



HAL
open science

Vapothermolyse des pneus usagés. Valorisation du noir de carbone récupéré, relation procédé-produit

Ludovic Moulin

► **To cite this version:**

Ludovic Moulin. Vapothermolyse des pneus usagés. Valorisation du noir de carbone récupéré, relation procédé-produit. Génie des procédés. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2018. Français. NNT : 2018EMAC0015 . tel-02281746

HAL Id: tel-02281746

<https://theses.hal.science/tel-02281746>

Submitted on 9 Sep 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

délivré par

IMT - École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

présentée et soutenue par

Ludovic MOULIN

le 14 décembre 2018

Vapothermolyse des pneus usagés. Valorisation du noir de carbone récupéré, relation procédé-produit

École doctorale et discipline ou spécialité :

MEGEP : Génie des Procédés et de l'Environnement

Unité de recherche :

Centre RAPSODEE, UMR CNRS 5302, IMT Mines Albi

Directeur(s) de Thèse :

Yannick SOUDAIS, Maître-assistant (HDR), IMT Mines Albi

Elsa WEISS-HORTALA, Maître-assistant, IMT Mines Albi, *(Co-directeur)*

Autres membres du jury :

C. Gisèle JUNG, Senior Researcher, Université Libre de Bruxelles, *(Rapporteur)*

José-Marie LOPEZ-CUESTA, Professeur, IMT Mines Alès, *(Rapporteur)*

Alain PÉNICAUD, Directeur de Recherche, Université Bordeaux 1 (CRPP), *(Président)*

Serge DA SILVA, Directeur de la Recherche, Alpha Recyclage Franche Comté, *(Co-directeur)*

Marc MONTHIOUX, Directeur de Recherche, CEMES-CNRS Toulouse, *(Invité)*

Laura PECH, Directrice générale, Alpha Recyclage Franche Comté, *(Invitée)*



Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du laboratoire commun Matériaux Avancés Recyclés par VAPOthermoLyse (MARVAPOL) entre le centre RAPSODEE de l'IMT Mines Albi et la société Alpha Recyclage Franche Comté. Je tiens par conséquent à remercier l'IMT Mines Albi et Ange Nzihou, directeur du centre RAPSODEE, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire pendant ces 3 années. Je souhaite également remercier Laura Pech, directrice générale d'Alpha Recyclage Franche Comté, et l'ANRT (Association Nationale de la Recherche et de la Technologie) pour avoir financé et permis le bon déroulement de mes travaux.

À l'issue de la rédaction de ce manuscrit, je tiens à remercier l'ensemble des mes encadrants de thèse. Yannick Soudais, directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a témoignée et l'autonomie qu'il m'a accordée pendant ces 3 années ; Elsa Weiss-Hortala, co-encadrante de thèse, pour sa disponibilité, son expertise scientifique et sa patience lors de nos échanges ; Serge Da Silva, directeur scientifique d'Alpha Recyclage Franche Comté et co-encadrant de thèse, pour son implication, la justesse et la pertinence de ses conseils et pour m'avoir appris à communiquer sur la recherche. Je mesure aujourd'hui le chemin parcouru et je leur en suis reconnaissant.

J'adresse ensuite mes remerciements aux membres du jury de thèse. Je remercie Gisèle Jung et José-Marie Lopez-Cuesta, pour avoir accepté d'évaluer mon manuscrit ainsi que Alain Pénicaud pour avoir présidé ce jury. Merci à Marc Monthieux, Laura Pech mais aussi à Jean-Paul Bouysset pour leur présence à la soutenance.

Je pense également à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à ces trois années de thèse. Je remercie l'ensemble du personnel de RAPSODEE pour leur accueil, leur soutien et la bonne humeur (presque) quotidienne. Merci en particulier à Céline et Mickaël pour le temps et l'énergie qu'ils ont consacré respectivement à la réalisation de certaines analyses et au développement/maintenance du pilote.

Je tiens à remercier mes collègues de bureau Chaima, Pauline et Maxime passé(e)s par le 0E08 pour les bons moments passés en leur compagnie ainsi que pour leur tolérance, notamment en ce qui concerne ma balle noire en mousse. Merci aussi à Roger d'être passé régulièrement me chercher à mon bureau vers 11h55 pour me motiver. Je remercie ensuite les stagiaires qui ont contribué à l'avancée de mes travaux. Un grand merci à Ly et Gilberto pour leur travail.

Merci à mes amis qui, chacun à leur manière, ont suivi mon aventure albigeoise. Merci en particulier aux toulousains qui fabriquent des avions et grâce à qui mes week-ends ont souvent été animés.

Je remercie ma famille, et plus particulièrement mes parents, pour leur soutien moral, souvent matériel et la confiance qu'ils m'ont témoignée pendant mes (longues) études. Je suis bien conscient que c'est en grande partie grâce à eux que j'ai pu aller aussi loin. Enfin, je terminerai en remerciant Audrey pour son soutien, sa patience et pour avoir partagé les bons moments (et supporté les kilomètres parcourus) associés à cette thèse.

Une nouvelle page s'ouvre à moi, sans carte étudiante.



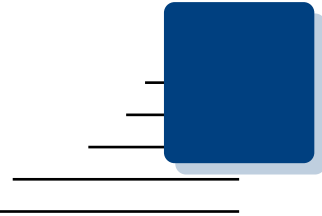
Table des matières

<i>Remerciements</i>	iii
<i>Table des matières</i>	v
<hr/>	
Introduction générale	1
1 Étude bibliographique	5
Introduction	6
1.1 Généralités sur les pneumatiques	6
1.1.1 Le pneu : définition et propriétés	6
1.1.2 Charges de renfort	9
1.2 Management des pneumatiques en fin de vie	17
1.2.1 Introduction au management des déchets appliqué aux pneumatiques	17
1.2.2 Voies de valorisation de pneus usagés	18
1.2.3 Procédés de traitement thermique pour la récupération matière	19
1.2.4 Facteurs gouvernant le traitement thermique de pneus en fin de vie	27
1.2.5 Produits issus de la thermolyse de pneumatiques	33
1.3 Propriétés et caractérisation du noir de carbone	36
1.3.1 Propriétés cibles de la classification ASTM	36
1.3.2 Structure et morphologie du noir de carbone	41
1.3.3 Physico-chimie de surface du noir de carbone	49
1.3.4 Caractérisation appliquée à l'étude de rCBs issus de pneus usagés	58
1.4 Renforcement des élastomères par le noir de carbone	65
1.4.1 Interactions interfaciales entre élastomères et charges de noir de carbone	65
1.4.2 Mise en œuvre d'élastomères chargés	68
1.4.3 Comportement mécanique d'élastomères chargés	68
1.4.4 Comportement mécanique d'élastomères chargés en rCBs	72
Conclusion	74
2 Procédés, matériaux et méthodes d'analyses	77
Introduction	78
2.1 Formulation et traitement du pneu modèle	78
2.1.1 Composition et élaboration du mélange	78
2.1.2 Traitement des caoutchoucs par vapo-thermolyse	79

2.2	Dispositifs experimentaux d'analyses des rCBs	82
2.2.1	Évaluation de la dégradation	82
2.2.2	Évaluation des propriétés structurales	85
2.2.3	Évaluation des propriétés texturales	89
2.2.4	Évaluation des propriétés chimiques	91
2.2.5	Évaluation des propriétés morphologiques et granulométriques	97
2.3	Formulation de caoutchoucs chargés en rCB	99
2.3.1	Mélanges, rhéomètre MDR et moulage	99
2.3.2	Évaluation des propriétés mécaniques des caoutchoucs chargés	100
	Conclusion	105
3	Récupération et caractérisation du rCB	107
	Introduction	108
3.1	Traitement de pyrolyse et vapo-thermolyse	108
3.1.1	Étude thermogravimétrique et calorimétrique	108
3.1.2	Étude sur pilote PRITherm	111
3.2	Caractérisation de la charge récupérée	114
3.2.1	Évaluation de la dégradation	114
3.2.2	Étude des propriétés texturales	117
3.2.3	Étude des propriétés chimiques	122
3.2.4	Étude des propriétés morphologiques	133
3.2.5	Étude de la structure carbonée	138
	Conclusion	151
4	Influence des conditions opératoires de vapo-thermolyse sur les propriétés du rCB	155
	Introduction	156
4.1	Plan d'expériences par la méthode de Taguchi	156
4.1.1	La méthode de Taguchi	157
4.1.2	Mise en oeuvre du plan d'expériences	157
4.2	Résultats	161
4.2.1	Évaluation de la dégradation	161
4.2.2	Étude des propriétés texturales	163
4.2.3	Étude des propriétés chimiques	167
4.2.4	Étude des propriétés structurales	172
4.2.5	Étude des propriétés morphologiques	180
	Conclusion	183
5	Valorisation du rCB : évaluation des propriétés en reformulation	185
	Introduction	186
5.1	Mise en oeuvre	187
5.1.1	Choix des échantillons	187
5.1.2	Formulation	187
5.1.3	Mélangeage	189
5.2	Résultats	191
5.2.1	Propriétés rhéométriques	191
5.2.2	Propriétés mécaniques	193
5.2.3	Propriétés viscoélastiques	197
5.2.4	Dispersion de la charge	201
	Conclusion	205
	Conclusion générale et perspectives	209

Annexes	215
A Classification des grades de noir de carbone	217
B Procédés de fabrication du noir de carbone	219
C Procédés à l'échelle industrielle	221
D Fiche technique N330	223
E Espace réciproque des carbones	225
F Étude thermogravimétrique et calorimétrique	227
G Données de traitement des spectres généraux XPS	229
H Plan Taguchi - Données liées au choix des niveaux	231

<i>Table des figures</i>	233
<i>Liste des tableaux</i>	239
<i>Listes des symboles</i>	243
<i>Acronymes</i>	247
<i>Références bibliographiques</i>	251



Introduction générale

Ces dernières années, la multiplication de conférences internationales sur les changements climatiques et l'épuisement des ressources naturelles ont souligné l'urgence d'intervenir sur nos modes de production et de consommation afin de préserver la planète. La forte demande mondiale en matières premières, qui a pour objectif de satisfaire les besoins de croissance du monde industriel, est l'une des principales causes des problèmes environnementaux actuels. Cela vise tout particulièrement le marché de la production de pneumatiques. En effet en France, selon le rapport annuel de l'observatoire des pneumatiques usagés de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME), plus de 53 millions de pneumatiques toutes catégories confondues (voitures, poids lourds, motos, engins de travaux publics, tracteurs, etc.) ont été mis sur le marché en 2017. Ce produit, très contraignant à recycler lorsqu'il arrive en fin de vie, est généralement incinéré afin de fournir un apport thermique aux cimenteries. En effet, un pneu contient environ entre 70 et 80 % de matière organique qui, lors d'une combustion, fournit une quantité importante d'énergie. Cependant, cette matière organique est en grande majorité d'origine pétrochimique et il convient de réfléchir à d'autres options telles que le recyclage afin d'optimiser le cycle du carbone.

Ce constat nous pousse donc à réfléchir à la fois sur l'importance du traitement de ces pneumatiques lorsqu'ils deviendront hors d'usage, mais aussi sur le fait de trouver des sources de matières premières alternatives à leur élaboration, le modèle industriel "tout pétrole" tendant à s'affaiblir. Bien que le pneu utilise une ressource telle que le caoutchouc naturel dans sa composition, il est aussi largement constitué par le noir de carbone et les élastomères issus de synthèse pétrochimique. Environ 10 millions de tonnes de noir de carbone pétrosourcé sont utilisées, chaque année, dans l'industrie du caoutchouc pour améliorer les propriétés de produits finaux. La quasi-totalité de la production mondiale de noir de carbone est réalisée, en continu, par la combustion incomplète d'hydrocarbures lourds au sein d'un réacteur fermé à l'aide du procédé *furnace*. Ce procédé se caractérise par de très mauvais rendements, généralement inférieurs à 50 %. Comme l'essentiel du carbone contenu dans la matière première sert à la combustion de la fraction restante, le procédé *furnace* est responsable d'importantes émissions atmosphériques de CO₂ [Fulcheri2003]. Il est estimé que la seule industrie du noir de carbone produit annuellement entre 35 et 40 millions de tonnes de CO₂. Dans le contexte actuel, la production de noir de carbone et de pneumatiques devra impérativement évoluer vers de nouvelles sources d'approvisionnement durable afin de respecter les normes à venir.

De plus, la gestion des déchets est devenue un enjeu environnemental mais aussi économique de notre société. Selon la *European Tyre Recycling Association (ETRA)*, plus de 3 millions de tonnes de pneus en fin de vie sont à traiter en Europe chaque année et sont directement concernés par les mesures législatives (2000/53/CE) visant le réemploi et la valorisation de 95 % de la masse totale des véhicules hors d'usage. Malgré les différentes possibilités de valorisation des pneus usagés (applications dans le secteur du bâtiment et travaux publics, valorisation matière, valorisation énergétique), une partie du gisement français n'est pas répertoriée, ni valorisée, et aucune des voies citées auparavant ne s'intéresse à la récupération du noir de carbone, qui est un constituant pouvant être présent jusqu'à 30 % en masse dans la composition d'un pneu.

Bien qu'il soit utilisé de façon générale dans l'industrie du caoutchouc, des plastiques et des pigments, le noir de carbone est majoritairement utilisé comme charge de renfort dans les mélanges formulés pour la fabrication des pneumatiques. Son incorporation permet d'améliorer certaines propriétés ; par exemple la résistance mécanique du pneu (rupture, module d'élasticité), la résistance à l'abrasion, et sert aussi, grâce à ses propriétés optiques à stabiliser les élastomères contre le rayonnement ultraviolet, limitant ainsi un vieillissement prématuré. L'ensemble de ces caractéristiques fait que la récupération du noir de carbone issu du traitement d'un pneumatique offre une valeur ajoutée particulièrement intéressante comparativement aux voies de valorisation matière classiquement considérées. En effet, ce nouveau produit peut trouver de multiples applications dans de nombreux domaines.

Il existe actuellement deux types de procédés thermiques industrialisés permettant de récupérer cette charge carbonée à partir d'un pneumatique en fin de vie : la pyrolyse et la vapo-thermolyse. La vapo-thermolyse, actuellement industrialisée par Alpha Recyclage Franche Comté (*ARFC*), est une variante innovante de la pyrolyse, qui utilise la vapeur d'eau surchauffée à pression atmosphérique. À l'issue du traitement du pneumatique par vapo-thermolyse, deux produits sont récupérés : un fioul à faible teneur en soufre utilisable comme combustible et une charge carbonée assimilée, par le comité *American Society for Testing and Materials (ASTM)* D36, à un noir de carbone récupéré (rCB pour *recovered Carbon Black*).

La solution qui consiste à substituer un noir de carbone issu d'un procédé de fabrication conventionnel *furnace* par un noir de carbone issu de pyrolyse ou vapo-thermolyse de pneus repose sur la qualité du noir de carbone récupéré et, en particulier, sur ses propriétés physico-chimiques intrinsèques et de surface.

Entre 2013 et 2018, le programme Bioproof, piloté par le Laboratoire de Recherches et de Contrôle du Caoutchouc et des Plastiques (*LRCCP*), a évalué l'utilisation de plusieurs rCBs provenant d'installations à l'échelle pilote mais également à l'échelle industrielle. Ce programme a permis de mettre en évidence le potentiel d'utilisation de ces noirs de carbone récupérés issus de la pyrolyse de pneumatiques usagés à destination de la filière caoutchouc.

Les rCBs obtenus par le procédé de vapo-thermolyse, préalablement à ce travail de thèse, ont été caractérisés selon plusieurs normes *ASTM* et ont montré que les propriétés physico-chimiques de la charge récupérée sont proches de celles d'un noir de carbone commercial issu du procédé *furnace* [Moulin+2017]. Malgré ces résultats, des études menées en collaboration avec le *LRCCP* sur la formulation de ces rCBs dans des élastomères modèles ont permis d'observer que les propriétés mécaniques mesurées sont inférieures à celles obtenues avec un noir de carbone référence. L'important taux de cendres (entre 12 et 25 %m. contre moins de 1 %m. pour un noir référence) retrouvé dans les charges récupérées avait été la première explication avancée. Cependant, de récents travaux réalisés en interne ont montré que les cendres n'étaient pas seules responsables de cette perte de propriétés mécaniques.

Les méthodes de caractérisation mises en œuvre pour évaluer la qualité du rCB reposent sur les normes *ASTM* en vigueur pour le noir de carbone conventionnel, comme il est d'usage pour l'ensemble des industriels de communiquer autour de ces normes. Bien que les tests

associés aux normes en question soient de bons indicateurs en termes de contrôle qualité pour l'industrie (les tests sont rapides et faciles à mettre en œuvre), la majorité d'entre eux ne permettent pas d'identifier les phénomènes subis par un rCB, ni de prédire le comportement et les performances d'élastomères chargés avec un rCB. Certains spécialistes du noir de carbone préfèrent l'utilisation de techniques de caractérisation avancées, afin notamment d'évaluer de façon plus fondamentale la surface de la charge, ainsi que les phénomènes liés aux interactions physico-chimiques entre le noir de carbone et un élastomère.

Dans le cadre de cette thèse, les objectifs sont multiples et doivent répondre à une problématique industrielle forte concernant l'évaluation et la compréhension d'un nouveau produit : le noir de carbone récupéré. Cela doit permettre, d'une part, d'évaluer la capacité du procédé de vapo-thermolyse à récupérer un noir de carbone assimilable à un noir de carbone conventionnel et, d'autre part, de mieux cibler les marchés pour lesquels le rCB a du potentiel en tant que matière première alternative.

La première étape consiste à proposer et mettre en place une méthodologie adéquate afin de caractériser les propriétés physico-chimiques des noirs de carbone recyclés par vapo-thermolyse à partir d'une formulation de pneu modèle. Cette étape exige de considérer une approche de caractérisation multi-échelle, allant de la molécule à l'échantillon macroscopique. La seconde étape se concentre sur l'évaluation de l'impact des conditions de fonctionnement du procédé sur les propriétés des rCBs. L'idée est de tester le paramétrage du procédé à une échelle pilote et d'estimer, par un traitement statistique, si les conditions opératoires de vapo-thermolyse peuvent moduler les propriétés physico-chimiques des charges récupérées. Enfin une dernière étape s'intéresse à la mise en œuvre et à l'évaluation des propriétés de mélanges chargés en rCBs. L'objectif est de comprendre dans quelle mesure les modifications physico-chimiques subies par les rCBs sont susceptibles d'engendrer, lors de la reformulation avec un élastomère, des différences de comportement mécanique en comparaison avec un mélange chargé en noir de carbone de référence.

Cette thèse s'inscrit dans un projet industriel mené par [ARFC](#). Depuis 1998, cette société est un des principaux acteurs dans la collecte et la valorisation des pneus usagés. En 2014, le déploiement à l'échelle industrielle du procédé innovant de vapo-thermolyse, par la filiale Alpha Carbone, est le fruit de plusieurs années de recherche, notamment en partenariat avec le centre de Recherche d'Albi en génie des Procédés, des Solides Divisés, de l'Énergie et de l'Environnement ([RAPSODEE](#)) de l'Institut Mines-Télécom ([IMT](#)) Mines Albi. Cette collaboration est au cœur de la création du laboratoire commun Matériaux Avancés Recyclés par VAPOthermoLyse ([MARVAPOL](#)). La thèse bénéficie d'un financement par le dispositif de Conventions Industrielles de Formation par la REcherche ([CIFRE](#)) mis en place par l'Association Nationale Recherche Technologie ([ANRT](#)) entre [ARFC](#) et le laboratoire [RAPSODEE](#).

Le manuscrit de thèse est composé de cinq chapitres retraçant la démarche méthodologique et expérimentale pour atteindre les objectifs présentés ci-dessus.

Le premier chapitre est une revue bibliographique, non exhaustive, des principales thématiques abordées dans cette thèse. Après avoir présenté quelques généralités sur les pneumatiques et les charges de renfort, l'accent est mis sur les différentes voies de valorisation et en particulier sur les procédés thermiques de pyrolyse et vapo-thermolyse. Ensuite, ce chapitre fournit une description détaillée des noirs de carbone, de leurs propriétés physico-chimiques et des méthodes de caractérisation pour les évaluer. Enfin, des notions sur le renforcement des élastomères et quelques études sur les rCBs utilisés en tant que charge de renfort sont présentées. Cet état de l'art permet de montrer la perte de propriétés mécaniques liée à l'utilisation de rCB en mélange.

Le deuxième chapitre décrit les matériaux étudiés et la démarche expérimentale utilisée pour le traitement du pneu modèle et la caractérisation des rCBs. Le pilote de vapo-thermolyse du centre [RAPSODEE](#) y est présenté ainsi que les paramètres opératoires du procédé.

Le troisième chapitre présente dans une première partie le traitement du pneu modèle par les procédés de pyrolyse et vapo-thermolyse. Une seconde partie est dédiée à la caractérisation multi-échelle des propriétés des échantillons de rCB comparativement à un noir de carbone référence. La caractérisation se focalise sur l'évaluation de la dégradation, sur l'étude des propriétés texturales, chimiques, morphologiques ainsi que sur l'étude de la structure carbonée.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'influence des conditions opératoires de vapo-thermolyse sur les propriétés du rCB. Ce travail est basé sur la réalisation d'un plan d'expériences par la méthode de Taguchi. L'influence des différentes conditions opératoires est évaluée, statistiquement, selon certaines propriétés déterminées dans le troisième chapitre.

Enfin, le cinquième chapitre présente l'étude sur la valorisation du rCB en reformulation dans un élastomère. Une première partie est dédiée à la mise en oeuvre des mélanges chargés en rCB à travers une description de la formulation et des étapes de mélangeage. Dans une seconde partie, la caractérisation des propriétés macroscopiques (rhéométriques, mécaniques, viscoélastiques, dispersion) des mélanges chargés est réalisée afin d'évaluer et de comparer le potentiel renforçant de deux rCBs obtenus par vapo-thermolyse comparativement à un noir de carbone référence.

À la fin de ce manuscrit, une conclusion générale synthétise les résultats obtenus et ouvre de nouvelles perspectives pour les futurs travaux de recherche et de développement associés au projet.

Étude bibliographique

Introduction	6
1.1 Généralités sur les pneumatiques	6
1.1.1 Le pneu : définition et propriétés	6
1.1.2 Charges de renfort	9
1.2 Management des pneumatiques en fin de vie	17
1.2.1 Introduction au management des déchets appliqué aux pneumatiques	17
1.2.2 Voies de valorisation de pneus usagés	18
1.2.3 Procédés de traitement thermique pour la récupération matière	19
1.2.4 Facteurs gouvernant le traitement thermique de pneus en fin de vie	27
1.2.5 Produits issus de la thermolyse de pneumatiques	33
1.3 Propriétés et caractérisation du noir de carbone	36
1.3.1 Propriétés cibles de la classification ASTM	36
1.3.2 Structure et morphologie du noir de carbone	41
1.3.3 Physico-chimie de surface du noir de carbone	49
1.3.4 Caractérisation appliquée à l'étude de rCBs issus de pneus usagés	58
1.4 Renforcement des élastomères par le noir de carbone	65
1.4.1 Interactions interfaciales entre élastomères et charges de noir de carbone	65
1.4.2 Mise en œuvre d'élastomères chargés	68
1.4.3 Comportement mécanique d'élastomères chargés	68
1.4.4 Comportement mécanique d'élastomères chargés en rCBs	72
Conclusion	74

Introduction

Ce chapitre a pour objectif tout d'abord de présenter les éléments constituant le squelette d'un pneumatique, et en particulier l'apport des charges de renfort. Ces pneus, une fois usagés, constituent un déchet complexe dont l'élimination est de plus en plus préoccupante dans la société actuelle. Parmi les solutions envisageables pour le traitement des pneus en fin de vie, les procédés thermiques de pyrolyse et de vapo-thermolysse constituent des solutions intéressantes, permettant notamment la récupération d'un produit à forte valeur ajoutée : le noir de carbone. Le noir de carbone récupéré a pour vocation d'être réutilisé à terme dans la formulation d'élastomères. Ce chapitre vise donc également à situer l'importance de la caractérisation des propriétés du noir de carbone dans la compréhension des phénomènes liés à son utilisation et à son comportement dans les élastomères.

1.1 Généralités sur les pneumatiques

1.1.1 Le pneu : définition et propriétés

Les pneumatiques sont reconnus comme étant des produits hautement techniques et dont la fabrication résulte d'un procédé bien défini exigeant un contrôle qualité rigoureux. Indépendamment de la conception ou de l'application spécifique ciblée, les pneumatiques se doivent de répondre à un certain nombre de fonctions parmi lesquelles : (i) fournir un amortissement, (ii) transmettre la direction de conduite et le couple de freinage, (iii) résister à l'abrasion, (iv) avoir une faible résistance au roulement et (v) être durable durant son cycle de vie.

La conception des pneumatiques est complexe et consiste en un assemblage de plus de 200 composants, chacun ayant une fonction spécifique au service de la performance du produit. Le pneu est donc un composite comprenant des formulations à base de caoutchouc, de fibres textiles et de câbles métalliques. Une vue en coupe est présentée dans la figure 1.1, et permet d'illustrer les éléments clés de la structure du pneumatique :

- Une première couche appelée calandrage, et qui fait office de chambre à air.
- La nappe carcasse, composée de câbles en fibres textiles ou métalliques arrangés de façon linéaire et structurés en sandwich au sein de caoutchouc, permet de résister à la pression du pneu et d'absorber les chocs.
- Les nappes de ceinture, constituées de couches textiles ou métalliques liées à l'élastomère, sont situées entre la nappe carcasse et la bande de roulement et servent à protéger la nappe carcasse et réduire les échauffements.
- La bande de roulement, aussi appelée "chape", est l'élément principal de résistance à l'usure et à l'abrasion du pneumatique en contact avec la route. Elle doit aussi permettre une bonne adhésion au sol et s'échauffer le moins possible.
- Les flancs, protègent contre les chocs latéraux et les éraflures et ils contribuent à l'appui de la bande de roulement. Ces parois latérales se composent aussi majoritairement d'un mélange d'élastomères, de noir de carbone et des additifs associés comprenant spécifiquement des anti-dégradants, ces éléments étant particulièrement exposés à l'abrasion et à la dégradation UV.
- Enfin, "l'épaule" est la partie placée entre le flanc et la bande de roulement. En plus d'améliorer les propriétés d'adhérence du pneumatique, le contrôle de l'épaisseur de cet élément permet d'influer sur la dissipation thermique.

L'usure d'un pneumatique est généralement attribuée au phénomène de friction entre la bande de roulement et le revêtement routier. La technique qui consiste à mesurer l'abrasion permet de déterminer les propriétés d'usure des caoutchoucs, qui dépendent des matériaux utilisés, du type de revêtement, des conditions climatiques, ou encore du type de conduite.

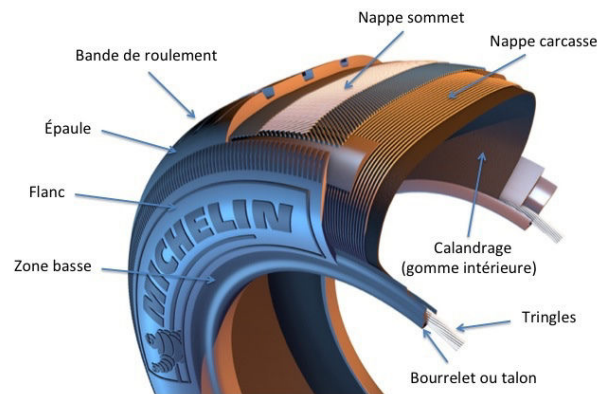


Figure 1.1 – Vue en coupe des constituants d'un pneumatique (adapté à partir de [Michelin2016])

Le contact entre le revêtement routier et la bande de roulement entraîne une déformation de la structure du pneumatique. Le pneumatique est alors sollicité en cisaillement et en compression, respectivement sous l'effet du déplacement et du poids du véhicule. Bien qu'une conception spéciale soit adaptée selon la catégorie de véhicules (légers, poids lourds, utilitaires, etc.), les conditions météorologiques (froid, sec, humide, mouillé, etc.) et l'utilisation souhaitée, tous les types de pneumatiques contiennent le même groupe de matériaux dans des proportions propres à chaque fabricant mais dont le caoutchouc reste la composante principale. Différentes compositions sont présentées dans le tableau 1.1. Afin d'obtenir les propriétés finales attendues pour le pneu, de nombreux additifs sont aussi ajoutés au caoutchouc. Ces additifs sont repartis en plusieurs catégories ; les agents de vulcanisation, les plastifiants, les anti-dégradants, les accélérateurs, etc.

Table 1.1 – Exemples de composition de pneumatiques VL et PL [Evans+2006]

Constituants	Composition (%m.)		Commentaires
	VL	PL	
Élastomère	47,0	45,0	Utilisation de caoutchouc naturel et/ou synthétique, par exemple : styrène-butadiène, polyisoprène, polybutadiène, etc.
Charges	21,5	22,0	Utilisées pour renforcer le caoutchouc et améliorer ses propriétés mécaniques.
Métal	16,5	21,5	Câbles pour renforcer la structure du pneu.
Textile	5,5	-	Fibres pour renforcer la structure du pneu.
Oxyde de zinc	1,0	2,0	Utilisé (avec de l'acide stéarique) pour un meilleur contrôle de la vulcanisation et une amélioration des propriétés du caoutchouc.
Soufre	1,0	1,0	Utilisé pour établir des liaisons entre les chaînes polymériques au sein du caoutchouc, pour renforcer et prévenir les déformations importantes à des températures élevées.
Autres additifs	7,5	5,0	Principalement des plastifiants, des anti-dégradants, des composés visant à améliorer la vulcanisation.

Les élastomères utilisés dans l'industrie pneumatique

Le caoutchouc est, d'après sa définition, un polymère hydrocarboné élastique, aussi appelé élastomère. C'est l'ingrédient principal de la formulation du mélange et il existe sous plusieurs formes dans l'industrie du pneumatique ; les plus fréquemment utilisés sont le caoutchouc naturel (**NR** pour *Natural Rubber*), le caoutchouc styrène-butadiène (**SBR** pour *Styrene-Butadiene Rubber*) ou encore le polybutadiène (**PBR** pour *Polybutadiene Rubber*). Chacune de leur structure est présentée dans la figure 1.2.

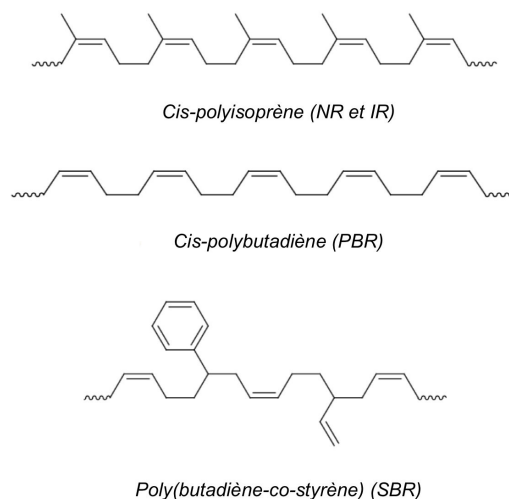


Figure 1.2 – Structure chimique des différents élastomères les plus utilisés dans l'industrie pneumatique

Le caoutchouc naturel provient de la coagulation du latex d'hévéa. Bien que quasiment constitué exclusivement de motifs monomère de type polyisoprène 1,4-cis, quelques impuretés (protéines) et fonctions chimiques particulières (lactone, ester, époxyde et aldéhydes) sont présentes dans le **NR**, ce qui le différencie notamment du polyisoprène de synthèse [Merlin2012]. Lorsqu'il est vulcanisé, le caoutchouc naturel présente de très bonnes propriétés de résilience et d'élasticité. De plus, la régularité spécifique de structure 1,4-cis de ses chaînes permet d'observer un phénomène de cristallisation sous contrainte, synonyme de résistance à la traction importante. C'est grâce à ses bonnes propriétés mécaniques, ainsi que sa tenue aux faibles températures (jusqu'à -50 °C), que le **NR** est toujours utilisé, en particulier en mélange avec des élastomères de synthèse, dans la fabrication des pneumatiques. Il reste cependant assez sensible aux éléments extérieurs tels que le rayonnement **UV**, la chaleur ou encore l'ozone.

Le polyisoprène synthétique (**PBR** pour *Isoprene Rubber*) est produit industriellement à partir d'hydrocarbures d'origine pétrolière, sa tacticité peut alors être contrôlée lors de la synthèse. Une configuration à haut degré de stéréorégularité, similaire au polyisoprène naturel, n'a en revanche pas encore été atteinte. Le styrène-butadiène est un élastomère synthétique issu de la copolymérisation statistique du buta-1,3-diène et du styrène. La polymérisation peut s'effectuer en émulsion ou en solution. Selon le type de synthèse utilisée, le taux de styrène et les types de configuration possibles du polybutadiène, la structure du copolymère peut changer et faire alors apparaître des différences en termes de propriétés. Le **SBR** est notamment caractérisé par une bonne résistance à l'abrasion et une bonne tenue au vieillissement (oxygène et ozone), ce qui en fait l'élastomère de synthèse le plus couramment utilisé dans les mélanges destinés aux bandes de roulement et carcasses des pneumatiques pour véhicules légers.

Le polybutadiène est aussi un élastomère synthétique issu de la polymérisation en solution du monomère buta-1,3-diène. Lorsqu'il est utilisé pour la fabrication de pneumatiques, sa microstructure est caractérisée par un taux élevé d'isomère en configuration 1,4-cis, généralement compris entre 92 et 97 % [De Zélicourt2015]. Les propriétés macroscopiques du PBR sont fortement liées à sa microstructure qui est elle-même fonction du système catalytique utilisé lors de la polymérisation. Une fois vulcanisé, le polybutadiène présente une bonne tenue à basse température, une bonne résistance à l'abrasion, à l'usure ainsi qu'à la propagation de fissures. Bien que sa résistance à l'ozone soit faible, c'est surtout la difficulté de transformer le PBR seul qui justifie son utilisation en coupe avec d'autres caoutchoucs synthétiques ou naturels, en particulier pour les bandes de roulements et flancs des pneumatiques.

Vulcanisation des élastomères

A l'état brut, le comportement du caoutchouc est plastique. Il acquiert ses propriétés élastiques et améliore sa résistance mécanique lors de son traitement par un procédé thermique appelé vulcanisation qui, malgré une grande variété de systèmes de réticulation, continue d'utiliser majoritairement le soufre. Lors de cette étape, il s'agit de former un réseau tridimensionnel en créant des ponts sulfures entre les molécules de l'élastomère. Afin de rendre ces réactions de pontage des chaînes polymériques plus rapides, les industries du caoutchouc utilisent des activateurs et des accélérateurs de vulcanisation. Le réseau formé grâce à l'utilisation de ces additifs conduit à des ponts plus courts et peu de modifications de chaînes. Les accélérateurs permettent logiquement de réduire le temps de vulcanisation et sont des composés organiques issus de la famille des thiazoles, des sulfénamides ou des guanidines. Les activateurs sont ajoutés afin d'activer les accélérateurs, le plus couramment utilisé étant l'oxyde de zinc (ZnO) couplé avec un acide gras (typiquement l'acide stéarique) dans le but d'améliorer sa mauvaise solubilisation dans les élastomères [Ramier2004]. Les différentes étapes du mécanisme de vulcanisation sont représentées dans la figure 1.3. La présence de plastifiants (huiles d'origines minérales ou synthétiques, résines) permet d'améliorer la flexibilité du caoutchouc et de diminuer la viscosité du mélange non vulcanisé, ce qui a pour effet d'assurer une bonne processabilité du traitement de mise en forme. Les anti-dégradants, en principe des antioxydants et des antiozonants, sont utilisés afin de retarder la dégradation du pneu engendrée par l'oxygène, l'ozone ou la chaleur. Ce sont généralement des amines dérivées de la paraphénylènediamine (PPD) et quinolines, des phénols (hydroquinones) et des phosphites.

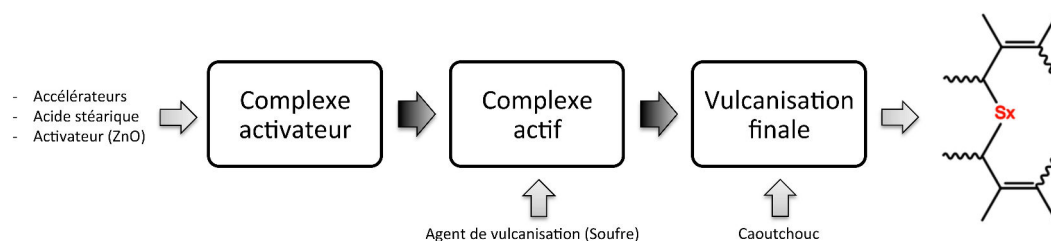


Figure 1.3 – Etapes du mécanisme de vulcanisation

1.1.2 Charges de renfort

En fonction des applications visées, le fait d'incorporer une charge dans une matrice polymère peut avoir plusieurs objectifs : modifier les propriétés mécaniques, électriques et optiques du matériau ou simplement limiter le coût du produit final. Dans l'industrie pneumatique, l'introduction de charges de noir de carbone et/ou de silice est une opération courante et conduit à un renforcement mécanique de la matrice polymère.

Noir de carbone

Définitions et propriétés générales

D'après la norme [ASTM](#) en vigueur (D3053-18) relative à sa terminologie, le noir de carbone est un matériau élaboré, constitué principalement de carbone élémentaire, et produit par la combustion partielle ou la décomposition thermique d'hydrocarbures selon un procédé bien contrôlé et défini permettant d'assurer une production de matériaux avec des propriétés spécifiques.

Le noir de carbone se présente sous la forme d'une fine poudre noire inodore constituée d'agrégats de particules sphéroïdales dites primaires (aussi désignées par le terme "nodules"). Il est important de noter que lorsqu'il s'agit d'évoquer le produit final dans l'industrie du noir de carbone, il est d'usage de considérer ce terme d'agrégat comme étant, selon les différentes terminologies, la plus petite unité individuelle distincte de carbone, la structure primaire, la *mono-unité* du noir de carbone, ou encore la plus petite unité dispersible dans un système. Il ne faut alors se référer qu'au terme général de particules pour évoquer les particules primaires le composant, ces particules n'étant séparables de l'agrégat uniquement par *fracturing* et non par les seules forces de cisaillement permettant de casser les agglomérats lors d'une dispersion.

Les particules primaires ou nodules sont liées entre elles par des liaisons covalentes et s'organisent sous forme de "grappes" afin de donner des entités tridimensionnelles complexes appelées agrégats. Ces agrégats s'assemblent par la suite en amas et constituent des agglomérats sous l'action de forces attractives du type Van der Waals. Une représentation de ces éléments de structure est illustrée dans la figure 1.4 et rend compte de la différence d'échelle avec les éléments constituant un matériau élastomère.

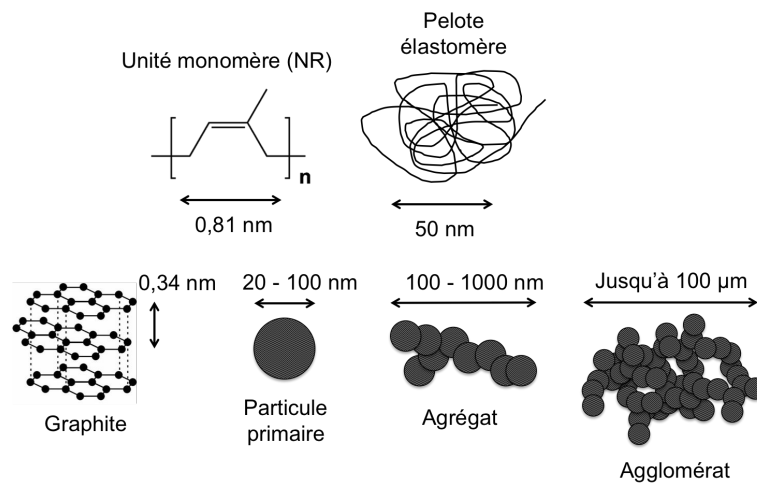


Figure 1.4 – Comparaison des dimensions pour les différents éléments de structure

La microscopie électronique combinée à l'analyse par diffraction des rayons X a permis de montrer que la microstructure de ces particules primaires consiste en un arrangement concentrique de cristallites plus ou moins graphitique. La figure 1.5 permet d'observer la microstructure du noir de carbone définie par WANG et al. [Wang+2000]. La particule de noir de carbone est constituée de feuillets de graphène, organisé de façon plus ou moins graphitique suivant un empilement parallèle mais dont l'orientation par rapport aux feuillets adjacents est aléatoire. Ce type de structure carbonée se définit comme étant turbostratique. Les cristallites graphitiques sont souvent désorientées les unes avec les autres au sein de la particule primaire, conduisant à un état désordonné de la microstructure du noir de carbone.

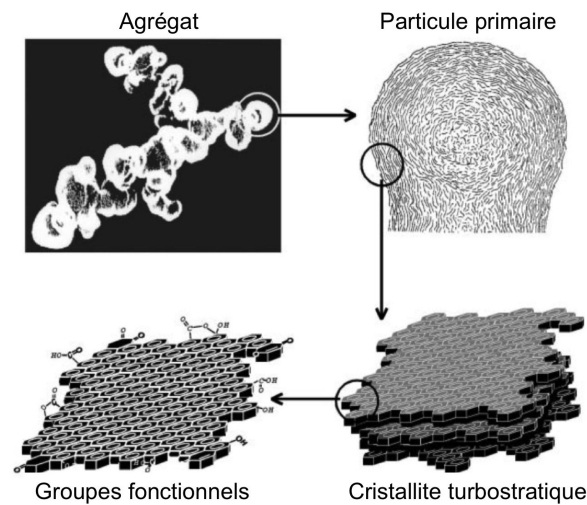


Figure 1.5 – Structure du noir de carbone par WANG et al. [Wang+2000]

Le noir de carbone diffère des autres formes allotropiques du carbone telles que le diamant, le graphite, le charbon ou le coke dans le sens où il est majoritairement composé d'agrégats de configurations complexes de structure définie comme turbostratique. La différence réside aussi dans le fait que le noir de carbone soit formé en phase gazeuse par une nucléation homogène issu de la décomposition thermique et de la combustion partielle d'hydrocarbures. La distinction entre le noir de carbone et la suie (*Soot*) (que l'on retrouve quelquefois sous le nom de carbone suie *Black Carbon* [Long+2013]) se doit d'être soulignée. En effet, contrairement au noir de carbone qui est un produit manufacturé et contrôlé, il n'existe pas une définition admise de façon universelle en ce qui concerne la suie. On la définit simplement comme étant un sous-produit non désiré, généré par une combustion incomplète, contenant une quantité importante de contaminants inorganiques et de résidus organiques extractibles.

Classification ASTM

Les noirs de carbone ont été classés selon leurs procédés de production, leurs matières premières, leurs domaines d'application, et par leurs propriétés finales attendues. Selon le type d'application, le noir de carbone peut être classé en deux catégories : l'une vise les produits à base de caoutchouc (*Rubber carbon blacks*) et l'autre les applications sans caoutchouc (*Special blacks*), l'industrie du caoutchouc étant de loin le consommateur le plus important. Le système de classification pour les grades de noir de carbone est actuellement issu de l'organisme de normalisation ASTM International, et en particulier de la norme désignée par ASTM D1765-17 qui se base sur une désignation, à 4 caractères, explicitée dans la figure 1.6 :

- Le premier caractère de la nomenclature est une lettre indiquant l'effet du noir de carbone sur la vitesse de réticulation du mélange à base de caoutchouc et contenant la charge. La lettre "N" indique une vitesse de durcissement normale, généralement significatif des noirs issu du procédé *furnace*. La lettre "S" est utilisée pour définir les noirs issus du procédé tunnel (ou du procédé *furnace* et ayant subi des modifications, généralement liées à une oxydation) et caractérise typiquement une vitesse de durcissement lente. Il n'existe que 2 grades S selon la norme D1765-17 : S212 et S315.
- Le deuxième caractère est un chiffre désignant la surface spécifique moyenne mesurée par le test d'adsorption d'azote (ASTM D6556-17). La gamme de valeurs pour la

surface spécifique des noirs de carbone est divisée en dix groupes ayant chacun un chiffre désigné. Les groupes sont définis en Annexe A.1.

- Les troisièmes et quatrièmes caractères du système de classification sont des chiffres désignés de façon arbitraire.

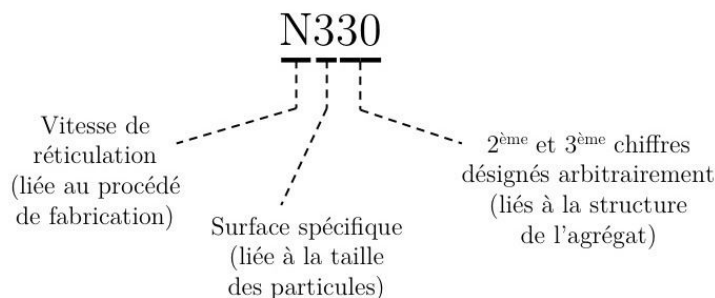


Figure 1.6 – Système de classification des grades de noir de carbone

Quelques exemples communs de grades de noir de carbone sont représentés dans le tableau 1.2 et sont accompagnés de certaines de leurs propriétés associées.

Table 1.2 – Propriétés de quelques grades de noir de carbone destinés à l’industrie du pneumatique

Grade ASTM	Indice d’Adsorption d’Iode (IAN) D1510-17 (mg/g)	Indice d’Absorption d’huile (OAN/COAN) D2414-18 (mL/100g)	Surface spécifique BET/STSA D6556-17 (m ² /g)
N115	160	113 / 97	137 / 124
N234	120	125 / 102	119 / 112
N326	82	72 / 68	78 / 76
N330	82	102 / 88	78 / 75
N347	90	124 / 99	85 / 83
N550	43	121 / 85	40 / 39
N660	36	90 / 74	35 / 34
N772	30	65 / 59	32 / 30

Pour des raisons de rapidité et de simplicité dans la mise en œuvre des tests d’adsorption d’iode et d’absorption d’huile, les indices IAN et OAN sont désignés, d’après l’ASTM, comme les valeurs cibles de l’industrie. Ils permettent de caractériser respectivement la surface spécifique et la structure des différents grades. Comme il sera développé plus en détails dans la partie traitant de la caractérisation du noir de carbone, une tendance vise à remplacer l’indice IAN par l’analyse d’adsorption d’azote et l’application de la théorie BET et STSA afin d’obtenir une caractérisation de la surface spécifique plus représentative. Il est d’ailleurs de plus en plus fréquent d’observer des diagrammes, comme illustré dans la figure 1.7, dans lesquels on retrouve la valeur de structure OAN ou COAN (absorption d’huile) en fonction de la valeur de surface spécifique BET.

La classification ASTM est logiquement utilisée par l’industrie pneumatique et les données visibles dans le tableau 1.3 permettent d’évaluer grossièrement l’utilisation plus ou moins importante de certaines gammes (en particulier la série des N300) dans la conception du pneu.

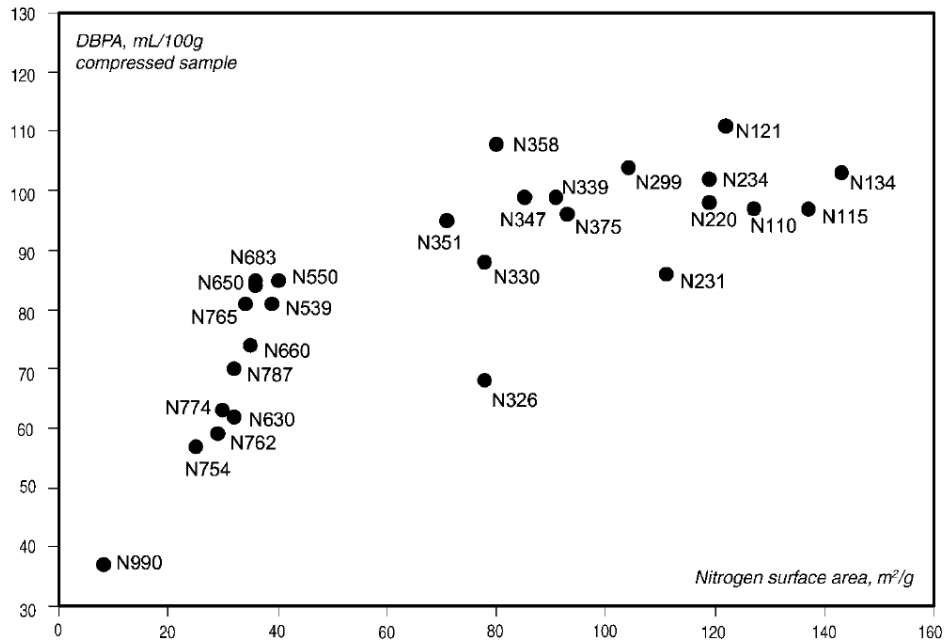


Figure 1.7 – Diagramme structure/surface spécifique des noirs de carbone destinés au caoutchouc [Wang+2000]

Table 1.3 – Séries et grades de noir de carbone associés aux pneumatiques, d'après [Jung+2016]

Zone du pneu	Série noir de carbone	Grades noir de carbone
Bande de roulement	N100-N300	N110, N234, N326, N330, N347
Flanc	N500-N600	N539, N550, N650, N660, N774
Bourrelet ou talon	N300	N330, N347, N339
Zone basse	N300	N330, N339
Calandrage	N600-N700	N660, N772, N774
Nappes	N300	N330, N375, N339

Procédés de fabrication du noir de carbone commercial

Le noir de carbone est le produit issu d'une technologie intégrant à la fois l'ingénierie de pointe et la maîtrise de procédés. De nombreux procédés chimiques industriels ont été utilisés pour la fabrication du noir de carbone. Ils ont permis d'obtenir différents grades de noir de carbone se référant au procédé par lequel ils ont été produits (voir tableau B.1 de l'Annexe B pour comparatif des caractéristiques générales) et aux conditions de combustion et de décomposition thermique associées; le noir de fourneau, le noir tunnel, le noir d'acétylène, le noir thermique et le noir de fumée [Kühner+1993].

Même si ces grades possèdent des caractéristiques propres selon le procédé utilisé, il est maintenant possible de produire la majorité de ces grades à partir du procédé *furnace*, ce qui explique que plus de 95 % de la quantité de noir de carbone produite l'est par ce procédé de fabrication. Le reste de la production mondiale étant majoritairement orienté vers le procédé conduisant à l'élaboration de noir thermique.

Noir de fourneau : il est produit par combustion partielle de gaz naturel et/ou d'huiles aromatiques lourdes. Comme le montre la figure 1.8, le principe du procédé repose sur l'introduction de la matière première préchauffée via une buse d'injection dans la zone de combustion, provoquant la formation d'un flux gazeux à l'origine du noir de carbone. Une trempe à base d'eau pulvérisée vient rapidement stopper la réaction et la masse de réaction (noir de carbone et gaz) subit généralement quelques traitements (échangeur de chaleur, agglomérateur et filtre à manche) avant que le noir de carbone ne soit séparé des gaz de combustion. La particularité et l'avantage de ce procédé est le contrôle de la taille et de la structure des noirs de carbone à partir des ajustements opérés sur la taille du réacteur et les conditions de fabrication (température et temps de réaction du réacteur notamment).

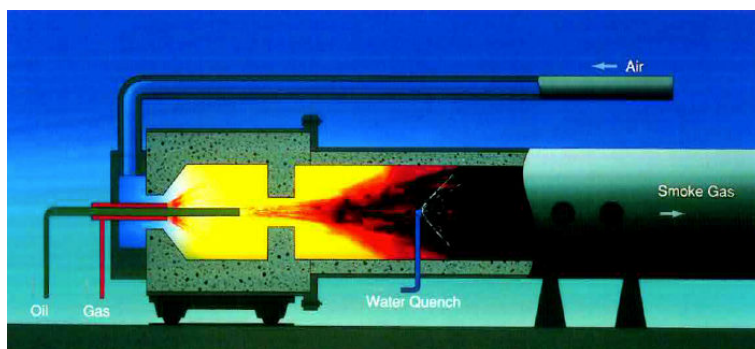


Figure 1.8 – Procédé de fabrication du noir de fourneau [Orion2015]

Noir tunnel : il est obtenu par combustion incomplète de gaz naturel. Le procédé est très populaire au début du XXI^{ème} siècle et a comme particularité de pouvoir produire des noirs de carbone très fins mais le procédé possède un rendement très faible.

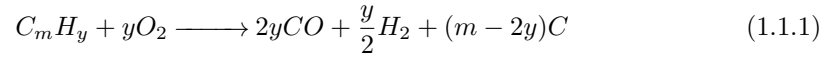
Noir d'acétylène : il est produit par décomposition thermique de l'acétylène. Les conditions particulières de réaction et de matières premières produisent des noirs de carbone très purs, avec un degré de cristallisation plus grand que pour les noirs de carbone issus d'autres procédés. Il est utilisé principalement pour son caractère conducteur dans les batteries électriques et les applications de type renfort.

Noir thermique : il est obtenu par un cycle de chauffage suivi d'une décomposition thermique de gaz naturel en l'absence d'oxygène au sein d'un réacteur composé d'une chambre réfractaire. La particularité de ce noir thermique repose sur ses propriétés physico-chimiques, il possède en effet les particules les plus importantes en terme de taille (jusqu'à 500 nm), ce qui est dû à sa faible température de mise en œuvre et son long temps de séjour comparativement aux procédés de fabrication en atmosphère oxydante.

