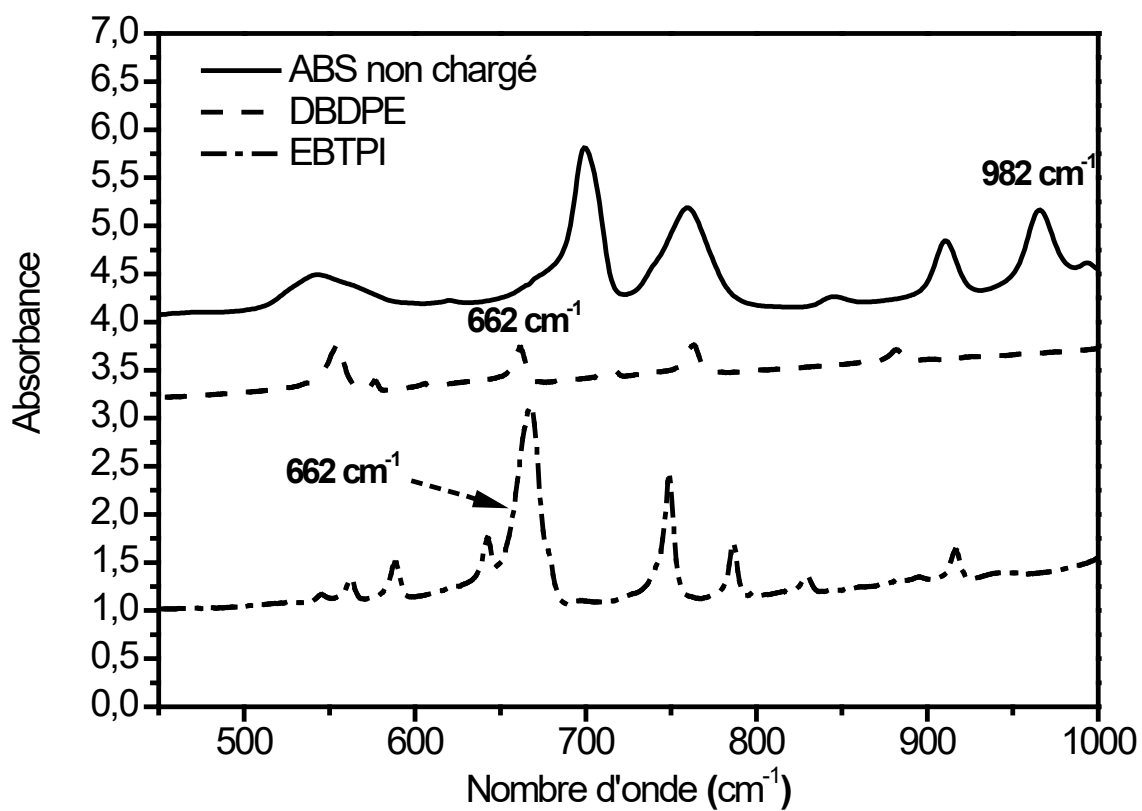
Analyse Infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

Nous avons traité par irradiation UV-vis les composés bromés contenus dans des matériaux plastiques l'ABS. Ces produits sont notamment présents dans les composants des équipements électriques et électroniques, dans lequel on soumet un broyat d'au moins un matériau plastique contenant au moins un composé bromé à une irradiation UV-visible artificielle et dans lequel le ou les composés bromés sont choisis dans le groupe constitué par les retardateurs de flamme bromés aromatiques.