Noir de fumée : il est obtenu par un des procédés les plus anciens de production de noir de carbone, produit par décomposition thermique oxydante à partir d'huiles lourdes (typiquement des hydrocarbures de goudron). La large distribution en taille de ses particules primaires et sa facilité à la dispersion en fait une bonne charge de renfort pour les applications mécaniques d'élastomères. La plupart des grades de noir de carbone produits par ce procédé ont été remplacés par le procédé produisant du noir de fourneau.

Sujet d'un nombre important de publications, le mécanisme de formation du noir de carbone implique, dans un premier temps, la formation de composés moléculaires hydrocarbonés importants. CULLIS [Cullis1976] a contribué au développement de la compréhension du phénomène en proposant un mécanisme basé sur des réactions simultanées et concurrentes de polymérisation et de déshydrogénation en phase gazeuse. Un doute persiste néanmoins sur le fait qu'il y ait formation et croissance des particules avant leur fusion en agrégats

ou alors si l'agrégat résulte de la croissance d'un noyau ayant initialement la forme en question. Le noir de carbone peut être obtenu par un procédé de combustion partielle ou par décomposition thermique, dans les deux cas la réaction peut se traduire par une réaction de déshydrogénation en phase gazeuse représentée par l'équation (1.1.1) :



Autres charges de renfort

Silice et couplage silice-silane

Même si l'incorporation de silice dans les caoutchoucs est actuellement en augmentation (en particulier dans l'industrie pneumatique), son utilisation dans le début du XX^{ème} siècle n'en reste pas moins historiquement lointaine. Contrairement au noir de carbone, la silice en elle-même n'est pas une charge de renfort, les caoutchoucs chargés uniquement en silice affichent généralement des propriétés mécaniques moins bonnes, notamment en termes de module à la rupture et de résistance à l'abrasion. Ce constat s'appuie sur le caractère hydrophile de la silice dont la surface ne présente aucune affinité naturelle avec les macromolécules d'un élastomère.

La première avancée significative dans l'utilisation de la silice en tant que charge de renfort est due à l'ajout d'un agent de couplage à base de silane, le triéthoxysilylpropyltetrasulfide (TESPT), qui est encore majoritairement le plus utilisé. Le TESPT, présenté dans la figure 1.9, est une molécule "bifonctionnelle" dont le groupe triéthoxysilane est réactif vis-à-vis des groupes silanols en surface de la silice pendant l'étape de mélange et dont le groupe polysulfide est lui réactif vis-à-vis des chaînes polymériques de l'élastomère insaturé pendant le procédé de vulcanisation, ce qui permet de fournir au caoutchouc une réticulation supplémentaire [Donnet+2013]. L'ajout de silane a donc pour effet de générer une liaison covalente entre la surface de la particule de silice et les chaînes élastomères, par conséquent l'adsorption du polymère en surface des charges est limitée. Sans cet agent de couplage, la silice n'aurait aucun rôle de renfort puisque la dispersion dans une matrice polymérique serait très difficile voire impossible, notamment en raison des fortes interactions de type charge-charge entre les particules de silice.

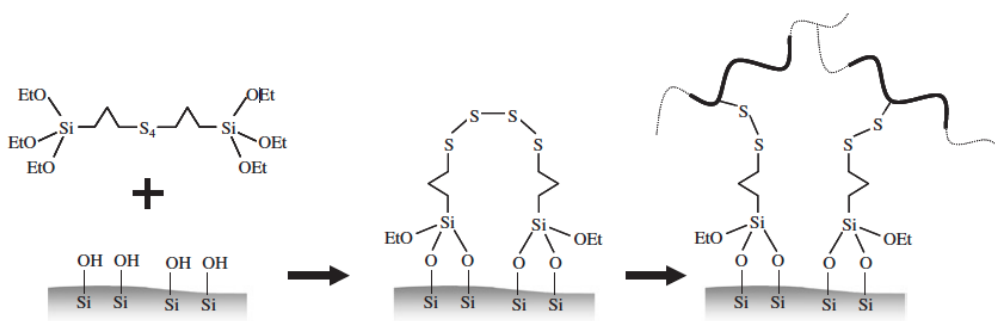


Figure 1.9 – Réaction de la molécule de TESPT avec les groupes silanols présents en surface de la particule de silice [Donnet+2013]

Afin d'atteindre un haut niveau de renforcement, il est nécessaire d'obtenir une dispersion homogène et fine des particules, et cela passe par l'introduction d'une silice spécifique dite précipitée issue d'un procédé par voie humide (appelée silice à haute dispersion) et couplée au silane. La promotion du *Green Tire* ou *Pneu écologique* avec une bande de roulement chargée du système silice précipitée hautement dispersible et silane a notamment permis de marquer

une véritable innovation dans l'industrie du pneu, confirmant ainsi le potentiel d'utilisation à l'échelle industrielle du couplage silice-silane pour des applications renforçantes. L'utilisation de ce couplage a considérablement impacté l'industrie pneumatique en proposant un système de renfort permettant une amélioration de performance du pneu qui ne pouvait pas être atteinte par la seule charge de noir de carbone. Souvent représenté à l'aide d'un triangle de performance, une amélioration de la résistance au roulement et de l'adhérence sur sol mouillé est possible sans réduction significative de la résistance à l'abrasion.

Dans une optique d'amélioration continue de la performance du produit pneu, il n'est donc pas surprenant d'observer une tendance à substituer une partie de la charge de noir de carbone par le système silice-silane lors de la formulation. Les données avancées par la société Evonik Industries pour son système silice-silane font état d'une réduction de 20 à 30 % de la résistance au roulement du pneu par rapport à la charge de noir de carbone, ce qui correspondrait à une réduction de la consommation de carburant jusqu'à 8 % [Marquardt2015].

Bien que le noir de carbone et la silice soient les charges les plus utilisées pour des applications orientées vers les hautes performances, d'autres charges de renfort minérales, illustrées figure 1.10 selon leurs tailles moyennes de particules, peuvent aussi être utilisées pour les élastomères : carbonates de calcium, les argiles kaoliniques, les silices amorphe, etc.

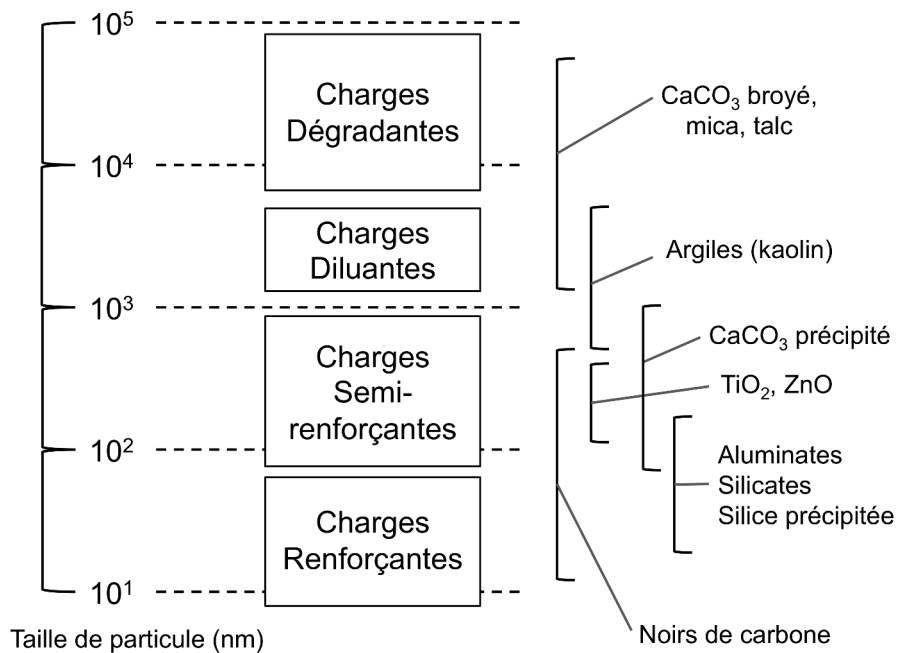


Figure 1.10 – Classification des charges selon la taille moyenne de particule, d'après [Leblanc2002]

1.2 Management des pneumatiques en fin de vie

1.2.1 Introduction au management des déchets appliqué aux pneumatiques

Selon la *European Tyre Recycling Association (ETRA)*, ce sont plus de 3 millions de tonnes de pneus qui sont retirés chaque année en Europe de façon permanente. Ces pneus sont issus de véhicules légers, de poids lourds ou de véhicules utilitaires et deviennent des déchets. En France, environ 450 000 tonnes de pneumatiques usagés sont générées par an et la réglementation prévoit que c'est aux producteurs de pneumatiques d'organiser la collecte et la valorisation de ces pneus en fin de vie [Sales+2018]. Les deux principaux organismes de cette filière sont Aliapur (environ 85 % des pneumatiques mis sur le marché) et le GIE France Recyclage dont fait partie la société Alpha Recyclage Franche Comté. Ces deux organismes ont été créés par l'ensemble des manufacturiers et producteurs de pneumatiques et ont pour objectif à la fois de neutraliser le risque environnemental que peuvent constituer les pneus usagés, mais aussi de structurer une valorisation matière ou énergétique en respectant un équilibre économique.

L'important volume de pneus en fin de vie à traiter de façon continue, ajouté à l'évident problème environnemental posé par le traitement de ce type de déchet, a conduit la Commission Européenne à introduire plusieurs directives afin de réglementer la filière. L'impact de ces réglementations, à l'échelle européenne, sur l'évolution des différentes voies de valorisation des pneumatiques usagés est représenté jusqu'en 2016 dans la figure 1.11.

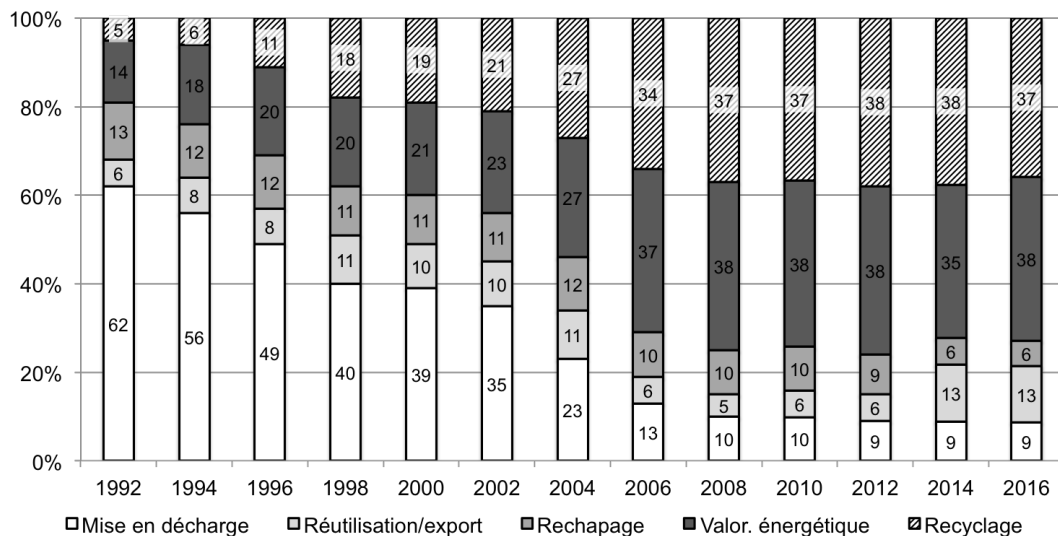


Figure 1.11 – Évolution des différentes voies de valorisation des pneus usagés en Europe entre 1992 et 2016 [Shulman2018]

La directive européenne concernant la mise en décharge des déchets (1999/31/CE) l'interdit pour les pneus usagés dans le but de réduire l'impact environnemental négatif engendré par l'enfouissement de déchets. Par la suite, la directive sur les véhicules hors d'usage (2000/53/CE) et celle relative aux déchets (2008/98/CE) ont pour objectif de prévenir et limiter l'augmentation du volume de déchets provenant de véhicules en fin de vie. De façon plus spécifique, ces directives ont été transposées au cadre réglementaire français par décret et s'appliquent, depuis 2003, pour les pneus usagés en introduisant notamment le concept de Responsabilité Élargie du Producteur (REP). La réutilisation et le recyclage des pneus usagés contribuent aux objectifs de réemploi et de valorisation d'au moins 85 % des matériaux de

ces véhicules hors d'usage, comme le prévoyait la directive au plus tard le 1er janvier 2015. Une autre directive sur l'incinération des déchets (2000/76/EC) a pour but de minimiser l'impact des effets environnementaux négatifs sur la santé humaine et l'environnement lié à l'incinération des déchets. Cela permet de limiter notamment le potentiel d'utilisation d'une part importante de pneus usagés valorisée en cimenterie.

1.2.2 Voies de valorisation de pneus usagés

Il y a actuellement plusieurs voies possibles de valorisation des pneus usagés. Ces solutions viennent répondre aux projets de lois relatifs aux traitements de déchets et sont hiérarchisées, comme présenté dans la figure 1.12 selon un ordre de priorité établi visant à privilégier les modes de traitement ayant un impact environnemental le plus faible possible.

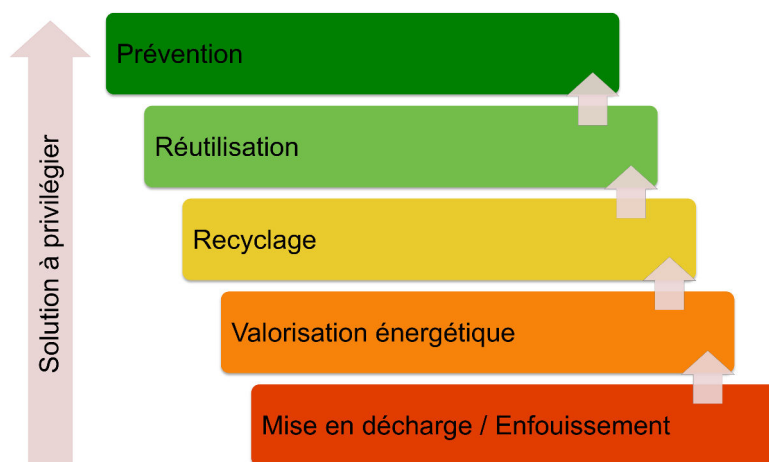


Figure 1.12 – Hiérarchie des modes de traitement des déchets dans l'UE

Réutilisation

Lorsque les pneus usagés préalablement collectés et triés ne sont pas vendus directement à l'export ou sur le marché de l'occasion (dans des pays pour lesquels les restrictions liées au niveau d'usure du pneumatique sont plus flexibles qu'en Europe), une partie est utilisée à l'état brut pour diverses applications. Les pneus entiers peuvent servir dans le secteur du génie civil en tant que parois anti-bruit, en tant que structure préventive aux avalanches et chutes de pierres, ou encore comme structure à bas prix pour des projets de réhabilitation côtière dans des lieux soumis à d'importants phénomènes d'érosion.

Rechapage

Le rechapage est une opération qui consiste à enlever la bande de roulement usée de la carcasse du pneu afin de la remplacer par une neuve. Cela permet d'augmenter la durée de vie des pneus tout en garantissant leur performance. Cette intervention est effectuée selon des réglementations strictes afin de garantir une sécurité d'utilisation pour l'utilisateur. Ces pneumatiques sont réexaminés après l'opération de rechapage et sont soumis aux mêmes normes qu'un pneu neuf avant utilisation.

Malgré le fait que cette technique souffre d'un problème d'image en ce qui concerne les pneus issus de véhicules légers, le rechapage reste massivement utilisé sur le marché des pneus destinés aux poids-lourds.

Valorisation énergétique

Une des voies les plus significatives reste, depuis plusieurs années, la valorisation énergétique,

qui utilise le pneu pour son haut pouvoir calorifique. En effet, les pneus ont une valeur calorifique de l'ordre de 31-35 MJ/kg [Athanasopoulos2013; Harrison+1996], ce qui en fait une matière première solide alternative et attractive pour la production d'électricité indirecte par incinération et pour l'industrie cimentière, très consommatrice en énergie. La réglementation 2000/76/EC impose cependant des limites aux émissions de gaz dans l'atmosphère lié à l'incinération, ce qui explique une faible évolution, voire même la légère diminution du nombre de pneus traités par ce dispositif.

Valorisation matière (Recyclage)

La plupart des pneus en fin de vie destinés à être recyclés subissent un prétraitement afin de conditionner leur utilisation. Un broyage grossier permet d'obtenir des broyats de pneus (taille de 50 à 300 mm) ou des *chips* (10 à 50 mm) de forme irrégulière, dont la majorité serviront pour les secteurs du génie civil et de la construction comme sous-couches drainantes ou enrobés pour la construction de route par exemple. La partie restante sert à alimenter en tant que "matière première secondaire" les futurs traitements de broyage plus fin visant à séparer les principaux constituants du pneu (caoutchouc, métaux, textiles) et par la suite à alimenter les différents procédés de traitement thermique. L'opération de broyage peut s'effectuer à température ambiante ou à température réduite (cryobroyage) et permet d'avoir un contrôle sur la taille des granulats (1 à 15 mm) et poudres (< 1 mm) produits. Ces granulats peuvent directement servir à la fabrication de revêtements pour les surfaces sportives et aires de jeux, à la confection de sols synthétiques et d'objets moulés principalement destinés au secteur automobile, être incorporés dans des thermoplastiques [Sonnier2006] ou encore être utilisés par des procédés de traitement spécifiques (pyrolyse, dévulcanisation, etc.). Des applications en tant que substitut de granulats dans la fabrication du béton sont aussi envisagées.

1.2.3 Procédés de traitement thermique pour la récupération matière

Pyrolyse

Le procédé de pyrolyse consiste en la décomposition thermochimique de matière organique en l'absence d'oxygène, et à des températures élevées allant de 400 à 800 °C. L'absence d'oxygène permet d'empêcher la combustion des produits de la réaction de décomposition. La pyrolyse implique, à travers des phénomènes de transfert de chaleur et de matière, un ensemble complexe de réactions chimiques homogènes et hétérogènes. Lors de ce traitement, la chaleur nécessaire à la décomposition de la matière est apporté par convection, par l'intermédiaire du gaz vecteur introduit dans le réacteur, ainsi que par un phénomène de conduction et de rayonnement du milieu environnant [Deydier2012]. Pour un composé organique, la décomposition thermique produit généralement un mélange de gaz légers incondensables (H₂, CO, CO₂ et CH₄, hydrocarbures de C1 à C4), condensables (H₂O, hydrocarbures à partir de C5 et plus, acides, etc.), de goudrons ainsi qu'un résidu solide carboné (char).

Le procédé est basé sur un paramétrage précis incluant le type de réacteur, la température, le temps de rétention, la pression et la composition de l'atmosphère. Dans le cas du traitement de pneus usagés, plusieurs types de réacteurs et de conditions ont été testés et décrits par différents auteurs dans la littérature, dont WILLIAMS [Williams2013] et MARTINEZ et al. [Martinez+2013] ont publié des revues approfondies sur le sujet. Il est généralement admis, comme indiqué dans le tableau 1.4, que les déchets pneumatiques en entrée ainsi que les nombreuses conditions opératoires du procédé de pyrolyse doivent être soigneusement contrôlées en fonction du rendement et de la qualité des produits en sortie.

En plus d'être un procédé efficace d'un point de vue énergétique, le traitement des pneus par pyrolyse est considéré comme étant un traitement relativement propre et qui limite la production de déchets résiduels et/ou d'émissions.

Table 1.4 – Caractéristiques des flux entrants et sortants liées aux procédés de thermo-lyse et appliquées aux pneumatiques en fin de vie

Caractéristiques des pneumatiques entrants

Origine, fabricants, modèles

- Michelin, Bridgestone, Goodyear, etc.
- Toutes saisons, été, hiver

Catégorie de véhicules

- Véhicules de tourisme, légers
- Poids lourds
- Agricoles

Conditionnement et pré-traitement

- Conditions de stockage des pneumatiques
 - Taille de broyats
 - Présence de métal, de fibres textiles
 - Parties de pneumatiques ciblées : bande de roulement, flancs, carcasse, etc.
-

Caractéristiques des réacteurs et conditions opératoires

Type de réacteurs et configuration du système

- Batch
- Four rotatif
- Lit fixe / Lit-fluidisé
- À vis
- Types de pyrolyse (flash, lente, catalytique)
- Dimensions du réacteur
- Capacité de traitement matière

Conditions opératoires

- Température de traitement
 - Temps de séjour
 - Types d'atmosphère (sous vide, hydrogène, vapeur d'eau, etc.)
 - Débits gaz entrée
 - Vitesse de chauffe
 - Présence de catalyseurs
-

Caractéristiques des phases récupérées

Fraction liquide

- Rendement
- Composition et concentration
- Propriétés (viscosité, pouvoir calorifique, flash point, % soufre)

Fraction gazeuse

- Rendement
- Composition et concentration
- Propriétés (pouvoir calorifique, etc.)

Fraction solide

- Rendement
 - Composition et concentration
 - Propriétés (% cendres, % métaux et minéraux, surface spécifique, etc.)
-

En plus d'être attribué principalement à une classe de réacteur, le procédé de pyrolyse est souvent caractérisé selon les conditions opératoires appliquées. Bien qu'il n'existe pas à proprement parler de classification universelle des types de pyrolyse, il est possible d'extraire quelques catégories pouvant être définies à partir de la grande majorité des travaux présents dans la littérature.

Selon la vitesse de traitement :

- Pyrolyse lente : généralement attribuée à une dégradation longue (de l'ordre de la minute à plusieurs heures) synonyme de température de traitement et de vitesse de chauffe peu élevées. Ce type de pyrolyse est aussi caractérisé par de longs temps de séjour, à la fois de la fraction solide en sortie mais aussi du volume gazeux. Ce traitement est majoritairement appliqué dans le cadre de la récupération du noir de carbone et ce dans le but d'obtenir une charge la plus stable thermiquement.
- Pyrolyse rapide (ou *flash*) : implique une dégradation rapide (de l'ordre de la seconde) souvent attribuée à des vitesses de chauffe importantes. Associés à une géométrie de réacteur adaptée, les faibles temps de séjour du volume gazeux favorisent la récupération à haut rendement d'une fraction liquide disposant d'un pouvoir calorifique important (les composés volatils lourds sont condensés avant de subir un probable craquage thermique).

Selon la source du système de chauffe :

- Électrique
- Gaz (source externe ou produit de pyrolyse)
- Fluides caloporteurs (sels fondus)
- Plasma
- Micro-ondes

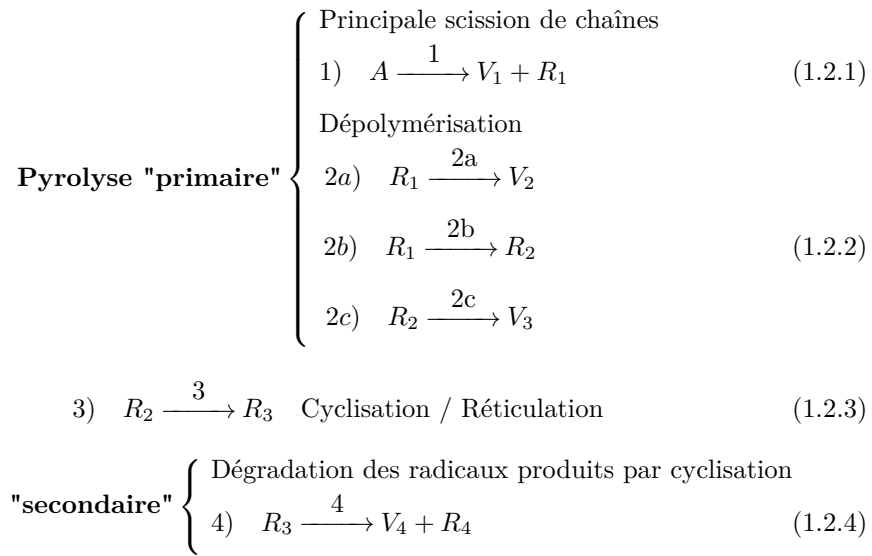
Selon la nature de l'environnement :

- Pyrolyse "classique" : utilisation d'un gaz vecteur inerte, typiquement N_2 .
- Pyrolyse sous vide : fonctionnement à des pressions réduites allant jusqu'à 15-20 kPa, avec ou sans gaz vecteur.
- Vapo-pyrolyse ou vapo-thermolyse : utilisation de vapeur d'eau surchauffée.
- Hydro-pyrolyse : utilisation d'hydrogène.

Mécanisme réactionnel proposé pour la pyrolyse de pneus

D'un point de vue général, la dégradation progressive de la structure de matériaux élastomères implique la formation de radicaux libres (sous produits des molécules mères de caoutchouc). La pyrolyse des pneumatiques met donc en jeu des mécanismes radicalaires où interviennent des réactions successives (primaires et secondaires).

Les travaux réalisés par SENNECA et al. [Senneca+1999] à partir d'analyses thermogravimétriques ont permis d'apporter un modèle réactionnel théorique de la dégradation de pneumatiques par le procédé de pyrolyse. Le modèle général s'appuie sur un processus de pyrolyse en deux étapes (correspondant à deux régimes de perte de masse) défini par les équations (1.2.1), (1.2.2), (1.2.4) et impliquant une étape de cyclisation (1.2.3) selon le schéma suivant :



Dans l'équation (1.2.1) de départ, A représente une chaîne moléculaire type d'un élastomère utilisé dans la formulation d'un pneumatique. Dans le cas d'un véhicule léger composé majoritairement de SBR, A serait une séquence de chaînes monomères de type butadiène et styrène. Selon les auteurs, la scission de la chaîne A, schématisée par l'étape 1, conduit à la formation d'un intermédiaire réactionnel R_1 ainsi que des composés volatiles V_1 . Cet intermédiaire réactionnel R_1 peut subir une dépolymérisation directe selon l'étape 2a, entraînant l'émission de volatiles V_2 . Il peut également se transformer, selon l'étape 2b, en un second intermédiaire R_2 qui pourra à son tour dépolymériser et conduire à l'émission de composés volatiles V_3 selon le chemin 2c. L'étape 1 et les étapes 2 (a,b et c) sont définies en tant que pyrolyse "primaire". La cyclisation ou la réticulation de l'intermédiaire réactionnel R_2 , schématisée par le chemin 3 et l'équation (1.2.3), conduit à la formation d'un radical R_3 plus stable. Cette étape est concurrente du phénomène de dépolymérisation. Cette étape de cyclisation a aussi été suggérée dans le cadre de travaux réalisés par MASTRAL et al. [Mastral+2000] après dépolymérisation de polyisoprène. Les intermédiaires R_3 produits par cyclisation ou simple réticulation, peuvent subir, lorsqu'ils sont soumis à de hautes températures, une pyrolyse secondaire. En effet, une dégradation de ces intermédiaires conduit à la formation de composés volatiles V_4 ainsi qu'à un résidu final R_4 .

Ce mécanisme général nécessite des adaptations lorsqu'il s'agit d'interpréter la dégradation du caoutchouc naturel NR, dont l'étape de scission des chaînes entraîne la formation d'une série de monomères plus compliquée à schématiser. Le cas a notamment été traité par PAKDEL et al. [Pakdel+2001] qui proposent une décomposition thermique du NR en un intermédiaire réactionnel constitué d'unités isoprène par un mécanisme de scission β . Ces travaux sont supportés par KWON et al. [Kwon+2009] qui ont décrit le mécanisme de dégradation thermique de déchets de pneus à partir d'étapes successives de scission de liaisons d'élastomères, de réactions simultanées d'hydrogénation/déshydrogénation puis de recombinaison par réactions en phase gazeuse.

Vapo-thermolyse

La vapo-thermolyse, une variante de la pyrolyse, est un procédé thermique innovant utilisant la vapeur d'eau surchauffée à pression atmosphérique. De la même manière que pour la pyrolyse appliquée au traitement de composés organiques, ce procédé permet de produire différentes fractions de produits, à savoir : un mélange de gaz condensable constitué à la fois d'eau et de plusieurs hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, un mélange de gaz non

condensable constitué d'hydrocarbures légers (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , et C1-C4) et enfin une partie solide comprenant une charge carbonée (et du métal dans le cas de pneus).

Historiquement réalisée à partir d'un brevet américain [Wheeler1907], la première utilisation de la vapeur d'eau en tant qu'atmosphère pour la pyrolyse de déchets caoutchoutiques date de 1907. Il avait été conclu que la température de 315 °C (600 °F) était suffisante pour dégrader complètement les particules de caoutchouc vulcanisé. Comparativement à une pyrolyse classique réalisée à 450-500 °C, KALITKO [Kalitko2012] justifie une température de traitement plus faible en vapo-thermolyse par un phénomène de diffusion plus important de la vapeur d'eau à travers l'ensemble de la porosité des particules traitées. L'hypothèse selon laquelle l'utilisation de la vapeur d'eau surchauffée en tant que gaz vecteur entraîne une diminution de la contamination, caractérisée par de la matière volatile résiduelle au sein des particules de noirs de carbone récupérés, est également souligné. En effet, il semblerait que pour des conditions de traitement équivalentes, le procédé de pyrolyse classique nécessite un post-traitement impliquant souvent des températures entre 650 et 800 °C sous atmosphère inerte (N_2) afin de purifier la charge carbonée de toute matière résiduelle. L'utilisation de vapeur d'eau surchauffée lors de la dégradation de la matière caoutchoutique permettrait ainsi d'éviter ce type de post-traitement, souvent coûteux. De plus, par un effet de dilution du volume gazeux issu de la dégradation de la matière organique, l'utilisation de la vapeur d'eau en tant que solvant semble minimiser les risques liés à la sécurité des installations. Ce constat a notamment été observé par le même auteur qui note, à travers l'un de ses travaux, une stabilisation de la température au sein du réacteur ainsi qu'une réduction de la teneur en soufre du condensat [Kalitko2008].

De précédents travaux entrepris au sein du laboratoire RAPSODEE de l'IMT Mines Albi ont démontré que la vapo-thermolyse était plus efficace que la pyrolyse classique pour la récupération de fibres de carbone à partir de composites renforcés à fibres de carbone, et souligne le rôle catalytique de la vapeur d'eau surchauffée. Il apparaît également que la présence de vapeur d'eau conduit à une réduction non négligeable de la pression partielle et de la température des gaz produits lors du processus de dégradation thermique [Oliveira Nunes2015] [Ye+2013].

Plusieurs études à l'échelle laboratoire et/ou pilote reportent le traitement de pneus en fin de vie par le procédé de vapo-thermolyse, aussi appelé "*pyrolyse avec vapeur d'eau*". CRANE et al. [Crane+1978] ont proposé d'utiliser la vapeur d'eau en tant qu'atmosphère pour traiter des pneus usagés afin de prévenir ou dans une moindre mesure de réduire une partie du char déposé en surface du noir de carbone récupéré. Ce constat s'appuie sur un possible effet de distillation à la vapeur d'eau et permettrait de "nettoyer" (de partiellement oxyder) la surface du noir de carbone de façon efficace. Il a été montré que le carbone récupéré par pyrolyse en atmosphère vapeur d'eau avait une surface spécifique significativement plus importante (et vraisemblablement plus propre) en comparaison avec une pyrolyse classique en atmosphère inerte. KAMINSKY et al. [Kaminsky+2001] ont réalisé des essais comparatifs de pyrolyse sous azote et sous vapeur d'eau surchauffée à des températures entre 500 et 600 °C dans un réacteur de type lit fluidisé (1 kg/h). Les résultats présentés en pyrolyse sous vapeur d'eau pour ce procédé ne montrent pas de différence significative en termes de rendement, environ 30 %m., ni de surface spécifique du noir de carbone, 73 m^2/g , par rapport à l'atmosphère inerte de N_2 (31 %m. de rendement et une surface spécifique de 76 m^2/g) à la même température de traitement étudiée.

La vapo-thermolyse a aussi été utilisée plus récemment dans le cadre de traitement de pneus de type *Green Tire* de Michelin. Ces travaux [AlHartomy+2015a; AlHartomy+2015b; AlHartomy+2015c] montrent la faisabilité à l'échelle pilote de ce procédé développé à partir d'un brevet bulgare [Ljutskanov+2002] afin de récupérer une charge hybride composé majoritairement de noir de carbone (30 %) et de silice (65 %), et qui s'apparente aux charges de renfort *Carbon-Silica Dual Phase Fillers* commercialisées par la société Cabot. Pour

un traitement réalisé à 500 °C avec une atmosphère chargée en vapeur d'eau, ces charges récupérées possèdent un OAN mesuré à 140 ml/100 g et une surface spécifique mesurée par BET d'environ 116 m²/g, ce qui les rapprochent des grades de noir de carbone de la série N200.

Le procédé de vapo-thermolyse est actuellement industrialisé depuis 2015 par la société Alpha Recyclage Franche Comté qui a pour objectif de traiter 15 000 tonnes de pneus chaque année. La technologie est brevetée par Alpha Recyclage [Pech2014] et est issue d'une équipe de recherche biélorusse [Mulyarchik+1998]. Ce travail de thèse s'inscrit dans une démarche de recherche liée aux activités de recherche d'Alpha Recyclage Franche Comté.

Le tableau 1.5 ci-après permet d'observer, de manière non exhaustive, quelques travaux de recherche représentatifs de la diversité des procédés de thermolyse (matière première, réacteurs, conditions opératoires et résultats) appliqués au traitement de pneumatiques.

Table 1.5 – Quelques études de thermolyse appliquées aux pneumatiques en fin de vie

[Cunliffe+1998b]

Caractéristiques pneumatiques entrants

Pneumatiques VL / Présence de métal et textile / Bandes de 150x3x1,5 cm

Type de réacteur, configuration du système et paramètres opératoires

Réacteur à lit fixe (24 cm diamètre et 36 cm profondeur)

Système de chauffe par anneau électrique / Capacité de traiter 3 kg de pneumatiques

Conditions :

- Rampe montée : 5 °C/min / • T °C : 450, 475, 500, 525, 560, 600 °C
- Temps de séjour : 90 min / • Atmosphère : N₂ / • Pression atmosphérique

Rendement des phases récupérées

Char : entre 37,3 %m. et 38,3 %m. et pas d'influence significative de la T °C

Huile : maximum de 58,2 %m. à 475 °C. Le rendement d'huile de pyrolyse décroît avec l'augmentation de la T °C

Gaz : maximum de 8,9 %m. à 600 °C. Le rendement de la phase gazeuse augmente avec l'augmentation de la T °C

Caractéristiques et propriétés de la phase solide récupérée

% C : entre 90,6 %m. et 95,9 %m. (dry ash-free) / % cendres : entre 11,6 %m. et 12,4 %m.

% Zn : 1,2-4,1 %m. / % S : 2,3-2,6 %m.

Surface spécifique BET : 61-68m²/g

Augmentation de la surface spécifique jusqu'à 640 m²/g par activation

[Acosta+2015]

Caractéristiques pneumatiques entrants

Granulés de pneumatiques / Dimensions entre 0,85 et 2,10 mm

Type de réacteur, configuration du système et paramètres opératoires

Réacteur à lit fixe (3,5-3,9 cm diamètre interne-externe)

Système de chauffe par four électrique tubulaire

Conditions :

- Rampe montée : 30 °C/min / • T °C : 500, 535, 570, 600 °C
- Temps de séjour : 180, 140, 100, 60 min / • Atmosphère : N₂ (116, 155, 233 NmL/min)
- Pression atmosphérique

Rendement des phases récupérées

Char : rendement maximum de 50 %m. à 500 °C et pour 100 min. et diminution du rendement avec augmentation de la T °C (à 100 min) et du temps de séjour (à 500 °C)

Huile : rendement maximum d'environ 52 %m. à 500 °C et pour 180 min. Augmentation du rendement avec augmentation du temps de séjour (à 500 °C)

Gaz : rendement maximum d'environ 15 %m. pour 100 min. de temps de séjour à 600 °C. Augmentation du rendement avec augmentation de la T °C

Table 1.5 suite :

<p>Caractéristiques et propriétés de la phase solide récupérée % C : 79,67 %m. / % cendres : 13,78 %m. / % S : 2,22 % à 500 °C, 100 NmL/min Surface spécifique BET : varie de 23,01 à 85,16 m²/g en fonction de T °C et temps de séjour</p> <p>[Kaminsky+2001]</p>
<p>Caractéristiques pneumatiques entrants Caoutchouc modèle (SBR et noir de carbone N220) / Broyés aux dimensions 1-2 mm Type de réacteur, configuration du système et paramètres opératoires Réacteur à lit fluidisé (diamètre interne de 154 mm) / Capacité de traiter environ 1-3 kg/h Conditions :</p> <ul style="list-style-type: none"> • T °C : 500, 550, 600 °C / • Temps de séjour : 140-240 min • Atmosphère : N₂ et vapeur d'eau surchauffée / • Pression atmosphérique <p>Rendement des phases récupérées Char : rendement maximum de 40 %m. à 600 °C sous N₂. Augmentation du rendement avec l'augmentation de la T °C / Huile : rendement maximum de 65-66 %m. à 500°C sous N₂ et sous vapeur d'eau surchauffée. Diminution avec l'augmentation de la T °C Gaz : rendement maximum d'environ 9 %m. et augmente avec l'augmentation de la T °C</p> <p>Caractéristiques et propriétés de la phase solide récupérée % cendres : constant entre 10,6 et 11,3 %m. / % S : 2,1-2,3 %m. Surface spécifique BET : varie de 73 à 85 m²/g et tendance à augmenter avec l'augmentation de la T °C / Pas d'impact significatif de la vapeur d'eau surchauffée par rapport à l'azote sur le rendement et propriétés du char mesurées dans l'étude / Traitement à 600 °C permet le meilleur rendement et qualité pour le char mais propriétés inférieures au N220 initial</p> <p>[AlHartomy+2015c]</p>
<p>Caractéristiques pneumatiques entrants Bandes de roulement <i>green tire</i> Michelin Type de réacteur, configuration du système et paramètres opératoires Four type tunnel continu Conditions :</p> <ul style="list-style-type: none"> • T °C : 500-700 °C / • Pression atmosphérique • Atmosphère : gaz de pyrolyse concentré avec 15-40 %m. en vapeur d'eau <p>Rendement des phases récupérées Solide (particules composés de SiO₂ et noir de carbone) : 48 %m. Huile : rendement d'environ 47 %m. / Gaz : rendement d'environ 5 %m.</p> <p>Caractéristiques et propriétés de la phase solide récupérée % cendres : 64-72 %m. composé majoritairement (> 90 %m. de SiO₂) Surface spécifique BET : varie de 108 à 114 m²/g / OAN : 140-157 ml/100 g Indice d'Adsorption d'Iode : 127-215 mg/g</p> <p>[Roy+1999 ; Roy+2005]</p>
<p>Caractéristiques pneumatiques entrants Tout types de broyats de pneus : VL, PL, etc. / Dimensions : de 20x30 mm à pneu entier Type de réacteur, configuration du système et paramètres opératoires Différents réacteurs utilisés : batch, pilote continu (30 kg/h) et installation industriel (3 t/h) Système de chauffe indirect par sels fondus Conditions :</p> <ul style="list-style-type: none"> • T °C : 450-700 °C / • Temps de séjour d'environ 12 min • Pression : de 0,4-0,8 kPa à l'échelle laboratoire à 10-20 kPa à l'échelle industrielle <p>Rendement des phases récupérées Char : de 30 à 39 %m. / Huile : de 41 à 57 %m. / Gaz : de 8 à 20 %m. / Eau : jusqu'à 5 %m.</p>

Table 1.5 suite :

Impact des conditions de pression réduite par rapport à pression atmosphérique : augmentation du rendement en huile et diminution du rendement en char et gaz

Caractéristiques et propriétés de la phase solide récupérée

% cendres : jusqu'à 15 %m. composé majoritairement de ZnO et SiO₂

Surface spécifique BET : varie de 43 à 95 m²/g / OAN : 79-102 ml/ 100g

Caractérisation complète de la surface du char par XPS, SIMS, Raman, CGI, etc.

Avantage conditions de pression réduite : gaz de pyrolyse évacués plus rapidement permet de limiter les réactions secondaires de formation de coke/résidus carbonés en surface des particules récupérées.

[Athassiades2013]

Caractéristiques pneumatiques entrants

Broyats de pneus usagés / Dimensions du broyat de 180 µm à 5 mm

Type de réacteur, configuration du système et paramètres opératoires

Réacteur de type micro-ondes de laboratoire modifié

Conditions :

- Puissance : de 600 à 2000 W / • Temps de séjour de 17 à 265 min
- Atmosphère : N₂ (2 L/min) / • Pression atmosphérique

Rendement des phases récupérées

Char : de 39 à 42 %m. / Huile : jusqu'à 53 %m. / Gaz : jusqu'à 6,2 %m.

Caractéristiques et propriétés de la phase solide récupérée

% cendres : 18-19 %m. / Surface spécifique BET : varie de 76 à 96 m²/g

[Murillo+2006]

Caractéristiques pneumatiques entrants

Broyats de pneus usagés sans textile/métal / Échantillons traités d'environ 1,2 g

Type de réacteur, configuration du système et paramètres opératoires

Réacteur à lit fixe (diamètre interne 1 cm et longueur 5 cm)

Conditions :

- T °C : 400, 500 et 600 °C / • Temps de séjour de 15 min / • Atmosphère : N₂ (0,56 m/s)
- Pression atmosphérique

Rendement des phases récupérées

Char : environ 38 %m. / Huile : jusqu'à 49 %m.

Caractéristiques et propriétés de la phase solide récupérée

% cendres : 8,4 %m. / % C : 90,27 %m. / % S : 1,22 %m.

Surface spécifique BET : varie de 76 à 96 m²/g

[Rodriguez+2001]

Caractéristiques pneumatiques entrants

Broyats de pneus usagés / Dimensions du broyas de 2-3 cm de coté

Environ 175 g d'échantillons traités par essai

Type de réacteur, configuration du système et paramètres opératoires

Réacteur batch type autoclave de volume 3,5 dm³

Conditions :

- T °C : 300, 400, 500, 600, 700 °C / • Temps de séjour de 30 min
- Atmosphère : N₂ (1 dm³/min) / • Pression atmosphérique

Rendement des phases récupérées

Char : compris entre 43,7 %m. (700 °C) et 87,6 %m. (300 °C) / Huile : compris entre 4,8 %m. (300 °C) et 38,5 %m. (700 °C) / Gaz : compris entre 7,7 %m. (300 °C) et 19,3 %m. (400 °C)

Caractéristiques et propriétés de la phase solide récupérée

Pour char (500 °C) : % cendres : 12,6 %m. / % C : 83,5 %m. / % S : 2,4 %m.

Surface spécifique Indice d'iode : 135 mg/g et STSA : 56,2 m²/g

Projets à l'échelle industrielle

Plusieurs projets à l'échelle industrielle sont présentés en Annexe C dans le tableau C.1. Ces projets sont destinés au traitement de pneus en fin de vie et ont pour objectif la production et la commercialisation du noir de carbone récupéré. Certains leaders sont actuellement dans une phase de commercialisation du produit rCB.

1.2.4 Facteurs gouvernant le traitement thermique de pneus en fin de vie

La pyrolyse est globalement un procédé endothermique réalisé au sein d'un réacteur. La température est donc, par définition, le facteur gouvernant majoritairement le processus de transformation/conversion de la matière première en entrée ainsi que la qualité du/des produit(s) en sortie. Comme il a été suggéré dans la partie précédente, d'autres facteurs importants comme le temps de palier, le temps de séjour des vapeurs dans le réacteur, la vitesse de chauffe, la nature et le débit de l'atmosphère utilisée ainsi que la taille des particules de matière première en entrée sont aussi à considérer lors de la pyrolyse. L'ensemble de ces facteurs rend l'étude de la pyrolyse à la fois essentielle et complexe, notamment par la multitude d'interactions croisées de facteurs sur le rendement et les propriétés des différentes phases en sortie.

Influence des différents facteurs sur le rendement et les propriétés de la fraction solide

Température

Selon plusieurs études [Mastral+2000; Miguel+1998; Rodriguez+2001], la température optimale de traitement par le procédé de pyrolyse est de l'ordre de 500 °C à pression atmosphérique. Pour des températures inférieures, les élastomères constituant des pneumatiques (NR, SBR et/ou PBR) sont susceptibles de ne pas se dégrader complètement [Sircar+1975; Williams+1995], laissant ainsi une fraction solide très hétérogène. L'analyse thermogravimétrique permet notamment d'identifier au préalable une gamme de température permettant une dégradation totale de la matrice élastomère.

Selon MARTINEZ et al. [Martinez+2013], il existe plusieurs "schémas" représentant le rendement des différentes fractions en fonction de la température. Ces schémas permettent d'évaluer, en prenant en compte la présence de réactions secondaires liées à une augmentation de la température, de quelle manière le rendement des fractions liquide, solide et gaz se comporte :

- Type I : Représentation en figure 1.13 du comportement de la pyrolyse sans réactions secondaires. Ne sont alors impliquées que les réactions primaires de scission de chaînes polymères constituant la matrice élastomère du pneu ainsi que les éventuels intermédiaires de réactions liés au phénomène de dépolymérisation. L'évolution du rendement des différentes fractions en fonction de la température tend vers une constante.
- Type II : Représentation en figure 1.14 du comportement de la pyrolyse avec réactions secondaires impliquant uniquement les fractions liquide et gaz. Le rendement du solide est donc identique au schéma de type I. Une diminution du rendement de la phase liquide au profit de la phase gazeuse non condensable est observée lorsque la température augmente, notamment induite par l'apparition de réactions secondaires (typiquement de craquage thermique des composés "lourds" du volume gazeux). Plus qu'une simple évolution du rendement entre ces deux phases, il a surtout été observé une importante variation de la composition de la fraction gazeuse avec la température.
- Type III : Représentation du comportement de la pyrolyse avec réactions secondaires impliquant un contact non négligeable entre le solide et le volume gazeux au sein du réacteur. Une partie du volume gazeux issu de la dégradation thermique de la

matrice élastomère et chargé en hydrocarbures, peut être absorbée sur la surface du rCB et favoriser des réactions secondaires successives de cyclisation et/ou réticulation [Senneca+1999] qui se traduisent par l'apparition d'un dépôt de résidus carbonés. Ce constat a en particulier été mis en évidence à travers plusieurs études sur des réacteurs à lit fluidisé. LOPEZ et al. [Lopez+2010a] ont par exemple obtenu une augmentation du rendement de la fraction solide lié au dépôt d'hydrocarbures en surface des particules solides de 33,9 %m. à 425 °C à 35,8 %m. à 600 °C. Dans la même démarche, CONESA et al. [Conesa+2004] ont constaté qu'à une température de 1 000 °C, aucune fraction liquide n'était récupérée. En revanche, à la fraction solide initialement composée d'environ 37 %m. de rCB vient s'ajouter environ 25 %m. de résidus carbonés aussi dénommés "suies" et issues du craquage thermique de la fraction volatile.

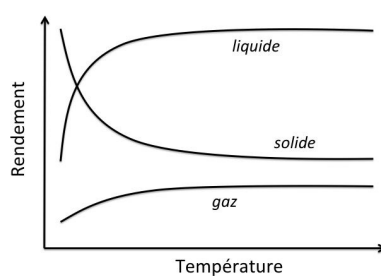


Figure 1.13 – Schéma type I de l'évolution des rendements en fonction de la température

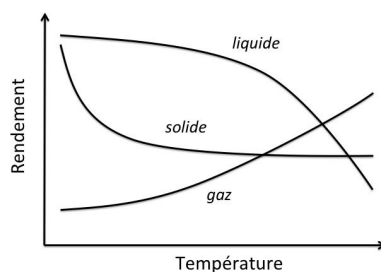


Figure 1.14 – Schéma type II de l'évolution des rendements en fonction de la température

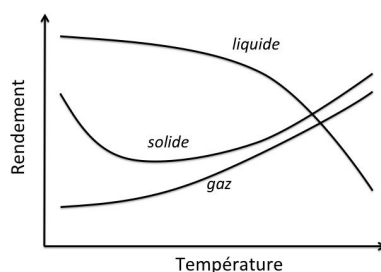


Figure 1.15 – Schéma type III de l'évolution des rendements en fonction de la température

Vitesse de chauffe

La vitesse de chauffe est définie comme la variation de la température au sein du réacteur par unité de temps. De façon générale, l'augmentation de la vitesse de chauffe amène à une augmentation de la vitesse de dégradation et permet d'avoir un contrôle relatif sur la volatilisation maximum. Cet effet est attribué, d'après WILLIAMS et al. [Williams+1995], aux effets combinés de transferts thermiques et aux changements liés à la cinétique de décomposition. Dans le cadre d'une autre étude [Williams+1990], ces mêmes auteurs ont conclu que la composition du volume gazeux issu de la pyrolyse au sein d'un réacteur batch était influencée par la vitesse de chauffe mais aussi par un équilibre entre composés issus de phénomènes de dévolatilisation primaires et secondaires.

La vitesse de chauffe influence donc logiquement le temps nécessaire pour réaliser une pyrolyse complète et aussi l'énergie à apporter. Typiquement, des pyrolyses rapides (ou *flash*) vont limiter le temps effectif de traitement mais vont exiger un apport énergétique plus important. En comparaison avec des pyrolyses intermédiaires ou lentes, les vitesses de chauffe importante engendrent une augmentation partielle de la température du procédé, ce qui a pour effet de favoriser le développement de la fraction volatile (condensable et non condensable). Le paramètre vitesse de chauffe est donc avant tout lié aux différentes technologies de pyrolyse et par conséquent aux différents réacteurs utilisés.

Plus qu'une influence directe de la température de traitement et de la vitesse de chauffe du réacteur utilisé, ce sont les réactions secondaires liées à ces deux paramètres qui ont un impact sur l'évolution des propriétés de la fraction solide. En effet, MARTINEZ et al. [Martinez+2013] souligne la sensibilité du développement de ces réactions secondaires. Les vapeurs générées durant la pyrolyse peuvent diffuser à travers la porosité ouverte et/ou fermée et rejoindre le volume gazeux du réacteur. Des réactions secondaires homogènes (type *vapor-phase cracking reactions*) et hétérogènes (type *vapor-phase charring/polymerization reactions*) peuvent alors avoir lieu dans la porosité et dans le volume gazeux du réacteur.

Étant donné la diversité des déchets de pneus ainsi que des réacteurs étudiés, il reste cependant délicat de proposer une comparaison pertinente de l'évolution des propriétés du solide sur l'ensemble des systèmes étudiés dans cette partie bibliographique. Le tableau 1.6 présente succinctement quelques tendances observées dans la littérature.

Pression au sein du réacteur

La pyrolyse des pneumatiques en fin de vie, à l'échelle laboratoire ou industrielle, s'effectue très largement à pression atmosphérique, et la seule alternative intéressante semble être la pyrolyse sous vide. En effet, la pyrolyse sous vide, développée notamment par le professeur C. Roy sous le nom de Pyrovac Inc et appliquée au traitement de pneus usagés, est à l'origine de plusieurs brevets [Roy1993]. Ces travaux, lorsqu'ils sont réalisés en réacteur batch, font état d'un vide compris entre 0,8 et 28 kPa [Roy+1997]. Bien que le rendement en fraction solide semble être plus faible sous vide qu'à pression atmosphérique (compensé par une fraction liquide plus importante et de composition différente), l'avantage d'un environnement à pression réduite semble impacter la qualité du noir de carbone récupéré. Sous vide, le temps de séjour du volume gazeux issu de la dégradation de la matrice élastomère est plus court et les réactions secondaires sont limitées.

Ce constat est souligné par LOPEZ et al. [Lopez+2010b], qui indiquent que le travail sous vide augmente le phénomène de diffusion des composés volatiles vers l'extérieur des particules. Le temps de séjour des composés volatiles au sein du réacteur étant diminué, l'apparition de réactions secondaires susceptibles de mener à la formation de résidus carbonés en surface du noir de carbone est limitée. Une augmentation des valeurs de surface spécifique, très certainement liée à l'augmentation de la quantité de sites actifs, est alors observée pour les noirs de carbone récupérés, comparativement à une pyrolyse réalisée à pression atmosphérique [Darmstadt+1997a].

Table 1.6 – Quelques études sur l'influence des conditions de température et vitesse de chauffe appliquée à la pyrolyse de pneus en fin de vie

[[Fernández+2012](#)]

Réacteur et conditions de l'étude

Four horizontal sous N₂

Conditions de l'étude (température et vitesse de chauffe)

Température : 550 et 900 °C à 5 °C/min

Observations

Pas de variations significatives des isothermes selon la température de traitement (surface spécifique BET, le volume poreux total et le volume mésoporeux).

[[Williams+1990](#)]

Réacteur et conditions de l'étude

Batch "statique" de 200 cm³ sous N₂

Conditions de l'étude (température et vitesse de chauffe)

Température : 300, 420, 600, 720 °C

Vitesse de chauffe : 5, 20, 40, 80 °C/min

Observations

Augmentation de la surface spécifique BET avec l'augmentation de la température et de la vitesse de chauffe. Augmentation du rendement des différentes fractions (solide, gaz, liquide) jusqu'à une température de 600 °C.

[[Lopez+2010a](#)]

Réacteur et conditions de l'étude

Réacteur à lit fluidisé conique sous N₂

Conditions de l'étude (température et vitesse de chauffe)

Température : 425, 500, 600 °C

Observations

Augmentation de la surface spécifique BET avec l'augmentation de la température.

[[Li+2004](#)]

Réacteur et conditions de l'étude

Four rotatif continue (10 à 30 kg/h) sous N₂

Conditions de l'étude (température et vitesse de chauffe)

Température : 450, 500, 550, 600, 650 °C

Observations

Peu d'influence de la température de traitement sur la distribution des tailles de particules. Diminution de la teneur en H avec l'augmentation de la température aussi expliquée par la formation moins importante de résidus hydrocarbonés liés à la dégradation de la matrice élastomère.

[[Mikulova+2013](#)]

Réacteur et conditions de l'étude

Creuset alumine, TG-DTA Netzsch STA 409EP sous N₂

Conditions de l'étude (température et vitesse de chauffe)

Température : isotherme de 3 min à 380, 450, 500, 1200 °C (à 10 °C/min)

Vitesse de chauffe : 10, 20, 50 °C/min jusqu'à 600 °C

Observations

Spectroscopie RAMAN : augmentation de la température et de la vitesse de chauffe conduit à une diminution de la structure graphitique des particules de rCBs.

Pas d'influence significative de la vitesse de chauffe ou de la température de traitement sur la surface spécifique BET, le volume poreux total ou le volume mésoporeux au delà de 500 °C.

D'après ROY et al. [Roy+1997], la pyrolyse sous vide permet, en plus de travailler à des températures plus basses, de réduire de façon considérable le débit volumique du gaz vecteur en entrée. Dans le même sens, les travaux réalisés en lit fluidisé [Zhang+2008] permettent d'observer une augmentation de la surface spécifique des particules récupérées malgré la présence de dépôts carbonés en surface (observés par XPS).

La diminution de la pression au sein du réacteur dans le cadre du traitement de pneus en fin de vie permet de limiter ou de diminuer l'apparition de réactions secondaires. La présence de résidus carbonés en surface des particules de rCB est par conséquent réduite mais reste observée. D'un point de vue procédé, et en dépit des contraintes associées à une installation sous vide, un des avantages avancés de travailler à pression réduite réside dans les faibles températures de traitement (permettant une valorisation de certaines molécules comme le D-limonène) ainsi que dans la faible demande énergétique globale du procédé de pyrolyse.

Nature et débit du gaz vecteur

Dans les procédés de pyrolyse, le gaz vecteur (généralement N_2) sert avant tout à garantir l'absence d'oxygène qui pourrait entraîner un phénomène d'oxydation. Il permet également de contrôler l'apparition de réactions secondaires sous formes de craquage thermique, de repolymérisation, de recondensation ou de formation de char. Le débit du gaz vecteur a une influence directe sur les vitesses de passage et donc sur les temps de séjour du volume gazeux au sein du réacteur pendant la thermolyse. En effet, il est souvent observé qu'en augmentant le débit en entrée, la vitesse superficielle du volume gazeux augmentait aussi, à l'inverse logiquement du temps de séjour. Bien que l'importance du temps de séjour du volume gazeux est souligné, les travaux traitant de l'influence du débit de gaz vecteur [Cunliffe+1998a; Islam+2008] se sont principalement intéressés aux rendements et non aux propriétés de la charge carbonée récupérée.

L'utilisation d'un gaz vecteur non inerte, typiquement la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone, peut, selon les conditions opératoires appliquées au traitement, entraîner des réactions et conduire à modifier les caractéristiques des différentes fractions. KAMINSKY et al. [Kaminsky+2001; Kaminsky+2009] ont utilisé la vapeur d'eau surchauffée au sein d'un réacteur de type lit fluidisé en comparaison avec le diazote ou directement avec le pyrogaz produit. À conditions équivalentes, ces études ont principalement mis en avant les différences de rendement et compositions des fractions liquide et gazeuse lors de l'utilisation de la vapeur d'eau. En revanche, comme il a été précisé dans la section 1.2.3, l'utilisation de la vapeur d'eau ne semble pas impacter le rendement ni la qualité du rCB (évalué simplement par analyse de la surface spécifique, le taux de cendres, le taux de soufre et une extraction à l'acétone). Si la qualité des différentes fractions valorisables est confirmée, il est alors plus intéressant de travailler à capacité industrielle avec le gaz le plus économiquement favorable.

La transformation du noir de carbone récupéré après thermolyse en charbon actif requiert, en plus de températures importantes, la présence d'un gaz vecteur "activateur". La vapeur d'eau surchauffée ou le CO_2 sont fréquemment utilisés. Les agents activateurs réagissent avec le carbone du char/noir de carbone récupéré et produisent principalement H_2 , CO , CH_4 et C_1-C_4 . La réaction avec le carbone produit donc des gaz et force l'ouverture des pores, ce qui a pour conséquence l'augmentation de la valeur de surface spécifique. Des surfaces spécifiques d'environ $640 \text{ m}^2/\text{g}$ sont obtenues par CUNLIFFE et al. pour des chars traités à $950 \text{ }^\circ\text{C}$ dans un réacteur à lit fixe [Cunliffe+1998b; Cunliffe+1999] sous une atmosphère chargée en vapeur d'eau. ZABANIOTOU et al. [Zabaniotou+2003] ont également étudié l'activation de char dans un réacteur à lit fixe en utilisant un mélange de vapeur d'eau et de CO_2 à des températures d'environ $850-1\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$. Des chars ayant une surface spécifique jusqu'à $600 \text{ m}^2/\text{g}$ sont obtenus. OGASAWARA et al. [Ogasawara+1987] ont obtenu des chars dont la surface spécifique atteint $1\ 260 \text{ m}^2/\text{g}$ grâce à un traitement à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ dans un réacteur à lit fluidisé sous une atmosphère de vapeur d'eau et d'hélium mélangé.

La nature du gaz vecteur est donc un paramètre important dans le traitement des pneus en fin de vie. L'utilisation d'un gaz vecteur non inerte, combinée à des conditions de température, de pression, de débit ou de temps de séjour optimisées, permet la transformation du char obtenu après thermolyse par gazéification.

Temps de séjour du volume gazeux

Le temps de séjour des composés volatiles au sein du réacteur est indissociablement contrôlé par le débit du gaz vecteur selon une relation inversement proportionnelle. Comme il a été souligné précédemment, les longs temps de séjour du volume gazeux favorisent l'apparition de réactions secondaires qui modifient les propriétés et la distribution des différentes fractions. Les travaux s'orientent logiquement vers l'étude des fractions gaz et liquide. Les quelques études sur l'impact de ce temps de séjour des volatiles sur la fraction solide se sont focalisées sur l'évolution du rendement, et notamment sur la réduction du rendement en char lors du contact prolongé entre la phase gazeuse et le char récupéré, attribuée principalement à des réactions de Boudouard. Par exemple, ISLAM et al. [Islam+2008] ont observé une diminution légère de la fraction solide (ainsi que la fraction liquide) lors de l'augmentation du temps de séjour des volatiles de 5 à 20 sec dans un réacteur à lit fixe.

Il convient néanmoins de rappeler que l'évolution de cet impact du temps de séjour des volatiles est dépendante des conditions de température associées au traitement par thermolyse.

Temps de séjour/palier de thermolyse

Le temps de séjour de traitement est un des paramètres importants pour le procédé de thermolyse des pneumatiques, notamment car il conditionne le modèle économique lors de son application à une échelle industrielle. En plus d'être directement lié à l'ensemble des paramètres opératoires présentés jusqu'alors, le temps de séjour est dépendant de la granulométrie des particules de pneus à traiter ainsi que du type de réacteur utilisé. En général, un broyat de pneus dont les dimensions sont importantes exige des temps de séjour relativement plus longs afin d'obtenir une conversion complète de la matrice organique.

Selon une étude de AYLÓN et al. [Aylón+2008], pour une dégradation complète de la partie élastomère du pneu, l'utilisation d'un réacteur à lit fixe comparativement à un réacteur à lit mobile entraîne une augmentation du temps de séjour d'environ 25 min (de 3,7 min en lit mobile à 30 min en lit fixe) pour une taille de particule équivalente. Cette différence du temps de séjour de thermolyse s'explique par un lien avec le temps de séjour du volume gazeux. Le volume mort associé à un type de réacteur diffère selon les conceptions et le temps de séjour du volume gazeux s'en trouve donc impacté. Selon la même étude et toujours pour une dégradation complète de la matrice organique, les propriétés du noir de carbone récupéré ne présentent pas de différences significatives liées à cette différence de temps de séjour de thermolyse. Les travaux de vapo-thermolyse réalisés en interne sur un réacteur semi-continu de type batch non-agité n'ont pas révélés d'influence significative du temps de séjour sur les propriétés des rCBs pour une température de 450-500 °C. Il semble que la dépendance de ce paramètre vis-à-vis de la conception d'un réacteur ne permette d'évaluer que son influence sur le taux de conversion ou dégradation de la matrice élastomère.

En revanche, le temps de séjour de thermolyse peut être modulé en fonction de la température. En effet, une augmentation de la température est synonyme d'un apport d'énergie plus important aux particules ou broyats de pneus à traiter et entraîne une dégradation plus rapide de l'élastomère, ce qui se traduit par un temps de séjour de thermolyse réduit. Indépendamment des modifications de propriétés de la charge carbonée en sortie, il est alors nécessaire d'optimiser le procédé de thermolyse selon le type de réacteur afin de prendre en compte la dépense énergétique qu'engendrent un long temps de séjour et un traitement à haute température afin de dégrader complètement la matrice élastomère du pneu.

1.2.5 Produits issus de la thermolyse de pneumatiques

Comme présenté schématiquement dans la figure 1.16, la pyrolyse des pneus permet de récupérer différents produits, tous ayant le potentiel d'être réutilisé : des gaz non condensables, de l'huile pyrolytique, ainsi qu'une phase solide contenant un solide carboné et du métal.

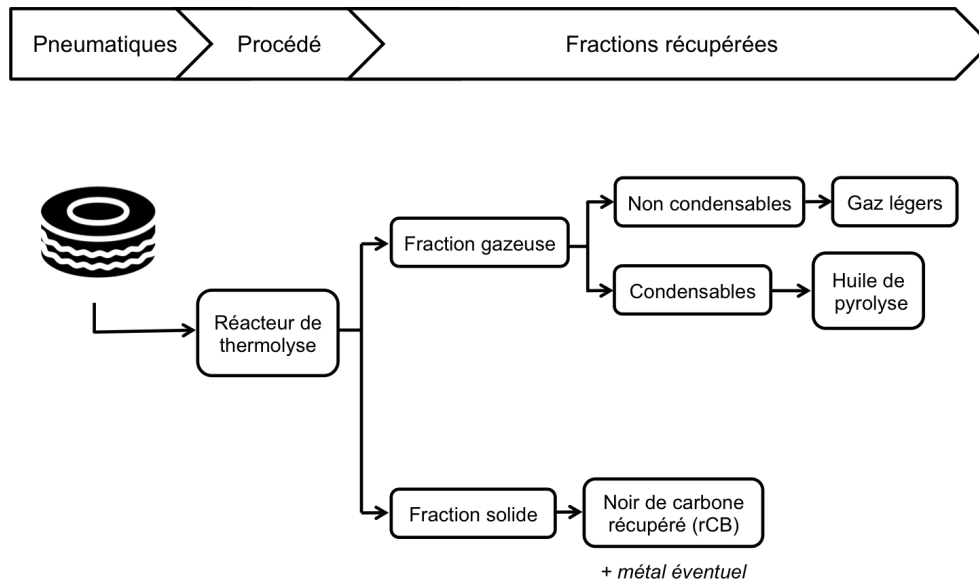


Figure 1.16 – Représentation schématique du processus de récupération des différentes fractions en sortie du procédé de thermolyse

Huile et gaz

Les possibilités de réutilisations de ces fractions de produits, que ce soit en tant que matériaux récupérés ou de matière première alternative, ont fait l'objet d'une revue par SIENKIEWICZ et al. [Sienkiewicz+2012]. Les gaz légers générés par la pyrolyse sont constitués principalement de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 et d'hydrocarbures légers tandis que l'huile possède un taux d'hydrocarbures (et notamment limonène, toluène, xylène, et styrène) assez important. Le gaz produit est habituellement utilisé pour alimenter le système de chauffage du procédé et permet même, dans la plupart des cas, d'être énergétiquement auto-suffisant. L'huile pyrolytique générée est souvent récupérée et utilisée en tant que fioul pour son pouvoir calorifique mais peut également être utilisée comme matière première pour des produits raffinés tel que le limonène [Pakdel+1991].

Noir de carbone récupéré / charge carbonée

Une fois la partie métallique et textile séparée de la partie solide récupérée, il reste une fraction de solide carboné communément appelé, selon les différentes terminologies rencontrées dans la littérature : noir de carbone récupéré / recyclé, char (pyrolytique), ou encore charge de carbone récupérée. Toujours selon la norme ASTM D3053-18, il est à noter la très récente apparition du noir de carbone recyclé par pyrolyse en tant que charge carbonée récupérée (rCB pour *recovered Carbon Black* ou rCF pour *recovered Carbon Filler*). Un des nombreux objectifs du Comité D36 de l'ASTM sur le noir de carbone vise à standardiser le noir de carbone récupéré en s'assurant de traiter tous les aspects relatifs à son utilisation : propriétés, composition, classification, méthodes d'analyses et contrôle qualité. Ce même comité a défini cette charge comme étant un matériau issu d'un procédé de pyrolyse de déchets de caoutchoucs, dont la partie textile et métallique a été extraite, et contenant 10 à 20 %m de composés non-carbonés. Cette charge, généralement pelletisée, a des propriétés semi-renforçantes associées aux séries

de grades N600-N700 du noir de carbone conventionnel. De plus, le rCB ne semble pas, à notre connaissance, faire l'objet d'un enregistrement REACH (d'après la réglementation *Regulation, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals* décrite dans EC 1907/2006). Sa teneur élevée en composés inorganiques, contrairement au noir de carbone conventionnel, ne permet pas de le classer en tant que substance mono-constituant.

Le noir de carbone récupéré à partir de pneus en fin de vie n'est pas un type de grade de noir de carbone mais un mélange composé des différents grades de noir de carbone, ajouté aux éléments et ingrédients utilisés par le système de vulcanisation lors de la formulation d'un pneu et de probables résidus carbonés issus de la condensation des produits de décomposition du caoutchouc. Une représentation réalisée par NORRIS et al. [Norris+2016] à partir des charges de noir de carbone présentes dans la partie élastomère jusqu'au produit récupéré en sortie de thermolyse est illustrée dans la figure 1.17.

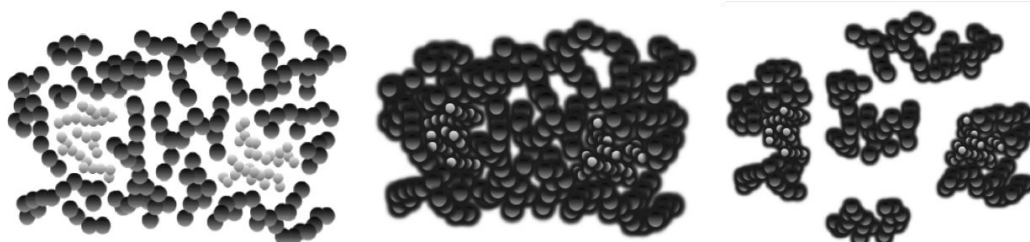


Figure 1.17 – Représentation (à gauche) de l'arrangement des agrégats au sein de la matrice élastomère, (au centre) d'un agglomérat de charges récupérées après le procédé de pyrolyse avec la formation de résidus carbonés en surface et (à droite) la distribution en taille d'agrégats des particules de rCB [Norris+2016]

WILLIAMS et al. [Williams+1995] ont montré que même si la majorité de la charge carbonée est composée du noir de carbone initialement introduit en tant que charge, jusqu'à 4 %m, peut être issue des différents constituants caoutchoutiques typiquement utilisés dans la formulation d'un pneu (NR, SBR et PBR) à partir de réactions de *charring*.

Les résidus carbonés peuvent exister sous forme de dépôts de pyrocarbone en surface des particules [Darmstadt+1995b ; Probst+2011]. En effet, comme indiqué précédemment, une partie des vapeurs organiques libérées durant le procédé de pyrolyse est soit convertie en "coke/char" par des réactions de désalkylation et déshydrogénation, soit adsorbée en surface [Berruenco+2005 ; Zhang+2008]. L'étude menée par SENNECA et al. [Senneca+1999] permet de constater une augmentation globale de la taille des particules de char généré par la pyrolyse de pneus usagés en comparaison avec la taille des particules de noirs de carbone utilisés pour la fabrication du pneu. Une condensation des produits du volume gazeux issu de la décomposition du/des caoutchouc(s) sur les particules récupérées est suggérée, ce qui aurait pour effet de faire du noir de carbone original, un noyau sur lequel d'autres structures carbonées auraient tendance à réagir par cyclisation et/ou réticulation. DARMSTADT et al. [Darmstadt+1995a] ont démontré que la pyrolyse de pneus usagés dans un réacteur sous vide ou à pression réduite permet d'obtenir une fraction de ce résidu carboné en surface plus faible que pour une pyrolyse à pression atmosphérique. Ces dépôts carbonés en surface des particules ont pour effet de désactiver une partie des sites actifs du noir de carbone récupéré, limitant ainsi leur potentiel de réutilisation en tant que charge de renfort.

Le taux de cendres mesuré suivant la norme ASTM D1506-15 oscille généralement entre 15 et 25 %m selon les études [Norris+2014 ; Williams2013] et confirme la présence d'une quantité significative de matière inorganique en comparaison avec un noir de carbone vierge (< 1 %m). Les principaux composants de ces cendres sont issus des agents de vulcanisation, typiquement le soufre (1 à 5 %m) et le zinc (4 à 6 %m). Une partie peut être attribuée aux charges de renfort alternatives au noir de carbone, la silice (SiO₂) ou l'alumine (Al₂O₃), qui

sont de plus en plus utilisées par les manufacturiers de pneus. Il est supposé qu'une partie du reste de la composition des cendres provienne d'une possible dégradation des renforts métalliques ainsi que des différents composés chimiques utilisés (revêtements des renforts, anti-dégradants, etc.). Différentes impuretés liées à l'utilisation du pneu, à ses conditions de stockage et/ou prétraitement une fois usagé, et enfin au procédé thermique, peuvent aussi se retrouver dans la composition finale du noir de carbone récupéré. Ces impuretés restent cependant difficiles à déterminer.

Domaines d'application du rCB, marchés potentiels

Plusieurs études ont été menées sur la production de charbons actifs à partir de pneus en fin de vie [Cunliffe+1998b; Merchant+1993; Mui+2004; Murillo+2005] et indiquent que des charbons actifs avec des surfaces spécifiques allant jusqu'à 1 000 m²/g ont été obtenus. L'activation des chars produits est généralement réalisée en présence de dioxyde de carbone (CO₂) ou de vapeur d'eau à des températures comprises entre 800 et 1 000 °C. Ces charbons peuvent alors être utilisés en tant qu'adsorbants pour divers polluants : phénols, colorants basiques et métaux, phénols et p-chlorophénols, butane et gaz naturel [Brady+1996; Helleur+2001; Zabaniotou+2004].

ROY et al. [Roy+2005] se sont intéressés à d'autres applications potentielles pour le noir de carbone récupéré. Ces produits ont notamment été étudiés en tant que charge pour le bitume routier afin d'améliorer la durabilité (en particulier la résistance à l'orniérage) et la protection UV en comparaison avec un bitume non chargé. Le carbone récupéré à partir de pneus usagés a aussi été testé avec succès pour la production d'anodes pour des batteries lithium-ion [Naskar+2014]. La batterie lithium-ion avec une anode à base de carbone récupéré a permis d'obtenir une meilleure capacité énergétique réversible que celle des batteries similaires avec des anodes en graphite commercial. D'autres applications en tant que pigment destiné au secteur de l'industrie des encres d'impression sont aussi envisagées.

L'application la plus évidente, et généralement la plus visée pour le noir de carbone récupéré, est son utilisation en tant que charge de renfort dans les caoutchoucs et/ou plastiques en substitution d'un noir de carbone commercial. Les barrières limitant son développement sont liées au caractère très hétérogène du matériau, en particulier un taux de cendres important, une distribution de taille de particules difficile à contrôler, et surtout une détérioration des propriétés en terme de structure, de chimie et d'activité de surface qui n'est que rarement évaluée. Le taux de cendres important est souvent souligné comme étant l'inconvénient majeur. De plus, compte tenu de la diversité des procédés de pyrolyse de pneus (type de réacteurs, paramètres opératoires) mais aussi du type et de l'origine des pneus usagés (état de dégradation, origine régionale, compositions), la définition d'une gamme "standard" de noir de carbone récupéré destinée au renforcement d'élastomères est complexe. Cette charge carbonée récupérée a été largement étudiée dans la littérature et une analyse plus approfondie de sa caractérisation sera menée dans une partie suivante. Cependant, la faible valeur ajoutée de ce produit liée au fait qu'il est difficile d'assurer une qualité constante reste souvent un critère limitant au regard des coûts d'exploitation élevés sur des installations à l'échelle industrielle. La tonne de rCB est annoncée entre 500 et 700 € selon la qualité et les fournisseurs [Bruno+2016] alors que la tonne d'un grade de noir de carbone, en fonction de ses propriétés, est estimée entre 800 et 1 200 € et reste fortement dépendante du contexte et perspectives du secteur pétrolier.

La diversité des procédés de thermolyse montre qu'il n'existe pas une seule technologie associée au traitement des pneus en fin de vie, mais bien un ensemble de plusieurs procédés et technologies répondant à certaines contraintes et exigences. En fonction du conditionnement de la matière à traiter, des conditions opératoires d'utilisations retenues pour la thermolyse et des objectifs de valorisation des produits issus du traitement, la technologie retenue devra être la somme de nombreux compromis. Une analyse précise des sortants du procédé, et en particulier de la charge de noir de carbone récupéré se doit d'être entreprise.

1.3 Propriétés et caractérisation du noir de carbone

La morphologie et les propriétés physico-chimiques de la charge de renfort sont très importantes car elles conditionnent la qualité de renforcement de l'élastomère. C'est pourquoi il est essentiel d'étudier de près la caractérisation de ces propriétés, en particulier la structure et la surface spécifique, mais aussi l'activité de surface afin d'avoir des informations précises sur l'interaction entre la charge et le polymère. En effet, depuis que le noir de carbone est utilisé, de nombreuses équipes de recherche se sont intéressées à le caractériser afin de mieux comprendre et de maîtriser les origines des propriétés associées aux noirs de carbone.

L'importance de la caractérisation avait été soulignée par MEDALIA et al. [Medalia+1973] dans les années 1970, et correspond à la période du développement de nombreux grades de noir de carbone par le procédé fourneau. Certaines des techniques de caractérisations développées pendant cette période sont toujours utilisées dans l'industrie pour évaluer la qualité et la performance du noir de carbone.

1.3.1 Propriétés cibles de la classification ASTM

Propriétés texturales et détermination de la surface spécifique

Propriétés texturales

Les propriétés texturales sont déterminantes pour la très grande diversité des applications visées par l'utilisation de matériaux solides divisés. Pour ces matériaux, l'interface entre le solide et une phase liquide ou gazeuse, souvent définie comme la surface ou aire rapportée à un gramme de solide, est appelée surface spécifique.

À la différence de la rugosité de surface, les matériaux poreux sont caractérisés par la présence de cavités, fermées ou ouvertes, plus profondes que larges et qui sont particulièrement responsables d'une surface spécifique importante. Trois classes de tailles de pores sont établies selon l'*International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* [Sing+1985] :

- Les macropores : $d_{pore} > 50 \text{ nm}$
- Les mésopores : $2 \text{ nm} < d_{pore} < 50 \text{ nm}$
- Les micropores : $d_{pore} < 2 \text{ nm}$

La figure 1.18 permet de rendre compte des différentes formes de pores qu'il est possible de rencontrer dans un solide poreux ; (a) rugosité de surface, (b) pores "bouteilles" (taille du pore en entrée est différent de la taille du fond du pore), (c) et (d) pores cylindriques interconnectés, (e) pores "borgnes" (ouverts à une seule extrémité du solide), (f) pores fermés.

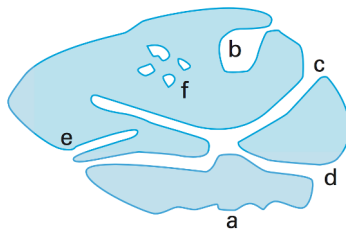


Figure 1.18 – Schéma d'une particule poreuse [Rouquerol+2017]

La porosité, notée ϵ , est définie par la proportion de volume vide (ou pores) sur le volume total occupé par la particule selon l'équation (1.3.1) :

$$\epsilon = \frac{V_p}{V_T} \quad (1.3.1)$$

Avec : V_p , le volume poreux total (porosité ouverte, fermée, intergranulaire) en cm^3 et V_T , le volume total occupé par le solide en cm^3 .

La caractérisation de la distribution de taille de pores est aussi une donnée importante dans la caractérisation des matériaux poreux. Cela consiste à estimer la répartition des pores en fonction de leur largeur. La caractérisation de la texture des solides divisés, c'est à dire l'arrangement géométrique des particules et des pores dans un matériau poreux, s'effectue en général par adsorption de diazote à sa température normale de liquéfaction (77 K). L'analyse permet de générer une isotherme d'adsorption qui est définie comme étant, à une température donnée, l'ensemble des états d'équilibre correspondant à des pressions allant de 0 à la pression de vapeur saturante de l'adsorbable. Comme le montre l'isotherme présentée figure 1.19, et selon la nature du matériau analysé, plusieurs phénomènes peuvent se produire en fonction de la pression relative [Rouquerol+2017] : remplissage des micropores, adsorption mono puis multimoléculaire et condensation capillaire.

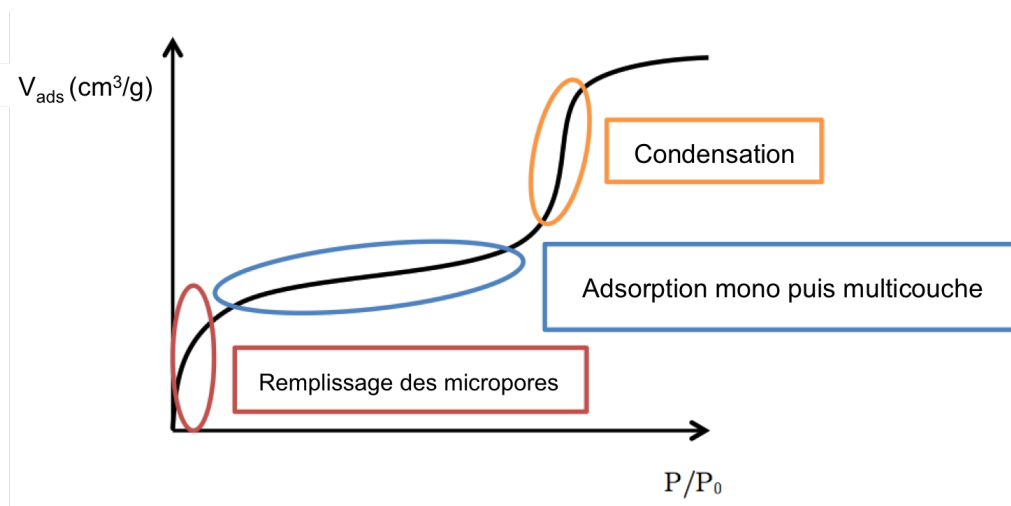


Figure 1.19 – Exemple d'isotherme d'adsorption de diazote à 77 K sur un solide poreux (a) adsorption sur les sites les plus actifs et remplissage des micropores, (b) adsorption monomoléculaire, formation de la monocouche puis adsorption multicouche et (c) condensation capillaire dans les mésopores.

Détermination de la surface spécifique des noirs de carbone

La surface spécifique est une des données les plus utilisées pour caractériser le noir de carbone et les solides divisés en général. Cette valeur donne une estimation de la surface disponible de contact entre la charge de noir de carbone et les chaînes d'élastomères, et permet donc de prédire de façon rapide le caractère renforçant d'un mélange vulcanisé chargé.

Plusieurs méthodes permettent d'évaluer la surface spécifique du noir de carbone, parmi lesquelles la méthode d'adsorption d'iode (ASTM D1510-17) ; une des premières à être utilisée pour le contrôle de la qualité du noir de carbone. Ce test ne donne en revanche qu'une estimation de la surface spécifique réelle. En effet, le diiode I_2 est relativement réactif et des interactions à la fois chimiques et physiques avec des groupes fonctionnels, modifications ou contaminants de surface du noir de carbone peuvent contribuer à la détermination de la

surface spécifique [Janzen+1971]. C'est pourquoi une attention particulière doit être apportée lors de l'utilisation de cette méthode d'analyse sur les échantillons "inconnus", mais reste un test de routine simple et rapide pour le contrôle de la qualité des grades de noir de carbone, relativement purs, et bien connus dans l'industrie.

La méthode la plus utilisée en ce qui concerne la détermination de la surface spécifique des charges de noirs de carbone est basée sur l'adsorption de diazote à 77 K et l'application du modèle BET. Bien que l'utilisation d'argon, de krypton ou de xénon en tant que gaz adsorbant est possible, c'est l'azote qui reste majoritairement le plus utilisé dans l'industrie. Il est possible de déterminer cette valeur directement par un point de mesure mais une mesure par multipoint, généralement entre 5 et 10 valeurs, permet une analyse plus précise et reste souvent privilégiée.

Les valeurs issues du modèle BET sont des données de référence pour la classification des différents grades de noir de carbone (ASTM D6556-17). Il convient cependant de s'interroger sur la pertinence des résultats obtenus vis-à-vis des applications visées :

- Le principal défaut de la caractérisation BET est que la surface spécifique obtenue inclut la présence de micropores dont la surface n'est pas accessible par les chaînes d'un élastomère [Bradley+1996]. Dans le cas où les particules présentent de la microporosité, cette valeur BET est donc surestimée. La méthode *t-plot* permet une détermination de la surface spécifique externe STSA en excluant la microporosité, et rend compte d'une surface plus représentative vis à vis de l'accessibilité des chaînes d'un caoutchouc.
- Une des hypothèses de la théorie BET repose sur le fait que le recouvrement de la monocouche de surface par l'adsorbant est réalisé sur une surface énergétiquement homogène, ce qui n'est pas le cas de la surface du noir de carbone dont la distribution énergétique des sites en surface est hétérogène. Une étude réalisée par GRUBER et al. [Gruber+1994], a permis de montrer que l'adsorption d'azote était diminuée pour les noirs de carbone ayant subi un traitement de graphitisation, ce qui est attribué à la diminution de sites à haute énergie due à une réorganisation de la microstructure en surface des particules.

Une autre méthode assez répandue dans l'industrie du noir de carbone concerne l'adsorption de *Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide* (CTAB). Cette méthode d'analyse en solution aqueuse permet la mesure de la surface spécifique externe, basée sur le recouvrement d'une monocouche de molécules de CTAB sur la surface du noir de carbone suivi d'un titrage du CTAB en excès. Cela permet ainsi de déterminer la surface externe du noir de carbone à partir de la quantité de CTAB adsorbée et d'une calibration préalable avec un noir de carbone connu. En général, les résultats obtenus par cette méthode et par adsorption d'azote présentent une corrélation satisfaisante pour des échantillons dont la surface spécifique est inférieure à environ 100 m²/g. Cette caractérisation de la surface spécifique externe n'est pas influencée par les micropores grâce à la taille des molécules de CTAB. Toutefois, cette méthode n'est plus soutenue par l'industrie du noir de carbone ou du caoutchouc pour plusieurs raisons :

- La méthode est extrêmement sensible à l'opérateur exécutant l'analyse ainsi qu'aux conditions d'analyse (environnement, température, humidité relative), c'est pourquoi l'industrie se tourne principalement vers la méthode BET par adsorption d'azote [Melson2003].
- La méthode CTAB peut être influencée par la chimie de surface ainsi que par les contaminants de surface du noir de carbone [Wampler+1997].

Comme pour la majorité des solides divisés poreux, la porosité dans les noirs de carbone se compose de porosité ouverte et fermée. Selon HESS et al. [Hess+1993], l'hystérèse observée dans le cas d'études sur la détermination de la forme, du volume et/ou de la taille de pores

ne semble pas être observée pour les noirs de carbone, ce qui signifie que la porosité ouverte des noirs de carbone, lorsqu'il y en a, se trouve essentiellement dans la classe microporeuse.

Plusieurs études menées par VOET [Voet1958] et WALKER et al. [Walker+1962] indiquent que des échantillons de différents grades de noirs de carbone ayant subi un traitement oxydant, présentent davantage de porosité (mesurée sous forme de surface ou de volume de pores) que sur ces mêmes échantillons non traités. Il a notamment été remarqué que l'augmentation du phénomène d'oxydation tend à produire des pores de faibles dimensions. Ce constat est cohérent avec un des avantages du modèle de calcul de l'épaisseur statistique t proposé par MAGEE [Magee1995] qui démontre que contrairement à la méthode CTAB, la valeur de surface spécifique externe STSA n'est pas sensible à l'oxydation de surface.

En 1954, une étude de DANNENBERG et al. [Dannenberg+1955] a permis de mettre en évidence l'influence de l'évolution de la porosité des charges de noir de carbone sur les propriétés macroscopiques d'un mélange vulcanisé à base de caoutchouc naturel. L'évolution de la porosité, dont l'augmentation est comprise entre $78 \text{ m}^2/\text{g}$ et $441 \text{ m}^2/\text{g}$, a notamment été réalisée par un traitement oxydant sous air entre 400 et $500 \text{ }^\circ\text{C}$ sans modifications de la taille de particules. Ces travaux ont montré que l'augmentation de la surface spécifique par ce type de traitement tend à retarder le temps de vulcanisation.

Pour résumer, les noirs de carbone obtenus à partir du procédé fournaise, et donc majoritairement ceux destinés à être utilisés en tant que charges de renfort, contiennent très peu de porosité. Cela peut être déterminé grossièrement par différence à partir des données BET multipoint et des données STSA disponibles dans la norme référence ASTM D1765-17 et illustré pour quelques grades dans le tableau 1.7 :

Table 1.7 – Propriétés texturales de certains grades de noir de carbone (d'après ASTM D1765-17)

Classification ASTM	Surface spécifique totale BET (m^2/g)	Surface spécifique externe STSA (m^2/g)	Microporosité extrapolée (m^2/g)
N110	127	115	12
N134	143	137	6
N234	119	112	7
N330	78	75	3
N347	85	83	2
N550	40	39	1
N660	35	34	1
N772	32	30	2

Pour HESS et al. [Hess+1993], la porosité présente dans ces grades de noirs de carbone se trouve à l'échelle microporeuse ($<2 \text{ nm}$) et sous la forme de fentes. L'analyse de la distribution de taille de pores pour ces matériaux reste cependant très complexe, et repose souvent sur des modèles dont la validité des hypothèses reste soumise à débat.

Structure

Ce paramètre est aussi très utilisé dans la caractérisation du noir de carbone. En effet, la détermination de la structure du noir de carbone renseigne sur le volume réel de charge au sein d'un mélange avec élastomère. Il permet de caractériser l'espace vide entre les agrégats rassemblés de façon aléatoire et les agglomérats. Il convient alors de ne pas confondre ce concept de structure spécifique aux noirs de carbone défini historiquement par LADD et al. [Ladd+1945] avec le terme de microstructure, impliquant une étude à l'échelle microscopique.

La principale méthode utilisée actuellement repose sur l'indice d'absorption d'huile (OAN Test ASTM D2414-18), qui était plus communément appelé méthode d'absorption par Dibutyl Phtalate (DBP), le nom ayant changé car la méthode inclut désormais l'utilisation d'huile de paraffine. Lors de ce test, l'huile (DBP ou paraffine) est graduellement ajoutée au noir de carbone au sein d'un mélangeur capable de mesurer le couple engendré par la rotation des pales. Les espaces interstitiels entre les agrégats et les agglomérats se combent progressivement jusqu'à ce que le noir de carbone passe de façon transitoire d'un état de poudre fluide à une masse agglomérée semi-plastique, ce qui engendre donc une nette augmentation de la viscosité et par conséquent une augmentation instantanée du couple. La valeur de la quantité d'huile à cet instant est prise comme référence et permet d'obtenir une valeur de structure pour la charge de renfort d'après l'équation (1.3.2) suivante :

$$\text{Indice d'absorption d'huile (OAN)} = \frac{A}{B} \times 100 \quad (1.3.2)$$

Où A représente le volume d'huile utilisé en cm^3 , B représente la masse de l'échantillon en g et l'OAN est exprimé en $10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$.

En plus de sa réalisation simple et rapide, cette méthode est apparue comme relativement fiable. Il faut cependant noter que la méthode peut être sensible à la chimie de surface de la charge, et que les valeurs obtenues pour des charges de nature différentes (par exemple silices) ne peuvent être comparées de façon directe.

La même méthode d'absorption d'huile peut être appliquée sur des échantillons de noir de carbone préalablement compactés et s'appelle *Compressed Oil Absorption Number (COAN)*. Elle est supposée reproduire la dégradation que peuvent subir les agrégats et agglomérats durant le mélange avec l'élastomère, mais l'absorption d'huile peut mesurer le vide intra-agrégats comme inter-agrégats, et il est donc difficile de se mettre d'accord sur le fait qu'une diminution de l'absorption d'huile serait due à l'effet de compaction de la charge par les conditions de pression ou à une réelle dégradation des agrégats.

Dans tous les cas, quel que soit l'effort appliqué au noir de carbone cela a pour effet de diminuer le volume de vide entre agrégats, mesuré par l'absorption d'huile. Ce test reste cependant d'une très grande utilité dans le cadre d'applications industrielles afin de prédire les propriétés du noir de carbone mélangé avec élastomère, en particulier lorsqu'il est réalisé sur des noirs de carbone pelletisés, cela peut avoir tendance à refléter une distribution de vides inter-agrégats sensiblement plus proche des conditions réelles de mélange avec élastomère (vide comblé par chaînes polymères) que pour un noir de carbone commercial.

Le test du *void volume* est une mesure alternative à l'absorption d'huile. Ce test permet, de façon équivalente au test COAN, de compresser les agrégats de noir de carbone et d'évaluer leur structure. En mesurant la décompression du noir de carbone, il est possible de quantifier un volume de vide "résiduel" (après désagglomération et rupture d'agrégats).

Bien que les mesures de la surface spécifique et la structure soient les plus utilisés pour caractériser le noir de carbone, il ne sont cependant pas suffisant pour comprendre et expliquer le comportement du noir de carbone. La caractérisation du noir de carbone s'effectue à plusieurs échelles ; de l'agglomérat, en passant par l'agrégat et la particule primaire, jusqu'à des structures de l'ordre du nanomètre en surface du matériau, ce qui implique que les techniques d'analyses se doivent d'être adaptées afin d'obtenir l'information voulue à chaque échelle. De plus l'industrie du caoutchouc est généralement focalisée sur le grade du noir de carbone et sur sa qualité de distribution au sein d'un mélange mais une caractérisation plus complète est nécessaire, en particulier pour la surface de la charge, afin d'étendre notre connaissance de la charge en elle-même mais aussi, et surtout, dans le but de prédire son interaction avec l'élastomère.

1.3.2 Structure et morphologie du noir de carbone

Les propriétés et la structure des carbones solides allotropes sont définies principalement à partir de formes cristallines obtenues grâce à la formation de liaisons entre les atomes de carbone : les liaisons σ et les liaisons π , caractéristiques de l'hybridation des orbitales s et p . Comme le montre la figure 1.20, un solide ne présentant que des liaisons sp^2 sera défini comme étant de type graphitique et un solide n'ayant que des liaisons sp^3 sera considéré comme un solide de type diamant. D'après le diagramme ternaire illustré 1.21 par FERRARI et al. [Ferrari+2000], il existe néanmoins de nombreuses formes de carbone liés sp^2 ayant divers degrés d'ordre graphitique. Le carbone amorphe peut, en ce qui le concerne, se définir structurellement par un mélange de liaisons sp^3 et sp^2 pouvant posséder jusqu'à 60 % d'atomes d'hydrogène.

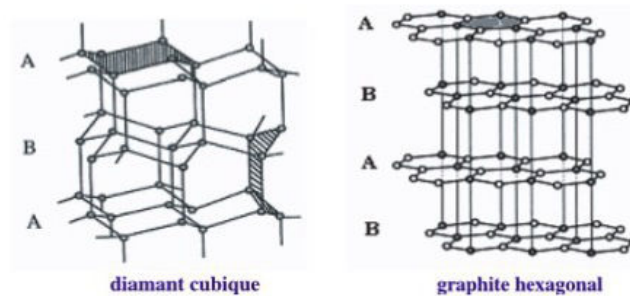


Figure 1.20 – Structures cristallines du diamant (cubique) et du graphite (hexagonal) [Donnet2006]

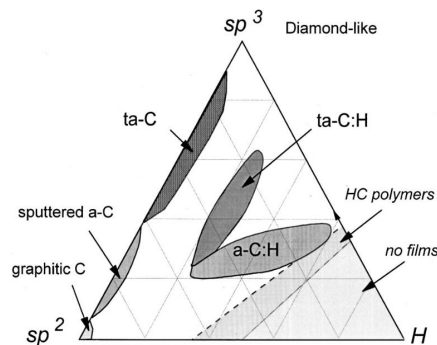


Figure 1.21 – Diagramme de phase ternaire caractéristique des liaisons dans les structures carbonées [Ferrari+2000]

L'association de six atomes de carbone ayant une hybridation caractéristique de liaisons sp^2 forme, dans le plan, un cycle aromatique en forme d'hexagone. Les domaines polyaromatiques plus larges (dimensions de l'ordre de 1 nm) sont la base d'un feuillet de structure hexagonale appelé graphène [Mallet2014]. Ces feuillets existent selon deux configurations; *zig-zag* et *armchair*.

Caractérisation microstructurale des noirs de carbone

L'évolution des techniques d'analyses a permis d'observer, au cours du temps, des "écarts" de structure parfaitement graphitique. C'est notamment le cas des carbones obtenus par carbonisation ou graphitisation et, plus spécifiquement, des noirs de carbone obtenus par combustion incomplète d'hydrocarbures. Comme le remarque le professeur J.-B. Donnet

[Donnet2006], ces carbones présentent une très grande variété de structure de type sp^2 , avec la présence de lacunes atomiques ou d'atomes interstitiels respectivement dans ou entre les plans graphitiques. Ces structures graphitiques imparfaites ont notamment été mises en évidence dans le cadre d'une étude sur des noirs de carbone par l'observation de "nappes" ou "écaillés" de structure graphénique, comme le montre la figure 1.22 obtenue par microscopie à champ proche [Custodero1992].

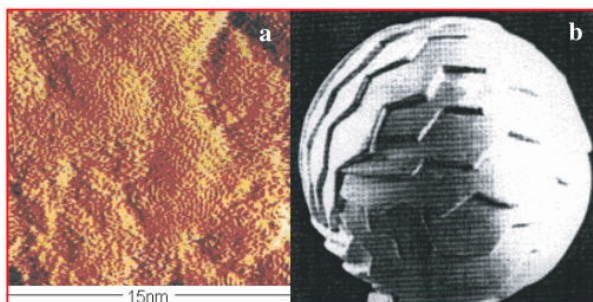


Figure 1.22 – Noir de carbone (a) observé au microscope à effet tunnel (STM) et (b) particule élémentaire modélisée en écaillés [Custodero1992 ; Donnet2006]

Une variété de techniques et méthodes existe pour caractériser la structure et la texture des noirs de carbone. Quelques-unes de ces techniques sont présentées dans cette section, en essayant de mettre en avant les informations et indicateurs pertinents pour distinguer et classer ces charges parmi les divers matériaux carbonés.

Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) permet de déterminer l'organisation structurale d'un matériau cristallin. En diffraction de poudre, la forme de l'espace réciproque (décrite en Annexe E) associé aux structures carbonées désordonnées est particulière. Le diagramme de diffraction, représenté figure 1.23, est un profil d'intensité de la section de cet espace réciproque par la sphère d'Ewald. Il est formé de réflexions $(00l)$ et de bandes $(hk0)$ fortement asymétriques vers les grands angles [Warren1941] pour les carbones turbostratiques. L'intensité de la ligne de base du diffractogramme est liée à la présence de carbone amorphe dans la structure.

La structure interne particulière des noirs de carbone peut être qualifiée de structure graphique cristalline "dégénérée". En effet, selon les grades, la structure carbonée est distribuée entre une forme cristalline du carbone hybridé sp^2 et une forme amorphe du carbone hybridé sp^3 . La DRX a permis d'obtenir des informations sur l'organisation de cette structure particulière, notamment à partir de travaux effectués par WARREN [Biscoe+1942 ; Warren1934] pour lesquels les diagrammes de diffraction composés de pics $(00l)$ tridimensionnels et de pics (hk) "plans" sont caractéristiques d'un arrangement structurel turbostratique, illustré par la figure 1.24. Cette structure singulière, dans laquelle les plans sont parallèles, présente cependant une différence en termes d'orientation et d'espacement entre les feuillets selon la normale au plan de base, comparativement à une structure purement graphique.

Deux paramètres sont le plus souvent recherchés à partir des diffractogrammes : les longueurs apparentes de cohérence perpendiculairement et parallèlement aux plans de graphène, c'est à dire respectivement L_c et L_a . Dans un cristal parfait, la détermination de la taille de cristallite s'effectue en utilisant la formule (2.2.2) de Scherrer [Scherrer1918] sur une raie correspondant à la direction du plan. Dans le cas du graphite, les raies (100) et (002) sont

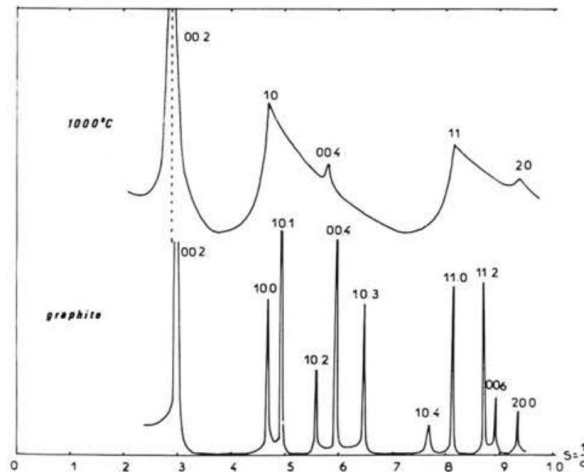


Figure 1.23 – Diagramme de diffraction des rayons X d'un carbone turbostratique (traité thermiquement à 1000 °C) et du graphite [Oberlin+1984]

utilisées pour déterminer respectivement L_a et L_c (les réflexions 110 et 004 respectivement peuvent aussi être dans certains cas préférées [Mallet2014]).

$$L = \frac{K\lambda}{(\beta \cos \theta)} \quad (1.3.3)$$

Avec L la longueur de cohérence (L_a ou L_c en nm), λ la longueur d'onde de la radiation incidente (en nm), β la largeur à mi-hauteur de la raie (en radians), θ l'angle de diffraction (en radians) et K le facteur correctif (sans dimensions) prenant en compte la forme de la raie. Généralement une valeur intermédiaire de 0,9 est utilisé pour K (exactement 0,94 pour une gaussienne et 0,89 pour une pseudo-Voigt).

Les deux réflexions les plus intenses pour les noirs de carbone sont les (002) et (10) [Hess+1993]. Comme la réflexion (10) ne présente qu'une cohérence bi-dimensionnelle, le profil de raie ne peut plus être directement lié à la taille de cristallite selon la formule de Scherrer. Une "correction" du profil de raie pour les empilements turbostratiques a été étudiée par WARREN [Warren1941] qui propose alors un facteur de correction K de 1,84 (dans le cas de feuillets supposés rectangulaires).

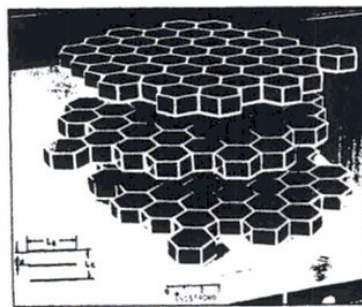


Figure 1.24 – Schéma d'un cristallite présentant une structure de type turbostratique [Sweitzer+1956]

Alors que la distance inter-feuillet ou $d_{(002)}$ du graphite est de 0,335 nm, les études effectuées sur différents grades de noirs de carbone (du N220 au N990) ont indiqué des valeurs supérieures. L'empilement turbostratique et plus particulièrement la rotation des plans associée à ce type de structure empêche un rapprochement optimal des domaines et la distance entre deux feuillets empilés est au minimum de 0,344 nm mais peut être beaucoup plus grande. Selon la méthode de détermination, par analyse d'image à partir de clichés de microscopie ou par DRX, la distance inter-feuillet peut même aller jusqu'à 0,41 nm pour certains grades, sans réelle tendance associée à la taille ou à la structure des particules de noirs de carbone [Hess+1993]. La distance $d_{(002)}$ est obtenue à partir de la position du maximum d'intensité du pic (002), en utilisant la loi de Bragg (2.2.3).

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (1.3.4)$$

Avec d_{hkl} la distance inter-feuillet entre les plans hkl (en nm), θ l'angle de Bragg (exprimé en radians), λ la longueur d'onde de la radiation (en nm) et n l'ordre de diffraction (nombre entier positif).

Ce sont surtout les données issues de DRX qui ont largement permis d'estimer les tailles de cristallite. Pour un noir de carbone, les valeurs moyennes sont comprises entre 17 et 35 Å pour L_a et entre 12 et 17 Å pour L_c dans le cas d'un cristallite "hypothétique", illustré par la figure 1.25, comprenant entre 3 et 4 feuillets carbonés [Wang+2000]. La question de la détermination de la taille de cristallites dans le cas des matériaux carbonés sera également abordée dans la section suivante.

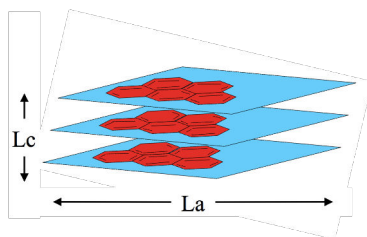


Figure 1.25 – Schéma d'un cristallite "modèle" avec dimensions

Spectroscopie Raman

Comme décrit précédemment, le carbone possède différentes formes allotropiques ; certaines de ces formes sont caractérisées par la présence de structures désordonnées du carbone. Bien que la spectroscopie Raman se soit révélée être une technique très intéressante et pertinente dans le cadre de l'étude des carbones, notamment par la sensibilité de cette technique aux structures pouvant présenter des perturbations de symétrie de translation à court ordre, l'interprétation des spectres obtenus reste globalement soumise à débat au sein de la communauté scientifique. En effet, compte tenu de la diversité et la complexité de ces structures carbonées et du traitement de leurs spectres, il convient d'adopter une approche prudente dans l'extraction d'informations liée à cette méthode.

Le spectre Raman du premier ordre (pour des décalages en longueur d'onde compris entre 1 100 et 1 800 cm^{-1}) d'un graphite hexagonal simple possède un mode E_{2g} correspondant aux vibrations observées à environ 1 580 cm^{-1} . Ce mode, appelé "bande G" pour *graphite*, correspond au déplacement "plan" des atomes de carbone tel qu'illustré dans la figure 1.26. L'introduction de désordre dans une structure graphitique conduit à un élargissement et un déplacement de la bande G ainsi qu'à l'apparition d'un mode de vibration A_{1g} , également représenté dans la figure 1.26. Ce mode de vibration, n'apparaissant qu'en présence de défauts, est caractéristique d'une bande à environ 1 355 cm^{-1} , appelée "bande D" pour *defect*. L'origine de ces structures carbonées désordonnées est multiple : elle peut être due à des

défauts de types lacunes, hétéroatomes interstitiels ou de substitution, Stone-Wales, aux coins et bords de plans carbonés, ou encore à l'orientation et/ou à la dislocations de feuillets de type graphène. [Araujo+2012; Banhart+2011; Pimenta+2007]

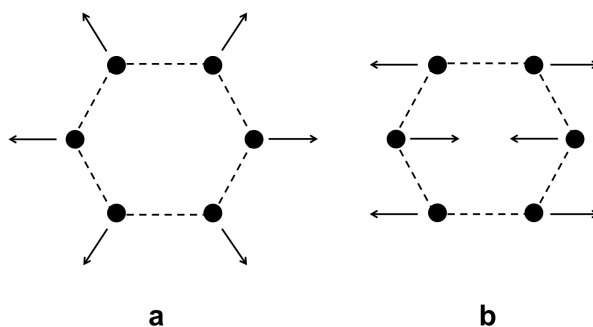


Figure 1.26 – Modes de vibrations à l'origine des bandes (a) D et (b) G

En plus des deux bandes principales D et G, d'autres bandes sont souvent évoquées. L'apparition de ces bandes peut venir du désordre structural de ces matériaux carbonés qui active des modes de vibrations "interdits" dans le cas d'un graphène parfait [Zickler+2006]. Bien que riches en informations structurales, d'autres auteurs parmi lesquels CUESTA et al. [Cuesta+1994] estiment que ces bandes complémentaires sont principalement utilisées afin d'améliorer la qualité du *curve fitting* (ajustement de courbes) lors du traitement du spectre Raman.