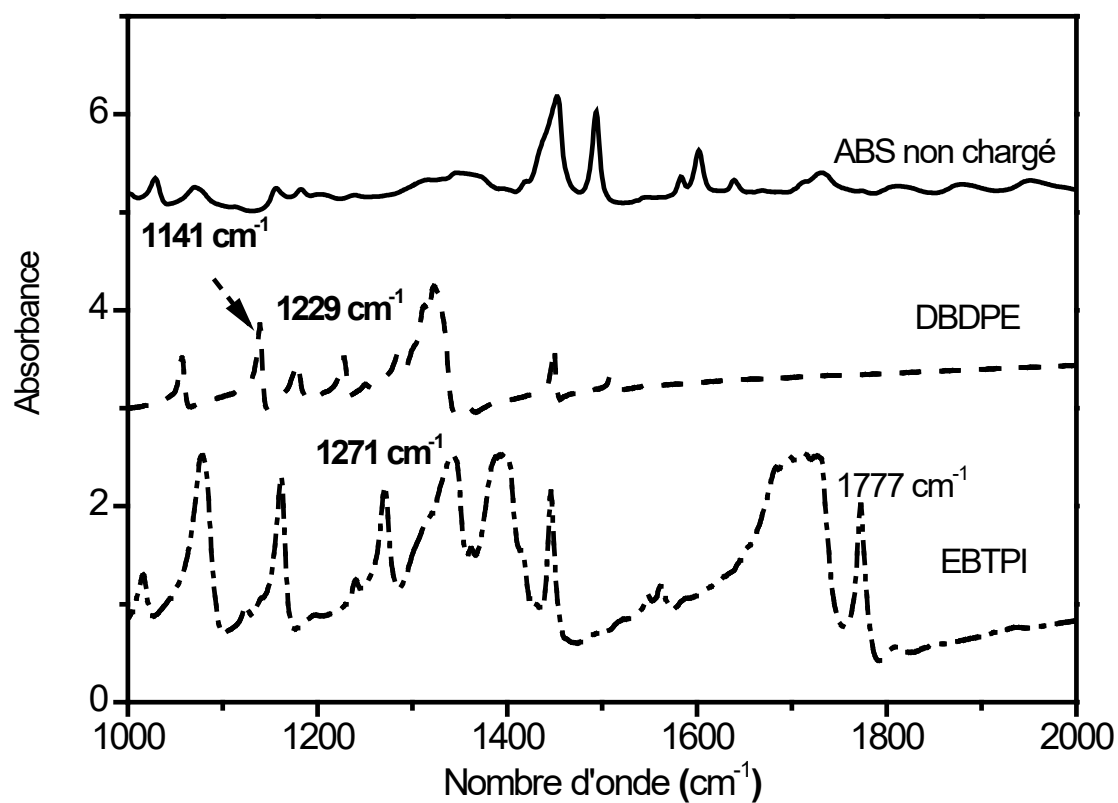
Les spectres IRTF sont suivis principalement au niveau des bandes caractéristiques de l'ABS (935 cm^{-1} - 2260 cm^{-1}), des bandes du DBDPE (640 cm^{-1} - 1400 cm^{-1}) et des bandes de l'EBPTI (570 cm^{-1} - 1800 cm^{-1}). On constate un effet considérable de l'irradiation UV-visible sur l'ABS contenant du DBDPE. On constate en effet la photodégradation du groupement C-Br avec la diminution de la bande entre 620 cm^{-1} et 680 cm^{-1} (*annexe 1*), ainsi que la diminution des bandes entre 1100 cm^{-1} et 1150 cm^{-1} (*annexe 2*) et entre 1200 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} (*annexe 3*). En particulier, on constate aussi la diminution de la bande à 1140 cm^{-1} (*annexe 4*) qui correspond au groupement C-C (liaison singulière). On constate également la diminution des bandes à 1229 cm^{-1} et 1322 cm^{-1} (*Annexe 5*), qui correspondent respectivement aux groupements C-C (éthane) et C-C (entre éthane et aromate).

On constate également un effet considérable de l'irradiation UV-visible sur l'ABS contenant de l'EBPTI. On constate en effet la photodégradation du groupement C-Br avec la diminution des bandes entre 570 cm^{-1} et 650 cm^{-1} (*annexe 5*), ainsi que la diminution des bandes entre 1220 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} (*annexe 6*) et entre 1740 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} (*annexe 7*). En particulier, on constate la diminution de la bande à 1272 cm^{-1} (*annexe 7*), qui correspond au groupement C-N (entre éthane et aromate); on constate également la diminution de la bande à 1773 cm^{-1} (*annexe*), qui correspond au groupement C=O.