Un mode de vibration E_{2g} peut apparaître et accompagner la bande G sous la forme d'un épaulement à $1\,620\text{ cm}^{-1}$; c'est la bande D', également caractéristique d'une structure désordonnée avec des défauts. Une large bande, souvent appelé "vallée" ou D", centrée autour de $1\,500\text{ cm}^{-1}$ est aussi observée dans plusieurs familles de matériaux carbonés et a été attribuée aux structures de carbone amorphes. Ces domaines amorphes sont constitués de composés aromatiques polycycliques (précurseurs de plans de graphène orientés selon un arrangement *onion-like*) et d'autres composés aliphatiques, oxydes métalliques, etc. [Sadezky+2005]. La littérature fait aussi état d'une bande à environ $1\,200\text{ cm}^{-1}$, attribuée principalement aux composés aliphatiques et aux liaisons C-H de cycles aromatiques [Asadullah+2010; Cuesta+1994; Li+2006; Sadezky+2005].

Afin de traiter les spectres Raman selon les modes de vibrations identifiés, il convient d'appliquer un traitement mathématique de déconvolution. Bien qu'il n'existe pas dans la littérature de méthode universelle concernant l'assignation d'un nombre précis de bandes ou l'attribution de types de fonctions spécifiques pour la déconvolution, il est d'usage de rencontrer dans le cas des matériaux carbonés, des travaux dans lesquels les spectres Raman sont déconvolués en deux, trois, quatre ou encore cinq bandes. Un exemple référence d'attribution de cinq bandes pour un noir de carbone est illustré dans la figure 1.27 et détaillé dans le tableau 1.8.

Dans le cas de la spectroscopie Raman appliquée à l'étude des matériaux carbonés, la majorité des études se concentre sur les paramètres suivants : positions, largeurs, profils (fonctions Gaussiennes, Lorentziennes, Breit-Wigner-Fano et/ou combinaisons de ces fonctions) et intensités relatives des pics G et D en priorité [Bokobza+2015; Cuesta+1994]. L'extraction quasi-systématique de la donnée du ratio de la bande D sur la bande G (I_D/I_G) doit être considérée avec prudence lors d'analyses comparatives. En effet, certains auteurs utilisent les hauteurs d'intensité de bandes alors que d'autres se concentrent sur les aires intégrées de ces mêmes bandes.

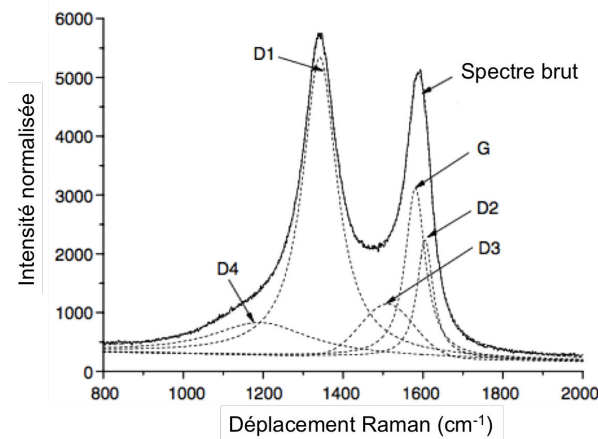


Figure 1.27 – Exemple de déconvolution en 5 bandes pour le spectre Raman du premier ordre ($\lambda = 514 \text{ nm}$) d'un noir de carbone [Sadezky+2005]

Table 1.8 – Exemple d'attribution de cinq bandes Raman à un noir de carbone, adapté à partir de [Asadullah+2010 ; Li+2006 ; Sadezky+2005]

Nom du pic	Position du pic	Description
G	$\approx 1\,580 \text{ cm}^{-1}$	Plan graphitique
D (D1)	$\approx 1\,350 \text{ cm}^{-1}$	Défauts dans les structures graphitiques
D' (D2)	$\approx 1\,620 \text{ cm}^{-1}$	Défauts de surface des structures graphitiques
D" (D3)	$\approx 1\,500 \text{ cm}^{-1}$	Structures carbonées amorphes
I (D4)	$\approx 1\,200 \text{ cm}^{-1}$	Liaisons C-H de cycles aromatiques, chaînes aliphatiques

TUINSTRAS et al. [Tuinstra+1970] ont développé une formule à partir de travaux réalisés sur des matériaux graphitiques, et ont démontré que pour une longueur d'onde incidente de 488 nm, le ratio des intensités I_D/I_G déterminé par spectroscopie Raman était inversement proportionnel à la taille de cristallite L_a (obtenue par DRX) selon l'équation (1.3.5) :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{4,4}{L_a} \quad (1.3.5)$$

Cette formule empirique fait aujourd'hui encore débat parmi les spécialistes de la communauté scientifique des matériaux carbonés [Cuesta+1998 ; Ferrari+2000 ; MalletLadeira+2014], principalement en ce qui concerne la validité de son application en fonction de la taille de domaine L_a . En effet, le comportement du ratio I_D/I_G ne peut pas être considéré comme suivant une évolution strictement linéaire en $1/L_a$ pour des tailles de domaine inférieures à environ 10 nm.

Plusieurs études se sont concentrées sur la possibilité de déterminer avec précision les structures de plusieurs grades de noirs commerciaux. JAWHARI et al. [Jawhari+1995] ont vérifié, en proposant notamment une méthode de déconvolution en trois bandes (deux fonctions Lorentziennes attribuées aux pics G et D et une large Gaussienne attribuée à la vallée situé vers 1500 cm^{-1}), que les noirs de carbone possèdent un certain degré d'ordre structural (avec détermination de L_a), et ne peuvent donc pas être structurellement définis

comme des carbones purement amorphes. L'évolution de la microstructure de plusieurs grades de noir de carbone soumis à des traitements thermiques jusqu'à 2700 °C a aussi été étudiée par spectroscopie Raman [Gruber+1994]. Le signal Raman de chacun des grades étudiés est traité en appliquant une déconvolution en deux bandes G et D, toutes les deux définies par des fonctions Lorentziennes. Les résultats obtenus, en accord avec une étude parallèle réalisée par DRX, confirment des changements de tailles de cristallites induits par le traitement thermique. Ces changements sont dus au phénomène de réorganisation des structures amorphes, des plans graphitiques et à la formation et/ou croissance de microcristallites.

Microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR)

L'hypothèse que les cristallites se présentent de manière aléatoire au sein des particules primaires de noir de carbone a été largement acceptée pendant de nombreuses années par la communauté scientifique. Ce sont des travaux plus récents de microscopie électronique en transmission (MET) dont un cliché est illustré dans la figure 1.28 qui ont permis de mettre en évidence un arrangement plutôt concentrique de plans carbonés avec une tendance à s'orienter parallèlement à la surface et autour de ce qui ressemble à des noyaux de croissance [Ban+1969]. Ces observations semblent confirmer une hypothèse formulée un peu plus tôt par BAYER et al. à partir d'études en diffraction de rayons X [Bayer+1967] : hypothèse selon laquelle les particules primaires du noir de carbone ne sont pas constituées de plans carbonés parallèles formant des cristallites bien définis, par manque d'ordre tri-dimensionnel, mais de plans carbonés individuels définissant une structure paracrystalline illustrée par un modèle également présenté dans la figure 1.28.

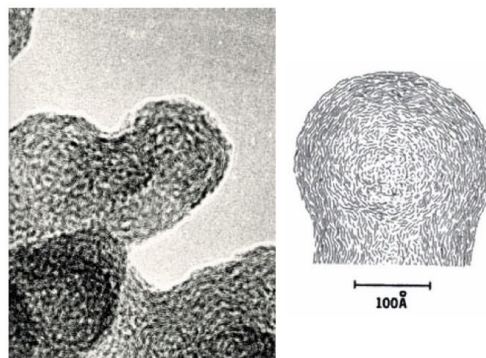


Figure 1.28 – Cliché de noir de carbone N220 obtenu par microscopie électronique à haute résolution (grossissement x 3 000 000) [Ban+1969] et modèle de structure paracrystalline pour une particule primaire de noir de carbone [Hess+1993]

Morphologie

Il est important de souligner que la morphologie des noirs de carbone est restée pendant très longtemps indéterminée même si la charge était très massivement utilisée dans l'industrie. Ce constat est lié à l'échelle des agrégats et particules primaires du noir de carbone qui nécessitent l'utilisation de la microscopie électronique en transmission. La morphologie des noirs de carbone comprend à la fois l'observation de la taille des particules primaires et la morphologie liée à la structure de l'agrégat.

La microscopie électronique en transmission a permis d'observer le caractère irrégulier, et sous forme d'agrégats de sphères partiellement fusionnées [Hess+1973 ; Hess+1993]. La structure ramifiée des agrégats les rend particulièrement volumineux. C'est ce volume apparent qui est généralement défini comme la structure du noir de carbone et qui joue un rôle important lors du mélange avec un caoutchouc. Alors que l'effet de la structure peut être mesuré par

différentes techniques (voir section 1.3.1), des travaux ont été réalisés afin d'illustrer et d'établir une classification des noirs de carbone selon plusieurs catégories définies par les formes suivantes : sphéroïdale, ellipsoïdale, linéaire et branché [Herd+1992 ; Hess1991]. Ces formes sont représentées dans la figure 1.29.

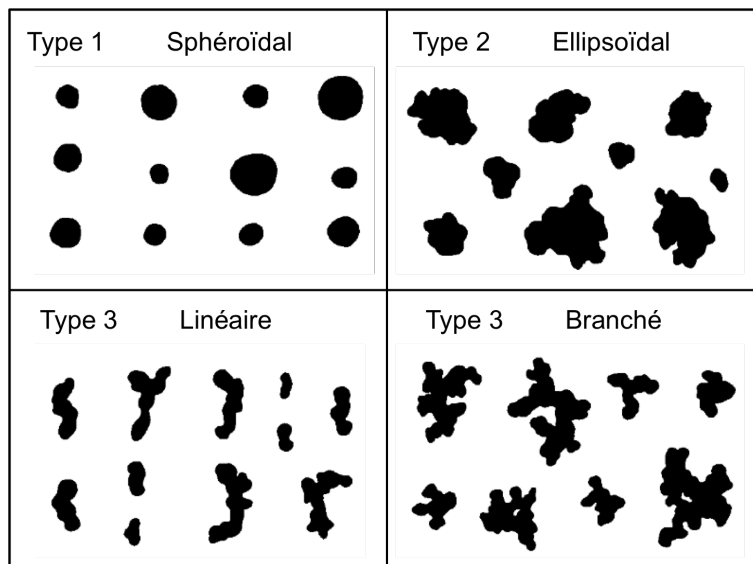


Figure 1.29 – Classification des catégories de formes d'agrégats de noir de carbone, d'après [Herd+1992]

Bien que les particules primaires constituant l'agrégat de noir de carbone n'existent pas par elles-mêmes, leur taille est importante car elle définit la surface d'interaction entre le noir de carbone et la matrice élastomère. La taille des particules primaires peut également être estimée à partir de l'analyse d'image des clichés de MET mais les techniques d'adsorption ont permis d'obtenir plus efficacement la surface spécifique. Un exemple de clichés obtenus par MET pour plusieurs séries de grades de noir de carbone est présenté dans la figure 1.30.

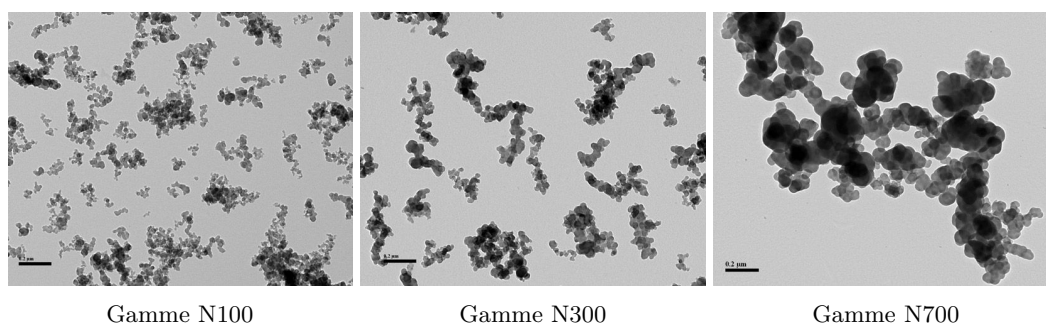


Figure 1.30 – Clichés de MET (échelle : 0,2 µm) pour trois séries de grades de noir de carbone [Karl2015]

Bien que les microscopies électroniques à balayage ou à transmission soient fréquemment utilisées pour l'étude morphologique de solides divisés, le caractère spécifique de la surface du noir de carbone justifie l'utilisation de techniques complémentaires. De nombreuses études ont été menées et ont permis de caractériser la morphologie de surface du noir de carbone à l'aide de la microscopie à effet tunnel. Cette technique a l'avantage de pouvoir distinguer les hybridations sp^2 et sp^3 du carbone. En particulier, les travaux de DONNET et al. [Donnet+1992] ont pu démontrer que la surface du noir de carbone était particulièrement

ordonnée et que les zones associées à la structure amorphe devaient en fait être identifiées comme étant des sites chimiques réactifs situés aux bords des plans graphitiques. Leurs observations ont permis de proposer un nouveau modèle de surface du noir de carbone avec une structure en *écaillés* ou *onion-like* comme représenté dans la figure 1.31.

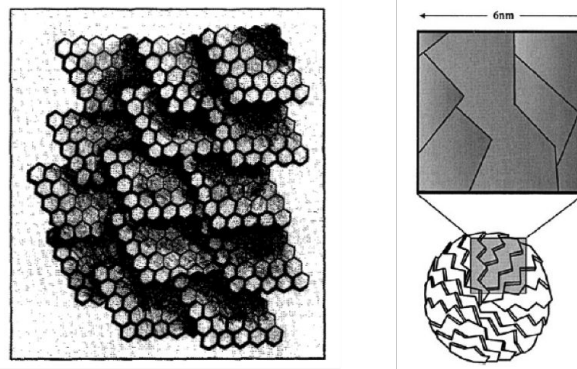


Figure 1.31 – Modèle de structure de la surface du noir de carbone [Donnet+1993b]

Un autre aspect à appréhender est la rugosité de surface des particules. Plusieurs techniques ont été utilisées afin de caractériser cette rugosité de surface ; la microscopie à effet tunnel, l'adsorption de gaz, la diffusion des rayons X à petits angles (SAXS) ou encore la microscopie à force atomique (AFM). Il faut noter que les résultats des mesures obtenues par ces deux dernières techniques prennent en compte un modèle de noir de carbone qui repose sur la géométrie fractale [Gerspacher+1991]. Selon des travaux utilisant une méthode par adsorption de gaz [Schröder+2007; Xu+1996], il est possible d'exprimer un coefficient de dimension fractale de surface appelé D_s . Ce coefficient semble stable pour l'ensemble des différents grades de noir de carbone issus du procédé *furnace*.

Ce constat ne permet donc pas d'expliquer que la différence de potentiel de renfort des charges de noir de carbone est due à une simple différence de rugosité de surface. En revanche, les résultats obtenus en SAXS par GÖRITZ et al. [Göritz+1999] semblent indiquer que la rugosité de surface diminue lorsque le diamètre des particules primaires de noir augmente. Cette observation suggère que plus le diamètre de particule primaire est important, plus les nanocristallites de surface ont tendance à adopter un arrangement régulier. Cette tendance est donc en contradiction avec les résultats obtenus par adsorption de gaz.

1.3.3 Physico-chimie de surface du noir de carbone

Comparativement à la structure et la morphologie, la physico-chimie de surface du noir de carbone n'a été, pendant longtemps, que partiellement étudiée. L'analyse de ces charges s'est principalement améliorée avec le développement de techniques d'analyses avancées. Dans cette partie, la caractérisation des propriétés physico-chimiques de surface se limite à l'étude de la chimie et de l'énergie de surface de ces charges.

Chimie de surface du noir de carbone

Impuretés

Les conditions associées aux opérations des différents procédés de fabrication du noir de carbone font que la surface du noir de carbone est composée à la fois d'impuretés organiques et d'impuretés minérales. Les impuretés organiques sont principalement des hydrocarbures polyaromatiques (HAP) qui s'adsorbent sur le noir de carbone en très faible quantité. La présence d'impuretés minérales dans le noir de carbone produit commercialement est liée à la qualité de la matière première mais également à plusieurs étapes du procédé de fabrication (trempe et pelletisation principalement). Il a cependant été démontré que les impuretés

organiques n'avaient pas d'effet significatif sur le caractère de renfort du noir de carbone [Custodero1992].

La plupart des grades ASTM utilisés dans l'industrie du caoutchouc sont issus du procédé *furnace* et même si des différences existent, ils partagent globalement des caractéristiques de chimie de surface similaires. Pour ces grades, le carbone élémentaire est généralement présent à plus de 97 % et les autres constituants majeurs sont l'oxygène (0,2-1,5 %), l'hydrogène (0,2-0,8 %), et l'azote (0,05-0,3 %). Les teneurs en soufre sont généralement liées au type de matière première utilisée et varient entre 0,2 et 1,2 %.

Fonctions oxygénées

Historiquement les groupes oxygénés en surface des noirs sont considérés comme étant les groupes influençant majoritairement les propriétés physico-chimiques des noirs de carbone. En effet, l'interaction entre le noir de carbone et le caoutchouc naturel a longtemps été considérée comme étant la conséquence de réactions chimiques entre les groupes acides de surface du noir de carbone et les parties basiques de la structure du caoutchouc. La caractérisation de ces fonctions oxygénées et hydrogénées à la surface des noirs de carbone a donc fait l'objet de nombreuses études impliquant les techniques d'analyses listées ci-dessous :

- Désorption thermique
- Neutralisation basique
- Titration thermométrique et radiométrique
- Analyse directe par réactions chimiques
- Spectroscopie infrarouge et photoélectronique par rayons X (XPS)

L'utilisation de ces techniques, appliquées aux noirs de carbone, a permis d'évaluer et d'établir la présence de groupes fonctionnels de surface tels que : carboxyles, lactones, phénols, quinones, aldéhydes, cétones ou encore des structures de type hydroquinones ou éthers [Donnet+1993a]. La diversité des méthodes, ainsi que les différents types de noir de carbone étudiés, ne donnent que des résultats très spécifiques qui ne peuvent pas être généralisés à l'ensemble des noirs de carbone. La présence de ces groupes oxygénés en surface est certainement liée à une oxydation lors du procédé de fabrication, durant l'étape de pelletisation, de séchage ou de post-traitement oxydant pour des applications particulières.

Par exemple, la désorption thermique couplé à une micro-chromatographie gazeuse permet de caractériser la nature et la quantité des groupes oxygénés présents en surface. Cette technique a notamment été utilisée par RIVIN [Rivin1971] sur plusieurs grades de noir de carbone pour une montée en température jusqu'à 1500 °C. L'analyse des oxydes de carbone (CO) et (CO₂) libérés au cours de la chauffe permet de renseigner sur la nature des fonctions oxygénées. D'après la littérature, la désorption de (CO₂) résulte de groupes fonctionnels du type acide carboxylique, lactone et peroxyde tandis que la désorption de (CO) est issue de groupes du type phénol, quinone et pyrone. Généralement, les groupes carboxyliques, peroxydes et lactones commencent à désorber à de faibles températures (400-600 °C) comparativement aux groupes phénols, quinones et pyrones (600-900 °C).

Ces groupes oxygénés en surface sont proportionnellement plus importants pour des noirs issus du procédé tunnel (teneur en oxygène varie entre 3 et 8 %) en comparaison avec des noirs issus du procédé *furnace* (teneur en oxygène entre 0,2 et 1 %). Cela est probablement dû au traitement sous air à des températures allant jusqu'à 600 °C auquel sont soumis les noirs de carbone issus du procédé tunnel, ce qui entraîne une fixation additionnelle de l'oxygène sur le carbone.

Bien que la présence des groupes oxygénés en surface des noirs de carbone issus du procédé *furnace* soit démontrée, leur seule faible quantité (0,2-1 %) ne semble pas avoir un rôle significatif dans le processus de renforcement [Wampler+2016]. Une représentation de ces

groupes fonctionnels en surface du noir de carbone est donnée figure 1.32. La présence des groupes fonctionnels carboxyles, lactones et cétones est cependant remise en cause par Gerspacher [Gerspacher+1999; Gerspacher2009] qui affirme que ces groupes ont été très étudiés pour des noirs issus du procédé tunnel et ont été trop largement généralisés de manière incorrecte aux noirs issus du procédé fournaise.

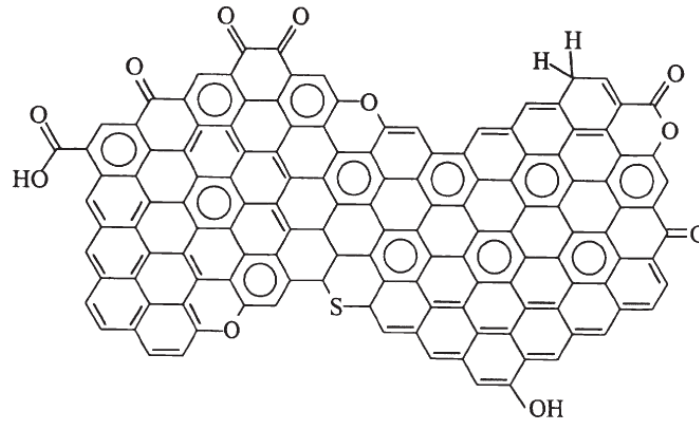


Figure 1.32 – Groupes fonctionnels en surface du noir de carbone [Donnet+2013]

La DRX a permis de montrer que ces hétéroatomes d'oxygène étaient retenus ou liés aux atomes de carbone situés au niveau des défauts des feuillets, des arrêtes et coins des feuillets aromatiques, ou directement au sein de ces mêmes feuillets créant des systèmes hétérocycliques. Ces atomes de carbone ont en effet tendance à réduire leur énergie potentielle et donc à se stabiliser en formant des liaisons avec ces hétéroatomes. Cette oxydation de la surface des particules a pour conséquence d'abaisser le pH associé à ces charges et donc à changer (allonger) la cinétique de vulcanisation.

Hydrogène

L'hydrogène est le second hétéroatome inévitablement présent dans le noir de carbone. Il est présent de 0,2 à 0,8 % principalement lié au carbone sous la forme de liaisons C-H, mais est aussi présent en tant qu'élément des groupes hydroxyles, phénols, hydroquinones ou sous la forme d'eau adsorbée chimiquement.

BANSAL et al. [Bansal+1971] ont démontré que le phénomène de chimisorption de l'hydrogène intervenait sur des sites à la surface du carbone associés à des énergies d'activations différentes. Cette chimisorption a lieu préférentiellement sur les atomes de carbone situés sur les arrêtes et coins des cycles aromatiques à l'origine des cristallites ainsi qu'au niveau des zones non cristallines (amorphes) de la surface.

Bien que certains auteurs considèrent la présence de groupes fonctionnels en surface des noirs de carbone comme étant négligeable, une orientation tend à s'intéresser à la quantité et à la forme sous laquelle on retrouve les atomes d'hydrogène. L'activité de surface de l'agrégat de noir de carbone repose sur la disponibilité des arrêtes/frontières entre cristallites et des défauts de surface. Ces régions, avec des densités importantes d'électrons π , seraient à la fois les sites actifs responsables d'une interaction charge-charge mais aussi d'une interaction avec les électrons π issus des liaisons insaturées de la structure de l'élastomère. D'après les travaux de Gerspacher et al. [Gerspacher+1999], ces régions présentent des carbones hybridés sp^3 avec des teneurs importantes en hydrogène. Les teneurs en hydrogène de ces sites spécifiques peuvent alors être utilisées afin de quantifier la présence de carbone amorphe.

La corrélation entre la teneur en hydrogène des noirs de carbone et certaines propriétés mécaniques d'un élastomère chargé a aussi été le sujet de travaux de recherche [Hess+1988; Papirer+1969]. En effet, HESS et al. [Hess+1988] ont étudié l'influence de la teneur en hydrogène mesurée par analyse élémentaire de 34 grades de noirs de carbone (combinée à des mesures de surface spécifique et de DBP) sur la réactivité de surface ainsi que leurs conséquences sur les propriétés cibles d'élastomères chargés destinés à des applications bande de roulement, notamment la résistance à l'abrasion. Il a été possible d'observer que cette réactivité de surface, liée à la teneur en hydrogène, était la propriété permettant la meilleure corrélation avec les variations de propriétés mécaniques pour des noirs de carbone dont la surface spécifique est comprise entre 109 et 147 m²/g. Entre 74 et 100 m²/g, la seule surface spécifique semble être le facteur déterminant pour ces mêmes propriétés de résistance à l'usure.

Autres groupes

En plus des groupes oxygène et hydrogène, le noir de carbone peut contenir jusqu'à 1,2 %m de soufre résultant directement de la matière première d'origine aromatique contenant des composés thiophènes, sulfures, et thiols. Ce soufre peut exister sous différentes formes : soufre élémentaire, sulfate inorganique, ou composés organo-soufrés. Selon DONNET et al. [Donnet+1993a], le soufre sous sa forme élémentaire peut contribuer à la réticulation durant le procédé de vulcanisation alors que le soufre lié chimiquement n'est généralement pas réactif. Ce constat est appuyé par WANG et al. [Wang+2000] pour qui les hétéroatomes de soufre liés chimiquement se retrouvent majoritairement contenus au sein même du noir de carbone et ne sont donc pas réactifs/accessibles. Par conséquent, il est peu probable que ce soufre ne contribue à la réticulation au même titre que le soufre élémentaire ou le soufre ajouté en tant qu'agent de vulcanisation.

De la même manière, l'azote retrouvé dans le noir de carbone est issu de composés hétérocycliques initialement présents dans la matière première. Les noirs de carbone obtenus par l'utilisation de composés pétroliers présentent notamment des teneurs d'azote plus faibles que ceux issus de dérivés houillés.

Caractérisation avancée des groupes de surface et d'extrême surface

Une caractérisation plus spécifique de ces groupes est nécessaire afin de tenter d'évaluer un lien avec le caractère renforçant de ces noirs de carbone. C'est pourquoi des techniques d'analyses plus récentes comme la spectroscopie XPS ou la spectrométrie SIMS/ToF-SIMS sont considérées. Ces deux méthodes permettent en effet de travailler aux échelles adaptées, d'interactions superficielles, fournissant des informations complémentaires sur la chimie de surface et d'extrême surface.

La spectroscopie XPS est une technique basée sur l'effet photoélectrique et permet d'analyser la structure chimique et électronique de matériaux en extrême surface, typiquement de 5 à 10 nm. Cette analyse est principalement utilisée afin de fournir une réponse quantitative sur les éléments présents à la surface d'un échantillon. Cependant, la nature des matériaux carbonés conduit généralement à l'obtention de spectres fortement convolués par les multiples états d'oxydation possibles du carbone, ce qui complique les analyses et l'interprétation. Malgré ce constat, la spectroscopie XPS a très largement été appliquée à l'analyse de carbone sous plusieurs formes, allant du film de carbone amorphe ou *diamond-like* [Mérel+1998; Taki+1998], au graphite [Blyth+2000] et graphène [Blume+2015], aux nanotubes de carbone [Barinov+2009], aux fibres de carbone [Desimoni+1990] et aux chars de pyrolyse [Nishimiya+1998; Smith+2016a]. Ces travaux impliquent la détermination du pic principal du carbone et des pics secondaires associés aux différentes liaisons carbone-oxygène.

L'utilisation de la spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) en mode statique (très faible courant d'ions primaires) permet de limiter la profondeur d'analyse. Cela rend possible une analyse d'extrême surface, généralement sur les 2 ou

3 premières couches atomiques ainsi qu'une limite de détection très faible, de l'ordre du ppm pour certains éléments. Malgré sa très haute sensibilité et la possibilité de détecter l'environnement moléculaire complet de l'atome étudié, la limitation de cette technique réside dans l'interprétation quantitative des intensités des fragments d'ions émis. C'est pourquoi il reste souvent nécessaire de compléter cette analyse par l'utilisation d'autres techniques de surface telles que la spectroscopie XPS permettant une analyse plus quantitative.

Certains travaux sur l'utilisation de ces techniques pour la caractérisation spécifique du noir de carbone sont présentés dans le tableau 1.9. Un exemple de spectre général et de pic primaire du carbone obtenu par BERTRAND et al. [Bertrand+2002] pour un noir de carbone N234 est présenté dans la figure 1.33.

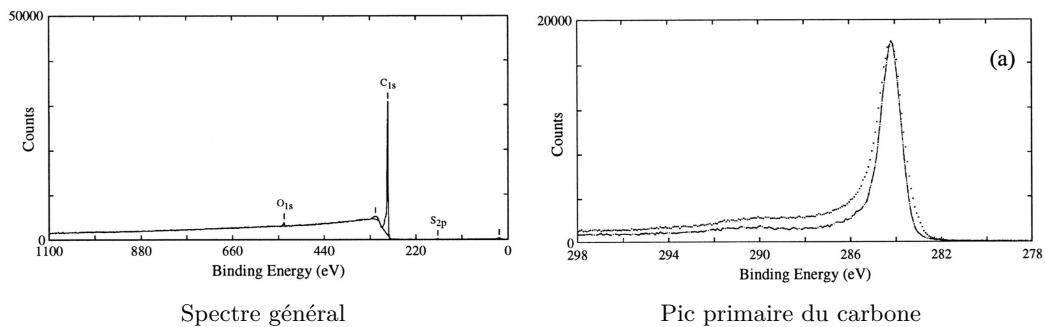


Figure 1.33 – Exemple de spectre XPS pour le noir de carbone N234 [Kar12015]

Le caractère variable des grades de noirs étudiés et des informations recherchées par les différents auteurs ne nous permet pas une comparaison directe. Cependant, il est possible de constater globalement une homogénéité relative en termes de résultats, et plus précisément en ce qui concerne la détermination de groupes fonctionnels oxygénés. Ces mesures à l'échelle de la couche atomique associées à une très haute sensibilité permet donc de compléter certains résultats obtenus par analyse thermique ou par titrage acido-basique.

Plus que la simple étude de surface, la spectrométrie ToF-SIMS a aussi fait l'objet d'un intérêt particulier de la part de certains auteurs pour l'étude des interactions noir de carbone-élastomère à l'échelle moléculaire, notamment parce que l'utilisation principale de cette technique concernait jusqu'alors la caractérisation de surface de matériaux polymères.

En effet, AYALA et al. [Ayala+1991] ont proposé une étude exploratoire de surfaces issus de différentes formulations d'élastomères non vulcanisés (NR, PBR, SBR chargés avec noir de carbone N-121 standard et traité à 1 000-1 100-1 500 °C). Leurs travaux de spectrométrie SIMS en mode statique se sont concentrés sur l'interaction charge-polymère à partir de l'analyse des variations d'intensités relatives spécifiques et moyennes des pics issus des spectres positifs.

Par ailleurs, BERTRAND et al. [Bertrand+2002] ont étudié des modèles d'interactions charge-élastomère préparés à partir de couches de SBR adsorbées en solution sur le noir de carbone. La caractérisation de ces couches sous la forme d'élastomère lié a mis en évidence un changement de conformation des chaînes polymériques à l'interface avec la charge après adsorption. L'interprétation des résultats obtenus par l'analyse des spectres et leurs intensités a permis de proposer un mécanisme d'interaction préférentielle des groupes styrène (majoritairement) et des groupes 1,2-vinyles (minoritairement) du SBR sur la surface du noir de carbone, probablement au niveau des arrêtes des plans de cristallites connues pour leur réactivité.

Table 1.9 – Études traitant de la détermination des groupes fonctionnels en surface du noir de carbone par XPS et/ou (ToF-)SIMS

Référence	Technique(s)	Résultats groupes fonctionnels et observations
[Papiret+1978]	XPS	Spectre C_{1s} : pic asymétrique, présence de liaison C-C et/ou C-H et liaison carbone oxygène Spectre O_{1s} : pic asymétrique, suggère la présence de 2 ou 3 formes de liaisons carbone oxygène mais pas de conclusions définitives sur la nature des structures oxygénées
[Rosell2007]	XPS	Spectre N1s (après déconvolution) : majoritairement groupes pyridines, nitriles et oxygénés Spectre O_{1s} (après déconvolution) : majoritairement groupes carboxyliques et éther Résultat : il est possible d'inclure l'élément azote dans la composition de surface du noir de carbone par différents traitements de fonctionnalisation par plasma (azote ou azote/ammoniac)
[Bradley+1995]	XPS	Spectre C_{1s} : présence d'un pic additionnel en plus du pic principal C-C/C-H, peut être attribué à des groupes acides carboxyliques et/ou esters Augmentation de la teneur en O de N330 (avec traitement oxydant) semble perturber la structure carbonée de surface
[Poleunis+2000]	ToF-SIMS	Spectre positif : détection de nombreux groupes hydrocarbonés ($C_xH_y^+$) riche en hydrogène, faibles signaux d'hétéroatomes (Na^+ et K^+) et de groupes oxygénés (H_3O^+ , CH_3O^+ , $C_2H_5O^+$, $C_3H_7O^+$) Spectre négatif : détection de groupes hydrocarbonés ($C_xH_y^-$), d'hétéroatomes (F^- et Cl^-), de groupes oxygénés (O^- , OH^- , O_2^- , C_2O^- , C_2OH^- , $COOH^-$) et de groupes azotés et soufrés (S^- , SH^- , SO^- , HSO^- , SCN^- , CN^- , CNO^- , CNH^- , NO_x^- , SO_2^- , HSO_2^- , SO_3^- , HSC_3^- , SO_4^- , et HSO_4^-) Spectre S_{2p} : confirme la présence de groupes SH (majoritairement) et SO_4
[Strzemiecka+2014]	XPS	Spectre C_{1s} (après déconvolution) : C-C/C-H et C-O (majoritaire pour tous les échantillons), et C=O, COO^- Spectre O_{1s} (après déconvolution) : C-O et C=O majoritaires pour tous les échantillons, COO^- Résultat : la quantité de groupes fonctionnels n'est pas associée à la surface spécifique (de 32 à 178 m^2/g)
[Bertrand+1999]	ToF-SIMS	Spectre positif : détection de groupes hydrocarbonés C_xH_y ($x \leq 8$), teneur importante en H et présence de quelques hétéroatomes : Na^+ , Si^+ Ions oxygénés : $C_2H_3O^+$, CHO^+ , CH_3O^+ , $C_2H_5O^+$ Spectre négatif : détection de O^- , OH^- , F^- , CN^- , S^- , Cl^- , $(H)SO_4^-$ et ses fragmentations $(H)SO_3^-$, SO_2^- , détection aussi de faibles pics pour groupes oxygénés : CH_3O^- , C_2O^- , $C_2H_3O_2^-$ Spectre dominé par pic C_{1s} avec présence de pics faibles O_{1s} et S_{2p}
[Ayala+1990 ; Ayala+1991]	XPS	Pic O_{1s} : présence de groupes carbonyles C=O, carboxyles O=C-O, et de C-O, et pic S_{2p} : présence de groupes SH et SO_4 Résultat : les groupes majoritaires détectés sont : SH, SO_4 , $COOH$, C-O, C=O, CN, F et Cl
[Ayala+1990 ; Ayala+1991]	SIMS	Spectre positif : détection de groupes hydrocarbonés CH_3^+ , $C_2H_x^+$, $C_3H_x^+$, $C_4H_9^+$, $C_7H_7^+$, teneur importante de H en surface Spectre négatif : détection majoritaire de pics pour C^- , CH^- , OH^- , C_2H^-
	XPS	Pics obtenus pour le spectre négatif montre une diminution significative d'intensité pour les échantillons soumis au traitement de graphitisation, indication direct de la réduction d'hydrogène en surface avec l'augmentation de la température Spectre O_{1s} : C-O, O-C=O et C=O, attribué respectivement aux groupes C-OH, $COOH$, et C=O Résultat : mise en évidence de l'impact du traitement oxydant par plasma sur le type de groupes fonctionnels détectés

Énergie de surface

Il est maintenant admis dans la littérature que les paramètres du noir de carbone influençant majoritairement le phénomène de renforcement des élastomères sont : la taille des particules (et par extension la surface spécifique), la structure et l'activité de surface. L'activité de surface joue un rôle primordial sur les différentes interactions charge-élastomère, charge-charge mais aussi charge-ingrédient dans un système de mélange considéré. Il faut cependant différencier l'activité de surface au sens chimique du terme, reliée à la réactivité des groupes fonctionnels en surface de la charge, et au sens physico-chimique pour lequel ce paramètre permet de déterminer la capacité d'adsorption sur cette même surface.

Bien que la détermination de groupes fonctionnels en surface des charges soit rendu possible par les différentes techniques mises en évidence dans la section 1.3.3, leur impact direct sur les propriétés macroscopiques des élastomères n'est pas clairement démontré. Lorsque des élastomères hydrocarbonés typiquement utilisés dans l'industrie pneumatique/caoutchoucs techniques sont considérés, l'énergie de surface semble avoir un effet plus important que la simple nature chimique des groupes de surface du noir de carbone, sur les propriétés mécaniques de ces élastomères chargés.

L'énergie de surface γ_s associée à une charge de noir de carbone comprend, dans sa version simplifiée du modèle de FOWKES [Fowkes1962 ; Fowkes1964], deux composantes représentées dans l'équation (1.3.6) :

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad (1.3.6)$$

où γ_s^d est la composante relative aux interactions dispersives (London), et γ_s^{sp} est la composante relative aux interactions spécifiques ou polaires, donc aux molécules ayant des moments dipolaires permanents.

Par extension au système considéré, γ_s^d représente la composante correspondant aux interactions charge-matrice (élastomère) et γ_s^{sp} est la composante correspondant aux interactions charge-charge (généralement associée à la capacité de formation du réseau de charge).

Caractérisation de l'énergie de surface

Il faut noter le peu de publications traitant de la mesure de l'énergie de surface du noir de carbone. Cela est en partie dû à la difficulté de réaliser ce type de mesure sur des surfaces aussi aléatoires et hétérogènes. Malgré ce constat, plusieurs techniques d'analyses ont été utilisées et ont permis d'estimer l'énergie de surface de ce type de charge.

GONZÁLEZ-MARTÍN et al. [GonzálezMartín+1997] ont utilisé la calorimétrie d'immersion afin d'estimer l'énergie de surface pour un noir de carbone de la série BP2000 commercialisé par Cabot. Cette estimation a été réalisée à l'aide de plusieurs solutions (eau, benzène, formamide, etc.) par une approche impliquant des interactions intermoléculaires de type Lifshitz-van der Waals et acide-base. La technique possède néanmoins l'inconvénient de ne donner qu'une valeur moyenne d'énergie de surface alors qu'il est admis que l'adsorption de chaînes polymériques intervient préférentiellement sur les sites de haute énergie de surface et non pas de façon homogène sur la surface de la charge.

Cette dernière observation justifie l'utilisation de la chromatographie gazeuse inverse (CGI). Les travaux pionniers réalisés par WANG et al. [Wang+1991] et PAPIRER et al. [Papirer+1991] sur la caractérisation de noirs de carbone à partir de cette technique d'analyse ont permis de démontrer tout son intérêt. À la différence de la chromatographie analytique classique, le solide étudié est utilisé en tant que phase stationnaire et des molécules pures, appelées molécules sondes, sont injectées au sein de la colonne chromatographique. L'analyse résulte de l'adsorption et de la désorption successives de ces molécules sondes sur le solide d'étude. Les composantes dispersives et spécifiques du solide étudié peuvent être déterminées en fonction

de la nature de la molécule sonde utilisée (voir tableau 1.10). Un exemple de molécules sondes adaptées à la nature chimique de plusieurs familles de caoutchoucs est présentée dans la figure 1.34.

Table 1.10 – Types d’interactions en fonction des molécules sondes utilisées en mode dilution infinie.

Nature de la sonde	Paramètre déterminé	Type d’information
Alcanes linéaires	Composante dispersive de l’énergie de surface γ_s^d	Interactions charge-matrice
Alcanes cycliques ou ramifiés	Indice de nano-morphologie I_m	Rugosité de surface
Polaires	Composante spécifique de l’énergie de surface γ_s^{sp}	Interactions charge-charge





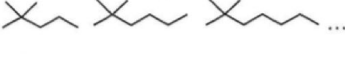
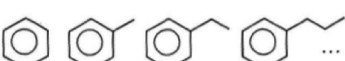
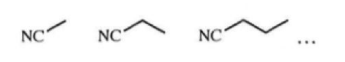
Nature de la sonde	Structure chimique des sondes	Analogie élastomère
n-alcanes		EPR : caoutchouc copolymère éthylène-propylène
n-1-alcènes		NR, BR : caoutchouc naturel ou butadiène
n-trans-3-alcènes		NR, BR : caoutchouc naturel ou butadiène
3-méthyl-1-alcènes		HV-BR: caoutchouc vinyle-butadiène (haute viscosité)
2,2-diméthyl-1-alcane		IIR : caoutchouc copolymère isobutylène-isoprène
Alkylbenzène		SBR : caoutchouc copolymère styrène-butadiène
Nitriles		NBR : caoutchouc copolymère acrylonitrile-butadiène

Figure 1.34 – Molécules sondes utilisées pour la caractérisation du noir de carbone et analogues polymères, d’après [Wang+1991].

La perte des sites les plus énergétiques d’un noir de carbone se traduit, grâce à des travaux réalisés sur un grade N375, par une diminution globale de l’énergie de surface et notamment de sa composante dispersive de 257 mJ/m^2 à 188 mJ/m^2 après un traitement de graphitisation. Ses propriétés d’adsorption à $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (enthalpie d’adsorption et interaction spécifique de plusieurs sondes) sont également réduites après graphitisation [Wang+1991]. Ces diminutions ont pour conséquence d’impacter négativement le potentiel de renforcement des charges, en particulier les valeurs de module et de résistance à la traction, ainsi que la résistance à l’abrasion. Ces mêmes travaux menés par WANG et al. [Wang+1991] se sont également concentrés sur les valeurs de composante γ_s^d en fonction de la surface spécifique de plusieurs grades noirs de carbone. Malgré l’augmentation presque linéaire des valeurs de γ_s^d avec la surface spécifique des différents noirs, il a été démontré que ces différences de composantes dispersives étaient associées à la microstructure des noirs de carbone, et en particulier à la taille des cristallites L_c , plutôt qu’à leur surface spécifique ou à la taille de particules.

PAPIRER et al. [Papirer+1999] ont utilisé à la fois la dilution infinie et la dilution finie pour analyser les différences entre plusieurs matériaux carbonés (graphite, noir de carbone et fullerènes). Au moins deux familles de sites d'adsorption ont été observées de façon majoritaire pour le graphite et le noir de carbone. Des valeurs importantes de composante dispersive pour le noir de carbone, comprises entre 174 mJ/m^2 et 204 mJ/m^2 , viennent confirmer l'existence de sites de haute énergie, ces sites ne représentent néanmoins qu'une faible proportion par rapport au nombre total de sites à la surface. Les valeurs de composantes dispersives varient d'une étude à l'autre mais oscillent entre 70 mJ/m^2 et 270 mJ/m^2 pour l'ensemble des grades de noir de carbone [Leblanc2002].

D'autres techniques de caractérisation, basées sur la Sorption Dynamique de Vapeurs (DVS), sur la mesure d'angle de contact, ou encore sur la microscopie à force atomique (AFM) peuvent être également appliquées afin de déterminer l'énergie de surface de solides variés [Cares Pacheco2014].

L'adsorption d'éthylène a été particulièrement utilisée afin de caractériser les sites énergétiques, et notamment la distribution de sites, présents en surface des charges. Effectivement, les travaux de SCHRÖDER et al. [Schröder+2002; Schröder+2007] ont permis de relier l'hétérogénéité des sites énergétiques à la microstructure de surface des noirs de carbone. La figure 1.35 présente la surface comme étant composée d'au moins quatre sites d'adsorption différents ayant chacun une valeur d'énergie associée. Cette corrélation a été possible suite à la graphitisation des échantillons, qui a pour conséquence d'amorcer un changement de structure de la surface du noir de carbone (les régions amorphes disparaissent et la quasi totalité de la surface est composé de plans graphitiques). Les sites les moins énergétiques ont été attribués aux régions graphitiques et les trois autres correspondent aux régions amorphes, aux coins/arrêtes de plans graphitiques ou aux cavités entre les plans. La même démarche a été utilisée par LAPRA et al. [Lapra+2004] avec l'azote comme molécule sonde.

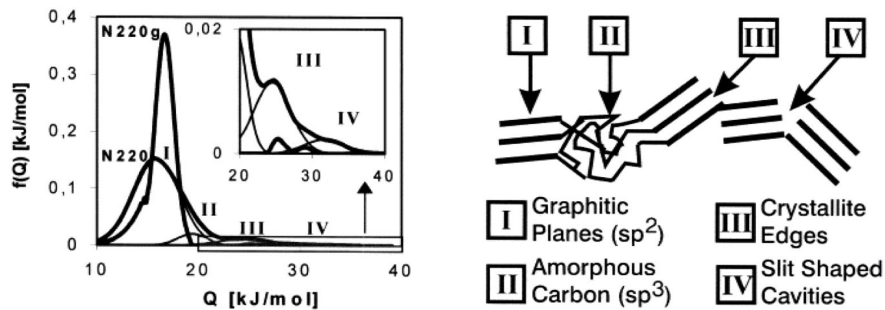


Figure 1.35 – Déconvolution de la fonction de distribution de sites énergétiques pour un échantillon de N220 en quatre pics (I-IV) et schéma d'attribution des sites énergétiques à la microstructure de surface [Schröder+2002]

Des résultats issus de ces mêmes études [Schröder+2002; Schröder+2007] ont montré que l'estimation de la proportion des sites (I-IV) à la surface dépendait des différents grades de noirs. La proportion des sites de haute énergie (II-IV) a tendance à diminuer lorsque la taille des particules augmente. Ces travaux montrent le caractère variable de la proportion des sites les plus énergétiques en fonction de la microstructure des grades étudiés (et donc la réactivité spécifique de ces sites vis-à-vis d'une chaîne élastomère). Cette variabilité amène les auteurs à affirmer que la caractérisation conventionnelle de la surface spécifique par application de la théorie BET ne semble pas suffisante pour décrire l'activité de surface du noir de carbone et par conséquent son interaction avec un élastomère.

Ce constat est appuyé par un article critique de GERSPACHER [Gerspacher2009] dans lequel la méthode par adsorption N_2 pour la mesure de surface spécifique du noir de carbone,

qui reste malgré tout une des plus utilisées dans l'industrie, est notamment remise en question. La figure 1.36 rend compte de deux échantillons de noir de carbone (grade N299 standard et N299 après 1 h de graphitisation à 1000 °C) respectivement soumis à une mesure de surface spécifique par adsorption de N₂, à une mesure de taille de cristallite L_a par spectrométrie RAMAN et une mesure de taille de particules par MET. Les résultats permettent logiquement de mettre en évidence une différence significative de taille de cristallite L_a , due au changement microstructural engendré par la graphitisation. La taille des particules n'ayant pas évolué, ce traitement thermique ne devrait en revanche pas avoir d'influence sur la surface spécifique mesurée par adsorption d'azote. Gerspacher fait alors l'hypothèse que la méthode par adsorption de N₂ ne mesure pas réellement une surface spécifique mais plutôt une densité de sites actifs à la surface de la charge. Il incite donc à caractériser d'une manière plus fondamentale la surface de ce matériau afin de pouvoir comprendre ses interactions et anticiper les performances *in-rubber* du noir de carbone.

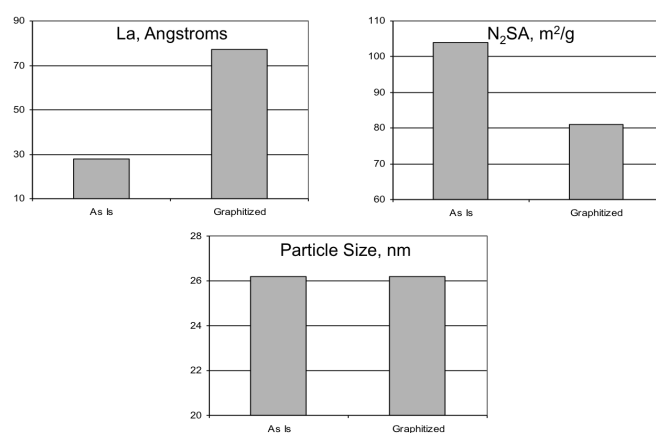


Figure 1.36 – Comparaison de la surface spécifique BET, de la taille de cristallites L_a , et de la taille de particules entre un noir de carbone N299 avant et après graphitisation [Gerspacher2009]

1.3.4 Caractérisation appliquée à l'étude de rCBs issus de pneus usagés

La plupart des études sur le traitement thermique de pneus en fin de vie s'intéressent à la caractérisation de la fraction solide. Pour rappel, de la qualité du solide carboné en sortie dépend les applications visées et en particulier la réutilisation potentielle en tant que charge de renfort. Plusieurs "niveaux" de caractérisation sont recensés dans la littérature, à savoir :

- **Caractérisation ASTM**

Application d'un ensemble de méthodes d'analyses cibles de l'ASTM (BET, OAN, pouvoir colorant, taux d'humidité et matières très volatiles, taux de cendres, etc.) afin d'attribuer au rCB un grade de noir de carbone. Bien que plus rapides et moins exigeantes en moyens matériels, ces méthodes ne semblent être utilisées que pour des besoins comparatifs entre plusieurs échantillons de rCBs produits dans les mêmes conditions.

- **Caractérisation ASTM avec analyses élémentaires**

Application des méthodes d'analyses ASTM associées à des analyses élémentaires permettant de caractériser la composition chimique des éléments présents au sein de l'échantillon récupéré. Des mesures de teneur en carbone, hydrogène, azote, soufre et oxygène (CHNS/O) sont effectuées et complétées par des mesures de teneur en

métaux et minéraux, afin d'identifier et d'estimer la teneur de ces différents composés susceptibles de se retrouver dans la composition du rCB. Ce "niveau" de caractérisation est fréquemment employé dans le cadre de travaux issus de laboratoires académiques.

— **Caractérisation ASTM, avec analyses élémentaires et techniques d'analyses avancées**

Application des méthodes [ASTM](#), d'analyses élémentaires et de techniques avancées pour caractériser de façon plus fondamentale le noir de carbone. La caractérisation avancée ([XPS](#), [SIMS](#), [CGI](#), [RAMAN](#), etc.) sur différents échantillons de rCBs rencontrés dans la littérature donne lieu à des informations précises en termes de chimie, de structure, et d'énergie de surface. De la même façon que pour le noir de carbone, ces techniques permettent l'étude à une échelle adaptée pour la compréhension des phénomènes interfaciaux entre la charge et une matrice. Par l'application de ce "niveau" de caractérisation, l'objectif est de pouvoir évaluer de façon pertinente les propriétés de la charge récupérée, d'établir le potentiel d'interaction lié au phénomène de renforcement et de prédire si possible le comportement mécanique d'élastomères chargés de rCBs par rapport à des noirs de carbone conventionnels.

État de l'art de la caractérisation multi-échelle appliquée aux rCBs

Le caractère relativement récent et la complexité du noir de carbone récupéré à partir du traitement thermique de pneus usagés peuvent expliquer que la quantité d'articles traitant de sa surface ne soit pas aussi considérable que pour un noir de carbone conventionnel. Néanmoins, d'après l'ensemble des travaux recensés dans cette partie bibliographique, les techniques d'analyses utilisées pour évaluer l'état de surface du rCB sont généralement les mêmes que celles présentées dans le paragraphe sur la caractérisation du noir de carbone.

Étude des propriétés physico-chimiques

L'étude avancée des propriétés physico-chimiques des particules de rCB s'oriente principalement vers la [DRX](#), la spectroscopie [XPS](#) et la spectrométrie [SIMS](#). Comme énoncé plus tôt, certains ingrédients utilisés lors de la formulation d'un pneu se retrouvent après pyrolyse dans la composition finale du rCB. C'est le cas de certaines charges inorganiques, d'activateurs et d'accélérateurs de vulcanisation ou encore d'agents antiozonants. Étant susceptible de se retrouver en surface des noirs récupérés, l'identification de ces composés est alors importante.

Des études comparatives de plusieurs rCBs avec différents grades de noir de carbone conventionnel ont été menées par [DRX](#) [[Huang+2005](#) ; [Li+2016](#) ; [MisFernandez+2008](#)] ou par spectroscopie Auger [[Darmstadt+1995a](#)]. Les résultats de [DRX](#) issus de ces travaux confirment la présence de plusieurs composés ZnO , α - ZnS et β - ZnS dans la composition des noirs récupérés. L'utilisation complémentaire de la spectroscopie Auger a permis de mettre en évidence la transformation des composés ZnO en ZnS à la surface du rCB. Cette transformation est liée notamment à la température de traitement, à la concentration initiale de ZnO et à la pression partielle de H_2S , soulignant ainsi l'hypothèse émise à partir des spectres [XPS](#) dans la même étude [[Darmstadt+1995a](#)].