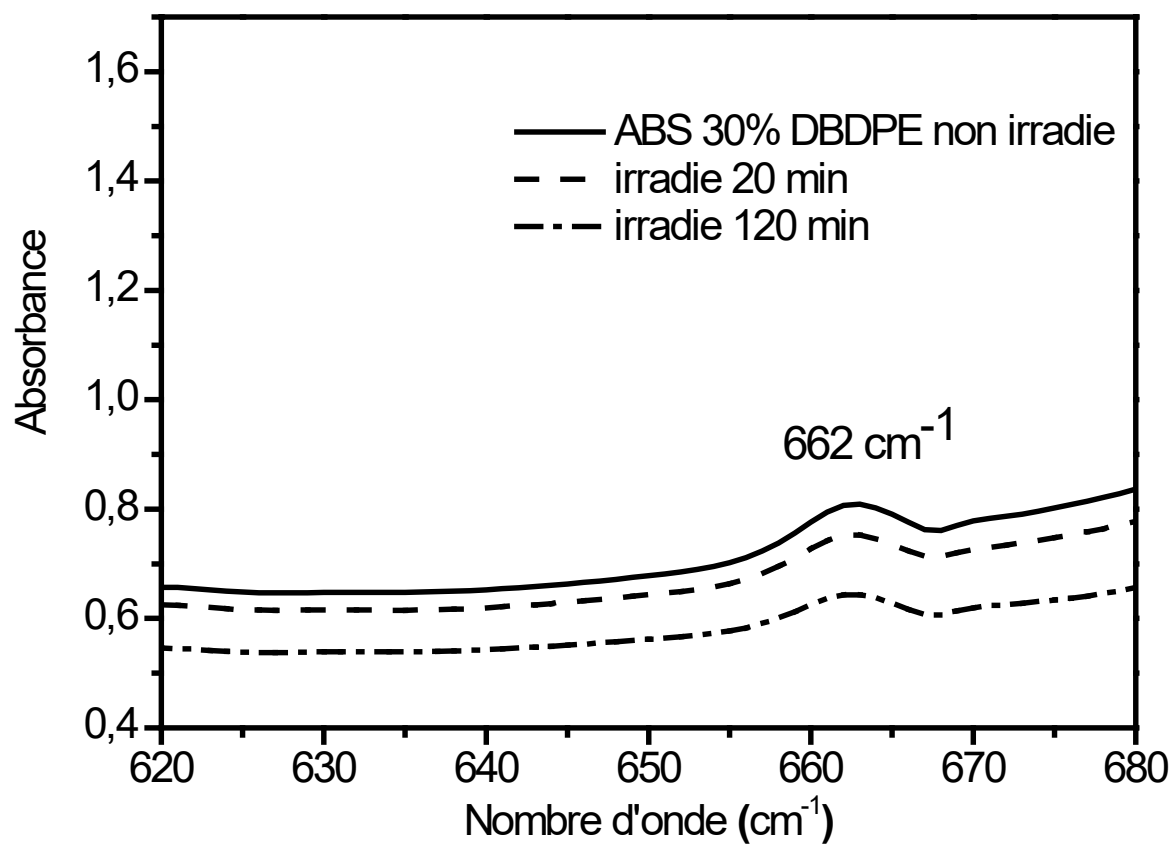
Annexe 1 : Les spectres IRTF de l'ABS non-chargé, du décabromodiphénylthane (DBDPE) et de l'éthylènebis(tétrabromophthalimide) (EBTPI). Dans la gamme de nombre d'ondes comprise entre 1000 cm^{-1} et 400 cm^{-1}



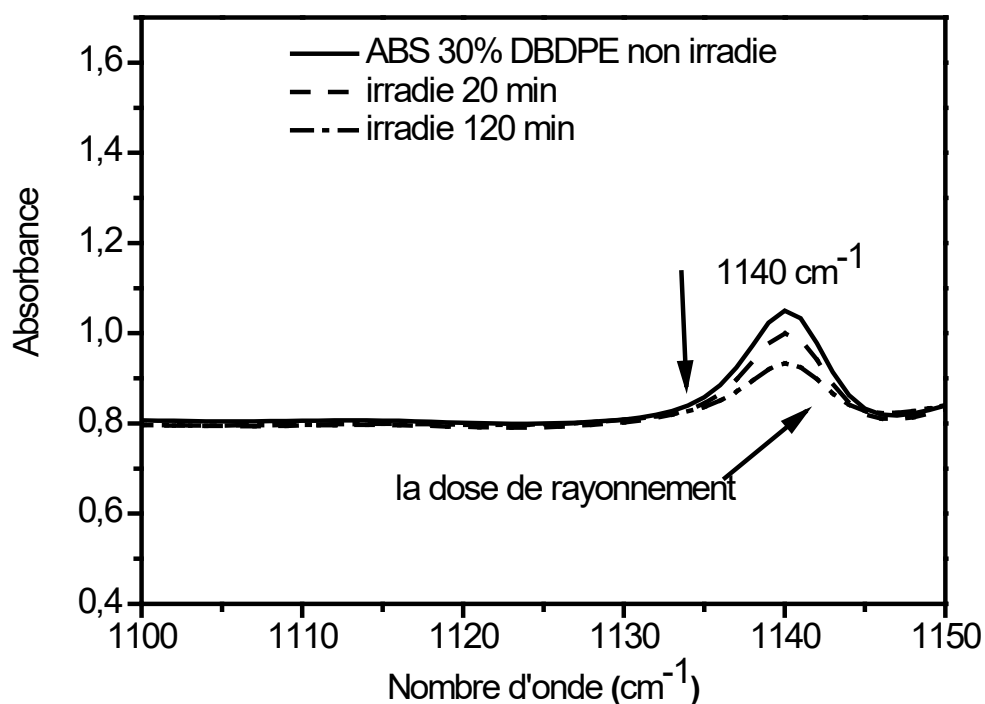
Annexe 2: Montre les spectres IRTF de l'ABS non-chargé, du décabromodiphénylthane (DBDPE) et de l'éthylènebis(tétrabromophthalimide) (EBTPI) dans la gamme de nombre d'ondes comprise entre 1000 cm^{-1} et 2000 cm^{-1}



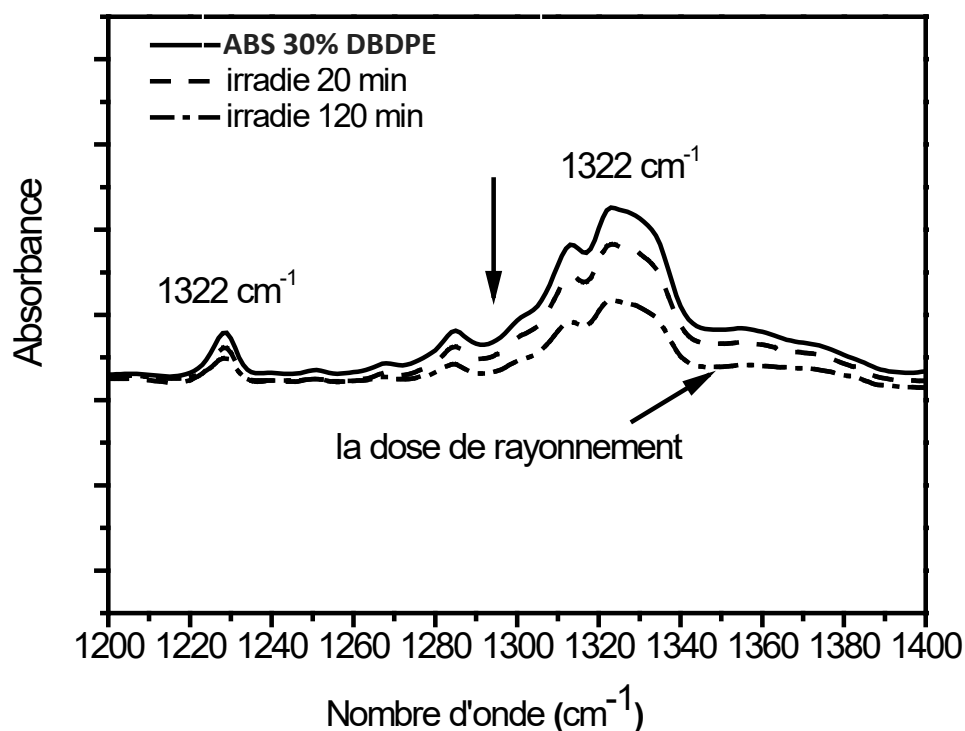
Annexe 3 : Spectres l'ABS chargé en DBDPE (30% en poids) entre 620 cm^{-1} et 680 cm^{-1} , avant et après l'irradiation UV-visible