La connaissance de l'état chimique de surface passe par la détermination de groupes fonctionnels en surface des rCBs. L'identification de ces groupes a pu être étudiée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ([FTIR](#)) [[Athanassiades2013](#) ; [Li+2016](#)], par spectroscopie [XPS](#) [[Darmstadt+1994](#) ; [Darmstadt+1995a](#) ; [Huang+2005](#) ; [Lee+1999](#) ; [Li+2016](#) ; [Sahouli+1996](#)] et par spectrométrie [SIMS](#) [[Darmstadt+1995a](#) ; [Darmstadt+1996](#) ; [Darmstadt+1997b](#) ; [Sahouli+1996](#)]. Il est évident que les multiples différences associées à la nature du rCB (en termes de matières premières utilisées, de procédés et conditions de traitement, post-traitement) ne permettent pas d'observer pour ces analyses une adéquation parfaite entre les résultats de l'ensemble des études.

Cette remarque s'applique notamment aux groupes oxygénés en surface des particules. L'étude du seul spectre C_{1s} en spectroscopie XPS montre que la faible intensité des pics C_2 , C_3 et C_4 , caractéristiques de carbones liés à l'oxygène par respectivement une, deux et trois liaisons (selon les énergies de liaisons associées), ne permet pas toujours de détecter des changements significatifs avec les échantillons références de noir de carbone. Il peut donc être nécessaire d'étudier le spectre O_{1s} afin d'obtenir plus d'informations. DARMSTADT et al. [Darmstadt+1994; Darmstadt+1995a] ont pu mettre en évidence à travers leurs nombreuses études, que la concentration d'oxygène à la surface des rCBs était plus importante que pour les noirs de carbone commerciaux. Bien qu'une tendance ne soit pas établie sur la nature des groupes oxygénés présents en surface du rCB par rapport aux grades références, une dépendance de la température de pyrolyse sur l'intensité du pic O_1 associé à l'oxygène sous la forme $C=O$ ($C=O$, $COOR$) et du pic O_2 associé à l'oxygène sous la forme $C-O$ ($C-OH$, $COOR$) a été observée; l'aire du pic O_1 augmente avec l'augmentation de la température, alors que l'aire du pic O_2 diminue (dans le cas de rCBs obtenus par pyrolyse sous vide/à pression réduite).

Dans le cadre des analyses XPS menées par SAHOULI et al. [Sahouli+1996] et à partir de l'interprétation des spectres C_{1s} présentée dans la figure 1.37, il convient de noter que la nature chimique du carbone à la surface des noirs conventionnels présente une structure graphitique/polyaromatique (contribution majoritaire ± 95 %at. de l'aire associée aux pics C_0 et C_5) similaire pour un ensemble de grades fourneaux étudiés. Cependant, cette même étude met en évidence que si la surface des rCBs présente majoritairement du carbone graphitique sous la même forme que les noirs conventionnels, une quantité considérable de carbone sous une forme aliphatique et/ou aromatique comprenant un nombre réduit de cycles (contribution 5 à 20 %at. de l'aire associée au pic C_1) est observée.

	Area of the C_{1s} peaks (%)					
	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Commercial samples						
N115	89.4	0.0	2.4	0.0	0.1	8.1
N375	89.1	0.0	2.3	0.2	0.5	7.9
N539	90.6	0.0	2.1	0.0	0.2	7.1
N660	91.3	0.0	1.8	0.0	0.0	6.9
N774	91.8	0.0	1.3	0.0	0.2	6.7
CBp						
420°C, 0.3 kPa	72.9	20.6	1.2	0.7	0.2	4.4
500°C, 0.3 kPa	78.6	13.0	1.3	0.8	0.4	5.9
600°C, 0.3 kPa	85.1	5.7	1.9	0.4	0.6	6.3
700°C, 0.3 kPa	84.7	5.5	2.2	0.6	0.6	6.4
500°C, 10.0 kPa	78.0	15.4	1.2	0.4	0.0	5.0
500°C, 20.0 kPa	74.0	18.5	1.6	0.6	0.4	4.9
500°C, 100.0 kPa	54.6	38.4	5.0	-	-	2.0

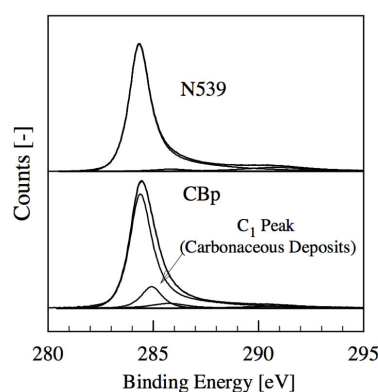


Figure 1.37 – Proportion des aires des pics C_{1s} des noirs de carbone commerciaux et rCBs (ici CBp) et comparaison des spectres C_{1s} entre un noir N539 et un rCB (obtenu à 500 °C et 0,3 kPa) [Sahouli+1996]

DARMSTADT et al. [Darmstadt+1994] affirment que ce carbone présent sous la forme de composés aliphatique/aromatiques à la surface des rCBs peut être le fruit de structure élastomère qui n'aurait pas été entièrement décomposée pendant la pyrolyse mais plus probablement de dépôts pyrolytiques. En effet, l'atmosphère gazeuse au sein du réacteur de pyrolyse est composée d'hydrocarbures provenant de la décomposition d'élastomère. Ces hydrocarbures se retrouvent adsorbés à la surface des particules de noirs de carbone, où ils sont alors susceptibles de polymériser, de condenser et de donner un dépôt de "carbone pyrolytique". ROY et al. [Roy+2005] confirmeront par la suite que l'aire du pic C_1 peut être utilisée pour mesurer la quantité de ces dépôts pyrolytiques en surface des rCBs.

Le tableau présenté dans la figure 1.37 souligne l'influence des conditions de température et de pression lors du traitement dans le réacteur sur l'aire associée au pic C_1 . Ces résultats

sont schématisés dans la figure 1.38. Il est alors possible de constater qu'une augmentation de la température de 420 à 700 °C et qu'une diminution de la pression de 100 à 0,3 kPa entraîne une réduction significative de la quantité de dépôts pyrolytiques. En effet, l'adsorption d'hydrocarbures en surface des particules de noir de carbone est limitée à haute température et à pression réduite.

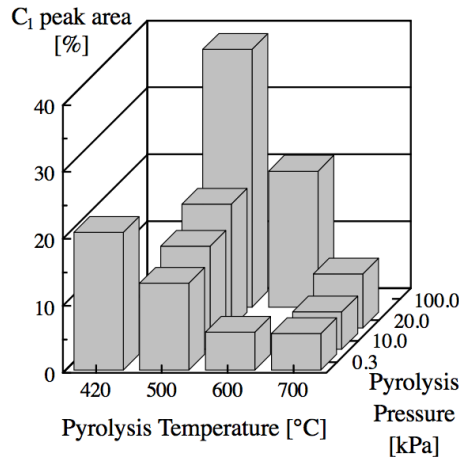


Figure 1.38 – Influence de l'aire du pic C_1 (interprété comme la mesure de la quantité de dépôts pyrolytiques) pour le rCB en fonction de la température et pression de pyrolyse [Roy+1999]

La spectrométrie SIMS a été employée afin d'obtenir des informations complémentaires sur la nature chimique du carbone à la surface du rCB [Darmstadt+1996 ; Darmstadt+1997b ; Sahouli+1996], en particulier sur les premières couches atomiques.

L'interprétation de l'intensité des pics obtenus à partir des spectres (positifs et négatifs) pour le rCB s'effectue comparativement avec des échantillons références de nature chimique bien définie (graphite, noirs de carbone, composés aromatiques et aliphatiques). Suite à l'étude des ratio d'intensités de pics C_2H^-/C_2^- et $C_2H_3^+/C_2^+$, correspondant respectivement à la quantité d'hydrogène aromatique et aliphatique, DARMSTADT et al. [Darmstadt+1997b] ont démontré que la structure du dépôt carboné en surface des rCBs est constituée de composés aromatiques de poids moléculaires réduits et de groupes alkyles. Ces résultats viennent confirmer les données obtenues à l'aide de la spectroscopie XPS, et mettent en évidence une corrélation entre ces deux techniques d'analyses de surface pour mesurer la concentration de dépôts pyrolytiques sur différents échantillons de noirs de carbone et rCBs.

Malgré les avantages liés à des conditions opératoires spécifiques, l'ensemble des observations indique que la nature chimique et la morphologie de surface des rCBs sont clairement modifiées lors du traitement de pyrolyse par rapport aux noirs de carbone conventionnels. Ce constat peut donc être un frein à sa réutilisation, particulièrement en substitution complète d'un noir de carbone pour le renforcement d'élastomères.

Étude de la structure carbonée

Il est aussi primordial de caractériser l'évolution de la microstructure des particules de rCBs après le traitement par pyrolyse comparativement aux noirs de carbone présents initialement dans le pneu. La spectroscopie Raman apparaît comme étant une technique inévitable afin d'obtenir des informations précises sur la microstructure des noirs récupérés.

Des résultats obtenus en spectroscopie Raman par DARMSTADT et al. [Darmstadt+1997b] sur des échantillons de rCBs récupérés à différentes conditions de pyrolyse (température et pression) sont présentés dans la figure 1.39. L'ensemble des données exprimées (positions et

largeurs à mi-hauteur des pics D et G) ne semble pas présenter de variations significatives, ni de tendance spécifique. La comparaison avec les résultats issus des noirs de carbone commerciaux permet d'observer, selon les paramètres de pics, une similitude relative avec les grades N660 et N774 (grades de faible structure et surface spécifique). Parce que les échantillons de pneus traités lors de l'étude sont à priori issus des zones "flancs" du pneu, composés le plus souvent des grades des séries N600 et N700, les auteurs concluent que le traitement de pyrolyse n'entraîne pas de changement sur la structure carbonée du noir de carbone. Les seuls changements concernant la nature chimique du carbone semblent alors provenir de la déposition de résidus pyrolytiques en surface ou d'une décomposition incomplète de l'élastomère.

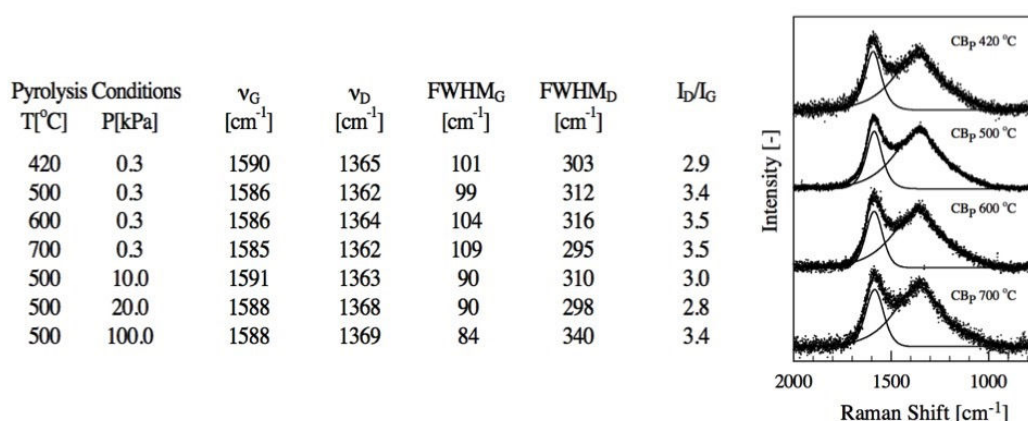


Figure 1.39 – Paramètres des pics Raman des rCBs (ici CBp) et spectre Raman associé aux échantillons obtenus à une pression de 0,3 kPa [Darmstadt+1997b]

Une méthodologie similaire a été appliquée dans le cadre d'une étude plus récente [Mikulova+2013] sur l'effet de la température et de sa vitesse de montée lors de la pyrolyse de pneus usagés. L'augmentation de la température de pyrolyse (de 380 à 600 °C) ainsi que de la vitesse de montée (de 10 à 50 °C/min) entraîne une diminution de la structure graphitique (ratio I_D/I_G augmente). Cette évolution est certainement liée à l'augmentation de la proportion de structure graphène présentant des défauts dans un régime de pyrolyse. Par comparaison avec les données références des noirs de carbone commerciaux, les spectres Raman issus de ces travaux semblent se rapprocher des grades N375 et N774. Des études références [Gruber+1994 ; Jawhari+1995] impliquant le traitement thermique de noirs de carbone commerciaux à haute température (régime de graphitisation) met en évidence le phénomène inverse ; les traitements thermiques menés à haute température augmentent l'intensité de la structure graphitique.

Morphologie et mise en évidence de la composition hétérogène du rCB

Dans le but de mettre en évidence un changement au niveau de la morphologie des particules récupérées, notamment par la présence de composés inorganiques et/ou par le dépôt de résidus carbonés en surface, plusieurs travaux ont été réalisés en utilisant la microscopie électronique à transmission [Athanassiades2013 ; Helleur+2001 ; Li+2016 ; Liang2004].

Contrairement aux noirs de carbone commerciaux, les rCBs semblent montrer une distribution assez large en termes de taille de particules. ATHANASSIADES [Athanassiades2013] a étudié les rCBs issus de la pyrolyse par micro-ondes et émet l'hypothèse que les particules les plus petites observées dans la figure 1.40 sont probablement attribuées aux composés inorganiques (en particulier la silice). Ces particules sont piégées au sein même des charges de noir de carbone limitant alors leur accessibilité aux chaînes élastomères.

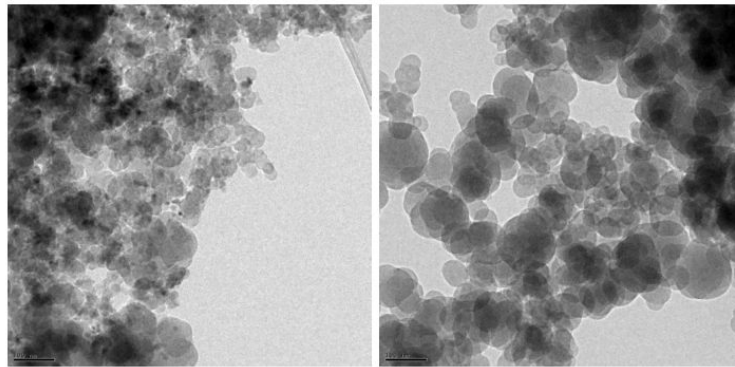


Figure 1.40 – Images en MET de rCB (pyrolyse micro-onde) à gauche et N772 à droite (grossissement x20000, unité = 100 nm) [Athanassiades2013]

Les analyses menées par LIANG [Liang2004] sur la décomposition thermique de la partie caoutchoutique d'un pneu en présence d'un catalyseur (AlCl_3) ont permis de démontrer que les propriétés de la charge récupérée étaient comparables à un grade de noir de carbone N660. Cependant, l'observation des clichés figure 1.41 obtenus à l'aide du MET souligne l'importance de la couche de dépôt, probablement composée de résidus pyrolytiques et/ou d'hydrocarbures adsorbés à la surface des particules. L'intérêt d'un dégazage (3 h à 300 °C) a aussi été démontré pour éliminer une partie de ces impuretés organiques.

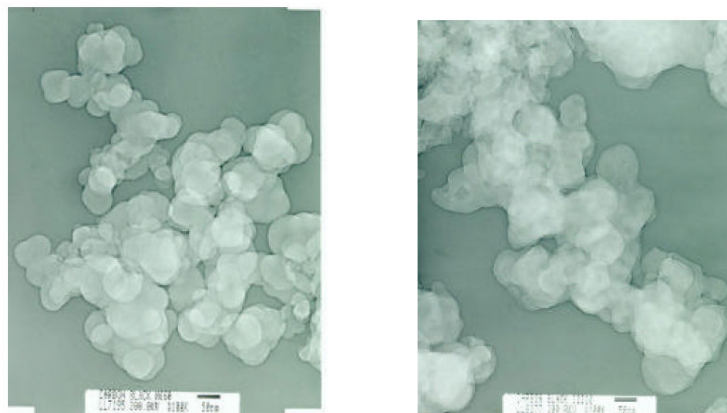


Figure 1.41 – Comparaison au MET entre un noir de carbone N660 (à gauche) et un rCB issu de la décomposition d'un caoutchouc (à droite) en présence d'un catalyseur (AlCl_3) [Liang2004]

Étude de l'énergie de surface

Parce que le renforcement des élastomères est l'objectif principal des particules de rCBs, l'interaction entre la surface des charges carbonées et les chaînes de l'élastomère est très importante. Quelques études, présentées ci-dessous, ont été menées par chromatographie gazeuse inverse sur des charges de noirs de carbone récupérés afin d'évaluer l'influence des conditions opératoires d'un procédé de pyrolyse ou de la nature du pneumatique traité. Les valeurs d'énergie de surface et/ou d'enthalpies d'adsorption sont déterminées à partir de différentes sondes modèles.

DARMSTADT et al. [Darmstadt+1997a] ont entrepris des travaux sur plusieurs échantillons de rCBs issus de caoutchoucs d'origine différente (câble, parties spécifique de pneus, caoutchouc modèle). La pression au sein du réacteur de pyrolyse a varié entre 6,4 kPa et 100 kPa pour une température de 500 °C. D'après les résultats présentés dans cette étude, les enthalpies d'adsorption pour les molécules sondes sont comprises entre 50 kJ/mol et 80 kJ/mol et ne présentent pas de différence ni de tendance significative pour l'ensemble des échantillons de rCBs, comparativement au noir de carbone N330. Ce constat suggère que l'intensité d'adsorption de ces composés n'est pas significativement modifiée sur les sites actifs des rCBs.

Les valeurs d'énergies de surface, illustrées dans le tableau 1.11, sont en revanche plus basses pour les rCBs. En effet, une diminution de 150,4 mJ/m² à 103,7 mJ/m² est mesurée entre un N330 et un rCB issu d'une formulation chargée en N330. Une valeur très nettement inférieure, 28,0 mJ/m², pour le rCB issu de pyrolyse à pression atmosphérique est observée. Ces résultats soulignent la différence entre le procédé de pyrolyse sous vide et à pression atmosphérique concernant le dépôt de résidus carbonés, considérés comme responsable de la diminution de la composante dispersive de l'énergie de surface. Une corrélation, illustrée figure 1.42, est d'ailleurs réalisée par les auteurs entre la quantité de dépôts carbonés (mesurée par l'aire relative de la contribution C₁ du spectre C_{1s} d'analyses XPS) et les valeurs de γ_s^d pour les échantillons présentant une surface spécifique similaire (57-80 m²/g). La même tendance est observée pour la composante d'interaction spécifique.

Sample	γ_s^d [mJ/m ²]	Γ^{sp} benzène [mJ/m ²]	Specific Surface Area [m ² /g]
N 330	150.4	80.2	80.0
N 330 (Ref. 3)	196.9	85.9	80.0
N 774	118.1	63.8	29.0
CBp (Cable)	125.4	66.4	60.0
CBp (Polyisoprene) ^a	103.7	65.5	69.9
CBp (Sidewall)	111.2	74.2	48.0
CBp (Passenger)	113.3	65.0	100.0
CBp (Truck) ^b	109.4	69.4	100.0
CBp (Passenger, 1atm)	28.0 ^c	37.6 ^c	57.0

^a The feedstock contained N330 as filler

^b Structure (diphbutyl phthalate adsorption) = 102 cm³ / 100 g

^c Extrapolated from lower column temperatures

Table 1.11 – Valeurs d'énergies de surface (composante dispersive, composante d'interaction spécifique) pour les échantillons mesurés par CGI avec le composé benzène, d'après ROY et al. [Roy+1999]

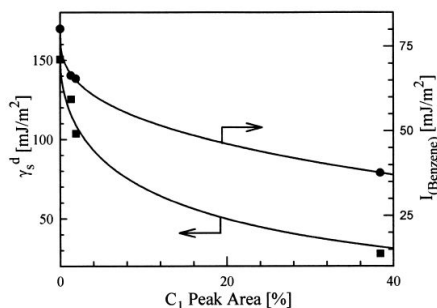


Figure 1.42 – Corrélation entre la quantité de dépôts carbonés mesurée par XPS (pic C₁ du spectre C_{1s}) avec les composantes dispersives et d'interaction spécifique pour le benzène, d'après DARMSTADT et al. [Darmstadt+1997a]

La contribution de la présence de composés inorganiques situés en surface de rCBs sur les valeurs d'énergie de surface a aussi été mentionnée dans une étude en CGI par MAAFA et al. [Maafa+2011]. Malgré des surfaces spécifiques plus faibles, l'obtention de valeurs relativement similaires pour la composante dispersive des échantillons de rCBs comparativement aux noirs conventionnels s'explique par la contribution plus importante des sites de haute énergie au résultat exprimé. Afin de mettre en évidence l'hétérogénéité énergétique de surface, des fonctions de distribution d'énergie d'adsorption pour les molécules sondes d'heptane (apolaire) et d'isopropanol (polaire) ont été utilisées. La disparition du caractère bimodal de la fonction de distribution obtenue avec l'heptane dans le cas des rCBs et en particulier du pic de haute énergie suggère un dépôt préférentiel de composés inorganiques sur les côtés/arrêtes des domaines graphitiques.

1.4 Renforcement des élastomères par le noir de carbone

Le renforcement d'un matériau se définit comme l'amélioration de propriétés physiques spécifiques et mesurables pour dépasser ses propriétés initiales. Dans le cas des élastomères, le renforcement se traduit par une augmentation du module, de la résistance à la traction, à la déchirure, et à l'abrasion [Fröhlich+2005]. Il est généralement accepté que l'optimisation de ces propriétés mécaniques réside à la fois dans la nature et les propriétés des élastomères et charges utilisées ainsi que dans le procédé de mise en forme.

Malgré la production et l'utilisation massive depuis maintenant plus d'un siècle du noir de carbone en tant que charge de renfort par l'industrie pneumatique, le mécanisme exact du renforcement n'est pas encore véritablement établi. Il ne commence à être étudié que dans les années 1940 grâce au développement des techniques d'analyses. L'origine des interactions entre les charges et l'élastomère devient alors le sujet d'un nombre important de travaux et de théories associées.

1.4.1 Interactions interfaciales entre élastomères et charges de noir de carbone

Les interactions liées au renforcement d'un élastomère par le noir de carbone peuvent être définies selon deux types : les interactions noir de carbone/noir de carbone et noir de carbone/élastomère.

WOLFF et al. [Wolff+1993a] déclarent que plusieurs facteurs participent au mécanisme complexe de renforcement. Ils impliquent des interactions interfaciales entre les molécules de l'élastomère et les particules de noir de carbone, le remplissage par l'élastomère du vide présent au sein des agrégats de noir de carbone et l'agglomération progressive de ces agrégats au sein de la matrice. Ces facteurs sont les suivants :

- La structure, influencée par la taille, forme et distribution des agrégats, joue un rôle important dans la restriction du mouvement des chaînes polymères lors de l'application d'une contrainte,
- La surface spécifique, déterminée par la taille et distribution des particules primaires, permet de déterminer la surface du contact effectif entre la charge et la matrice polymère,
- L'activité de surface, facteur prédominant dans la formation d'interactions charge-charge et charge-polymère. L'activité peut être chimique, et donc lié à la réactivité des groupes chimiques en surface de la charge, ou physico-chimique, et dans ce cas lié à sa capacité et son énergie d'adsorption. C'est l'énergie de surface qui permet de déterminer cette adsorption, par la mesure de ses composantes dispersives et spécifiques, correspondant respectivement aux interactions polymère/ charge et charge/charge.

Parmi ces facteurs, la surface spécifique et la structure (dans le sens morphologique) sont considérés par LEBLANC [Leblanc2002] comme les paramètres primaires. Par rapport aux dimensions à considérer dans le cadre des interactions, ce sont en effet les agrégats définis selon leur structure et surface spécifique qui sont les principaux responsables du phénomène macroscopique de renforcement du point de vue des charges. Selon le même auteur, les caractéristiques de surface des charges de renfort sont les paramètres secondaires. L'activité de surface des charges, logiquement le paramètre principal de surface lié aux interactions avec un élastomère, dépend de plusieurs phénomènes (des interactions de Van der Waals aux interactions chimiques fortes) et reste donc particulièrement difficile à définir et mesurer.

Différents mécanismes de renforcement

A l'exception des élastomères polaires (caoutchouc butyle par exemple), il semblerait que la présence de fonctions oxygénées en surface des noirs de carbone ne soit pas essentielle pour garantir le renforcement. En effet, pour la majorité des élastomères (NR, SBR, PBR ou encore EPDM) il n'existe pas de corrélation établie, d'après la théorie "purement" chimique du renforcement, entre les groupes oxygénés de surface des noirs de carbone et les propriétés de l'élastomère vulcanisé. Un traitement thermique jusqu'à une température n'excédant pas 800 °C permet d'éliminer l'oxygène chimisorbé à la surface des particules de noir de carbone sans amorcer de graphitisation ni de changement microstructural. La mise en oeuvre de noirs de carbone partiellement "désoxygénés" selon ce type de traitement thermique ne semble pas entraîner une amélioration des interactions avec un élastomère (SBR) d'après une étude réalisée par DANNENBERG [Dannenberg1966b]. Dans le même sens, la mise en oeuvre de noirs de carbone oxydés ou greffés [Wolff+1993a] ne semble pas impacter (voire dans certains cas diminuer) l'interaction charge-élastomère. Cependant, certains auteurs ont déterminé que l'utilisation d'un système de réticulation soufré semble favoriser les interactions chimiques entre un élastomère et un noir de carbone [Rivin+1968] ou encore que la formation de radicaux libres formés par la scission de chaînes macromoléculaires lors du mélangeage pouvaient donner lieu à des points d'accroche avec la surface du noir de carbone [Le Bras+1978].

Les interactions de type physique, liées aux variations d'énergie de surface, sont déterminées par la capacité d'adsorption des charges de renfort. Le mécanisme de renforcement implique l'adsorption, par des liaisons de type Van der Waals, de chaînes élastomères à la surface des noirs de carbone, et plus précisément sur les frontières entre cristallites ou au niveau des zones de défauts pour lesquelles la densité d'électrons π est la plus importante. Il est établi que l'adsorption de polymère à la surface de charges (d'autant plus énergétiquement hétérogène) est le fruit d'un mécanisme "multi-contacts" qui implique plusieurs points d'accrochage d'une même chaîne macromoléculaire [Leblanc2002].

En plus d'être logiquement corrélée au taux de charges, l'adsorption d'une chaîne élastomère, de façon chimique ou physique, conduit à deux phénomènes : la formation de polymère lié et de polymère occlus à la surface du noir de carbone. Dans chacun des cas, cette adsorption entraîne une réduction graduelle de la mobilité des chaînes à la surface des noirs de carbone.

Élastomère lié

Le *bound rubber* ou élastomère lié est la couche de polymère qui reste de manière irréversible liée à la surface de la charge de renfort après qu'un mélange cru, c'est à dire un mélange non réticulé charge-élastomère, soit soumis à une extraction prolongée par un bon solvant. Bien que les interactions menant à la formation de polymère lié impliquent principalement la physisorption, une contribution liée au phénomène de chimisorption ainsi qu'à une interaction mécanique (engendrée par le mélangeage) ne peut être écartée. Quelle que soit la nature de l'interaction entre la charge et l'élastomère, la couche de polymère lié se doit d'être considérée comme une mesure macroscopique de l'activité de surface de la charge de noir de carbone et plus généralement des interactions charge-élastomère. Par ailleurs, la figure 1.43 issue de l'étude référence réalisée par DANNENBERG [Dannenberg1986] montre que dans le cas d'une matrice SBR et pour un taux de charges équivalente, la fraction de polymère lié augmente

proportionnellement avec la surface spécifique et la structure (mesurée par DBP) des noirs de carbone.

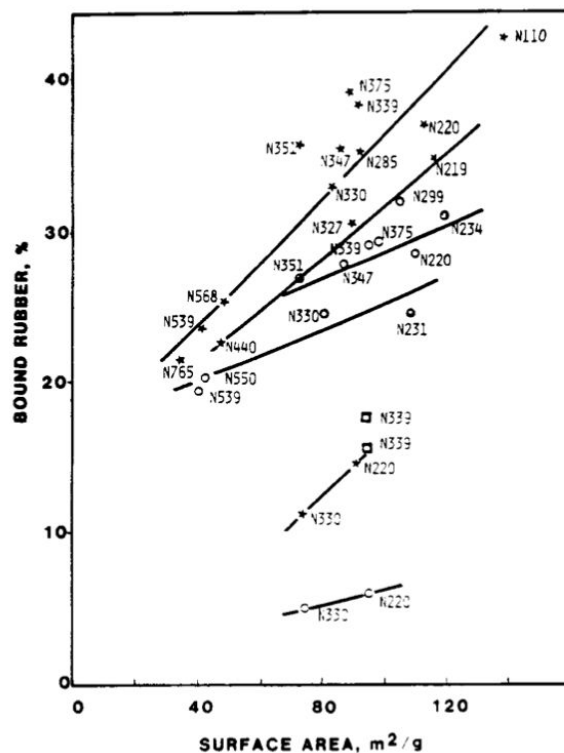


Figure 1.43 – Fraction de polymère lié en fonction des grades de noir de carbone pour différentes matrice (SBR=étoile, BR=rond, Butyl=carré) [Dannenberg1986]

WOLFF et al. [Wolff+1993b] ont également contribué à développer cette mesure, notamment en révélant que pour plusieurs noirs de carbone, la fraction de polymère lié était directement corrélée à l'énergie de surface, et en particulier à sa composante dispersive γ_s^d . LEBLANC [Leblanc2002] rappelle également que tous les aspects de la mesure sont importants à considérer, la nature de l'élastomère mais aussi les conditions d'extraction (température, temps, solvant utilisé, etc.).

Élastomère occlus

La notion de polymère occlus implique qu'une partie de l'élastomère soit piégée dans les vides des agrégats (intra-agrégats) ou entre les agrégats constituant les agglomérats (inter-agrégats). D'après MEDALIA [Medalia1970], l'élastomère occlus ne participe plus à la macro-déformation et peut être considéré comme faisant partie intégrante des charges. En conséquence, l'augmentation de la fraction volumique de noirs de carbone contribue à l'amélioration du comportement mécanique du mélange. La quantité d'élastomère occlus semble dépendre en premier lieu de la structure de la charge mais aussi des conditions de mise en oeuvre et de mélangeage qui sont susceptibles d'influencer l'état d'agglomération final des noirs de carbone.

Réseaux de charges

Selon KRAUS [Kraus1977], le renforcement mécanique serait dû principalement aux interactions faibles de type Van der Waals entre les agrégats de noir de carbone. Au-delà d'un taux de charges critique, appelé aussi seuil de percolation, les agrégats sont capables de former des agglomérats sous la forme d'un réseau tridimensionnel. Ce réseau de charges se

superpose au réseau constitué avec la matrice élastomère, ce qui provoque une augmentation du phénomène de renforcement. Ce réseau percolant peut notamment être mis en évidence par des mesures mécaniques, qui révèlent un accroissement important du module élastique à partir d'un certain taux de charges, mais également par l'augmentation de la conductivité du mélange vulcanisé ou encore par microscopie électronique à transmission [Halary+2008].

1.4.2 Mise en œuvre d'élastomères chargés

Dans le cadre de la formulation d'élastomères chargés, l'incorporation et la dispersion des charges sont des étapes essentielles, réalisées dans des mélangeurs spécialement dédiés. L'ajout des noirs de carbone dans l'élastomère augmente le cisaillement mécanique et la température. Le taux de charges a pour effet de moduler l'intensité du cisaillement et par conséquent la désagglomération du noir de carbone [Ramier2004]. Il semble que cette étape de mélangeage soit caractérisée par une augmentation puis une diminution de la viscosité.

Pour WOLFF et al. [Wolff+1993a], plusieurs facteurs sont responsables de l'augmentation de viscosité suite à l'incorporation de ces charges pour des faibles taux de cisaillement, parmi lesquels la formation d'interactions physiques et les effets associés (formation d'un réseau de charges, élastomère lié et/ou occlus) à la réduction de mobilité des chaînes macromoléculaires de la matrice. Une étude réalisée par CLARKE et al. [Clarke+1994] a permis d'interpréter la diminution progressive de viscosité observée pour un mélange de N330 avec un élastomère SBR. Sous l'effet de l'augmentation du taux de cisaillement ou du temps de mélange, la désagglomération graduelle des noirs de carbone sous la forme d'agrégats "indivisibles" semble réduire la viscosité. Cette dernière observation permet de souligner l'importance du protocole de mise en œuvre du mélange sur la dispersion des charges et donc sur le renforcement.

A noter que contrairement aux charges de silice, les noirs de carbone s'incorporent facilement dans les élastomères diéniques grâce à leur nature chimique relativement proche et ne nécessitent pas d'agent de recouvrement.

État de dispersion

Un des paramètres les plus importants dans la notion de mise en œuvre est la répartition des charges dans la matrice. Effectivement, une mauvaise désagglomération et une distribution inhomogène des charges pendant le procédé de mélangeage au sein de l'élastomère entraînent fréquemment des propriétés mécaniques limitées [Bladé2012]. Cette observation est liée à une forte hétérogénéité de composition et à l'existence de défauts (présents localement) susceptibles de conduire à la dégradation du matériau. La compréhension des propriétés mécaniques des élastomères chargés passe donc par une caractérisation de l'état de dispersion de la charge au sein du mélange.

L'évaluation de cette dispersion peut s'effectuer notamment à une échelle macroscopique grâce à l'utilisation d'un DisperGRADER. Cet équipement, dont le principe repose sur la microscopie optique en réflexion, permet d'observer la surface en coupe d'un mélange chargé et vulcanisé.

1.4.3 Comportement mécanique d'élastomères chargés

L'incorporation de charges de noir de carbone entraîne globalement une rigidité plus importante, caractérisée principalement par une mesure de module (ratio contrainte/déformation). A noter que pour l'industrie caoutchoutique, il est d'usage d'utiliser le terme de "module" afin de se référer à la contrainte pour une déformation donnée.

Les courbes contrainte-déformation présentées dans la figure 1.44 pour du SBR pur et renforcés par plusieurs grades de noir de carbone, permettent de mettre en évidence les augmentations de module, de la contrainte à la rupture et pour certains cas de l'allongement à la rupture en présence du noir de carbone.

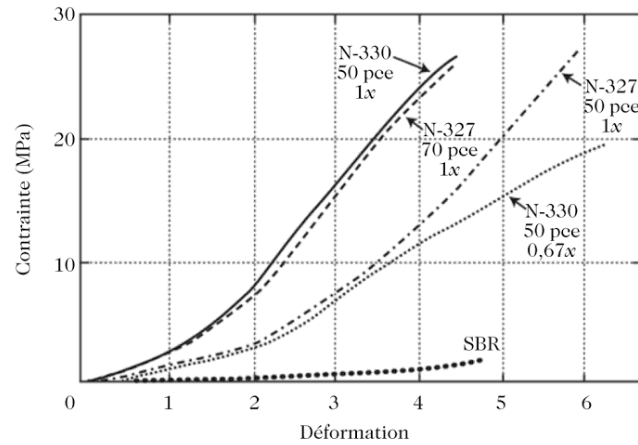


Figure 1.44 – Courbes contrainte-déformation pour du SBR renforcé par plusieurs grades de noir de carbone (1x et 0,67x indiquent le taux de soufre introduit lors de la vulcanisation) en comparaison avec du SBR pur. La déformation dans cet exemple, assimilée à un taux d’extension, s’exprime en %, d’après HALARY et al. [Halary+2008]

Le module d’un élastomère chargé peut s’obtenir théoriquement à partir des différents modèles proposés dans la littérature pour expliquer son comportement. Parmi l’ensemble de ces modèles (qui ne sont pas présentés dans ces travaux), l’utilisation d’une approche semi-empirique proposé par MEDALIA [Medalia1972] à partir de travaux plus anciens [Guth+1938] semble être la mieux adaptée à la structure spécifique des agrégats de noir de carbone et repose sur l’équation (1.4.1) :

$$G' = G'_m(1 + 2,5\phi_{eff} + 14,1\phi_{eff}^2) \quad (1.4.1)$$

Avec G' le module de l’élastomère chargé, G'_m le module de la matrice élastomère dans les mêmes conditions et ϕ_{eff} la fraction volumique effective de la charge (élastomère occlus compris).

Propriétés viscoélastiques aux petites déformations

L’effet Payne

Le comportement d’un élastomère chargé présente une non-linéarité relativement marquée dans le domaine des faibles déformations et est typiquement étudié au moyen d’un dispositif de mesure de la viscoélasticité dynamique (aussi appelé **DMA** pour *Dynamic Mechanical Analysis*). Le fait de soumettre un matériau à une sollicitation périodique entraîne sa déformation. Cette sollicitation se présente sous la forme d’une contrainte σ_c , et la déformation (ou allongement relatif) se définit par γ_d , pour une fréquence ω et une température T données. Le comportement dynamique contrainte-déformation d’un élastomère peut être défini par le module de cisaillement dynamique G^* , le module élastique (ou de conservation) G' et le module de perte G'' selon l’équation (1.4.2) :

$$G^* = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} = G' + iG'' \quad (1.4.2)$$

Avec σ_0 et γ_0 les valeurs d’amplitude maximale, respectivement de la contrainte σ_c et de la déformation γ_d .

La figure 1.45 montre le comportement du module de cisaillement dynamique en fonction de l'amplitude de la déformation oscillatoire. Ce comportement singulier d'un élastomère chargé est une combinaison de plusieurs contributions :

- celle de la matrice élastomère, qui dépend de sa nature et de sa réticulation,
- celle de l'effet hydrodynamique lié à la présence de charges,
- celle des interactions entre charges et matrice, et notamment les effets liés aux phénomènes d'élastomère lié et occlus,
- celle du réseau de charges, lié aux interactions charge-charge.

Avec l'augmentation progressive de la déformation ω , le module de conservation G' passe d'un état initial constant (G'_0), décroît avec la déformation et enfin tend à se stabiliser (G'_∞). C'est cette évolution, représentée par la figure 1.46 qui est définie comme l'effet Payne [Payne1962].

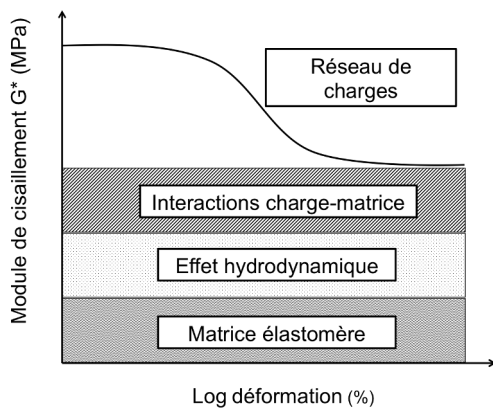


Figure 1.45 – Représentation schématique de la variation du module de cisaillement en fonction de la déformation

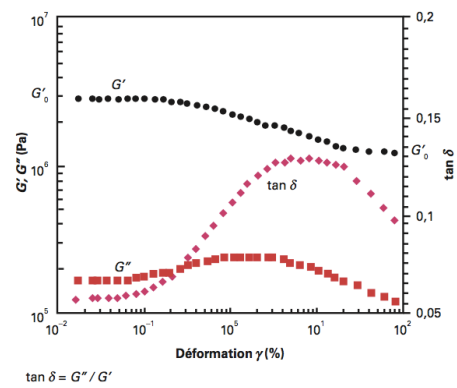


Figure 1.46 – Courbes typiques de l'effet Payne pour un élastomère chargé [Majesté2017]

La diminution du module de conservation est associée à une augmentation du module de perte G'' , traduisant un phénomène de dissipation d'énergie, et qui passe par une valeur maximale δ correspondant à l'angle de phase entre la contrainte et la déformation et qui s'exprime sous la forme :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (1.4.3)$$

Les différentes interprétations de l'effet Payne et en particulier de la diminution de G' sont liées à la décohésion partielle du réseau de charges (caractérisé par une rupture du réseau percolant) et aux mécanismes d'interactions charge-matrice. Sans réel consensus clair sur l'interprétation de ce phénomène, plusieurs auteurs ont proposé dans la littérature des modèles s'orientant préférentiellement vers la rupture du réseau de charges [Huber+1996; Klüppel+1997; Kraus1977; Majesté+2012] ou vers l'interface charge-polymère [Maier+1996]. Cependant, aucun de ces modèles n'est capable de décrire l'ensemble des résultats expérimentaux sur l'évolution des modules avec des paramètres de mesures fixes (fraction volumique de charges, température, dispersion).

La valeur du module pour une déformation donnée serait en résumé, le résultat d'un état d'équilibre entre le phénomène de rupture et de reformation du réseau de charges. Après la rupture du réseau de charges, le module aux grandes déformations G'_∞ dépendrait principalement des mécanismes mis en jeu à l'interface charge-matrice, de l'effet hydrodynamique lié à la présence de charges, ainsi que de la réticulation de la matrice.

L'évolution des modules de conservation et de perte dans la plage de déformation allant de 0,1 à 0,5 d'amplitude est relativement importante car ce domaine est généralement associé aux sollicitations les plus fréquentes des élastomères chargés. C'est notamment le cas des applications pour des bandes de roulement de pneumatiques.

Propriétés viscoélastiques aux moyennes et grandes déformations

L'effet Mullins

Dans le domaine des grandes déformations (supérieures à 1), le comportement mécanique des élastomères, chargés ou non, est modifié après une première extension. La perte de rigidité engendrée par cette extension, connue sous le nom d'effet Mullins, se caractérise par un "adoucissement" de la contrainte pour les déformations suivantes ainsi que par l'apparition d'une déformation rémanante. Ce phénomène est cependant recouvrable à des temps relativement longs, qui vont de quelques heures à des températures proches de celle de la vulcanisation à quelques jours à la température ambiante. De nombreuses interprétations ont été proposées pour expliquer le phénomène de l'effet Mullins et son origine reste encore le sujet de travaux actuels. Différentes propositions d'interprétations physiques, impliquant principalement des ruptures microstructurales, sont disponibles dans la littérature [Diani+2009] (mais ne sont pas développées ici).

Le modèle de glissement moléculaire de Dannenberg, illustré schématiquement dans la figure 1.47, donne une bonne vision du mécanisme responsable des effet Payne et effet Mullins. DANNENBERG [Dannenberg1966a] a suggéré un mécanisme impliquant le glissement de segments de chaînes adsorbés sur la surface de la charge, au niveau de points d'accrochage, au cours d'une sollicitation. Grâce aux faibles énergies mises en jeu et au caractère réversible de l'adsorption de chaînes en surface du noir de carbone, le phénomène de glissement permet au réseau d'accommoder la déformation appliquée (par une homogénéisation de la longueur des segments/ponts entre charges). Ce mécanisme permet de redistribuer localement la contrainte sur les chaînes voisines et de prévenir ainsi la rupture. Au-dessus d'une certaine déformation, ces points d'accrochage sont rompus et un glissement de la chaîne élastomère à la surface de la charge, en dissipant une énergie de frottement (*molecular slippage*), est observé. D'après ce constat, les interactions charge-matrice se doivent d'être suffisamment fortes pour prévenir le "démouillage" de la chaîne sur la surface de la charge mais en même temps ne doivent pas être trop fortes afin de garantir une certaine mobilité des chaînes adsorbées [Wolff+1993a].

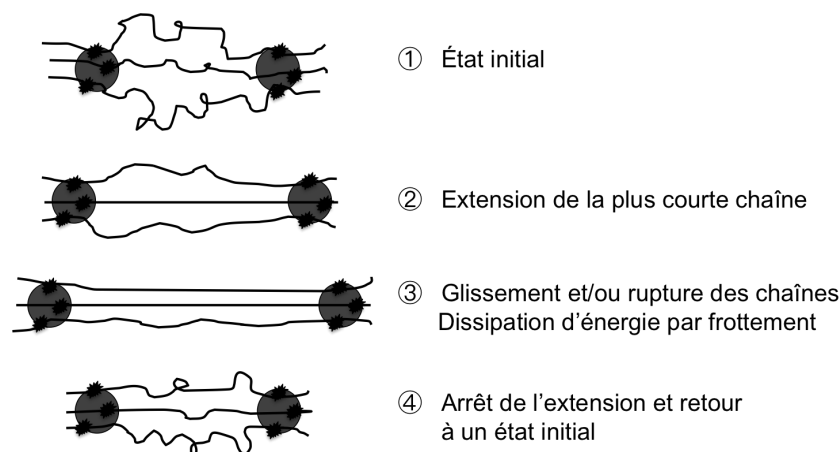


Figure 1.47 – Représentation schématique du modèle de renforcement de Dannenberg (adapté à partir de [Custodero1992])

1.4.4 Comportement mécanique d'élastomères chargés en rCBs

Comme il a été énoncé dans la section 1.2.5, l'application la plus favorable économiquement semble être la réutilisation en tant que charge de renfort. Les récentes études sur l'utilisation et l'évaluation du caractère renforçant des rCBs dans des mélanges NR/SBR, SBR ou EPDM ont permis d'envisager une substitution partielle ou totale aux charges de noir de carbone conventionnelles. Les résultats des essais rhéologiques et mécaniques de ces mélanges chargés en rCB sont, dans l'ensemble, inférieurs à ce qui était attendu selon les caractérisations physico-chimiques recommandées par les normes références ASTM.

Des charges de rCBs récupérées par CATALDO [Cataldo2005] et obtenues par pyrolyse de bandes de roulement issues de pneus à 700 °C ont été formulées dans un mélange NR/SBR afin d'évaluer les propriétés rhéologiques et mécaniques selon différents coupages de substitution pour un taux de charges fixe (74,8 phr¹). Les résultats pour le rCB en substitution à un noir de carbone de grade N339 révèlent des valeurs de résistance à la traction, de module à 100 % et 300 % d'allongement, de dureté Shore, et de résistance au déchirement, d'autant plus inférieures à l'échantillon de "contrôle" que la substitution est importante (33, 50, puis 100 %). Malgré une surface spécifique de 81 m²/g, c'est à dire relativement proche de celle observée pour le grade N339 (90 m²/g), seule une substitution à hauteur de 14 % de rCB semble atteindre les propriétés équivalentes du mélange chargé en N339.

Le même constat semble se dégager d'une étude plus récente réalisée par KARABORK et al. [Karabork+2016]. Les charges de rCBs sont issues d'une pyrolyse de pneus usagés en réacteur à lit fixe entre 500 et 550 °C et la surface spécifique a été estimée à 30,24 m²/g. L'augmentation des coupages en substitution (de 14 à 100 %, en passant de la même façon que dans l'étude de CATALDO [Cataldo2005] par 33 et 50 %) pour un taux de charges de 43,75 phr au sein d'un mélange NR/SBR (50/50) semble également impacter négativement l'ensemble des propriétés mécaniques des élastomères chargés en rCBs en comparaison avec un échantillon de contrôle chargé en N550. Par exemple, pour une substitution complète du N550 par le rCB, la résistance à la traction passe respectivement de 10,91 N/mm² à 2,03 N/mm², le module à 100 % d'allongement passe de 1,68 N/mm² à 0,82 N/mm², le module à 300 % d'allongement passe de 4,62 N/mm² à 1,45 N/mm², la dureté Shore passe de 52 à 42 et la résistance au déchirement passe de 36,9 N/mm à 14,3 N/mm. Les auteurs attribuent cette diminution générale des propriétés mécaniques au taux de cendres de 15,36 % et à la différence de surface spécifique entre le rCB et la charge de N550.

Les travaux réalisés par ATHANASSIADES [Athanassiades2013] sur le traitement de pneus usagés ont permis d'évaluer plusieurs échantillons de rCB produits par pyrolyse conventionnelle et "micro-onde". Les six échantillons, dont la surface spécifique est comprise entre 82,3 et 112,5 m²/g, ont été testés dans une formulation SBR à 60 phr de taux de charges. Les propriétés mécaniques sont, pour l'ensemble des caoutchoucs chargés en rCBs, inférieures à ce que leur seule surface spécifique laissait prédire. En effet, les valeurs de résistance à la traction se situent dans la gamme 16,3-18,6 MPa, les modules à 100 et 300 % d'allongement se situent respectivement dans la gamme 1,49-2,02 MPa et 5,69-7,43 MPa, et la dureté est évaluée entre 57 et 61. Ces données permettent de rendre compte de propriétés mécaniques comparables à un grade N772 (caractère plutôt semi-renforçant de la charge de rCB).

DELICHEV et al. [Delchev+2014] ont étudié les rCBs obtenus à partir du procédé développé par LJUTSKANOV et al. [Ljutskanov+2002]. Sans comparaison directe avec un grade conventionnel, les propriétés mécaniques sont évaluées dans une formulation SBR chargée à 60 phr et 83,3 phr en rCBs. Le module à 100 % d'allongement est compris respectivement entre 3,2 MPa et 5,2 MPa, la valeur de résistance à la traction entre 12,2 MPa et 11,8 MPa, la dureté Shore entre 69 et 78, ainsi qu'un allongement à la rupture compris entre 305 et 227 %.

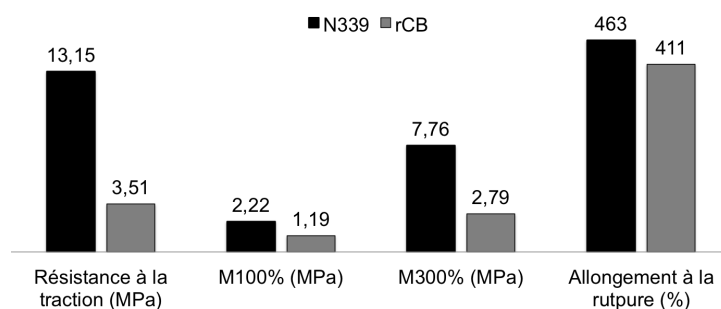
1. phr = *per hundred rubber* = partie pour cent d'élastomère ou pce

Une évaluation complète de plusieurs échantillons industriels a également été réalisée par NORRIS et al. [Norris+2014] pour des formulations SBR chargé à 60 phr. Bien que les propriétés colloïdales de ces charges récupérées (surface spécifique comprise entre 45 et 93 m²/g) ont tendance à se rapprocher des séries de N300 à N500, les propriétés mécaniques sont globalement plus proches des séries N500 à N700, voire dans certains cas des N900.

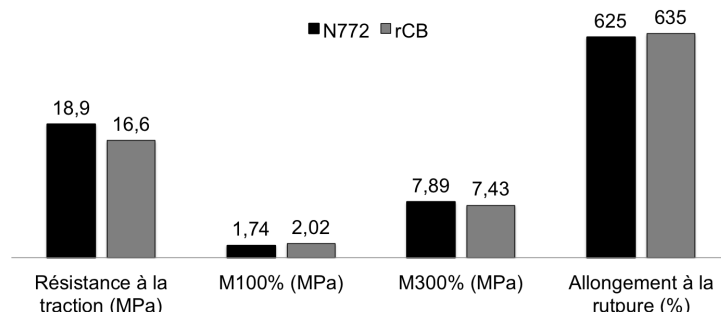
L'évaluation des propriétés mécaniques de rCBs (produits industriellement par pyrolyse de pneus en Chine) a également été expérimentée en fonction du type de mélange. Les études menées par DU et al. [Du+2008] [Du+2009] sur des formulations à base de SBR et EPDM montrent l'évolution des propriétés mécaniques avec l'augmentation progressive du taux de charges en rCBs, de 10 à 50 phr. L'ensemble des propriétés mécaniques mesurées révèle un niveau de renforcement en dessous des grades N330 et N774 dans le cas de la formulation SBR (exception pour la valeur du module à 100 % d'allongement à 50 phr légèrement supérieur à N774) et entre les grades N774 et N990 dans le cas de la formulation EPDM.

Les charges de SiO₂D récupérées par IVANOV et al. [Ivanov+2011] à partir de vapo-thermolyse de bandes de roulement issus de *Green Tire* ont également fait l'objet de travaux en reformulation. Ces charges, composées d'environ 30 % de carbone et 65 % de SiO₂ et d'autres composants (ZnO), sont testées dans le cadre de formulation base SBR à plusieurs taux de charges. Les résultats pour le SiO₂D chargé à 75 phr ne montrent pas de différence en termes de propriétés mécaniques (module à 300 % d'allongement, résistance à la traction, à l'abrasion, dureté Shore) en comparaison avec un mélange référence composé à 75 phr de SiO₂/N330 selon un ratio 2:1. La présence majoritaire de SiO₂ dans les charges récupérées est censée, selon les auteurs, devenir la tendance dans le traitement des pneumatiques.

Les données de certains travaux présentés dans cette section sont illustrés dans la figure 1.49.

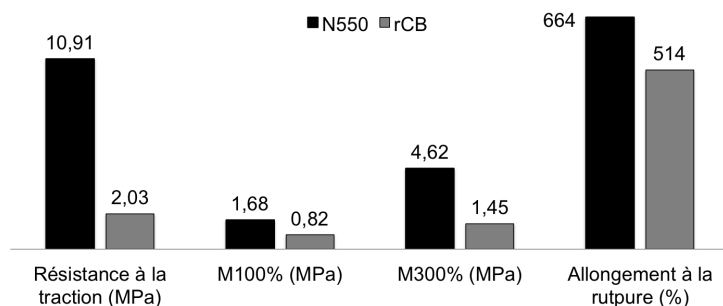


(a) Comparaison formulation NR/SBR chargée en N339 et en rCB à 74,8 phr [Cataldo2005]

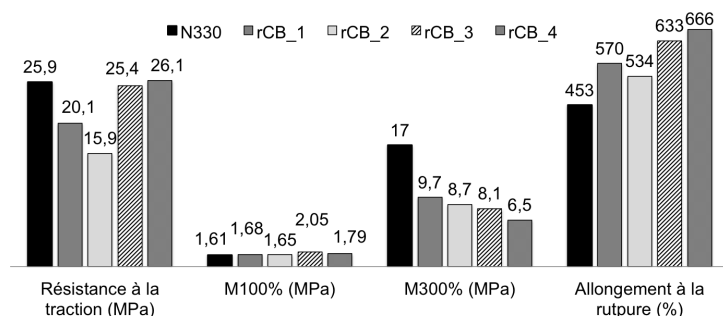


(b) Comparaison formulation SBR chargée en N772 et en rCB à 60 phr [Athanasziades2013]

Figure 1.48 – Quelques exemples de résultats comparatifs issus de la littérature



(a) Comparaison formulation NR/SBR chargée en N550 et en rCB à 50 phr [Karabork+2016]



(b) Comparaison formulation SBR chargée en N330 et en rCBs à 60 phr [Norris+2014]

Figure 1.49 – Quelques exemples de résultats comparatifs issus de la littérature

Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif d'établir un état de l'art de l'ensemble des thématiques abordées dans le cadre de cette thèse.

L'analyse bibliographique a permis d'exposer les différentes voies de valorisation d'un pneumatique en fin de vie. Le modèle axé sur le traitement thermique de ces déchets par l'incinération n'est pas, sur le long terme, une solution viable satisfaisant aux contraintes environnementales et économique de la société actuelle. Parmi les solutions envisagées, la vapo-thermolyse, une variante de la pyrolyse utilisant la vapeur d'eau surchauffée à pression atmosphérique, constitue une voie alternative à l'incinération. En plus de permettre une valorisation à la fois énergétique et matière en fonction des paramètres de traitement, ce procédé s'intéresse particulièrement à la récupération et à la valorisation du noir de carbone présent dans le pneu.

Le noir de carbone récupéré est un produit issu d'un procédé thermique de dégradation de matière élastomère, constitué généralement de plusieurs grades de noir de carbone de grade commerciaux, et contenant une certaine quantité de composés inorganiques. Les études menées dans la littérature, à l'échelle laboratoire, pilote et industrielle, ont mis en évidence la complexité des phénomènes apparaissant au cours des traitements de pyrolyse ou vapo-thermolyse. Les facteurs impliqués dans le procédé de pyrolyse, en particulier la température, le temps de séjour et la nature et débit du gaz vecteur, ont principalement été étudiés dans une optique d'optimisation de rendement et de composition des fractions liquide et gazeuse. Si de nombreux travaux se sont intéressés à la récupération du noir de carbone à partir de pyrolyse, un véritable enjeu reste aujourd'hui de comprendre les modifications induites par

les paramètres du procédé, à plusieurs échelles, sur cette charge. Il semble donc intéressant de tester les paramètres opératoires de fonctionnement du procédé de vapo-thermolyse et d'en évaluer l'impact sur le rCB. Les propriétés physico-chimiques de ce type de charge ainsi que les méthodes de caractérisation pour les évaluer ont été exposées dans ce chapitre. Une attention spécifique a été portée sur les études de caractérisation du rCB, à la fois pour les résultats obtenus mais également pour la démarche expérimentale appliquée.

La voie la plus intéressante pour la valorisation de ces rCBs consiste à les substituer à un noir de carbone conventionnel pour l'industrie du caoutchouc. L'utilisation de ces noirs de carbone récupérés en tant que charge de renfort alternative permettrait de promouvoir l'économie circulaire, la recyclabilité et l'écoconception au sein de la filière caoutchouc. Les résultats obtenus dans la littérature lors de formulations de mélanges chargés en rCBs sont prometteurs. En revanche, ces charges ne sont considérées au mieux que comme des équivalents, en termes de propriétés, de noirs de carbone semi-renforçants. Le manque de travaux relatifs à la compréhension de la perte de propriétés mécaniques étudiées ne permet pas de conclure quant à l'impact de ces charges sur les propriétés finales du matériau.

Une approche plus fondamentale est donc nécessaire afin de comprendre la nature de ce nouveau produit issu du recyclage de pneus, dont le potentiel n'a pas encore totalement été démontré.

Procédés, matériaux et méthodes d'analyses

Introduction	78
2.1 Formulation et traitement du pneu modèle	78
2.1.1 Composition et élaboration du mélange	78
2.1.2 Traitement des caoutchoucs par vapo-thermolyse	79
2.2 Dispositifs expérimentaux d'analyses des rCBs	82
2.2.1 Évaluation de la dégradation	82
2.2.2 Évaluation des propriétés structurales	85
2.2.3 Évaluation des propriétés texturales	89
2.2.4 Évaluation des propriétés chimiques	91
2.2.5 Évaluation des propriétés morphologiques et granulométriques	97
2.3 Formulation de caoutchoucs chargés en rCB	99
2.3.1 Mélanges, rhéomètre MDR et moulage	99
2.3.2 Évaluation des propriétés mécaniques des caoutchoucs chargés	100
Conclusion	105

Introduction

L'étude bibliographique a montré l'aspect pluridisciplinaire de la thématique du recyclage de pneus en fin de vie et la complexité de la valorisation du noir de carbone récupéré. Afin d'approfondir la compréhension des phénomènes mis en jeu lors du traitement de vapo-thermolyse, une étude spécifique des propriétés physico-chimiques des rCBs a été réalisée. La caractérisation de ces rCBs est nécessaire afin d'appréhender une valorisation en tant que charge de renfort de substitution aux noirs de carbone commerciaux.

Ce chapitre est constitué de trois parties. La première est dédiée à la description du pneumatique modèle utilisé et au traitement de ce dernier par le pilote de vapo-thermolyse du laboratoire commun [MARVAPOL](#) situé au centre [RAPSODEE](#) de l'[IMT Mines Albi](#). La seconde partie expose la démarche ainsi que la méthodologie employée pour la caractérisation multi-échelle (globale et surfacique) des noirs de carbone récupérés. Enfin, la troisième partie présente les conditions de mise en oeuvre et les méthodes d'essais appliquées aux mélanges chargés lors de l'étude de formulation de rCBs menée au Laboratoire de Recherche et de Contrôle du Caoutchouc et des Plastiques ([LRCCP](#)).

2.1 Formulation et traitement du pneu modèle

2.1.1 Composition et élaboration du mélange

Les échantillons de pneumatiques destinés à être traités dans le cadre de cette thèse ont été élaborés au sein du Laboratoire de Recherches et de Contrôle du Caoutchouc et des Plastiques ([LRCCP](#)) à Vitry-sur-Seine. Les mélanges ont été réalisés sur la base de formulations représentatives de l'intégralité d'un pneumatique de véhicule léger ([VL](#)). Dans le cas de cette étude, une restriction sur la présence de silice est appliquée afin de mettre en évidence l'impact du traitement de vapo-thermolyse sur les seules charges de noir de carbone. Cette formulation [VL](#) sans silice, est composée d'un unique type de charge N330 dans une matrice présentant un coupage [SBR/NR](#). Il s'agit d'un [SBR](#) polymérisé en solution avec 25 % de styrène et 75 % de butadiène dont 45 % de liaisons vinyliques 1-2. Le mélange comprend également de l'huile Plaxolène et un système conventionnel de vulcanisation à base de soufre. Deux protecteurs sont introduits comme il est détaillé dans le tableau [2.1](#).

Table 2.1 – Formulation type pneumatique VL sans silice

Rôle	Ingrédients	pce	%m.
Matrice élastomère	S-SBR BUNA VSL 4526-0 HM	80,00	36,47
	NR 10CV60	20,00	9,12
Charges	Corax N330	70,00	31,91
Plastifiant aromatique	Plaxolène MS	35,00	15,95
Activateurs de vulcanisation	ZnO neige B	3,00	1,37
	Acide stéarique	1,50	0,68
Protecteurs	6PPD	1,50	0,68
	Antilux 500	1,50	0,68
Vulcanisation	Soufre	2,50	1,14
Accélérateurs	CBS 80	1,88	0,85
	DPG 80	2,50	1,14
	Total	219,38	100

La charge de noir de carbone est la référence dans le cadre de ce travail de thèse et fera par conséquent l'objet d'une caractérisation approfondie. La fiche technique relative à la charge de noir de carbone CORAX® N330 fournie par la société Orion Engineered Carbons, utilisée lors de la formulation du mélange, est présentée en Annexe D.

Ce mélange a été réalisé à partir de 3 *batches* successifs en mélangeur interne puis rassemblés et homogénéisés sur un mélangeur à cylindres. Les instructions et le protocole de mélangeage sont présentés dans le tableau 2.2 :

Table 2.2 – Instructions et protocole de mélangeage pneumatique VL sans silice

Instructions de mélangeage	
<ul style="list-style-type: none"> • Réalisation des mélanges dans un mélangeur interne tangentiel de 2 L • Coefficient de remplissage de 0,8 • Vitesse des rotors à 40 tr/min et température de consigne à 50 °C 	
Temps (min)	Opération
t=0	Introduction SBR + NR
t=1:00	ZnO + Acide stéarique + 6PPD + Antilux 500
t=2:00	1/2 N330
t=3:00	1/2 N330 + Plaxolène MS
t=4:00	Nettoyage
t=5:00	Tombée du mélange à 90-95 °C
Ajout du système de vulcanisation sur cylindres	

Les 3 *batches* ont été homogénéisés pendant 4 minutes sur un mélangeur à cylindres (400×1000), avant l'introduction successive du soufre et des accélérateurs. Le matériau final se présente sous la forme de plaques de 300×300×2 mm (moulées à 170 °C pendant 6 minutes) comme le montre la figure 2.1.

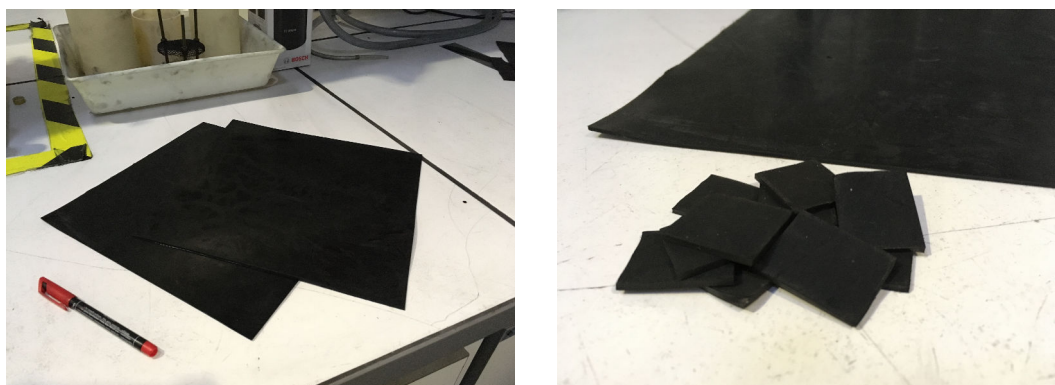


Figure 2.1 – Plaques du mélange modèle VL sans silice vulcanisé et morceaux découpés à environ 20×20×2 mm

2.1.2 Traitement des caoutchoucs par vapo-thermolyse

Le mélange modèle vulcanisé est traité par pyrolyse ou vapo-thermolyse afin de récupérer les charges de noir de carbone. Avant d'être placées au sein du réacteur de thermolyse, les plaques de caoutchouc sont préalablement découpées en morceaux dont les dimensions sont d'environ 20×20×2 mm.

Le pilote de vapo-thermolyse

Le pilote de recherche instrumenté thermogravimétrique (PRITherm) utilisé dans le cadre de cette étude est équipé d'un réacteur semi-continu de type batch non agité. Le réacteur est constitué d'un four cylindrique vertical d'environ 6,6 L de volume, réalisé en mullite C610 (silico-alumineux à phase Al_2O_3 , SiO_2) étanche aux gaz, dans lequel est placé un creuset en alumine de 1 L présentant six ouvertures à sa base. Un schéma du pilote PRITherm est présenté dans la figure 2.2.

Le réacteur est chauffé par conduction à l'aide de résistances électriques situés à mi-hauteur du tube en mullite et peut atteindre une température maximale (en consigne) de 1 500 °C. La présence de deux thermocouples permet de contrôler la température du creuset (situé sous le support du creuset) et la température au niveau des résistances chauffantes. Ce contrôle permet ainsi d'évaluer d'éventuelles dérives entre les températures de consigne, du tube à mi-hauteur et au sein du creuset.

Les échantillons sont introduits à l'aide d'une vanne à guillotine à double ouverture (intérieure et extérieure) située au niveau de la partie supérieure du four, et tombent dans le creuset après ouverture du compartiment inférieur de la vanne. Ce dispositif permet de limiter la présence d'oxygène lors de l'introduction des échantillons. Une mesure de la masse des échantillons tombés dans le creuset, réalisée à l'aide d'une balance électronique placée en dessous du creuset (partie basse/support du réacteur) permet de suivre et contrôler en continu le processus de dégradation thermique.

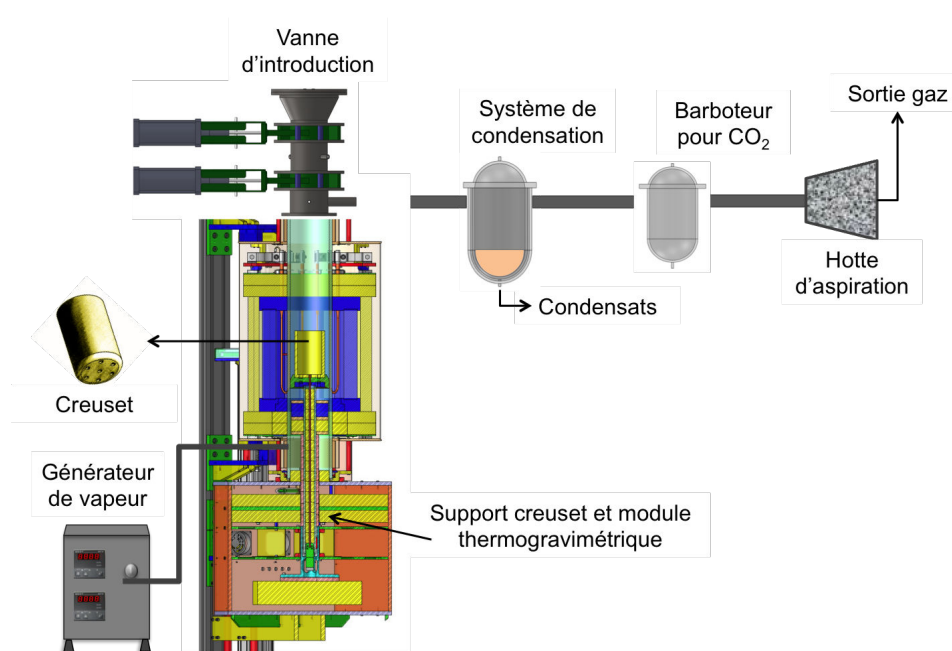


Figure 2.2 – Schéma des différents éléments du pilote PRITherm

Des arrivées d'azote et d'air permettent de "moduler" la configuration dans laquelle le réacteur peut fonctionner : pyrolyse, vapo-thermolyse avec/sans azote, gazéification ou encore combustion. Afin de réaliser les essais dans une configuration en vapo-thermolyse et ainsi introduire de la vapeur d'eau surchauffée, le pilote est équipé d'un générateur de vapeur. Le générateur de vapeur permet à la fois de contrôler le débit d'eau en entrée grâce à un débitmètre massique et de surchauffer l'eau (préalablement déminéralisée) jusqu'à une température comprise entre 180 °C et 200 °C. Selon la configuration, la vapeur d'eau surchauffée peut être mélangée à l'azote au sein du générateur, avant introduction dans le

réacteur. Dans tous les cas, le système est calorifugé à 200 °C entre la sortie du générateur et l'entrée du réacteur afin de limiter le risque de condensation. En sortie du réacteur, le volume gazeux produit lors du traitement thermique est transféré vers un système de condensation composé d'un premier condenseur à double enveloppe et d'un second condenseur utilisé en tant que barboteur pour piéger le dioxyde de carbone. La fraction condensable, obtenue à partir des gaz lourds, est récupérée dans le premier condenseur et la fraction non condensable, composé de gaz légers, est évacuée par une hotte d'aspiration équipée d'un filtre à charbon actif. Une partie du volume gazeux est prélevée et traitée au sein d'un coffret de perméation. Après avoir condensé la fraction lourde à l'aide d'un refroidisseur de gaz à effet Peltier, la fraction non condensable passe par une étape de filtration (gaz corrosifs) et de séchage avant d'être injectée dans un appareil de micro-chromatographie en phase gazeuse (μ -GC de SRA Instruments R-3000) afin d'être analysée.

Avant leur caractérisation, les rCBs obtenus pour chaque cycle sont mélangés et broyés à l'aide d'un broyeur à couteaux de laboratoire (5 séquences de 15 secondes). Ce protocole permet également d'assurer une représentativité relative sur un ensemble de plusieurs cycles.

Profil expérimental

Un exemple de profil expérimental obtenu durant un essai de traitement de pneumatiques sur le pilote PRITherm [Moulin+2017] est illustré dans la figure 2.3. Ce profil est constitué de plusieurs étapes :

- Rampe de montée en température du réacteur.
- Palier de stabilisation à la température de consigne. Cette étape permet d'introduire la vapeur d'eau et de réguler l'atmosphère au sein du réacteur avant l'introduction des échantillons.
- Introduction des échantillons au début du palier isotherme effectif. Cette étape permet de simuler un procédé fonctionnant en semi-continu et de ne pas faire subir la montée en température aux échantillons à traiter.
- Rampe de refroidissement (non contrôlée).

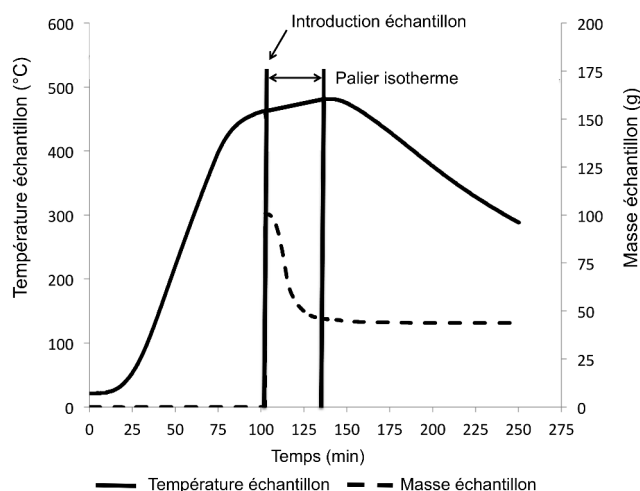


Figure 2.3 – Profil expérimental du pilote PRITherm

L'analyse thermogravimétrique réalisée sur le pilote PRITherm durant l'essai de thermolyse permet un suivi en ligne de la dégradation de l'échantillon tout en assurant le contrôle des conditions opératoires telles que les températures de consigne et d'échantillon, le débit d'atmosphère et le temps de séjour.

2.2 Dispositifs expérimentaux d'analyses des rCBs

Comme il a été présenté dans le chapitre 1, les noirs de carbone sont des matériaux singuliers et complexes dont la caractérisation est essentielle afin de comprendre les phénomènes mis en jeu aux interfaces charge-charge et charge-élastomère. Une méthodologie d'analyse complète et pertinente est alors développée afin d'évaluer l'ensemble des changements physico-chimiques engendrés sur les noirs de carbone récupérés par le traitement d'un pneumatique modèle. La figure 2.4 présente les techniques utilisées dans cette étude pour caractériser le noir de carbone et le rCB et présentées dans la section suivante.

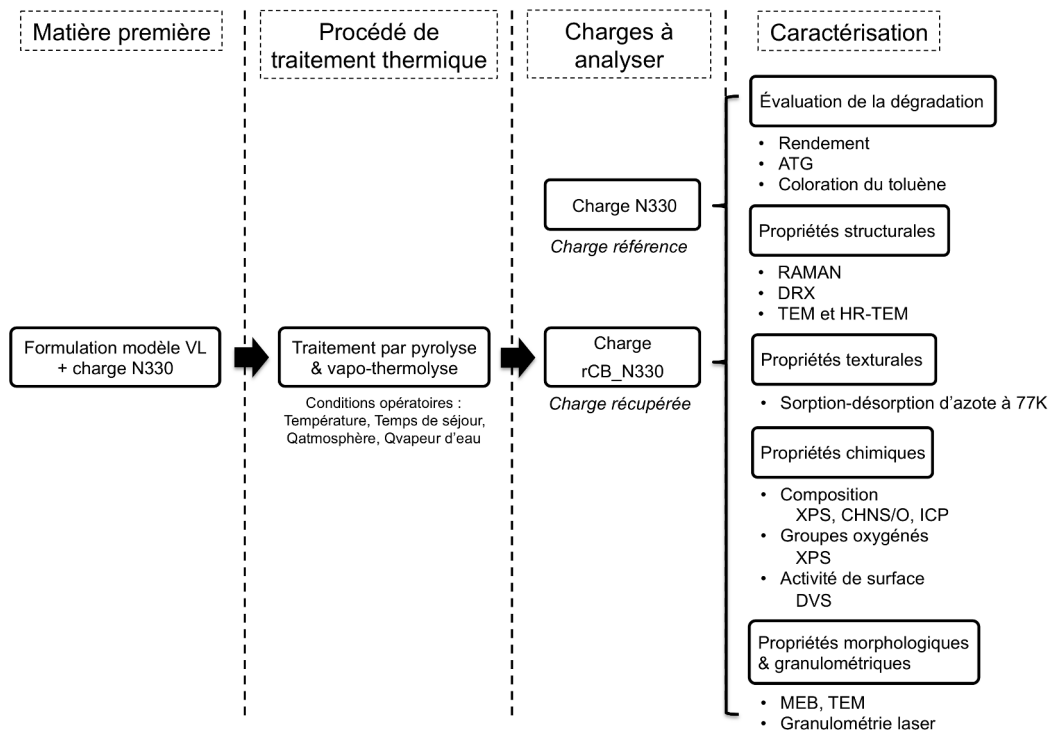


Figure 2.4 – Méthodologie mise en place dans le cadre de cette étude

2.2.1 Évaluation de la dégradation

Rendement

Le calcul du rendement, défini selon l'équation (2.2.1) permet de déterminer la proportion de fraction solide rCB obtenu après le traitement thermique par rapport aux autres fractions liquide et gaz. Cette valeur sert de comparaison entre les valeurs théoriques attendues et les valeurs expérimentales obtenues.

$$\text{Rendement}(\%) = \frac{\text{Masse de rCB (sortie)}}{\text{Masse de mélange VL (entrée)}} \times 100 \quad (2.2.1)$$

Détermination des différentes phases associées à la dégradation de rCB

Le taux d'humidité et matières très volatiles ainsi que le taux de cendres sont déterminés par analyse thermogravimétrique (ATG) sur l'appareil NETZSCH STA 409 PC selon le cycle présenté dans la figure 2.5. Ce protocole est adapté à partir de la norme NFT46-047 (méthode A) utilisée principalement pour les vulcanisats et mélanges non vulcanisés. Il est appliqué dans le cadre de ce travail à l'étude de noirs de carbone récupérés à partir du traitement thermique de pneumatiques en fin de vie. La détermination de ces différentes phases s'effectue par calcul des variations de masse à partir du diagramme thermique, en appliquant une méthodologie basée sur l'analyse de la courbe de dérivée première et décrite dans le tableau 2.3. Des mesures de phase "pyrolysable" de polymère ainsi qu'une teneur en noir de carbone sont aussi réalisées. Les informations obtenues sont indiquées dans le tableau d'exploitation 2.4 d'un diagramme thermique associé. Les informations collectées permettent d'évaluer la qualité de la thermolyse réalisée, en particulier par la mesure de la teneur en phase pyrolysable d'élastomère qualifié de "résiduelle". À noter que pour avoir des valeurs de taux d'humidité et matières très volatiles les plus précises possibles, les échantillons sont analysés le plus rapidement possible après avoir été placés dans un dessiccateur de laboratoire. Un appareil TG-DSC 111 de SETARAM a été aussi utilisé pour l'étude du signal calorimétrique lors d'analyses de la dégradation du mélange modèle VL.

Dispositif et protocole expérimental

Les mesures sont réalisées trois fois dans un creuset en alumine sur un minimum de 30 mg d'échantillon préalablement broyé. Les débits d'azote et d'air sont ajustés pendant l'analyse à 6 L/h.

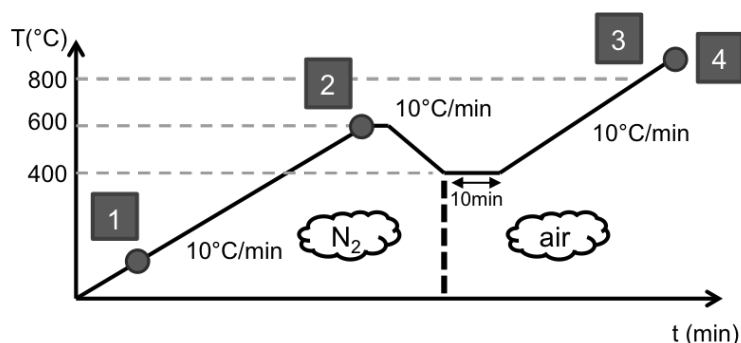


Figure 2.5 – Cycle d'analyse thermique pour la détermination des différentes phases de dégradation d'un noir de carbone récupéré

Table 2.3 – Méthodologie appliquée pour la détermination des différentes phases associées à la dégradation d'un noir de carbone récupéré (adapté selon NFT46-047)

Exploitation détaillée	Perte de masse sur diagramme
Teneur en humidité, composés organiques de bas poids moléculaires et matières volatiles	Entre 30 et 150 °C sous N ₂
Teneur en phase pyrolysable du (des) polymère(s)	Entre 150 et 600 °C sous N ₂
Teneur en noir(s) de carbone et éventuels résidus carbonés	Entre 400 et 800 °C sous air
Teneur de la fraction décomposable de certaines charges minérales Résidu minéral à 800 °C sous air	A 800 °C sous air

Table 2.4 – Exploitations à partir du cycle thermique présenté figure 2.5 (adaptée selon norme NFT46-047)

Zones	Exploitation détaillée	Exploitation simple
1	Teneur en humidité, composés organiques de bas poids moléculaires et matières volatiles	Composés pyrolysables
2	Teneur en phase pyrolysable du (des) polymère(s)	
3	Teneur en noir(s) de carbone + éventuels résidus carbonés	Composés combustibles non pyrolysables
4	Teneur de la fraction décomposable de certaines charges minérales Résidu minéral à 800 °C sous air	Résidu minéral

Détermination de la transmittance spectrale de l'extrait toluénique

Cette méthode d'essai permet la mesure du degré de coloration d'une solution référence de toluène par les composés extractibles du noir de carbone. La valeur mesurée de transmittance de la solution comprenant les extractibles d'un échantillon, obtenue à une longueur d'onde de 425 nm, est comparée à la valeur déterminée pour la solution de toluène pure. Cette valeur permet de faire une estimation des composés résiduels solubles dans le toluène présents dans un échantillon de noir de carbone. La figure 2.6 illustre le cas de plusieurs échantillons dont la valeur de transmittance diffère.

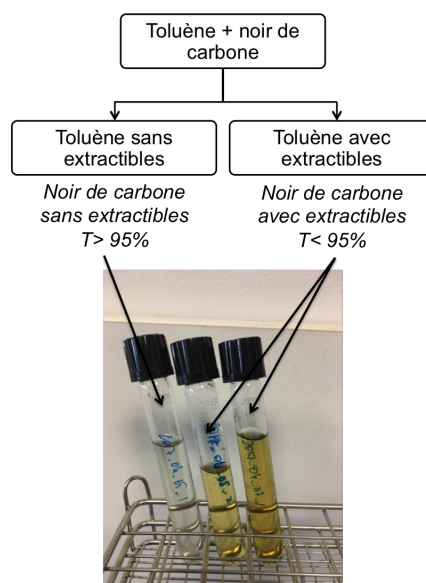


Figure 2.6 – Représentation schématique du protocole d'analyse de l'extrait toluénique

Dispositif et protocole expérimental (selon ASTM D1618)

La solution de toluène est ajoutée à environ 1 ou 2 g d'échantillon de noir de carbone, puis agité manuellement pendant 1 minute avant d'être filtrée à l'aide d'un dispositif de filtration composé d'un entonnoir, d'un filtre et d'un erlenmeyer. Le filtrat est ensuite récupéré, analysé à l'aide d'un spectromètre UV HP8452 calibré à 425 nm et la valeur de transmittance est mesurée.

2.2.2 Évaluation des propriétés structurales

Diffraction des rayons X

La composition chimique et la structure carbonée des particules de noir de carbone et rCBs ont été étudiées par DRX. Cette technique très classique permet, à partir de la mesure des angles de diffraction d'un faisceau de rayons X incident, d'identifier et de caractériser, en volume, la structure cristalline d'un solide. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé.

Dispositif et protocole expérimental

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un diffractomètre Phillips de PANalytical, modèle X'pert Pro MPD équipé d'un détecteur linéaire X'celerator. Le tube à rayons X utilisé est le cuivre dont la longueur d'onde de la radiation $K\alpha$ se situe à 1,543 Å. Un filtre Nickel est utilisé afin d'éliminer la raie $K\alpha_2$. L'appareil fonctionne à une tension de 45 kV et un courant de 40 mA. Les pics de diffraction sont enregistrés sur une gamme de 10 à 70 ° en 2θ et avec une vitesse d'acquisition de 0,0318 °/sec. Un échantillon standard de silice permet d'étalonner le diffractomètre. Les mesures de diffraction sont effectuées directement sur les poudres de noir de carbone sans préparation particulière. L'identification des phases cristallines se fait avec la base de données du *Joint Committee on Powder Diffraction Standards JCPDS*.

Protocole d'ajustement du diffractogramme

Le traitement des diffractogrammes a été réalisé à l'aide d'un programme Matlab® développé par Dr. P. Puech¹. L'ajustement repose sur des fonctions de type pseudo-Voigt pour les pics (002) et (10). Le pic (002) est attribué à la distance inter-feuillet entre les plans de graphène des cristallites présents dans les particules primaires du noir de carbone. Le pic (10), caractéristique de structures turbostratiques de par sa cohérence bi-dimensionnelle, est attribué à la taille de cristallite (parallèlement aux plans de graphène). Le traitement appliqué permet d'ajuster le plus précisément possible le profil des pics et d'extraire les valeurs de largeurs à mi-hauteur des pics correspondants. Ces données sont nécessaires afin de calculer les longueurs de cohérence associées. La figure 2.7 permet d'illustrer l'ajustement d'un diffractogramme pour les deux pics (002) et (10) observés pour un noir de carbone.

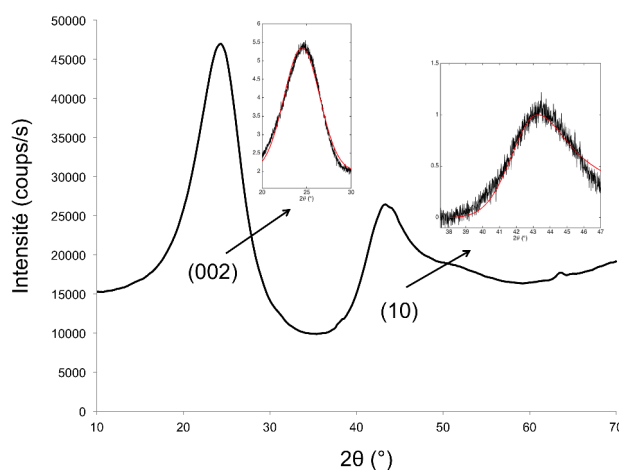


Figure 2.7 – Exemple d'ajustement du diffractogramme obtenu pour un noir de carbone

1. CEMES-CNRS UPR 8011, Toulouse

L'équation de Scherrer (2.2.2) permet de calculer la taille moyenne des cristallites (supposés sans lacune et sans distorsions) sur une raie correspondant à la direction du plan :

$$L = \frac{K\lambda}{(\beta \cos \theta)} \quad (2.2.2)$$

Avec L la longueur de cohérence (L_a ou L_c en nm), λ la longueur d'onde de la radiation incidente (en nm), β la largeur à mi-hauteur de la raie (en radians), θ l'angle de diffraction (en radians) et K le facteur correctif (sans dimensions) prenant en compte la forme de la raie. Le calcul de L_c utilise un facteur de correction de 0,9, et pour L_a , le calcul permet de s'affranchir d'un facteur de correction par la fonction d'ajustement utilisé dans le programme de traitement.

La distance inter-feuillet $d_{(002)}$ est obtenue à partir de la position du maximum d'intensité du pic (002), en utilisant la loi de Bragg (2.2.3).

$$d_{002} = \frac{n\lambda}{2 \sin(\theta)} \quad (2.2.3)$$

Avec d_{hkl} la distance inter-feuillet entre les plans hkl (en nm), θ l'angle de Bragg (exprimé en radians), λ la longueur d'onde de la radiation (en nm) et n l'ordre de diffraction (nombre entier positif).

Microscopie électronique à transmission haute résolution

La microscopie électronique à transmission haute résolution (MET-HR) est utilisée dans cette partie afin de décrire les éléments de la nanostructure carbonée des particules primaires constituant l'agrégat de noir de carbone. Les clichés réalisés permettent de fournir des informations sur l'agencement des feuillets de graphène composant la particule primaire.

Dispositif et protocole expérimental

Les images hautes résolutions sont obtenues avec un MET de type FEI TECNAI F20 SACTEM (du CEMES-CNRS UPR8011 à Toulouse). Cet équipement est doté d'un canon à émission de champ (effet Schottky), avec une tension d'extraction de 100 kV. À noter que ce MET est équipé d'un correcteur d'aberrations sphériques. L'acquisition des clichés de franges de réseau s'est faite avec un *Gatan Image Filter* (GIF).

Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique permettant l'observation des états vibrationnels d'un composé moléculaire. Le principe de cette technique repose sur l'étude de la diffusion inélastique de la lumière par un milieu. Ce mécanisme de diffusion est le résultat de l'interaction entre les photons du faisceau monochromatique incident, produit généralement par un laser continu de fréquence ν_0 , et les phonons de l'échantillon analysé.

Les photons issus du faisceau de lumière incident sont très majoritairement réfléchis ou absorbés, et la fraction minoritaire restante est diffusée.

Il existe alors deux mécanismes liés à ce phénomène physique de diffusion :

- La diffusion élastique ou diffusion Rayleigh : il n'existe pas d'échange d'énergie entre le milieu et les photons issus de la source de lumière incidente. La plupart des photons diffusés possèdent donc la même fréquence ν_0 que le rayonnement incident.
- La diffusion inélastique ou diffusion Raman : une partie des photons incidents, estimée à moins d'un millièmètre, est diffusée avec observation d'un changement de fréquence.

La figure 2.8 présente les différents mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman caractérisés par les niveaux d'énergie vibrationnelle. Dans le cas d'une diffusion inélastique, un décalage en fréquence peut être observé entre la lumière incidente et diffusée. Lorsque la fréquence du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident, un gain d'énergie vibrationnelle par le milieu est observé, c'est la diffusion Raman Stokes. A l'inverse, si la fréquence du photon diffusé est supérieure à celle du photon incident, synonyme de perte d'énergie vibrationnelle par le milieu, on parle de diffusion Raman anti-Stokes.

Le déplacement Raman, synonyme de décalage en longueur d'onde et très souvent exprimé en nombre d'onde (cm^{-1}). Les pics d'un spectre Raman contiennent à travers leurs profils, positions et intensités, des informations sur la composition chimique, la structure cristalline et les propriétés électroniques d'un matériau.

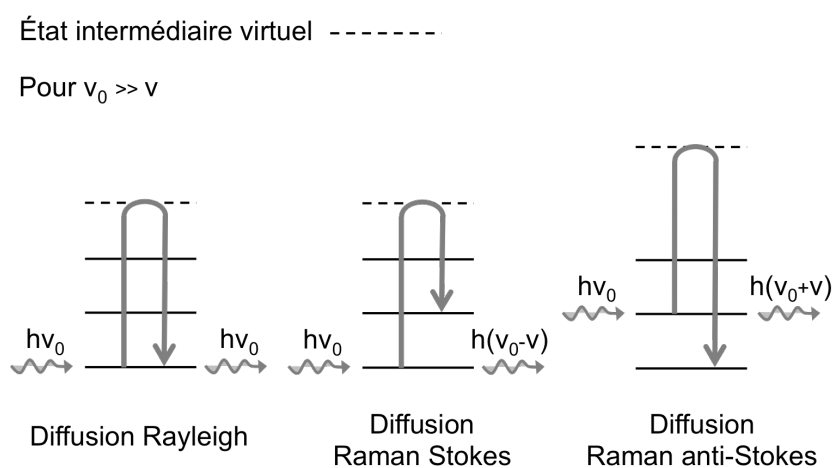


Figure 2.8 – Interaction entre un photon et le milieu caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle

Dispositif et protocole expérimental

Les spectres Raman obtenus dans le cadre de cette étude sont issus d'un microscope confocal Raman-AFM WITec Alpha 300R disponible à la plateforme GALA[®] du laboratoire RAP-SODEE. La source lumineuse utilisée est un laser d'excitation dont la longueur d'onde est calibrée à 532 nm.

L'échantillon est broyé préalablement à l'analyse et ensuite grossièrement mélangé à du KBr (99+%, ACROS Organics[®]). L'ajout de KBr permet de minimiser les problèmes liés à la focalisation du faisceau et le phénomène de fluorescence observé lors de l'analyse de noirs de carbone de grades commerciaux (longueur d'onde du laser non ajustable). La diffusion de la chaleur par le KBr permet aussi d'éviter la dégradation de l'échantillon en cours d'analyse.

Comme le montre la figure 2.9, trois analyses de surface d'environ $50 \mu\text{m}^2$ et une analyse en profondeur jusqu'à $10 \mu\text{m}$ sont réalisées pour chaque échantillon après focalisation du faisceau sur la zone analysée. Les données extraites des spectres en profondeur étant peu exploitables, les résultats présentés dans la suite de l'étude sont ceux issus des analyses de surface. Les mesures ont été réalisées directement sur la surface des échantillons, sans préparation préalable (autre que l'ajout de KBr), afin de ne pas être influencé par les conditions de préparation [Ammar+2012].

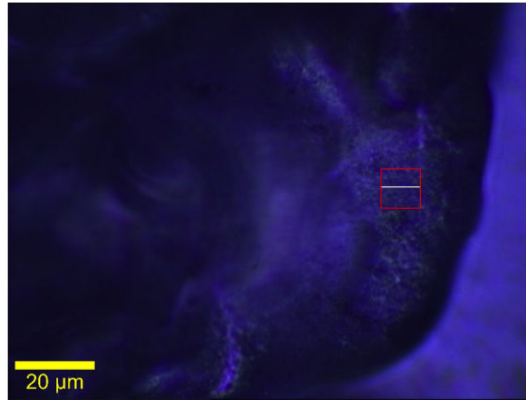


Figure 2.9 – Surface (rectangle rouge) de N330 analysée par le microscope confocal Raman-AFM et profondeur (ligne blanche)

Protocole d’ajustement des spectres

L’ajustement des spectres RAMAN a été réalisé à l’aide d’un programme Matlab[®] également développé par Dr. P. Puech. Dans le cadre de cette étude, les déconvolutions ont été effectuées en deux bandes D et G. Le traitement d’ajustement appliqué à ces spectres comprend une double Voigt (avec même largeur à gauche et à droite) pour la bande D ainsi qu’une simple Voigt (avec largeur pouvant être différente à gauche et à droite) pour la bande G. Un exemple de cet ajustement est illustré dans la figure 2.10. L’ajustement, qui reflète au mieux le profil du spectre, permet d’extraire les données d’intérêts présentées dans le tableau 2.5, c’est à dire les positions ω et largeurs à mi-hauteur (FWHM) des bandes D et G.

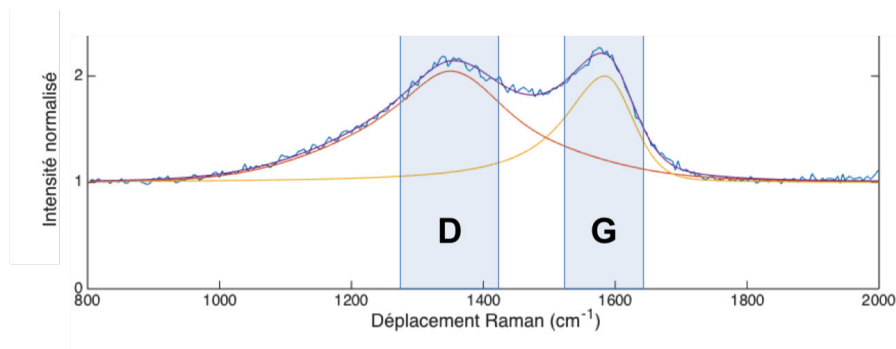


Figure 2.10 – Exemple d’ajustement des bandes D et G appliqué à un échantillon de noir de carbone

Table 2.5 – Exemple d’attribution de deux bandes à un noir de carbone

Nom du pic	Position du pic (ω)	FWHM	Description
G	$\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$	$125,80 \text{ cm}^{-1}$	Plan structures graphitiques
D	$\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$	$245,60 \text{ cm}^{-1}$	Défauts/désordre dans les structures graphitiques

FWHM (Full Width at Half Maximum) fait référence à la largeur à mi-hauteur des bandes

2.2.3 Évaluation des propriétés texturales

Mesures d'adsorption-désorption de diazote à 77 K

Détermination de la surface spécifique

Pour la détermination de la surface spécifique de matériaux poreux, il existe historiquement deux modèles utilisés :

- le modèle de Langmuir, auquel est attribué le concept d'adsorption chimique monocouche [Langmuir1916] ;
- le modèle Brunauer-Emmett-Teller (BET) [Brunauer+1938], une extension du modèle monocouche de Langmuir appliquée à une adsorption physique multicouche de gaz. C'est ce modèle qui est couramment utilisé et exploité.

Tant que les pressions relatives d'équilibre ne dépassent pas 0,35, l'équation de Brunauer, Emmett et Teller est le plus souvent exprimée sous sa forme linéaire, aussi appelée équation transformée BET (2.2.4) :

$$\frac{1}{n^a(1 - \frac{p}{p_0})} = \frac{1}{n_m^a C} + \left[\frac{C-1}{n_m^a C} \right] \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (2.2.4)$$

Avec : n_m^a la quantité d'adsorbant en mol/g nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une monocouche (peut aussi être exprimée en volume adsorbé), p et p_0 respectivement la pression à l'équilibre et la pression de vapeur saturante du diazote, C la constante liée à l'énergie molaire d'adsorption de la première couche E_1 , à l'énergie molaire de liquéfaction de l'adsorbable E_L , à la température T en K de l'adsorption et à la constante des gaz parfaits R en J/mol/K. La constante C permet de confirmer l'application de la théorie BET, plus sa valeur est grande plus les interactions surface/adsorbant sont fortes. C est définie par l'équation (2.2.5) :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (2.2.5)$$

L'exploitation de l'équation transformée BET permet de déterminer la quantité adsorbée et donc l'aire totale du solide à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite issue de la transformée. La surface spécifique BET est donc calculée en divisant l'aire totale par la masse du solide analysé (2.2.6):

$$S_{BET}(m^2/g) = \frac{\Psi S_{tot}}{m_S} \quad (2.2.6)$$

Avec S_{tot} l'aire totale du solide en m^2 , Ψ le facteur de forme (= 1 dans le cas de particules sphériques) et m_S la masse du solide en g.

Détermination de la surface spécifique externe et de la microporosité par la méthode t-plot

La surface spécifique externe (ou aire externe) représente l'étendue d'un solide non poreux ainsi que la surface développée par les pores suffisamment larges pour permettre la formation d'une couche multimoléculaire dont l'épaisseur t (pour *thickness*) augmente de façon régulière avec $\left(\frac{p}{p_0}\right)$. Historiquement, une méthode d'analyse de cette surface externe, "la méthode t", a été développée par LIPPENS et al. [Lippens+1965] en étudiant comparativement l'épaisseur

de la couche adsorbée sur un échantillon inconnu et sur un solide non poreux de référence. Dans le cas où le solide est non poreux, macro- ou mésoporeux, la surface spécifique BET est égale (aux erreurs de mesure près) à la surface spécifique externe.

La valeur empirique de l'épaisseur statistique t s'exprime sous la forme de l'équation (2.2.7) de HARKINS et al. [Harkins+1944], valable tant que $\left(\frac{p}{p_0}\right) < 0,8$:

$$t(\text{Å}) = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{p}{p_0}\right)}} \quad (2.2.7)$$

Dans le cas particulier des noirs de carbone issus du procédé *furnace*, MAGEE [Magee1995] propose un calcul de l'épaisseur statistique t adapté à partir du modèle de LIPPENS et al. [Lippens+1965] selon (2.2.8):

$$t(\text{Å}) = 0,88 \left(\frac{p}{p_0}\right)^2 + 6,45 \left(\frac{p}{p_0}\right) + 2,98 \quad (2.2.8)$$

Selon MAGEE, la valeur de t calculée selon l'équation (2.2.8) est la mesure la plus précise afin de déterminer la surface spécifique externe des noirs de carbone (l'équivalent du nom STSA dans l'article de MAGEE fait d'ailleurs référence à *furnace carbon black t values*).

La surface spécifique externe STSA est obtenue par la détermination de la pente (régression linéaire standard) à partir du graphique de la quantité de diazote adsorbée par gramme d'échantillon (V_a) en fonction de l'épaisseur statistique t . La courbe $V_a - t$ est tracée pour une gamme de $\left(\frac{p}{p_0}\right)$ comprise entre 0,2 et 0,5. Le calcul de la valeur de STSA s'obtient par l'équation (2.2.9) :

$$STSA = M \times 15,47 \quad (2.2.9)$$

Avec M , la valeur de la pente de la courbe $V_a - t$ et 15,47 une constante liée à la conversion du volume de diazote et aux unités en m^2/g .

La différence entre la valeur de surface spécifique déterminée par la méthode BET et la surface spécifique externe obtenue par la méthode t permet de mettre en évidence la microporosité selon (2.2.10):

$$S_{BET} - S_{STSA} = S_{micropores} \quad (2.2.10)$$

Dispositif et protocole expérimental

Les analyses de surface spécifique et de surface spécifique "externe" par adsorption de N_2 ont été effectuées à l'aide d'un appareil Micromeritics® Tristar II 3020. Les conditions de dégazage ont été adaptées expérimentalement à partir de la norme ASTM D6556. Le dégazage s'effectue selon les conditions suivantes : séchage de l'échantillon 1 h à 125 °C suivi du dégazage sous vide (pression $< 10^{-4}$ Torr) sur appareil VACPrep 061 pendant 1 h à 300 °C. La surface spécifique est déterminée à l'aide du modèle BET alors que la surface spécifique externe STSA et la microporosité associée sont calculées à l'aide du modèle *t-plot*.

Un appareil Micromeritics® 3Flex a également été utilisé pour obtenir les isothermes d'adsorption au CO_2 , suivant la même procédure de dégazage.

2.2.4 Évaluation des propriétés chimiques

Analyses élémentaires

Dispositif et protocole expérimental

Les analyses élémentaires (CHNS/O) sont réalisées sur l'analyseur élémentaire Flash 2000 de Thermo Fischer Scientific. L'équipement permet d'analyser le carbone, l'hydrogène, l'azote et le soufre (CHNS) et/ou l'oxygène seul (O). Une combustion flash à 950 °C est effectuée sous un débit d'air pour évaluer les teneurs en C, H, N et S à travers l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur de conductivité thermique, des quantités respectives de CO₂, H₂O, NO₂, SO₂ et SO₃ émises. Pour la teneur en O, l'échantillon est pyrolysé sous hélium à 1 070 °C puis le gaz CO émis est analysé. Les teneurs en C, H, N, S, et O, exprimées en pourcentage massique sur matière sèche, sont calculées à partir d'un étalonnage référence sur l'appareillage. Les analyses sont répétées 5 fois sur environ 1 à 5 mg d'échantillon dans des creusets en étain.

Minéralisation des échantillons et analyse des métaux et minéraux par spectroscopie d'émission plasma à couplage inductif (ICP-OES)

La minéralisation des noirs de carbone commerciaux et récupérés est une étape importante dans la détermination qualitative et quantitative des métaux et minéraux susceptibles de rentrer dans la composition chimique des échantillons. Un protocole spécifique a été mis en place expérimentalement pour répondre de manière satisfaisante aux conditions d'analyse par ICP-OES. Ce protocole implique une minéralisation en milieu acide oxydant afin d'éliminer la matrice carbonée des échantillons et ainsi libérer les métaux et espèces minérales en solution.

Dispositif et protocole expérimental

L'équipement de minéralisation (Berghof GmbH) contient un dispositif de chauffage programmable, ainsi que des réacteurs sous pression, dans lesquels sont placés des tubes en téflon de 50 mL. Afin d'obtenir une minéralisation complète des échantillons de noir de carbone, le protocole appliqué consiste à ajouter 10 mL d'un mélange d'acides (33 % H₂SO₄, 33 % HNO₃, 33 % HF) dans le tube en téflon contenant environ 0,2 g de l'échantillon à analyser. Le tube est ensuite placé dans le réacteur puis au sein du dispositif de chauffage pendant 72 h à 240 °C sous pression (max 200 bars). À la suite de cette étape, les solutions sont récupérées, diluées et analysées par ICP-OES.

L'analyse des métaux et minéraux est réalisée par spectroscopie d'émission plasma à couplage inductif avec un appareil Ultima 2 de HORIBA Jobin Yvon. La solution issue de l'étape de minéralisation est chauffée par un plasma d'argon à une température comprise entre 6 000 et 8 000 K. Le passage de la solution dans le plasma entraîne l'excitation des atomes des éléments (atomisation ou ionisation) qui émettent, en retrouvant un état stable, des photons à des longueurs d'onde caractéristiques. L'utilisation d'un spectromètre à émission optique permet la détection des éléments ainsi que leur concentration, à partir respectivement des longueurs d'onde et intensités correspondantes. La conversion des intensités en concentrations s'effectue à partir de solutions étalons préalablement réalisées.

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique à rayons X, généralement appelée XPS pour *X-Ray Photoelectron Spectrometry* ou ESCA pour *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, est une technique basée sur l'effet photoélectrique et permet d'analyser la structure chimique et électronique de matériaux en extrême surface, typiquement de 5 à 10 nm. Il est possible d'accéder aux énergies de liaison des niveaux électroniques de cœur et de valence et obtenir

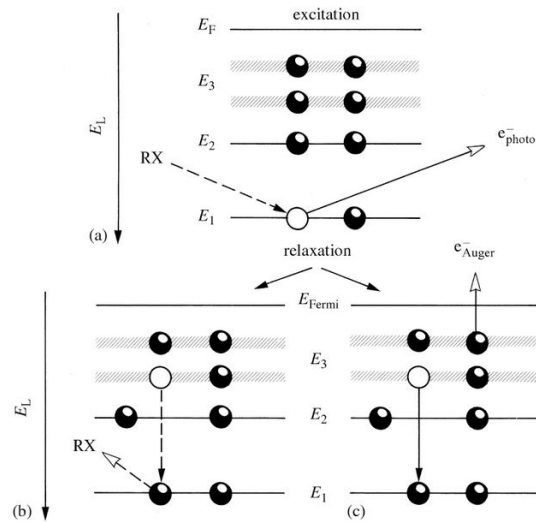


Figure 2.11 – Processus d’excitation par les rayons X d’un échantillon avec (a) éjection d’un photoélectron et relaxation de l’état ionisé par des mécanismes de désexcitation par (b) fluorescence et (c) effet Auger [Hans Jörg2003]

des informations respectivement sur l’état chimique du composé et sur la nature des liaisons chimiques d’un solide.

L’effet photoélectrique est un phénomène physique qui consiste en l’émission d’électrons d’un échantillon soumis à un faisceau incident de photons X ayant une énergie $h\nu_0$ (h = constante de Planck en J.s, ν_0 = fréquence en Hz). Tous les électrons, de cœur ou de valence, ont une probabilité d’être éjectés lorsque leur énergie de liaison est inférieure à $h\nu_0$, celle des photons incidents.

Les deux étapes principales liées à ce phénomène, représentées dans la figure 2.11, sont :

- la photoionisation, c’est à dire l’excitation qui entraîne l’absorption du rayon X et l’émission d’un photoélectron ;
- la relaxation de cet état ionisé, c’est à dire la transition d’un électron suivie de l’émission d’un photon (fluorescence X) ou d’une relaxation Auger.

Dans le cadre de la spectroscopie XPS, c’est l’énergie des photoélectrons qui est étudiée.

Le principe de conservation de l’énergie permet de relier l’énergie cinétique E_{cin} à l’énergie de liaison E_L à partir de la relation d’Einstein [Einstein1905] en incluant une fonction de correction ϕ_{corr} . Cette fonction est une constante définie comme la différence d’énergie entre le niveau de référence (niveau de Fermi) de l’analyseur et le niveau de vide de l’échantillon [Zhang2014]. La détermination de l’énergie de liaison est alors décrite par la relation suivante (2.2.11) :

$$E_L = h\nu - E_{cin} - \phi_{corr} \quad (2.2.11)$$

Analyse des spectres

À partir des données d’énergies de liaison collectées, un spectre est généré et représente le nombre de photoélectrons en fonction de l’énergie de liaison. L’analyse de ces données fournit des informations sur la composition chimique et la nature des liaisons chimiques pour une profondeur limitée, par le faible libre parcours moyen de l’électron, aux premières couches

atomiques de la surface (environ 5 nm). Il faut cependant noter que la spectroscopie XPS permet de détecter tous les éléments à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium.