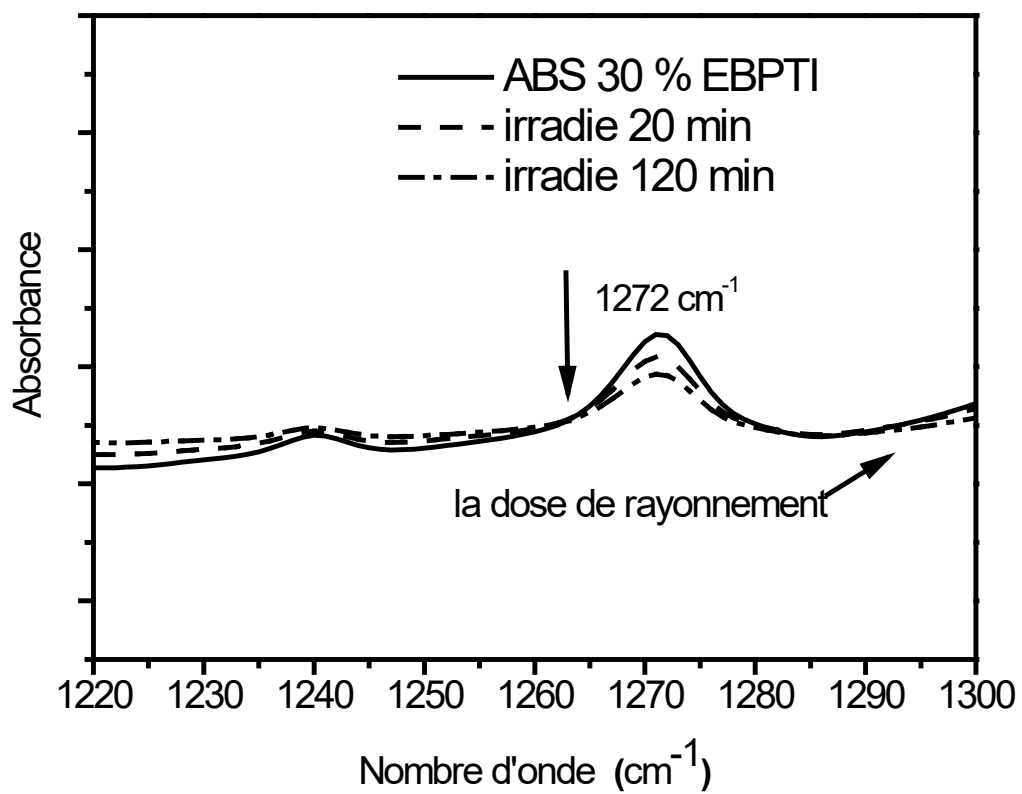
Annexe 4 : L'évolution spectrale (IRTF) de l'ABS chargé en DBDPE (30% en poids) entre 1100 cm^{-1} et 1150 cm^{-1} , avant et après l'irradiation UV-visible



Annexe 5 : L'évolution spectrale (IRTF) de % en poids) entre 1200 cm⁻¹ et 1400 cm⁻¹, avant et après l'irradiation UV-visible



Annexe 6 : L'évolution spectrale (IRTF) de l'ABS chargé en EBPTI (30% en poids) entre 1220 cm⁻¹ et 1300 cm⁻¹, avant et après l'irradiation UV-visible



Annexe 7 : Montre l'évolution spectrale (IRTF) de l'ABS chargé en EBPTI (30% en poids) entre 1740 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} , avant et après l'irradiation UV-visible