Comme présenté à la figure 2.12, les spectres se présentent sous la forme de raies ou pics d'émission, associés aux couches orbitales de l'atome correspondant. La seule connaissance de la position des pics primaires (généralement les plus intenses) en termes d'énergie de liaison permet d'identifier les éléments constituant l'échantillon. Des pics secondaires peuvent également apparaître et fournir des informations complémentaires dans l'analyse des échantillons. Ces pics secondaires peuvent résulter de structures à multiplets de spin, de pics satellites ou encore de pics Auger associés au processus de désexcitation [Soulé2015].

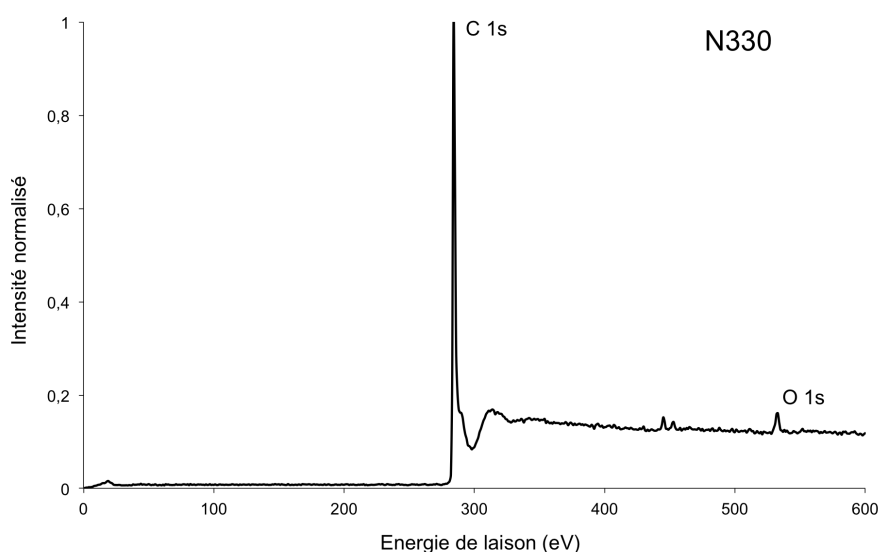


Figure 2.12 – Spectre général XPS du noir de carbone N330

À partir des spectres généraux et à la suite de l'identification des pics, une détermination des concentrations atomiques relatives est généralement réalisée, en considérant l'aire de chaque pic proportionnellement au nombre de photoélectrons détectés. Une analyse en haute résolution des pics de cœur permet également de fournir des informations qualitatives et semi-quantitatives sur l'environnement chimique des atomes à l'échelle locale.

Dispositif et protocole expérimental

Au cours de cette thèse, les analyses XPS ont été réalisées avec un spectromètre AXIS-165 de Kratos Analytical Inc. équipé d'une source achromatique $MgK\alpha$ à 1 253,6 eV. Les spectres généraux ont été enregistrés dans le domaine 0 - 600 eV pour les noirs de carbone références et dans le domaine 0 - 1 100 eV pour les rCBs sur un *spot* (surface d'échantillon irradiée) d'environ $120 \mu m^2$. Le spectromètre est calibré à l'aide des pics $Au 4f_{7/2}$ à 84,0 eV et $Ag 3d_{5/2}$ à 368,3 eV. Le minimum de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic $Au 4f_{7/2}$ est estimée à 0,85 eV et correspond à la largeur minimale atteignable selon la configuration utilisée. Les spectres généraux ont été obtenus par pas de 1 eV pour la détermination de la composition atomique relative.

Pour la détermination de l'environnement chimique des éléments présents, des scans en haute-résolution des pics de cœur C_{1s} , O_{1s} et Zn_{2p} ont été réalisés pour chaque échantillon par pas de 0,15 eV.

Protocole de déconvolution des spectres

Les résultats de quantification élémentaire et le traitement de déconvolution des pics de coeur sont effectués de façon systématique en utilisant le logiciel Casa XPS[®], sur la base de composés références et de résultats issus de la littérature, après soustraction du bruit de fond (B) proportionnellement à l'intensité du signal par la méthode Shirley [Shirley1972]. La fonction représentative de chaque composante issue du pic détecté correspond à la somme d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne selon l'équation (2.2.12). La méthode des moindres carrés est appliquée afin de comparer le spectre expérimental et le spectre simulé à partir des différentes composantes. L'analyse quantitative s'effectue à l'aide de facteurs empiriques, appelés facteurs de sensibilité des éléments. En effet, la composition atomique d'un élément est proportionnelle à l'aire ou à l'intensité du pic correspondant, modulée par l'inverse du facteur de sensibilité f du photoélectron. Dans le cadre de cette étude, les facteurs de sensibilité utilisés sont : 0,278 pour C_{1s} , 0,780 pour O_{1s} , 0,668 pour le S_{2p} et 5,589 pour Zn_{2p} .

La déconvolution des spectres de coeur C_{1s} obtenus en analyse haute résolution s'effectue dans le cadre de ce travail de thèse en 6 pics (2 pour des environnements C-C/C-H, 3 pour des environnements C-O et un pic satellite $\pi-\pi^*$), selon un schéma adapté à partir de BLUME et al. [Blume+2015], SMITH et al. [Smith+2016b] et DESIMONI et al. [Desimoni+1990]. La largeur à mi-hauteur (FWHM) de chaque pic C-C est établi à 0,8-1,2 eV, tandis que celle de chaque pic C-O se situe entre 1,8 et 2,2 eV. Cette différence s'explique par une distribution plus large des énergies de liaison associées aux régions C-O (liée aux différents états d'oxydation possibles) comparativement aux régions C-C. La largeur à mi-hauteur du pic satellite, caractéristique de la transition $\pi-\pi^*$, est comprise entre 2 et 3 eV. La composante C-C/C-H principale (284,2-284,6 eV) est attribuée au carbone de structures graphitiques/aromatiques et présente une asymétrie vers les hautes énergies de liaison. L'utilisation d'une fonction de type pseudo-Voigt associée à un facteur d'asymétrie selon l'équation (2.2.13) permet un ajustement de courbe optimal pour cette composante. L'autre composante C-C (284,8-285,4 eV) est attribuée aux liaisons C-C/C-H observées dans des structures carbonées aliphatiques, pour des carbones α et β (respectivement carbone lié à un atome d'oxygène et carbone à coté d'un carbone lié à un atome d'oxygène) mais également aux liaisons C-C/C-H de cycles cycloheptanes, de petits clusters contenant des liaisons C=O, et même à du carbone hybridé sp^3 . Cette composante est représentée par une fonction symétrique de type pseudo-Voigt exprimée selon l'équation (2.2.12). La région des carbones oxygénés est divisée en 3 pics centrés à environ 285,9-286,6 eV pour la composante C-O, 286,7-287,5 eV pour la composante C=O ou O-C-O et 288,3-288,9 eV pour la composante O-C=O. À ces 3 pics sont attribuées des fonctions de type pseudo-Voigt symétriques en accord avec le traitement de déconvolution réalisé pour le pic de coeur O_{1s} .

Le tableau 2.6 récapitule l'ensemble des informations liées au traitement de déconvolution des pics de coeur C_{1s} et O_{1s} .

$$\begin{aligned} SGL(m) : SGL(x : E, F, m) \\ = (1 - m) \exp\left(-4 \ln 2 \frac{(x - E)^2}{F^2}\right) + m \left(1 + 4 \frac{(x - E)^2}{F^2}\right) \end{aligned} \quad (2.2.12)$$

$$SGL(m)T(k) \text{ avec } T(x : k, E, F) = \begin{cases} \exp\left(-k \frac{(x-E)}{F}\right) & \text{pour } x \leq E \\ 0 & \text{pour les autres cas} \end{cases} \quad (2.2.13)$$

Avec E, F les paramètres respectifs de position et de largeur des fonctions. La valeur m correspond au paramètre de forme variant de 0 à 1 (m = 0 pour une lorentzienne pure et m = 1 pour une gaussienne pure).

Table 2.6 – Attribution des composantes et informations de déconvolution, adapté à partir de [Smith+2016b], [Blume+2015] et [Desimoni+1990]

Composante	Énergie de liaison (eV)	FWHM (eV)	GL(0-1)	Description
O-C (1)	533,0-533,4	1,8-2,2	0-0,1	Groupes hydroxyles et éthers liés à des aromatiques
O-C (2)	532,5-532,9	1,8-2,2	0-0,1	Groupes hydroxyles et éthers liés à des aliphatiques
O=C	531,2-531,6	1,8-2,2	0-0,1	Groupes carbonyles, lactones, quinones et carboxyliques
(H ₂ O)	534,8-535,2	1,8-2,2	0-0,1	Oxygène/eau absorbé(e)
C-C (principal)	284,2-284,6	0,8-1,2	0-0,3	Liaisons principales C-C et C-H de cycles aromatiques dans un cluster graphitique
C-C (high)	284,8-285,4	0,8-1,2	0-0,3	Liaisons C-C et C-H de structures aliphatiques, de petits composés aromatiques, α - et β -carbonés. Peut aussi venir des liaisons C-C et C-H de cycles cycloheptanes, de petits clusters contenant des liaisons C=O, carbone hybridé sp ³ (caractéristique de désordre dans les composés carbonés de type graphitique ou cycliques)
C-O	285,9-286,6	1,8-2,2	0-0,1	Carbone lié à des groupes hydroxyles et éthers, carbone associé à des liaisons éther dans des groupes lactones et esters
C=O	286,7-287,5	1,8-2,2	0-0,1	Groupes carbonyles et carbone lié à deux groupes hydroxyles/éthers
COO	288,3-288,9	1,8-2,2	0-0,1	Groupes carboxyliques, lactones et esters
π - π^*	291-292	2-3	0-0,1	Pic satellite (caractéristique de la transition π - π^* dans les composés carbonés de type graphitique ou cycliques)

*FWHM (Full Width at Half Maximum) fait référence à la largeur à mi-hauteur des pics

*GL(0-1) fait référence à la valeur du ratio de la somme de fontions Gaussienne:Lorentzienne (0 pour une lorentzienne pure et 1 pour une gaussienne pure)

La Sorption Dynamique de Vapeur (DVS pour Dynamic Vapor Sorption)

L'utilisation de l'adsorption de vapeur d'eau ou de vapeur organique par gravimétrie dynamique permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon solide en fonction de la pression de vapeur d'eau ou du solvant. Cette technique expérimentale détermine, par l'interaction des vapeurs avec les solides, l'énergie de surface des échantillons. L'analyse consiste à déduire de façon indirecte les forces d'adhésion par le phénomène physique de mouillage par adsorption. L'énergie de surface calculée ne représente alors qu'une moyenne "macroscopique" dont la valeur est sensible à d'autres caractéristiques du solide étudié (rugosité de surface, porosité et tortuosité par exemple) [Cares Pacheco2014].

Dispositif et protocole expérimental

L'appareillage de mesure dynamique utilisé dans cette étude est le DVS-2 (Surface Measurement Systems Ltd., Royaume Uni) et se compose d'une microbalance de type Cahn placée dans une cellule dont les paramètres température et humidité relative sont contrôlés. Les échantillons sont placés au sein de la cellule thermostatée à 25 °C, dans des creusets en quartz et sont ensuite balayés par un mélange de gaz vecteur sec et de gaz saturé en vapeur d'eau ou de solvant. Un schéma de l'appareil est illustré dans la figure 2.13. Lorsque le critère d'équilibre est atteint (lié à la sensibilité de la microbalance), l'échantillon est soumis à l'augmentation ou à la diminution de l'humidité relative, généralement programmée de 0 % à 95 % pour l'adsorption et/ou de 95 % à 0 % dans le cas de la désorption.

La variation de la masse en fonction de ces valeurs cibles d'humidité relative permet de tracer l'isotherme d'adsorption et/ou de désorption de vapeur ou du solvant pour le solide étudié.

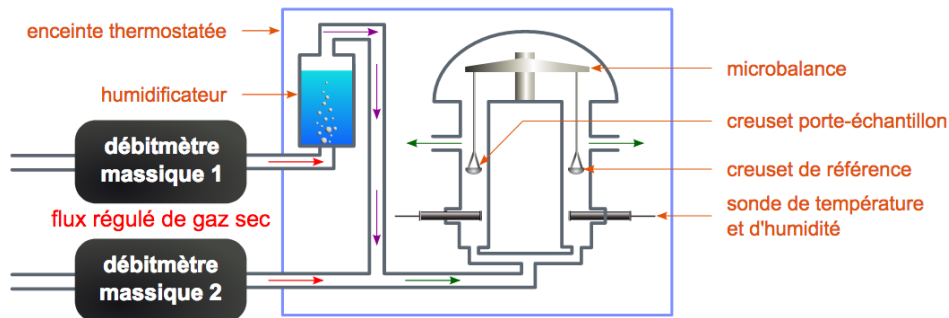


Figure 2.13 – Schéma de fonctionnement de l'appareil DVS [MinesAlbi2016]

Traitement des données

D'un point de vue macroscopique, les propriétés de surface des solides peuvent être évaluées par une grandeur W_{adh} appelée travail d'adhésion définie comme étant la variation, par unité de surface, de l'enthalpie libre du solide lors de l'adhésion.

L'utilisation de l'équation de Young-Dupré (2.2.14) permet, grâce à la mesure de l'angle de contact, de déduire le travail d'adhésion à partir de la tension de surface du liquide. La réduction de l'énergie de surface du solide lors de l'adsorption de vapeur est appelée la pression d'équilibre d'étalement π_e et est exprimée en N/m. L'équation (2.2.15) rend compte de l'hypothèse selon laquelle le liquide mouille complètement le solide (angle $\theta = 0^\circ$)

$$W_{adh}(N/m) = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta) + \pi_e \quad (2.2.14)$$

$$W_{adh}(N/m) = 2\gamma_{lv} + \pi_e \quad (2.2.15)$$

Avec γ_{lv} , l'énergie interfaciale liquide/gaz exprimée en J/m².

À partir de l'isotherme d'adsorption, la pression d'équilibre d'étalement π_e est déterminée grâce à l'équation de Gibbs exprimée sous la forme suivante (2.2.16) :

$$\pi_e = RT \int_0^p \Gamma(P) d(\ln p) \quad (2.2.16)$$

Avec R la constante universelle des gaz parfait en J/mol/K, p la pression partielle de l'adsorbant, T sa température associée en K et $\Gamma=f(P, T)$, la fonction d'adsorption représentant la quantité de moles adsorbées par unité d'aire.

L'utilisation de modèles physiques permet de relier le travail d'adhésion à l'énergie de surface. Parmi ces modèles, le modèle de Fowkes (2.2.17) prend en compte les interactions entre phases de type dispersive. Le modèle de Owens & Wendt (2.2.18) se base sur le modèle de Fowkes en considérant l'existence de forces d'interactions polaires ou dites "spécifiques" en plus des interactions dispersives.

$$W_{sl}^d(N/m) = 2\sqrt{\gamma_{sv}^d \cdot \gamma_{lv}^d} \quad (2.2.17)$$

Avec γ_{sv} , l'énergie interfaciale solide/gaz exprimée en J/m².

$$W_{adh}(N/m) = 2\sqrt{\gamma_{sv}^d \cdot \gamma_{lv}^d} + 2\sqrt{\gamma_{sv}^{sp} \cdot \gamma_{lv}^{sp}} \quad (2.2.18)$$

Les modèles physiques permettent de quantifier l'énergie interfaciale solide/vapeur à partir de la tension interfaciale liquide/vapeur et de l'énergie interfaciale solide/liquide. Ils font le lien entre la donnée macroscopique du travail d'adhésion et les forces intermoléculaires [Cares Pacheco2014].

2.2.5 Évaluation des propriétés morphologiques et granulométriques

Analyses morphologiques

La microscopie électronique à transmission (MET) est utilisée dans cette partie afin d'analyser la morphologie et la macro-structure des agrégats/particules de noir de carbone. Des images hautes résolutions (MET-HR) sont aussi utilisées pour décrire les éléments de la nanostructure carbonée des particules primaires constituant l'agrégat de noir de carbone.

Dispositif et protocole expérimental

Les échantillons sont préalablement dispersés dans l'eau et dans un bain à ultrasons pendant 3 à 5 minutes afin de limiter au maximum leur agglomération. Une goutte de la solution est prélevée et disposée sur une grille de MET en cuivre avant que le montage ne soit laissé 1 minute à sécher (dans une pièce dont l'humidité relative ne dépasse 30 %). Ce protocole est adapté à partir de la norme ASTM D3849.

Les observations et analyses sont effectuées avec un MET de type JEOL JEM-1400 (du Centre de microcaractérisation Raimond Castaing UMS 3623 à Toulouse). Le MET fonctionne à une tension d'accélération des électrons de 120 kV, et est équipé d'un canon à filaments de tungstène. L'acquisition numérique des images est réalisée avec une caméra GATAN Orius 1000 bas de colonne.

Analyse granulométriques

Granulométrie laser

La distribution de taille de particules, analysée par diffraction laser, est déterminée à partir des variations angulaires de l'intensité de la lumière diffusée. Les grandeurs mesurées, l'angle et l'intensité du signal de diffraction, dépendent de la quantité et du volume occupé par les particules. Les particules de petite taille diffusent la lumière à de grands angles de diffraction à faible intensité alors que les grosses particules diffusent à de petits angles mais à une forte intensité. En fonction de la longueur d'onde du laser utilisé, la théorie de Fraunhofer ou la théorie de Mie est appliquée afin d'effectuer le traitement des données permettant de calculer la distribution de taille de particules.

L'approche la plus courante pour exprimer les résultats de diffraction laser est de se baser, comme illustré dans la figure 2.14, sur l'analyse des valeurs D_{10} , D_{50} et D_{90} d'une distribution volumique de particules. Il est possible d'exprimer, à partir de ces données, une valeur appelée *Span* définie comme la valeur la plus utilisée pour renseigner sur la largeur de dispersion et exprimée selon l'équation (2.2.19):

$$Span = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (2.2.19)$$

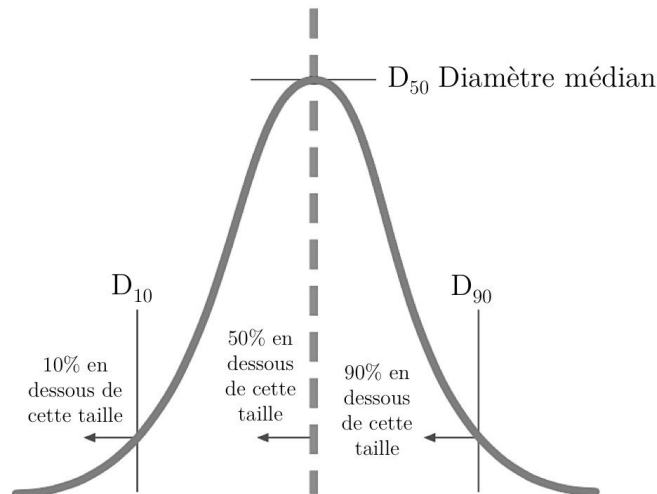


Figure 2.14 – Représentation du D_{10} , D_{50} et D_{90} pour définir une largeur de distribution granulométrique

Les données récoltées peuvent aussi s'exprimer sous la forme de valeurs de diamètre moyens, généralement notées $D[4,3]$ et $D[3,2]$, et correspondant respectivement au diamètre moyen en volume (ou en masse) et au diamètre moyen en volume-surface (appelé aussi diamètre de Sauter).

Dispositif et protocole expérimental

Les mesures de granulométrie sont effectuées par voie sèche sur un granulomètre laser de type Mastersizer 3000 (Malvern® Instruments, Royaume Uni). La poudre à analyser est alimentée par un système de dispersion nommé Scirocco 2000, comprenant une trémie d'alimentation vibrante et un système de venturi qui permet de disperser la poudre avec l'air injecté. L'indice de réfraction est fixé à 1,5 et les pressions de dispersion du système venturi sont réglées entre 0,5 et 3,5 bars pour contrôler la désagglomération des particules.

2.3 Formulation de caoutchoucs chargés en rCB

La réalisation des matériaux (formulation, mélange et moulage) et l'évaluation des propriétés de ces matériaux ont été effectuées au Laboratoire de Recherche et de Contrôle du Caoutchouc et des Plastiques (LRCCP) situé à Vitry-sur-Seine.

2.3.1 Mélanges, rhéomètre MDR et moulage

Les mélanges sont réalisés dans un mélangeur interne de type HAAKE Rheomix de volume utile 300 cm³ équipé de thermorégulateurs (figure 2.15). La température de la chambre est fixée à 60 °C et la vitesse de rotation des rotors à 60 tr/min. Le facteur de remplissage de la chambre est de 80 % pour obtenir un malaxage le plus efficace possible. Le mélangeage s'effectue jusqu'à stabilisation du couple, soit environ 5-6 minutes. Les mélanges sont ensuite accélérés lors de la deuxième étape sur un mélangeur à cylindres Agila 150×350 réglé en température (figure 2.16). Cette étape permet d'ajouter et de distribuer le système de vulcanisation au soufre au sein du mélange.



Figure 2.15 – Mélangeur interne HAAKE Rheomix (300 cm³) du LRCCP



Figure 2.16 – Mélangeur à cylindres Agila (150×350) du LRCCP

Les caractéristiques de vulcanisation sont déterminées à partir d'un rhéomètre à disque oscillant MDR 2000 d'Alpha Technologies selon la norme ISO 6502. Le rhéomètre consiste en un disque biconique enfermé dans une cavité à température régulée. Le couple appliqué au disque représente la résistance à la déformation de l'éprouvette de caoutchouc et est mesurée pour donner une courbe représentant le couple en fonction du temps (voir figure 2.17). L'amplitude nominale de l'oscillation est de $\pm 0,5^\circ$.

De ce type de graphique, plusieurs informations sont à extraire :

- C_{max} : valeur du couple maximal (courbe de réversion) en N.m
- C_{min} : valeur du couple minimal en N.m
- t_{s2} : temps nécessaire à l'augmentation du couple de 0,2 N.m au-dessus du couple minimal
- t_{98} : temps nécessaire au couple pour atteindre 98 % de sa valeur maximale

La zone initiale t_{s2} se retrouve aussi sous le terme "temps de grillage". Il s'agit du temps disponible pour travailler le caoutchouc en température avant que ne commence la vulcanisation. Après, le couple augmente progressivement avec la formation des réticulations jusqu'à l'optimum (t_{98}). Il peut ensuite soit se stabiliser, soit atteindre un couple maximal et présenter une réversion, ou atteindre un couple maximal sans équilibre. Ce test permet donc de suivre, dans le temps, l'évolution de la réaction de vulcanisation (état, cinétique).

Des plaques de 200×200×2 mm d'épaisseur ainsi que des plots ont été réalisés par moulage en compression à 160 °C et à 100 bars. Le moulage s'effectue selon les propriétés obtenues

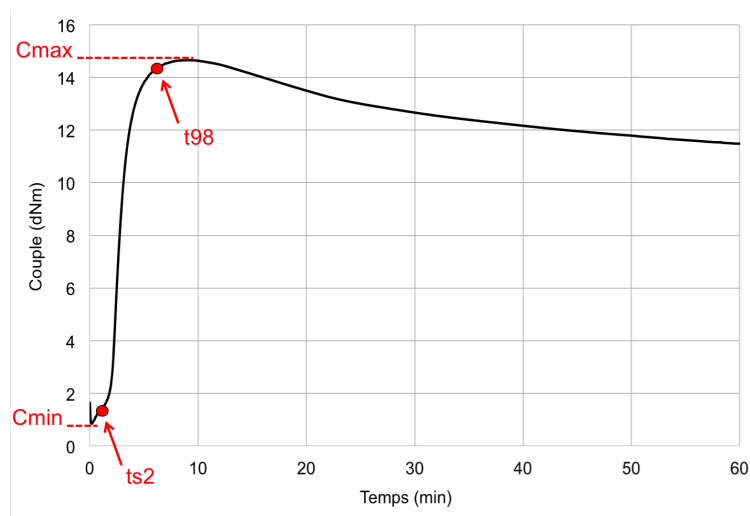


Figure 2.17 – Courbe typique de vulcanisation obtenue sur rhéomètre MDR 2000 (pour un mélange NR avec noir de carbone)

au rhéomètre MDR (temps, température). De ces plaques ont été prélevés les éprouvettes utilisées lors des essais de traction, de déchirement angulaire et déchirement Delft.

2.3.2 Évaluation des propriétés mécaniques des caoutchoucs chargés

Propriétés de traction et déchirements des trois mélanges

Mesures de traction

Les propriétés de résistance à la traction dans ce travail de thèse ont été évaluées suivant la norme NF ISO 37. Ces essais de traction uniaxiale ont été réalisés à température ambiante sur une machine de traction Zwick. La déformation de l'éprouvette est contrôlée par un extensomètre. Pendant l'essai, les éprouvettes sont maintenues par des mors prévenant le glissement de l'éprouvette durant la traction.

Les éprouvettes sont découpées dans les plaques moulées parallèlement au sens de calandrage. Comme le montre la figure 2.18, ces éprouvettes normalisées en forme d'haltères ont une longueur utile de 20 mm pour une largeur de 4 mm et une épaisseur de 2 mm. La vitesse de traverse est de 500 mm/min.



Figure 2.18 – Forme des éprouvettes haltères

Les caractéristiques déterminées par ces essais de traction sont la contrainte à la rupture, l'allongement à la rupture et la contrainte pour une déformation donnée (à 100, 200 et 300 %). Les formules de calculs sont exprimées par les équations suivantes :

$$\text{Contrainte à la rupture (MPa)} = \frac{F_{max}}{S} \quad (2.3.1)$$

$$\text{Allongement à la rupture (\%)} = \frac{100 * (L_{max} - L_0)}{L_0} \quad (2.3.2)$$

$$\text{Contrainte pour un allongement donné (MPa)} = \frac{F_e}{S} \quad (2.3.3)$$

Avec :

- F_{max} : la force maximale enregistrée à la rupture, en N
- F_e : la force enregistrée à une contrainte donnée, en N
- S : l'aire de la section de l'éprouvette à l'instant considéré, en mm^2
- L_{max} : la longueur de la base de mesure de l'éprouvette à la rupture, en mm
- L_0 : la longueur initiale de la base de mesure de l'éprouvette, en mm

Mesures de déchirement

Les essais de résistance au déchirement ont été effectués suivant la norme NF ISO 34 dans les mêmes conditions que pour les mesures de traction. Ces essais sont une combinaison d'initiation et de propagation de la déchirure. La contrainte localisée à la base de l'angle augmente progressivement jusqu'à ce qu'elle soit suffisante pour amorcer une déchirure qui se propage sous l'effet de la sollicitation. La force de déchirement est appliquée au moyen d'une machine d'essai de traction utilisée sans interruption à une vitesse de traverse constante de 500 mm/min jusqu'à rupture de l'éprouvette.

Les éprouvettes sont découpées dans les plaques moulées dans le sens opposé au sens de calandrage. Les figures 2.19 et 2.20 montrent les éprouvettes normalisées utilisées. Le déchirement angulaire sans entaille permet d'observer l'apparition de déchirure alors que le déchirement Delft avec entaille mesure la force nécessaire pour propager une entaille déjà pratiquée dans l'éprouvette.

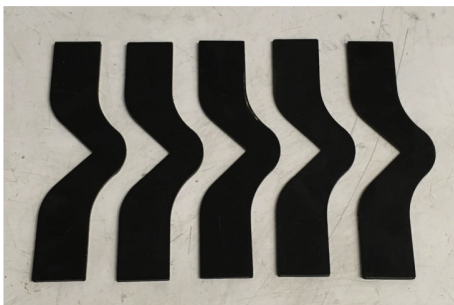


Figure 2.19 – Forme des éprouvettes pour le déchirement angulaire

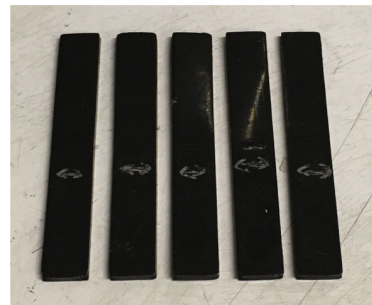


Figure 2.20 – Forme des éprouvettes pour le déchirement Delft

La résistance au déchirement est donnée par l'équation :

$$\text{Résistance au déchirement (MPa)} = \frac{F_{max}}{d} \quad (2.3.4)$$

Avec :

- F_{max} : la force maximale enregistrée à la rupture, en N
- d : l'épaisseur de l'éprouvette, en mm

Propriétés viscoélastiques des trois mélanges

Analyse du réseau de charge par RPA

Les propriétés viscoélastiques ou dynamiques ont été évaluées par un *Rubber Process Analyzer* 2000 (RPA) d'Alpha Technologies. La figure 2.21 montre l'équipement utilisé. Un balayage en déformation (cisaillement), a été effectué de 0,1 à 100 % aller et retour à une fréquence de 0,5 Hz. L'échantillon testé est disposé sur le disque biconique au sein d'une enceinte thermorégulée à 50 °C.

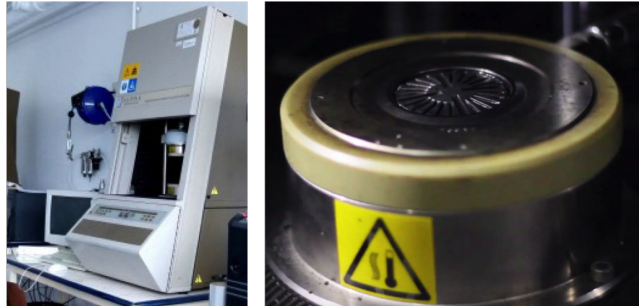


Figure 2.21 – L'analyseur RPA 2000 utilisé au LRCCP

Pour l'analyse par RPA, l'application d'une force périodique à un élastomère entraîne sa déformation. Cette force est appliquée en tant que contrainte σ_c sinusoïdale et la réponse en déformation est mesurée sous la forme d'un allongement γ_d . Ces grandeurs sont définies par les équations suivantes :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.3.5)$$

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2.3.6)$$

Avec t le temps, ω la fréquence de sollicitation périodique, δ l'angle de déphasage induit par la dissipation lors de la déformation, σ_0 et γ_0 les amplitudes respectives des contraintes et des déformations.

Cet essai permet d'étudier le comportement non-linéaire des élastomères chargés décrit par les propriétés comme le module complexe G^* , le module de conservation G' , le module de perte G'' et le facteur de perte $\tan \delta$. La détermination de l'effet Payne est souvent propre à une mesure (mélange cru ou vulcanisé, type de sollicitation, cellule d'équipement) et la formule de calcul appliquée peut différer selon les études entre une amplitude ou un rapport du module élastique. Dans le cadre de ce travail, la quantification de l'effet Payne s'exprime sous la forme d'un rapport entre le module de conservation G' mesuré à 20 % de déformation et G' mesuré à 0,1 % de déformation (adapté à partir de [Ayala+1990; Dick+2017; Engelhardt+1994]). Plus ce rapport est petit et plus l'effet Payne est important. Le balayage aller et retour aux faibles déformations permet d'exprimer également une grandeur quantifiant la proportion du réseau de charge détruit et irrécupérable (caractéristique de ce qui est observé et définit comme l'effet Mullins), et calculée sous la forme du rapport entre le module de conservation G' mesuré à 0,1 % de déformation pour le balayage aller et G' mesuré à 0,1 % de déformation pour le balayage retour. De la même façon que pour l'effet Payne, plus ce rapport est petit

et plus le mécanisme de réversibilité du réseau de charge (associé à l'effet Mullins) est important.

Ces données caractéristiques sont calculées à partir des équations suivantes :

$$G^* = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} = G' + iG'' \quad (2.3.7)$$

$$G'(Pa) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad (2.3.8)$$

$$G'_{20/0,1(\%)} = \frac{G' @ 20 \% \text{ déformation}}{G' @ 0,1 \% \text{ déformation}} * 100 \quad (2.3.9)$$

$$G' @ 0,1 \% \text{ retour/aller}(\%) = \frac{G' @ 0,1 \% \text{ déformation retour}}{G' @ 0,1 \% \text{ déformation aller}} * 100 \quad (2.3.10)$$

$$G''(Pa) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad (2.3.11)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.3.12)$$

G' exprime la capacité du matériau à stocker l'énergie de la sollicitation puis à la restituer intégralement sous forme de déformation élastique (notion de réversibilité). G'' caractérise le comportement visqueux du matériau, qui traduit sa capacité à dissiper l'énergie mécanique du matériau (énergie perdue de façon irréversible sous forme de chaleur). Le facteur de perte $\tan \delta$ est une mesure du rapport de l'énergie dissipé par amortissement sur l'énergie élastique conservée puis restituée durant un cycle de déformation.

Évaluation de la qualité de la dispersion des charges

La qualité de dispersion est étudiée à l'aide d'un équipement DisperGRADER d'Alpha Technologies. Le DisperGRADER permet d'évaluer l'état de dispersion d'un élastomère chargé avec du noir de carbone par l'observation de l'occurrence des agglomérats présents à la surface de la coupe analysée. Le principe de fonctionnement de cet équipement repose sur le principe de microscopie optique en réflexion (voir figure 2.22). Le DisperGRADER analyse les clichés obtenus (grossissement $\times 100$) et les irrégularités de surface provoquées par la présence d'agglomérats de noir de carbone. Les agglomérats sont identifiés en surface sous la forme de trous ou de bosses, et apparaissent en blanc sur l'image traitée (binarisée). La figure 2.23 montre un exemple de l'image acquise par la caméra et de l'image binarisée par le logiciel associé à l'équipement. L'occurrence et la distribution de taille de ces irrégularités permet l'évaluation de la qualité de dispersion.

À partir des images traitées, le logiciel est capable de calculer plusieurs grandeurs caractérisant la qualité de la dispersion de la charge dans le mélange :

- Valeur X : il s'agit d'une mesure de la distribution de la charge par rapport à un panel de 10 images de référence. X est donc le résultat de la comparaison de l'échantillon à ce panel d'images et est compris entre 1 et 10. Plus la valeur est élevée, meilleure est la dispersion.
- Valeur Y : il s'agit d'une mesure prenant en compte le nombre et la taille des agglomérats. Y représente les agglomérats de grande taille (définis comme $> 23 \mu\text{m}$). S'il y a beaucoup de particules d'un diamètre inférieur à $23 \mu\text{m}$, Y sera plus élevé que X .

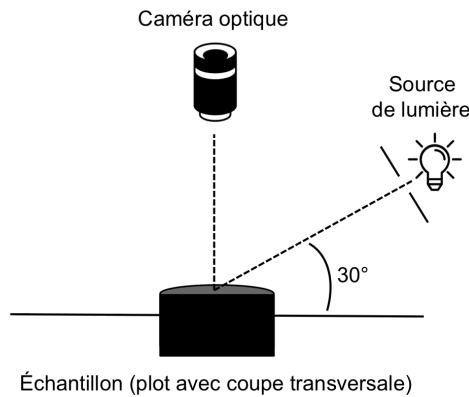


Figure 2.22 – Schéma du principe de fonctionnement du DisperGRADER

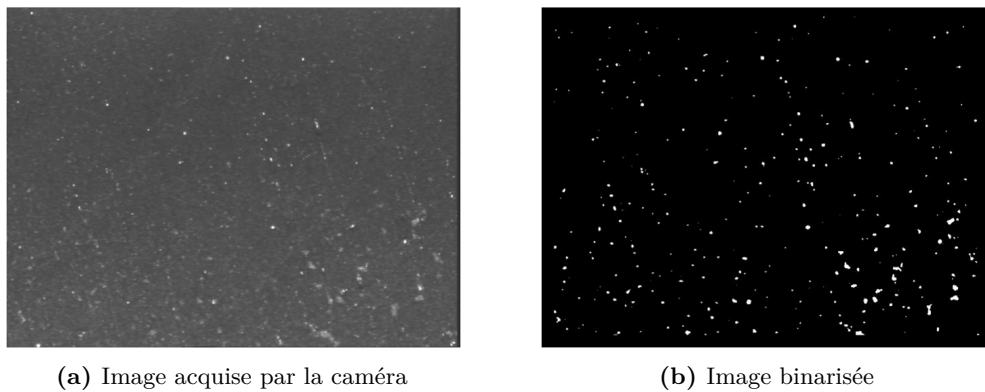


Figure 2.23 – Analyse DisperGRADER

- Surface blanche (%) : il s'agit du pourcentage de zones blanches visibles à partir de l'image binarisée. C'est un indicateur quantitatif des particules de charge présentes sur l'image.
- Valeur Z (%) : il s'agit du pourcentage de matière bien dispersée, en prenant en compte le pourcentage de surface blanche (lié au nombre et à la taille des particules). La formule suggérée pour le calcul de cette valeur est

$$Z = 100 - \frac{\text{pourcentage surfacique de zone non dispersée}}{0,35} \quad (2.3.13)$$

Avec 0,35 un facteur déterminé expérimentalement [Otto+2005].

- Taille moyenne des agglomérats (μm) : il s'agit d'une valeur obtenue pour les agglomérats détectés. Pour une raison liée à la résolution de l'appareil, la mesure ne regroupe en 20 catégories que les agglomérats dont la taille est comprise entre 3 et 60 μm . À noter que les agglomérats inférieurs à 3 μm ne sont pas détectés et que ceux dont la taille est supérieure à 60 μm sont comptabilisés dans la catégorie des agglomérats de 60 μm .

Pour assurer une représentativité acceptable, les coupes transversales sont réalisées sur dans des plots cylindriques de diamètre 29 mm et d'épaisseur 12,5 mm, moulés à partir des

mélanges chargés. Trois éprouvettes sont découpées pour chaque mélange. Les analyses sont donc effectuées sur plusieurs surfaces et les résultats sont moyennés.

Conclusion

Ce chapitre expose la démarche expérimentale adoptée au cours de cette thèse à travers la description des matériaux utilisés, du traitement par le procédé de vapo-thermolyse, de la méthodologie de caractérisation et d'essais en reformulation du noir de carbone récupéré.

Un pneumatique modèle représentatif d'un pneumatique **VL** (sans silice) a, en premier lieu, été élaboré puis traité par vapo-thermolyse sur un pilote de recherche instrumenté pour le contrôle thermogravimétrique **PRITherm**. Les techniques analytiques employées pour caractériser les propriétés physico-chimiques des rCBs à différentes échelles ont été détaillées. L'objectif de cette caractérisation est d'identifier les éventuelles modifications induites par le traitement du pneumatique modèle sur les propriétés volumiques et surfaciques du noir de carbone N330 comparativement à son état initial. Cette étape importante permettra d'anticiper les éventuelles difficultés rencontrées lors de sa ré-utilisation.

La réalisation des mélanges chargés en rCB (formulation, mélangeage et moulage) et l'évaluation des propriétés de ces matériaux sont également présentées.

L'ensemble des essais, des méthodes et des caractérisations doit permettre d'évaluer l'efficacité du procédé de vapo-thermolyse pour la dégradation de la matrice organique tout en garantissant une conservation des propriétés du noir de carbone récupéré nécessaire à sa valorisation en tant que charge de renfort.

Récupération et caractérisation du rCB

Introduction	108
3.1 Traitement de pyrolyse et vapo-thermolyse	108
3.1.1 Étude thermogravimétrique et calorimétrique	108
3.1.2 Étude sur pilote PRITherm	111
3.2 Caractérisation de la charge récupérée	114
3.2.1 Évaluation de la dégradation	114
3.2.2 Étude des propriétés texturales	117
3.2.3 Étude des propriétés chimiques	122
3.2.4 Étude des propriétés morphologiques	133
3.2.5 Étude de la structure carbonée	138
Conclusion	151

Introduction

Cette section présente l'étude réalisée à l'échelle laboratoire et pilote. En premier lieu, des analyses thermogravimétriques ont été effectuées afin d'évaluer le comportement thermique du mélange modèle VL. Ces analyses permettent de définir une plage de température efficace pour assurer une dégradation complète de la matrice élastomère et permettre une caractérisation optimale des rCBs. Il convient ensuite de confirmer, à une échelle plus importante sur le pilote PRITherm, l'efficacité des conditions opératoires prédéfinies selon un cahier des charges, à travers la réalisation de deux échantillons de rCB obtenus par des traitements en vapo-thermolyse et pyrolyse. Une méthodologie d'appréciation de la qualité de dégradation et des propriétés des rCBs est également évaluée afin de mettre en avant les modifications physico-chimiques, à plusieurs échelles, engendrées par le traitement. La mise en place de cette méthodologie est actuellement un enjeu majeur pour garantir une compréhension aussi approfondie que possible sur les rCBs et sur leur valorisation en tant que charge de renfort.

3.1 Traitement de pyrolyse et vapo-thermolyse

3.1.1 Étude thermogravimétrique et calorimétrique

Cycle et procédure

Les résultats présentés dans cette partie portent sur l'analyse, à l'échelle laboratoire, du comportement thermique, ainsi que des énergies mises en jeu, au cours des traitements de vapo-thermolyse et pyrolyse. L'étude de la dégradation thermique du mélange modèle a été réalisée avec l'appareil décrit dans la section 2.2.1. Pour les analyses représentatives d'un cycle en vapo-thermolyse, un générateur d'humidité contrôlée pouvant fournir un débit d'azote humide, est couplé avec l'analyseur thermogravimétrique. Le cycle, ainsi que la procédure de l'analyse, sont présentés dans la figure 3.1.

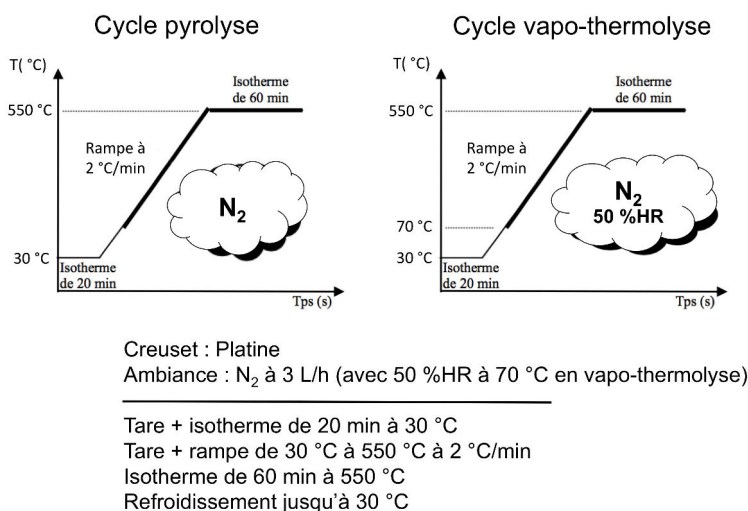


Figure 3.1 – Cycle et procédure de l'analyse thermogravimétrique

Pour le cycle réalisé dans des conditions de vapo-thermolyse, le générateur d'humidité fournit un débit d'azote à 3 L/h avec un taux d'humidité relative HR de 50 % à 70 °C, ce qui représente un débit massique de vapeur d'eau de 45 mg/h. Le détail du calcul de ce débit est présenté dans l'annexe F.

Résultats étude thermogravimétrique

Comme établi précédemment, ce travail évalue le comportement thermique du mélange modèle VL. Sur la figure 3.2 sont reportées les pertes de masses exprimées en pourcentage massique et les dérivées en fonction de la température, jusqu'à 550 °C à 2 °C/min avec un palier isotherme de 60 minutes. On constate que les courbes de perte de masse du mélange modèle en pyrolyse et en vapo-thermolyse ont des comportements thermiques similaires. La dégradation principale a lieu entre 200 °C et 500 °C pour les deux traitements avec un pic de dTG centré autour de 410-420 °C. La perte de masse finale est de 63,21 %m. pour le cycle en vapo-thermolyse et de 64,92 %m. en pyrolyse. La courbe de dTG pour le cycle en vapo-thermolyse permet d'observer un pic additionnel à environ 475-500 °C associé à une légère perte de masse (<1 %m.). Cette perte de masse peut être liée à la dégradation et à la volatilisation d'élastomère piégé dans les vides intra- ou inter-agrégats (élastomère occlus). Malgré cette observation, une bonne stabilité est observée après 500 °C pendant la durée du palier isotherme pour les deux cycles. La masse restante est attribuée au noir de carbone et aux minéraux. La différence de perte de masse finale entre les deux cycles (environ 1,5 %m.) n'est pas assez significative pour statuer sur la qualité de la dégradation d'un traitement par rapport à l'autre.

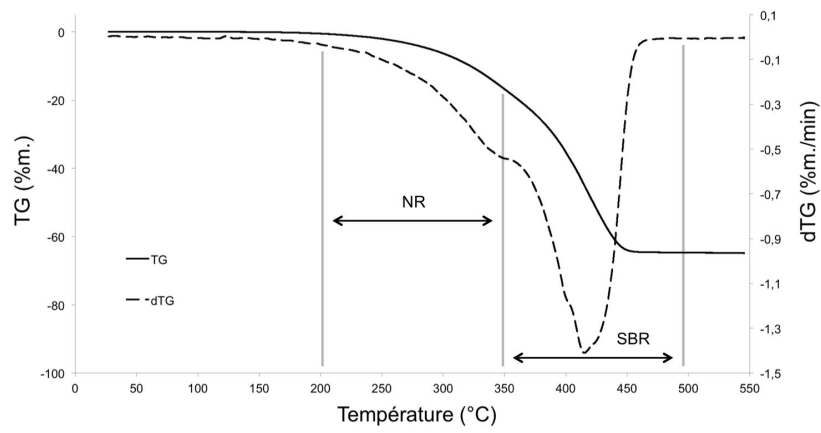
À partir de l'observation des dTG, et grâce à une rampe de montée en température de 2 °C/min, il est possible de distinguer au moins deux réactions de dégradation distinctes. Ces dégradations ont été attribuées à la décomposition des différents élastomères présents dans le mélange VL. La première contribution à la perte de masse de ce mélange se situe entre 200 °C et 350 °C et est attribuée au début de la dégradation du caoutchouc naturel (NR). Sa part, 4 fois moins importante en proportion que celle du SBR dans la formule VL, explique son caractère minoritaire vis-à-vis de la perte de masse générale du mélange modèle. En effet, la contribution principale est comprise entre 350 °C et 500 °C et correspond à la dégradation du copolymère butadiène-styrène (SBR). Les travaux de WILLIAMS et al. [Williams+1995], en plus de définir les températures de dégradation respectives des élastomères NR, SBR et PBR en fonction de la vitesse de chauffe, ont notamment confirmé un comportement thermique confondu de ces élastomères au sein d'un pneumatique.

Résultats étude calorimétrique

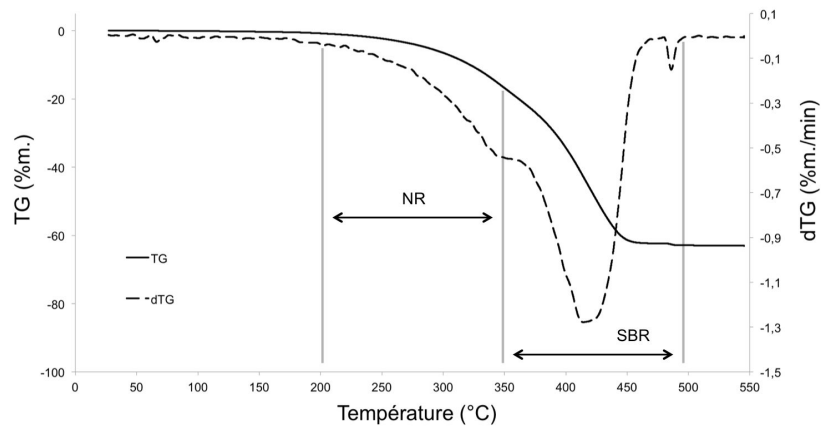
L'appareil TG-DSC 111 de SETARAM permet également de déterminer la nature thermique de la réaction (exothermique ou endothermique) durant la dégradation des différents constituants du mélange modèle. L'exploitation du signal calorimétrique permet d'obtenir les enthalpies liées aux traitements, ce qui peut s'avérer intéressant dans le cadre d'une modélisation numérique du phénomène de dégradation et important pour maîtriser la température du procédé. Les courbes de flux de chaleur enregistrées en pyrolyse et vapo-thermolyse à une vitesse de chauffe de 2 °C/min sont présentées dans la figure 3.3.

La réaction de dégradation du mélange modèle VL semble présenter plusieurs parties distinctes pour les deux traitements : une première zone assez large, endothermique, allant de 30 °C jusqu'à environ 300 °C qui correspond à l'échauffement du pneumatique, une zone intermédiaire exothermique/endothermique où ont lieu les réactions de dégradation du NR et du SBR entre 300 °C et 500 °C et enfin une dernière zone endothermique due à l'échauffement du noir de carbone.

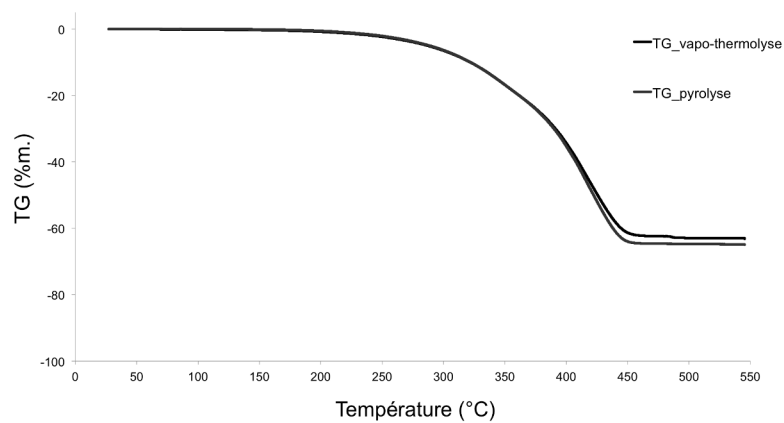
L'exploitation du signal calorimétrique dans la zone entre 300 °C et 500 °C, c'est à dire là où la perte de masse est la plus importante, montre la présence d'une réaction exothermique, puis endothermique, déjà observées par plusieurs auteurs [Brazier+1975 ; Sircar+1972 ; Sircar+1975 ; Yang+1996]. L'étude de la décomposition thermique de chacun des élastomères présents dans un pneumatique, notamment NR et SBR, permet d'expliquer l'effet exothermique de cette zone par des réactions de cyclisation et de restructuration par réticulation. Le pic endothermique situé aux températures plus élevées correspondrait à la décomposition et à la volatilisation des produits formés.



(a) Courbes ATG et dTG du mélange modèle VL en pyrolyse



(b) Courbes ATG et dTG du mélange modèle VL en vapo-thermolyses

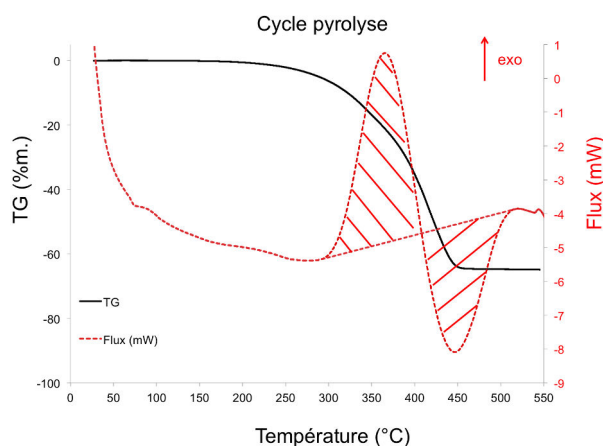


(c) Superposition des courbes thermogravimétriques pour les deux traitements

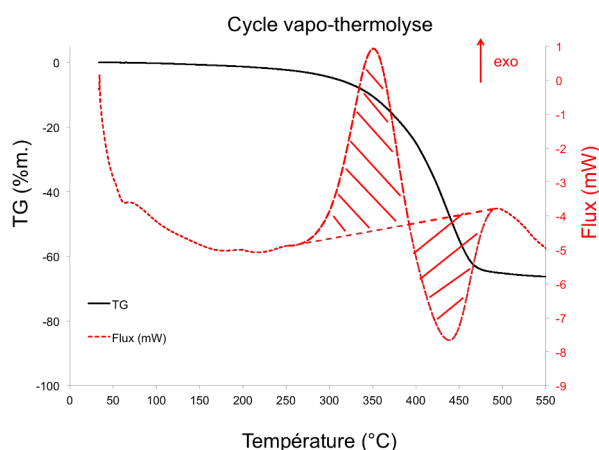
Figure 3.2 – Courbes ATGs réalisées sur mélange modèle VL

Le détermination des enthalpies de réaction, par l'exploitation du signal calorimétrique et plus précisément par intégration de ce signal dans cette zone d'intérêt, conduit à des valeurs de -135,53 à -156, 50 kJ/kg pour la réaction exothermique, suivie de valeurs de 104 à 137,69 kJ/kg pour la réaction endothermique.

Ces données sont présentées à titre indicatif. En effet, il a été remarqué pendant les analyses que le signal du flux pouvait être fortement perturbé par la vapeur d'eau, l'interprétation est alors questionnable.



(a) Courbe thermogravimétrique et signal calorimétrique du mélange modèle VL en pyrolyse



(b) Courbe thermogravimétrique et signal calorimétrique du mélange modèle VL en vapo-thermolyse

Figure 3.3 – Analyses thermogravimétriques et calorimétriques réalisées sur le mélange modèle VL

3.1.2 Étude sur pilote PRITharm

Dans la section précédente, les analyses thermogravimétriques ont indiqué la plage de température de traitement à privilégier et à appliquer à une échelle pilote. Celle-ci est estimée entre 450 °C et 500 °C et permet de garantir une dégradation complète des élastomères présents dans le mélange modèle VL.

Cette section est consacrée aux essais de pyrolyse et vapo-thermolyse réalisés sur le pilote de recherche instrumenté thermogravimétrique PRITharm. En plus de confirmer la bonne qualité de dégradation des élastomères, l'objectif est d'évaluer, à plusieurs échelles, les propriétés (physiques, chimiques, structurales, morphologiques) des noirs de carbone récupérés et de

présenter leurs évolutions induites par les deux traitements comparativement au noir de carbone N330 référence. La mise en place d'une méthodologie générale de caractérisation pour évaluer les propriétés du rCB est également étudiée.

Cycle thermique et mode opératoire

Le cycle thermique type appliqué lors des essais réalisés dans cette section est illustré dans la figure 3.4. Il est composé d'une rampe de montée en température sous atmosphère inerte (N_2), suivi d'un palier isotherme soumis à l'atmosphère souhaitée selon le type de traitement (N_2 pour pyrolyse classique et H_2O pour vapo-thermolyse), et d'une rampe de descente en température également sous atmosphère inerte (N_2).

Le tableau 3.1 donne un descriptif des paramètres opératoires d'obtention des deux échantillons de rCB références de cette section : Pyro_rCB_N330 et Vapo_rCB_N330.

D'après l'état de l'art et l'objectif industriel d'Alpha Recyclage Franche Comté, ces conditions doivent permettre d'assurer une bonne dégradation de la matrice élastomère et une récupération optimale du noir de carbone. Pour des raisons de comparaison, ces conditions sont volontairement identiques, à la différence de l'atmosphère de traitement. Afin de garantir une quantité suffisante de rCB à analyser pour l'ensemble des propriétés à analyser, trois cycles par type de traitement sont réalisés.

Les rCBs obtenus pour chaque cycle sont ensuite mélangés et broyés. Ce protocole permet également d'assurer une représentativité relative sur un ensemble de plusieurs cycles.

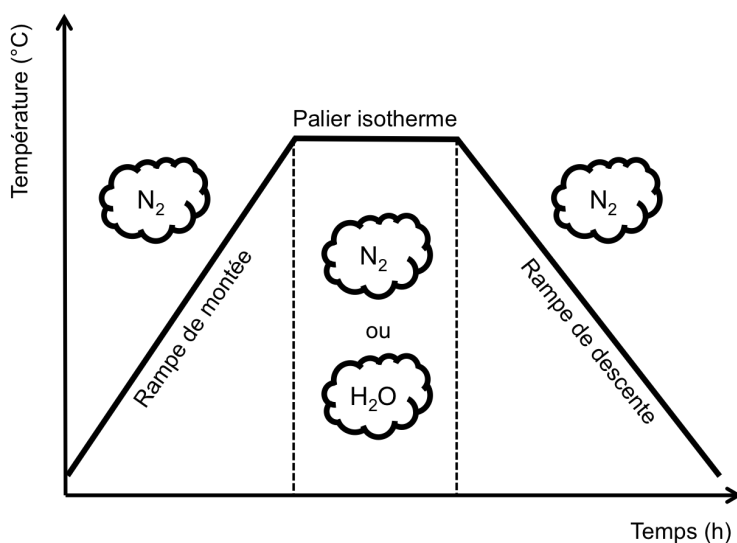


Figure 3.4 – Profil thermique et environnemental des traitements réalisés sur le PRITherm

Table 3.1 – Paramètres opératoires des traitements de pyrolyse et vapo-thermolyse

Échantillons	Traitement thermique	Conditions opératoires		
		Température (°C)	Temps séjour (min)	Débit (L/min)
Pyro_rCB_N330	Pyrolyse	475	45	N_2 : 5
Vapo_rCB_N330	Vapo-thermolyse	475	45	H_2O : 5

Mesure du rendement de la fraction solide après thermolyse

La mesure du rendement de la fraction solide obtenue après thermolyse est réalisée à partir de la masse de formulation VL en entrée et de la masse de rCB collectée en sortie du réacteur selon la formule présentée dans la section 2.2.1. Un suivi thermogravimétrique est réalisé en parallèle sur le pilote PRITherm pour contrôler la perte de masse. Les rendements mesurés sont présentés dans le tableau 3.2 et sont respectivement de 35,80 %m. et de 36,51 %m. pour les essais en pyrolyse et vapo-thermolyse. Ces résultats sont comparables avec ceux obtenus par d'autres auteurs [Martinez+2013], les valeurs de rendement étant approximativement comprises entre 35 et 45 %m. en fonction principalement de la composition des pneus traités. Les valeurs mesurées dans le cadre de ce travail font partie de la "fourchette basse" des résultats extraits de la littérature pour des pneus usagés réels à des conditions de traitement relativement proches (température, temps de séjour et débit de gaz vecteur). Ce constat s'explique par l'absence de charges alternatives au noir de carbone (principalement de type silice) dans la formulation modèle contrairement aux pneus VL actuels. En effet, le travail effectué à partir de cette formulation chargée uniquement en charges N330 permet d'évaluer un rendement basé uniquement sur la récupération du noir de carbone et des additifs de vulcanisation et se rapproche donc d'une valeur de rendement théorique "référence" présentée dans le tableau 3.3. Cette valeur de référence est déterminée à partir de l'hypothèse selon laquelle la fraction solide est composée de 100 %m. du noir de carbone N330, à laquelle s'ajoute 100 %m. de l'élément Zn issu de l'accélérateur ZnO et 100 %m. de l'élément S issu du système de réticulation. Il est communément admis qu'une partie du soufre présent au sein d'un pneumatique se retrouve dans la fraction condensable du volume gazeux (généralement autour de 1 %m.), le rendement théorique de référence selon l'hypothèse formulée est alors considéré comme "maximal".

Il n'existe pas de différence significative de rendement entre les deux rCBs issus des traitements de pyrolyse et vapo-thermolyse. Ces valeurs moyennées, comprises entre 35 %m. et 37 %m., sont néanmoins très légèrement supérieures à la valeur de rendement théorique référence, ce qui peut s'expliquer par l'ajout d'humidité (malgré une mesure de la masse de rCB directement en sortie du réacteur), de composés volatiles, ou encore par la formation de *char* ou *coke* liée à d'éventuelles réactions secondaires de repolymérisation de radicaux issus de composés volatiles présents dans le volume gazeux [Berrueco+2005; Helleur+2001; Zhang+2008].

Table 3.2 – Rendements obtenus expérimentalement en pyrolyse et vapo-thermolyse

	Pyro_rCB_N330	Vapo_rCB_N330
Conditions de traitement	Temps de séjour : 45 min Température : 475 °C QN ₂ : 5 L/min	Temps de séjour : 45 min Température : 475 °C QH ₂ O : 5 L/min
Rendement* (%m.)	35,80 ± 0,71	36,51 ± 1,15

*Essais réalisés trois fois par type de traitement (moyenne ± écart-type)

Table 3.3 – Rendement théorique de référence

Hypothèse (rendement maximal)	Rendement (%m.)
100 %m. de N330 100 %m. Zn 100 %m. S	34,42

3.2 Caractérisation de la charge récupérée

3.2.1 Évaluation de la dégradation

Avant de caractériser et de faire état des propriétés physico-chimiques des noirs de carbone récupérés par pyrolyse et vapo-thermolyse, la première étape consiste à évaluer l'efficacité de la dégradation de la matrice élastomère après traitement. Pour cela, une méthodologie d'analyse "souple", basée sur une analyse thermogravimétrique et une extraction au toluène du rCB, doit être mise en place afin de qualifier la qualité de la thermolyse rapidement et ainsi répondre aux exigences imposées par des contraintes industrielles liées à un procédé continu de traitement de pneus en fin de vie.

Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée, selon le protocole adapté de la norme NFT46-047 décrit dans la section 2.2.1, afin de déterminer la perte de masse liée à l'humidité et composés très volatiles, aux composés pyrolysables, aux composés combustibles non pyrolysables ainsi que la teneur en résidu minéral des échantillons étudiés. Les profils TG et dTG pour l'ensemble des échantillons N330, Pyro_rCB_N330 et Vapo_rCB_N330 sont présentés dans la figure 3.5. Un décalage significatif des courbes de TG et dTG est observé pour les rCBS, caractéristique d'une dégradation plus rapide des composés combustibles non pyrolysables. Cela peut s'expliquer par un phénomène d'inertie thermique du à la présence de composés ayant une conductivité thermique importante (type ZnO, ZnS par exemple). De plus, le taux de résidu minéral, mesuré en fin de cycle, est également plus important pour les rCBs que pour le N330. À noter que, contrairement aux travaux réalisés par NORRIS et al. [Norris+2014], l'étude des profils dTG n'a pas permis de distinguer un pic net au début de l'oxydation suggérant la présence d'une seconde phase de carbone. Les résultats issus de ces analyses thermogravimétriques sont regroupés dans le tableau 3.4.

La faible perte de masse mesurée pour les trois échantillons entre 0 et 150 °C sous N₂, est attribuée principalement à l'humidité résiduelle ainsi qu'à la présence de composés volatiles. Ces valeurs, de 0,94 %m. à 1,48 %m. pour les deux échantillons récupérés, ne sont pas significatives par rapport à la valeur du N330 (de l'ordre du %m.) et peuvent probablement être dues à la manipulation et aux conditions de stockage. La perte de masse déterminée entre 150 et 600 °C sous N₂ (attribuée à la teneur en phase pyrolysable de polymère résiduel) est "relativement significative" entre les deux échantillons Pyro_rCB_N330 / Vapo_rCB_N330 comparativement à la charge de N330 dont la valeur est très proche de 0. Cette différence peut s'expliquer par la présence résiduelle d'élastomère non dégradé ou de composés secondaires pyrolysables issus du traitement thermique dans le réacteur PRITherm. Il convient de noter que ces valeurs de phases pyrolysables sont faibles, inférieures à 2 %m., et attestent donc de l'efficacité des traitements de pyrolyse et vapo-thermolyse pour la dégradation de la matrice élastomère selon les conditions opératoires définies. De plus, ces valeurs sont comparables avec des échantillons industriels évalués selon un protocole d'analyse très proche [Norris+2014].

La teneur en composés combustibles non pyrolysables, obtenue à partir de la perte de masse entre 400 et 800 °C sous air, est d'environ 98 %m. pour le noir de carbone N330. Des valeurs plus faibles, évaluées à 92,77 %m. et 92,18 %m. respectivement pour les échantillons issus de pyrolyse et vapo-thermolyse, sont observées. Ces résultats restent cependant supérieurs à ceux observés dans la littérature, ce qui s'explique notamment par une différence de composition de matière entrante traitée. En effet, les taux de résidu minéral ou taux de cendres de la charge récupérée sont très largement inférieurs dans le cas du traitement du caoutchouc modèle utilisé dans ce travail, environ 5 %m., en comparaison avec le traitement de pneus en fin de vie dont le taux de cendres varie généralement de 15 à 25 %m. selon les études [Athanassiades2013 ; Galvagno+2002 ; Mui+2010 ; Williams2013].

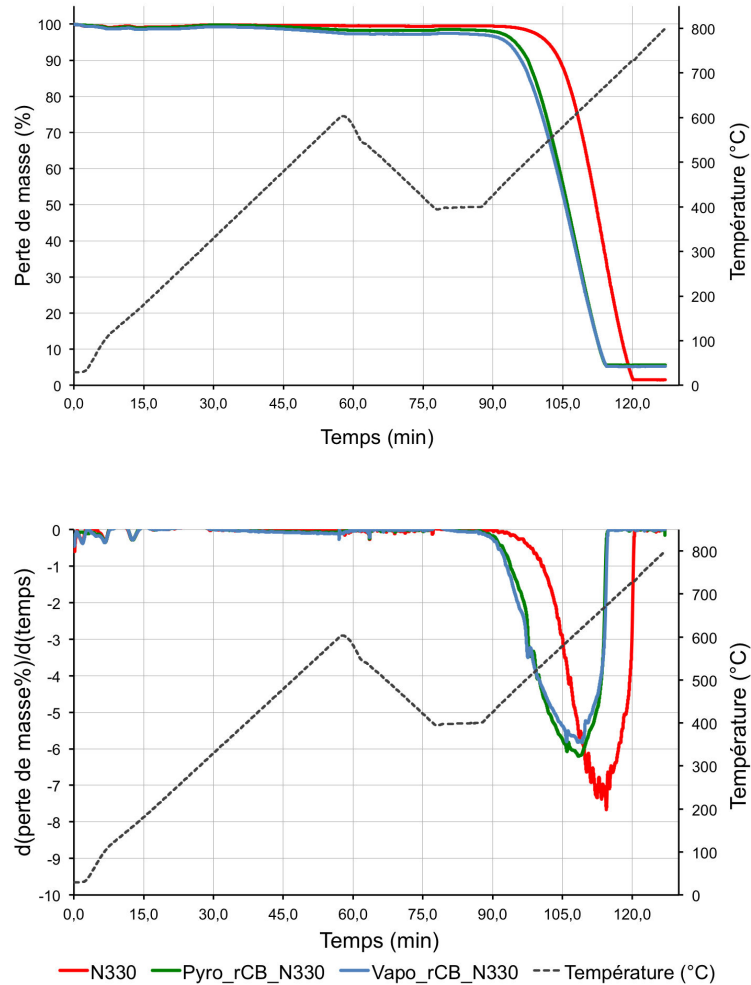


Figure 3.5 – Courbes des analyses thermogravimétriques selon la norme NFT46-047 : TG (% perte de masse) en haut, et dTG (dérivée %perte de masse/temps) en bas

Table 3.4 – Détermination des différentes phases et pertes de masse associées selon la norme NFT46-047

Phase(s) déterminée(s)	Perte de masse (%m.)		
	N330	Pyro_rCB_N330	Vapo_rCB_N330
Teneur en humidité, composés organiques et matières volatiles de faibles poids moléculaires	0,47 ± 0,07	0,94 ± 0,70	1,48 ± 0,56
Teneur en phase pyrolysable du (des) polymère(s)	0,01 ± 0,01	1,19 ± 0,45	1,77 ± 0,49
Composés combustibles non pyrolysables (teneur en noir de carbone et résidus carbonés)	98,03 ± 0,09	92,77 ± 0,48	92,18 ± 0,04
Résidu minéral	1,49 ± 0,09	5,10 ± 0,68	4,57 ± 1,02

*Essais réalisés trois fois par échantillon (moyenne ± écart-type)

Toujours à partir de l'hypothèse selon laquelle la fraction solide est composée de 100 %m. de la charge de N330, à laquelle s'ajoute 100 %m. de l'élément Zn issu de l'accélérateur ZnO et 100 %m. de l'élément S issu du système de réticulation, les données théoriques sont comparées aux données mesurées expérimentalement dans le tableau 3.5. Ces données sont comparables et viennent confirmer la bonne récupération de la charge initiale de N330 contenue dans la formulation VL. En effet, les valeurs plus faibles obtenues expérimentalement pour le taux de résidu minéral dans les deux rCB (5,10 %m. pour le Pyro_rCB_N330 et 4,57 %m. pour le Vapo_rCB_N330) sont dues à la volatilisation d'une partie de ces éléments, et en particulier du soufre dont la perte de masse liée à sa volatilisation peut aller jusqu'à 50 %m. selon les conditions de traitement [Lanteigne+2015].

Table 3.5 – Données comparatives entre les compositions théoriques maximales et les valeurs expérimentales

Composition massique rCB (%m.)		N330	Résidu minéral
Théorique maximale*		92,72	6,50
Expérimentale	Pyrolyse	92,77 ± 0,48	5,10 ± 0,68
	Vapo-thermolyse	92,18 ± 0,04	4,57 ± 1,02

*Calculée à partir des données de composition de la formulation modèle VL

Détermination de la transmittance spectrale de l'extrait toluénique du noir de carbone

Bien connue et reconnue dans le monde industriel du noir de carbone, cette méthode d'analyse donne une indication sur le changement de coloration du toluène par une fraction extractible des noirs de carbone. Les valeurs obtenues pour les échantillons N330, Pyro_rCB_N330 et Vapo_rCB_N330 sont présentées dans le tableau 3.6.

Les résultats de transmittance sont supérieurs à 95 % pour les deux échantillons récupérés et très proches des 98 % obtenus pour le N330. Ces valeurs indiquent une très faible présence de matières organiques extractibles par le toluène et attestent donc d'une dégradation quasi-complète de la matrice élastomère par les traitements de pyrolyse et vapo-thermolyse. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que les valeurs présentées dans la norme ASTM D1618-17 pour plusieurs grades de noirs de carbone références (N550, N650, N762, N135) ou encore obtenus par pyrolyse conventionnelle [Athanassiades2013]. Dans le cas d'un changement de coloration visible à l'œil nu, la matière organique qui se présenterait en surface des noirs de carbone récupérés, sous forme d'élastomère résiduel ou de composés organiques volatiles issus du volume gazeux, serait synonyme d'un traitement thermique (pyrolyse ou vapo-thermolyse) incomplet et/ou mal contrôlé.

Table 3.6 – Détermination du degré de coloration du toluène selon norme ASTM D1618-17

Échantillons	N330	Pyro_rCB_N330	Vapo_rCB_N330
Transmittance* (%)	98,79 ± 0,12	97,55 ± 0,18	96,82 ± 0,07

*Mesures sur spectromètre UV répétées cinq fois par échantillon (moyenne ± écart-type)

L'évaluation de la dégradation de la matière entrante à traiter, dans notre cas la formulation modèle VL, a permis de mettre en avant que le rendement en fraction solide (ou rCB), mesuré entre 35 et 37 %m., ne semble pas être impacté par le type de traitement. Bien que difficilement applicable dans le cas d'un procédé continu industriel, cette donnée reste cependant intéressante pour des études en batch à l'échelle du pilote PRITherm.

L'analyse thermogravimétrique réalisée selon le protocole adapté à partir de la norme NFT46-047 semble bien s'appliquer à l'étude des noirs de carbone récupérés à partir de pneus en fin de vie. Cette analyse permet, dans le cas des échantillons récupérés après pyrolyse et vapo-thermolyse, d'évaluer expérimentalement la quantité résiduelle d'élastomère susceptible de ne pas s'être dégradé en totalité ou de composés volatiles adsorbés en surface des particules. En plus d'être une analyse rapide, la détermination de la transmittance spectrale ajoute un niveau supplémentaire de contrôle à la qualité du traitement thermique. Bien que ces différentes techniques ne permettent pas de déterminer de propriétés physico-chimiques intrinsèques du rCB, l'ensemble des données permet néanmoins une évaluation directe et relativement rapide de la qualité de la thermolyse.

3.2.2 Étude des propriétés texturales

Comme il a été présenté dans la partie bibliographique, plusieurs techniques ont été mises en place et développées pour caractériser le noir de carbone commercial et en particulier les propriétés responsables de son comportement en tant que charge de renfort. Parmi ces propriétés, la surface spécifique et la porosité ont été identifiées comme deux des paramètres ayant un rôle important [Rivin1971]. Pour le noir de carbone, certains auteurs semblent prudents en ce qui concerne la vérification des hypothèses des modèles mathématiques appliqués aux calculs de surface spécifique à partir des isothermes d'adsorption. Il convient donc d'utiliser ces mesures de manière uniquement comparative entre les différents échantillons de noir de carbone de grades références et récupérés. Les paramètres étudiés dans le cadre de ce travail sont donc la surface spécifique totale calculée par la méthode BET, la surface spécifique externe STSA ainsi que la microporosité calculées à partir de la méthode *t*-plot.

Mesures des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K

La technique d'adsorption et désorption d'azote à 77 K est utilisée dans cette étude afin de déterminer les éventuels changements sur la surface spécifique et la microporosité, engendrés par le traitement thermique de la formulation NR/SBR chargé en N330. L'observation de l'impact d'un traitement thermique sur ces propriétés texturales est importante pour améliorer la compréhension du procédé de vapo-thermolyse en particulier.

Les mesures ont été effectuées selon les informations fournies dans la section 2.2.3. Comme certains des échantillons étudiés sont supposés hétérogènes, les analyses d'adsorption et désorption d'azote ont été réalisées 3 fois par échantillon afin de vérifier la répétabilité de la mesure et ainsi obtenir des données représentatives. Les isothermes des échantillons N330, Pyro_rCB_N330 et Vapo_rCB_N330 sont présentées dans la figure 3.6.

Tout d'abord, il est nécessaire de souligner le type de comportement observé à partir des isothermes références de la classification donnée par l'IUPAC et illustrées dans la figure 3.7. Il s'agit dans les trois cas d'isothermes de type II, caractéristique d'une adsorption multicouche, en raison d'une augmentation très progressive de la quantité d'azote adsorbée à la surface des particules de noirs de carbone. Lorsque la réversibilité de l'adsorption-désorption est complète (c'est à dire sans hystérésis), ce type d'isotherme est obtenu pour des matériaux non poreux ou macroporeux. Dans le cas des trois échantillons étudiés, l'apparition d'une hystérésis de type H3 (voir figure 3.8) entre la branche de désorption et d'adsorption est observée. Cette forme d'hystérésis pour une isotherme de type II apparaît pour une large gamme de solides divisés dont la structure se présente sous la forme d'agrégats [Rouquerol+1999]. Les isothermes sont alors définies comme étant de type II(b), dont l'étroite hystérésis traduit un phénomène de condensation capillaire inter-particule pour des agrégats non rigides. L'absence d'un palier de saturation ou d'un point d'inflexion fait état d'une dépendance de l'isotherme aux conditions opératoires de l'analyse, d'une porosité non-rigide et de la présence éventuelle de mésoporosité [Rouquerol+2017]. Ce comportement est associé aux structures non rigides en feuillets ou écailles (*onion-like*), structures typiquement observées pour les noirs de carbone références issus du procédé *furnace*.

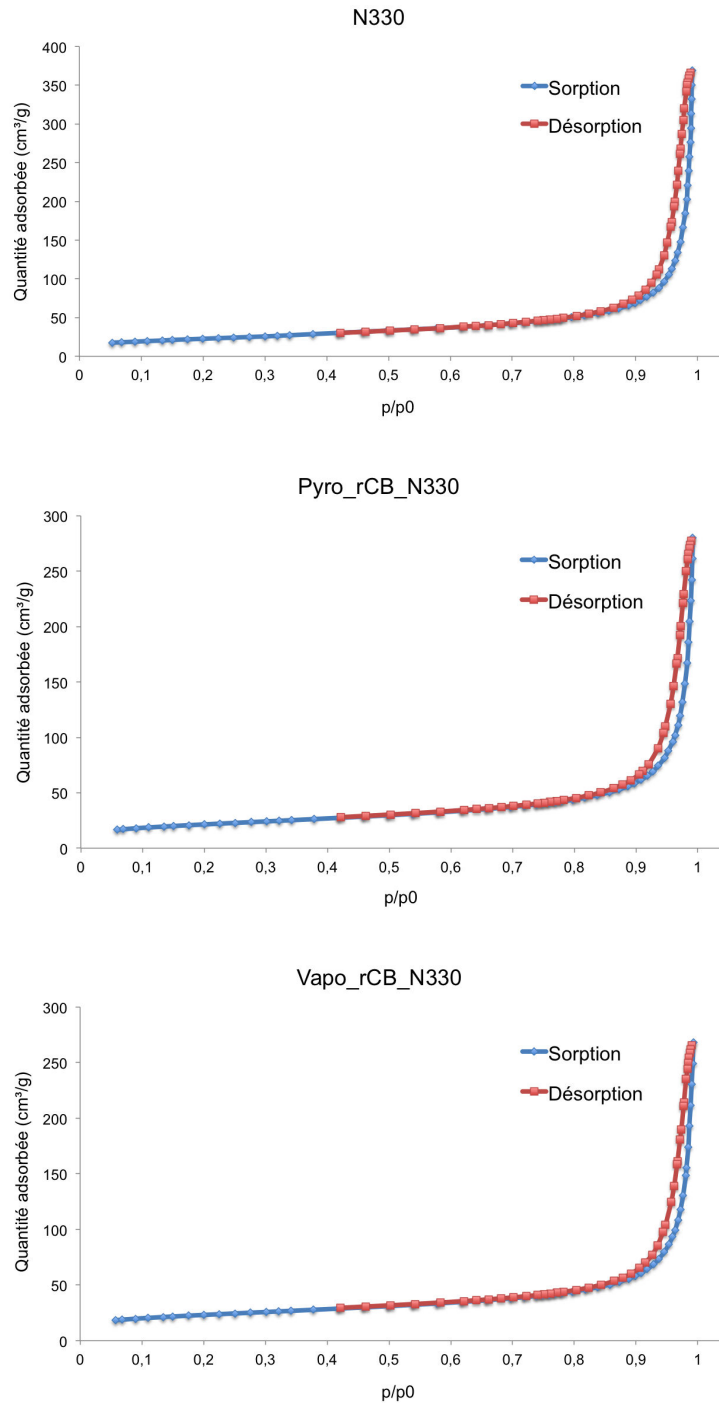


Figure 3.6 – Isothermes d’adsorption et désorption de N₂ des trois échantillons étudiés

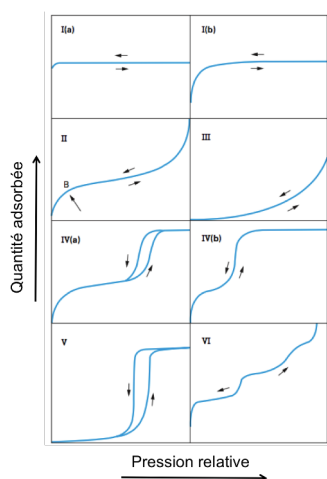


Figure 3.7 – Classification des isothermes d'adsorption physique donnée par l'IUPAC [Thommes+2015]

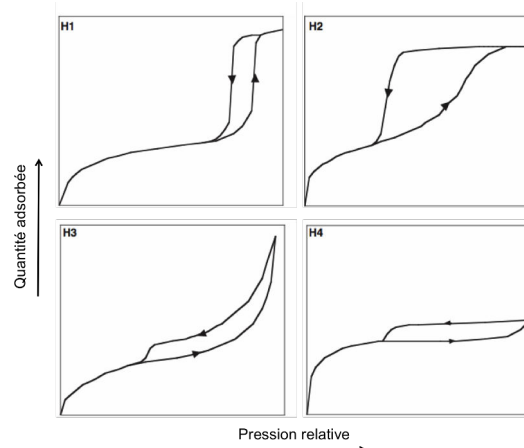


Figure 3.8 – Les 4 types d'hystérésis identifiés par l'IUPAC [Sing+2004]

Malgré la complexité de définir et d'attribuer généralement de façon précise un type de modèle idéalisé de l'IUPAC aux isothermes obtenues, ces premières observations sur les échantillons étudiés permettent de rendre compte de la similarité des isothermes des noirs de carbone récupérés avec celle du noir de carbone référence. Les charges récupérées ont a priori le même comportement que le N330 vis-à-vis de l'adsorption-désorption d'azote à 77 K. Les données extraites des isothermes d'adsorption sont présentées dans le tableau 3.7.

Table 3.7 – Propriétés texturales mesurées sur N330 et rCBs par adsorption d'azote à 77 K et méthodes utilisées

Surface spécifique (m ² /g)	N330	Pyro_rCB_N330	Vapo_rCB_N330
Totale, BET	76,76 ± 2,85	74,80 ± 3,64	78,25 ± 3,62
Externe STSA, t-plot	73,02 ± 2,43	62,21 ± 3,73	59,78 ± 1,59
Microporosité, t-plot	3,75 ± 0,93	12,59 ± 0,10	18,47 ± 2,09
Plage de linéarisation de ($\frac{p}{p_0}$)	0,05-0,27	0,05-0,23	0,05-0,20
Constante C	148 ± 12	110 ± 6	163 ± 18

*Essais réalisés trois fois par échantillon (moyenne ± écart-type)

Dans le cas spécifique du noir de carbone référence N330, non poreux ou présentant une très faible microporosité (<5 m²/g), les valeurs de surface spécifique (totale et externe) déterminées dans cette étude sont en accord avec la fiche technique du produit et en accord avec la norme ASTM D1765-17. En effet, pour une charge de noir de carbone de grade N330, la gamme de surface spécifique déterminée par la méthode BET est comprise entre 76 et 80 m²/g et la surface spécifique externe est comprise entre 74 et 76 m²/g.

Afin de garantir la précision de l'estimation de la valeur de surface spécifique par la méthode d'adsorption d'azote pour l'ensemble des échantillons étudiés, un intervalle de confiance (à 99 %) a été calculé à partir de l'écart type servant à mesurer la dispersion de l'ensemble des

données obtenues pour la charge référence N330. Cet intervalle de confiance a été calculé pour une population réduite de 9 échantillons avec la loi de Student selon la formule (3.2.1) suivante :

$$I_c = \left[x - t_\alpha \frac{s}{\sqrt{n}}; x + t_\alpha \frac{s}{\sqrt{n}} \right] \quad (3.2.1)$$

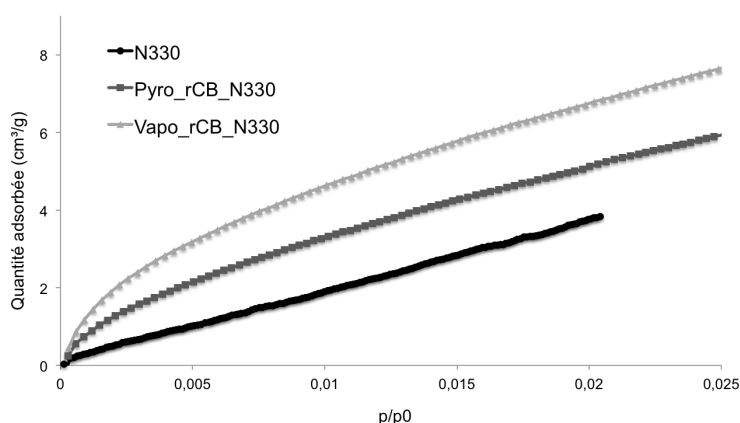
Avec la moyenne obtenue x , l'écart type observé s et la population de taille n .

La valeur critique de distribution de Student est estimée à $t_\alpha=3,335$ pour un paramètre alpha bilatéral correspondant à 99 % de confiance, ce qui donne donc un intervalle de confiance de [73,57 ; 79,95] pour le N330.

Les résultats de surface spécifique obtenus à partir de la méthode BET sont proches pour les 3 échantillons étudiés. En effet, les valeurs de surface spécifique déterminées pour le Pyro_rCB_N330 et le Vapo_rCB_N330 sont respectivement de 74,80 m²/g et 78,25 m²/g, ce qui rentre dans l'intervalle de confiance évalué à partir des 76,76 m²/g de la charge référence N330 et de son écart-type correspondant. Ces résultats sont cohérents avec une étude préliminaire réalisée préalablement en interne [Moulin+2017] et les données issues de la littérature [Roy+1997]. En faisant l'hypothèse que la surface spécifique des cendres présentes dans la composition des rCBs est faible en comparaison avec la partie organique, une légère diminution (à hauteur des 4-5 %m. de résidu minéral) de la valeur de surface spécifique totale était suspectée par un simple phénomène de "dilution". Cette observation a été mise en avant par ROY et al. [Roy+1997] avec des surfaces spécifiques de 75,1 m²/g et 69,9 m²/g pour des rCBs issus de pyrolyse sous vide d'une formulation modèle de polyisoprène chargée en N330 (dont la surface spécifique a été évaluée à 80 m²/g). Le même constat est présenté dans l'étude de KAMINSKY et al. [Kaminsky+2001] avec des valeurs de surface spécifique de rCB évaluées entre 73 m²/g et 85 m²/g en fonction des conditions opératoires de pyrolyse sur une formulation modèle chargée principalement de N220 (dont la surface spécifique a été évaluée à 115 m²/g).

La surface spécifique externe STSA, déterminée à partir de la méthode *t-plot*, montre des différences entre les échantillons analysés. Une diminution de la surface spécifique externe STSA est observée pour les rCBs, estimée à 62,21 m²/g pour l'échantillon Pyro_rCB_N330 et 59,78 m²/g pour le Vapo_rCB_N330. Ces résultats présentent une baisse relativement significative en comparaison avec la charge référence N330 pour laquelle la surface spécifique externe est mesurée à 73,02 m²/g, une valeur très proche de la surface spécifique totale mesurée par BET, caractéristique de l'absence ou de la très faible présence de microporosité (environ 3,75 m²/g). En revanche, les résultats de surface spécifique obtenus pour les charges récupérées par pyrolyse et vapo-thermolyses semblent indiquer, grâce à l'utilisation de l'équation (2.2.10), une microporosité plus importante, respectivement de 12,59 m²/g et 18,47 m²/g.

Le CO₂ est généralement utilisé en tant qu'adsorbat afin d'étudier des échantillons présentant une microporosité importante. Effectivement, l'avantage de pouvoir effectuer des mesures d'adsorption au CO₂ à une température de 273 K comparativement à 77 K pour le N₂ est d'avoir une diffusion plus rapide et donc un équilibre thermodynamique atteint plus rapidement. C'est pourquoi des mesures d'adsorption au CO₂ ont donc également été réalisées. Les isothermes, illustrées dans la figure 3.9, permettent en premier lieu d'observer l'absence de micropores pour l'échantillon N330, caractérisée par la linéarité de l'isotherme associée. En revanche, l'allure des isothermes obtenues pour les deux rCBs confirme typiquement la présence de microporosité. Le tableau 3.8 présente les quantités adsorbées de CO₂ à la pression relative de 0,02. Les échantillons Pyro_rCB_N330 et Vapo_rCB_N330 présentent respectivement des quantités adsorbées évaluées à 5,2456 cm³/g et 6,848 cm³/g, comparativement au 3,8337 cm³/g pour la charge N330. Ces données confirment la tendance précédemment observée par les mesures d'adsorption d'azote à 77 K.

Figure 3.9 – Isothermes d'adsorption au CO₂Table 3.8 – Quantités de CO₂ adsorbées à $\frac{p}{p_0}=0,02$

Échantillons	Qads (cm ³ /g)
N330	3,8337 ± 0,1674
Pyro_rCB_N330	5,2456 ± 0,2119
Vapo_rCB_N330	6,8481 ± 0,2207

Ce premier constat semble suggérer que le traitement thermique de pyrolyse ou de vapo-thermolyse de la formulation modèle chargée en N330 n'a pas d'influence sur la valeur de surface spécifique BET des rCBs. En revanche, une diminution non négligeable de la surface spécifique externe STSA pour ces mêmes échantillons est observée et peut s'expliquer par un développement de microporosité.

Afin de comprendre l'origine du développement de cette microporosité, il convient dans un premier temps de réaliser un blanc sur une charge de N330 dans les mêmes conditions que le traitement de la formulation modèle (pilote PRITherm, paramètres opératoires identiques aux cycles de pyrolyse et vapo-thermolyse) et d'évaluer si ce traitement thermique n'engendre pas de modifications des propriétés texturales. Ces résultats sont présentés dans le tableau 3.9 et montrent l'absence de modification de la surface spécifique totale mesurée par BET. Toutefois, bien que relativement faible, une tendance à la baisse est observée pour la surface spécifique externe STSA avec logiquement une augmentation de la microporosité déterminée par *t-plot* lorsque le noir de carbone N330 est soumis aux cycles de pyrolyse et vapo-thermolyse. Ce phénomène peut alors être accentué lors de la dégradation du caoutchouc modèle VL. Ces résultats restent cohérents avec la stabilité thermique des charges de noir de carbone N330, pour des températures allant jusqu'à 600 °C, observée par analyse thermogravimétrique sous N₂.

Par conséquent, le traitement thermique de la matrice organique du pneumatique modèle semble être à l'origine de l'apparition d'une microporosité pour les noirs de carbone récupérés. Le procédé de thermolyse implique le ramollissement de l'élastomère et la libération de matières volatiles, puis successivement la formation, la croissance et le durcissement de char par réactions de polymérisation de composés hydrocarbonés adsorbés à la surface du noir de carbone. Durant cette étape initiale, la structure poreuse des charges peut être modifiée par des phénomènes liés à la volatilisation de la matière organique et à la diffusion du volume gazeux

Table 3.9 – Propriétés texturales mesurées après traitement de la seule charge N330 par adsorption d’azote à 77 K et méthodes utilisées

Surface spécifique (m ² /g)	N330	N330_pyro	N330_vapo
Totale, BET	76,76 ± 2,85	76,23 ± 1,41	76,29 ± 0,81
Externe STSA, t-plot	73,02 ± 2,43	71,62 ± 0,93	71,38 ± 0,89
Microporosité, t-plot	3,75 ± 0,93	4,61 ± 0,48	4,91 ± 0,11
Plage de linéarisation de ($\frac{p}{p_0}$)	0,05-0,27	0,05-0,27	0,05-0,27
Constante C	148 ± 12	113 ± 1	113 ± 1

*Essais réalisés trois fois par échantillon (moyenne ± écart-type)

produit à travers la fraction solide restante [Cunliffe+1998b]. Le caractère exothermique de la réaction de dégradation peut également provoquer localement une augmentation de la température et une dilatation, favorisant le développement de porosité.

Une augmentation plus prononcée de la microporosité après le traitement en vapo-thermolyse est également observée, et expliquée par la différence de réactivité entre la vapeur d’eau et l’azote vis-à-vis des noirs de carbone. Bien que la température d’activation des noirs de carbone issus de pyrolyse par la vapeur d’eau soit plutôt centrée autour de 750 à 1000 °C dans la littérature [Mui+2004], il apparaît un début d’activation lorsque ces charges sont soumises à des conditions (température de 475 °C, temps de séjour de 45 min) qualifiées de "douces" en vapo-thermolyse. Il convient alors d’étudier l’évolution de la teneur en oxygène mesurée par analyse élémentaire pour ces mêmes échantillons afin de supporter l’hypothèse d’un phénomène d’oxydation à la surface des particules.

3.2.3 Étude des propriétés chimiques

Les propriétés chimiques évaluées dans le cadre de cette section sont déterminantes dans la perspective de réutilisation des charges de noir de carbone récupéré au sein d’une matrice élastomère. Comme il a été énoncé dans la partie bibliographique de ce travail, la surface des charges joue un rôle de premier ordre dans leur application de renfort et les propriétés chimiques associées à la surface, voire à l’extrême surface, en sont principalement responsables. Cette section s’intéresse tout particulièrement à la composition élémentaire en volume ainsi qu’en surface des noirs de carbone étudiés. Une section spécifique de l’étude de surface s’intéresse de manière approfondie à l’environnement chimique lié aux atomes de carbone, d’oxygène, de zinc et de soufre. Les résultats issus de l’évaluation de l’activité de surface des échantillons étudiés dans ce chapitre sont également présentés.

Évaluation de la composition élémentaire globale

Cette première section s’intéresse à la composition chimique élémentaire (CHNS, O et cendres) globale (*bulk*) des charges de noir de carbone. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.10. Comme attendu, le noir de carbone présente des concentrations en carbone, hydrogène, azote, oxygène et soufre en accord avec les données présentées dans l’étude bibliographique ainsi qu’avec la fiche technique associée au produit (et liée aux standards ASTM). Le taux de cendres un peu élevé pour un noir de carbone conventionnel, estimé à 1,49 %m., peut s’expliquer par une présence relativement importante d’impuretés de la matière première utilisée lors de sa fabrication. La teneur en carbone, estimée à 90,80 %m. et 91,30 %m. pour les charges de N330 récupérées respectivement par pyrolyse et vapo-thermolyse, est en accord

avec les données de composition théorique maximale présentées dans le tableau 3.5. Dans le même sens, des valeurs plus élevées de la teneur en soufre pour les deux rCBs jusqu'à environ 1,3-1,5 %m. sont observées et attribuées à la récupération d'une partie du soufre utilisé lors de la formulation du mélange. Ces données sont inférieures à la valeur maximale théorique estimée selon l'hypothèse d'une récupération de la totalité du soufre utilisé pour le système de vulcanisation (3,31 %m.) dans le rCB. Une partie du soufre, évaluée par simple différence entre 1,8 et 2 %m. dans le cadre de ces essais, se retrouve alors dans le volume gazeux et par conséquent dans la fraction condensable à des niveaux qui peuvent poser problème dans le cadre de la valorisation de cette fraction sans traitement d'*upgrading*. Ce constat a notamment été observé lors de travaux en interne et est très largement traité dans la littérature associée [Lanteigne+2015 ; Martinez+2013 ; Williams2013].

Table 3.10 – Analyse élémentaire globale

Échantillons	Composition élémentaire globale					
	C	H	N	S	O	Cendres
	%m.	%m.	%m.	%m.	%m.	%m.
N330	96,84	0,58	0,47	0,40	0,53	1,49
Pyro_rCB_N330	90,80	0,63	0,38	1,48	1,74	5,10
Vapo_rCB_N330	91,30	0,67	0,31	1,38	2,29	4,57

Essais réalisés trois fois par échantillon (moyenne avec écart-type < 2 %m. pour le C et entre 0,1 et 1 %m. pour les autres éléments) et taux de cendres mesuré par ATG (voir 3.4)

Une différence significative mise en évidence par cette analyse est l'augmentation de la teneur en oxygène observée pour les deux échantillons de rCBs par rapport à la teneur de la charge référence de N330 évaluée à 0,53 %m. L'augmentation de la teneur en oxygène jusqu'à 1,74 %m. peut à première vue sembler paradoxale dans le cas du rCB issu de pyrolyse (traitement thermochimique sous N₂ en l'absence d'oxygène) mais n'est en réalité pas une surprise étant donné la présence d'oxygène au sein de la matière à traiter. Effectivement, la teneur en oxygène du mélange modèle VL est estimée à 3,35 %m. ce qui est en accord avec les données reportées par MARTINEZ et al. [Martinez+2013], comprise entre 0,84 %m. et 5,09 %m. selon les études et donc selon la nature des pneus usagés évalués. Cette proportion d'oxygène peut provenir d'une humidité résiduelle, de la présence d'additifs et/ou encore de composés extérieurs (poussière, polluants, etc.). La production d'un volume gazeux lié à la décomposition du caoutchouc, chargé en composés partiellement oxygénés, est donc susceptible d'amorcer des réactions d'oxydation à la surface de la fraction solide. Ce phénomène d'oxydation semble encore plus marqué pour l'échantillon Vapo_rCB_N330 avec une teneur en oxygène estimée à 2,29 %m., et qui peut s'expliquer logiquement par le caractère plus oxydant/réactif de l'eau vis-à-vis de matériaux carbonés comparativement à l'azote.

Le tableau 3.11 permet de supporter ces hypothèses en s'appuyant sur un rapport O/C, caractéristique de l'état d'oxydation du carbone, et dont l'évolution se définit comme suit : N330 < < Pyro_rCB_N330 < Vapo_rCB_N330.

Table 3.11 – Rapport O/C issu de la composition élémentaire globale

Échantillons	Rapport O/C
	%at.
N330	0,0041
Pyro_rCB_N330	0,0144
Vapo_rCB_N330	0,0188

Espèces minérales

Cette section décrit la composition des cendres de chaque échantillon à l'échelle globale déterminée par ICP-OES après un premier traitement de minéralisation en milieu oxydant. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.12. Le noir de carbone N330 possède moins de 0,3 %m. d'espèces minérales (Ca, Si, Na, P, K et autres), principalement issues de l'étape de trempage lors de la fabrication par le procédé fournaise. Le zinc est l'élément inorganique principal contenu dans les rCBs, avec une teneur estimée à 3,16 %m. pour le Pyro_rCB_N330 et à 2,91 %m. pour le Vapo_rCB_N330. En plus d'être en accord avec l'hypothèse d'une récupération totale du zinc issu de l'activateur ZnO dans le rCB (valeur maximale théorique estimée à 3,19 %m.), les teneurs en zinc des deux rCBs sont, aux erreurs de mesures près, relativement très proches. Les autres espèces minérales détectées (Ca, Si, Na, P, K et autres) le sont dans des proportions aussi faibles que pour le grade de N330. Ces valeurs sont en adéquation avec les résultats obtenus dans le cadre d'une étude précédente [Moulin+2017] et sont logiquement inférieures aux valeurs observées dans la littérature dans le cadre de traitement de pneus en fin de vie qui oscillent plutôt entre 4 et 7 %m. Des analyses complémentaires par DRX et XPS doivent être effectuées afin de déterminer la spéciation des éléments identifiés.

Table 3.12 – Analyse de la composition en métaux et minéraux

Échantillons	Composition des métaux et minéraux				
	Zn %m.	Ca %m.	Si %m.	Na %m.	Autres %m.
N330	nd	0,18	0,05	0,06	<0,1
Pyro_rCB_N330	3,16	0,08	0,09	0,05	<0,2
Vapo_rCB_N330	2,91	0,06	0,07	0,04	<0,2

nd : non détecté (<0,001 %m.)

Évaluation de la composition élémentaire de surface

Cette section s'intéresse à la composition élémentaire de surface des échantillons de noir de carbone et rCB analysés par XPS. Les détails concernant les méthodes de traitement appliquées sont présentés dans la section 2.2.4. L'acquisition de spectres généraux a permis l'identification des éléments chimiques présents à la surface des charges étudiées alors que les analyses en haute résolution renseignent sur l'environnement chimique, les fonctions chimiques ou encore les degrés d'oxydation. Pour rappel, les résultats de composition présentés dans cette section ne prennent pas en compte l'élément hydrogène, non mesurable par XPS. La quantification relative des éléments est, compte tenu de la surface analysée (120 μm^2), estimée avec une incertitude maximale d'environ 10 %.

Détermination des pics

Les spectres généraux pour les charges de N330, Pyro_rCB_N330 et Vapo_rCB_N330 sont présentés dans les figures 3.10, 3.11 et 3.12. Comme attendu, l'identification des pics fait état d'une proportion très majoritaire de carbone, dont le pic C_{1s} se situe à environ 285 eV, et dans une moindre mesure d'oxygène, dont le pic O_{1s} se situe à environ 532,5 eV, pour les trois échantillons. Les rCBs présentent également des pics non négligeables à 1022-1045 eV et 162-170 eV liés respectivement aux éléments zinc et soufre avec des doublets $2p$. Par ailleurs, des traces d'éléments "extérieurs" (<0,1 %at.) sont détectées pour la charge N330 mais correspondent typiquement à l'ordre de grandeur de la limite de détection de l'appareil de mesure. L'analyse des spectres en haute résolution devrait permettre d'identifier les différentes contributions de chacun des pics observés.

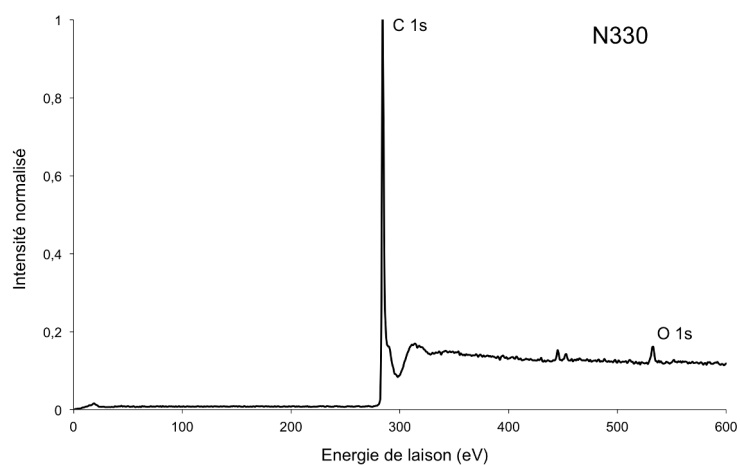


Figure 3.10 – Spectre général XPS de l'échantillon N330 avec identification des pics

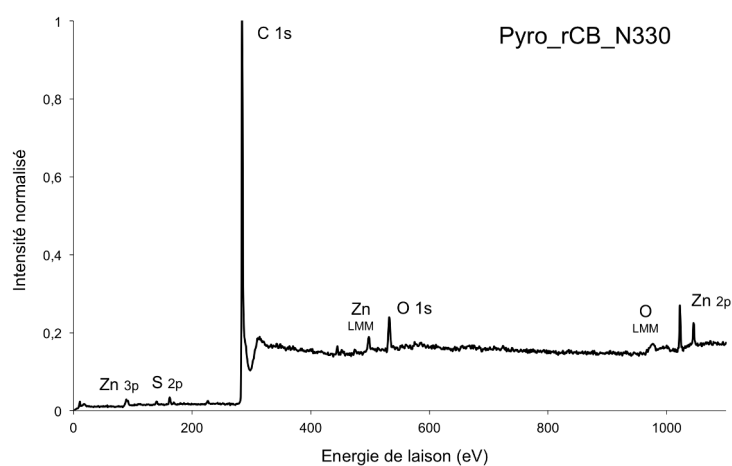


Figure 3.11 – Spectre général XPS de l'échantillon Pyro_rCB_N330 avec identification des pics

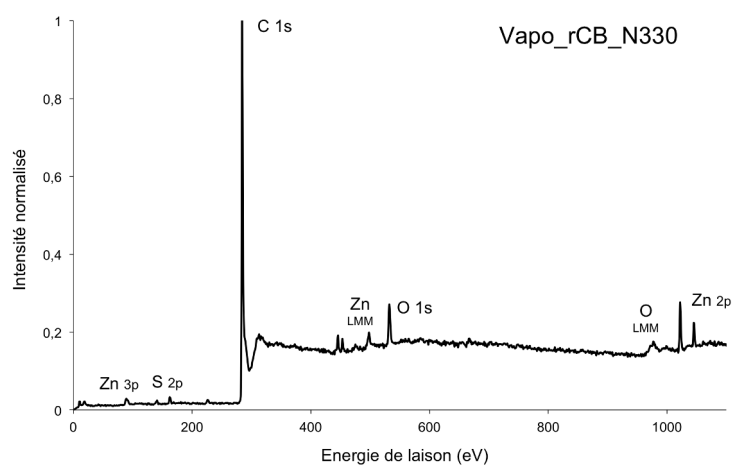


Figure 3.12 – Spectre général XPS de l'échantillon Vapo_rCB_N330 avec identification des pics

Analyse quantitative

Les résultats d'un point de vue quantitatif sont présentés dans le tableau 3.13. Les données détaillées liées aux traitements des spectres (ligne référence, facteurs de sensibilité et largeurs à mi-hauteur) sont données dans le tableau G.1 en Annexe G. En surface, la teneur en carbone du N330 est estimée à 97,79 %m., ce qui est cohérent avec les valeurs observées pour d'autres grades de noir de carbone conventionnels [Ayala+1990; Darmstadt+1994; Tricàs Rosell2007]. De manière identique à la composition globale des échantillons, une baisse de la teneur en carbone est observée pour les rCBs avec des valeurs respectives de 89,81 %m. et 89,16 %m. pour les échantillons Pyro_rCB_N330 et Vapo_rCB_N330. En revanche, le taux d'oxygène augmente et passe de 2,21 %m. pour le N330 à 4,56 %m. pour le Pyro_rCB_N330 et jusqu'à 5,25 %m. pour le Vapo_rCB_N330, traduisant et confirmant un phénomène d'oxydation en extrême surface.

Table 3.13 – Analyse élémentaire de surface

Échantillons	C		O		Zn		S	
	%at.	%m.	%at.	%m.	%at.	%m.	%at.	%m.
N330	98,33	97,79	1,67	2,21	nd.	nd.	nd.	nd.
Pyro_rCB_N330	94,87	89,81	3,62	4,56	0,69	3,56	0,82	2,07
Vapo_rCB_N330	94,36	89,16	4,17	5,25	0,72	3,70	0,75	1,89

nd. : non détecté

L'évolution du rapport O/C, indiqué dans le tableau 3.14, corrobore ces résultats. Cette augmentation du pourcentage atomique d'oxygène pourrait engendrer des modifications en termes d'adhésion, les fonctions oxygénées (déterminées dans la section suivante) étant susceptibles de participer à la création de liaisons covalentes avec les chaînes de la matrice élastomère. L'apparition des éléments zinc et soufre est également à rapporter dans des proportions relativement similaires entre les deux rCBs, 3,56 %m. de zinc et 2,07 %m. de soufre pour le Pyro_rCB_N330 et 3,70 %m. de zinc et 1,89 %m. de soufre pour le Vapo_rCB_N330 (à noter que ces deux éléments sont présents dans des proportions inférieures à 1 %at. en surface des charges récupérées). L'ensemble de ces valeurs vont dans le même sens que les données observées pour des rCBs dans la littérature [Darmstadt+1994; Huang+2005; Lee+1999].

Table 3.14 – Rapport O/C issu de la composition élémentaire de surface

Échantillons	Rapport O/C
	%at.
N330	0,0170
Pyro_rCB_N330	0,0382
Vapo_rCB_N330	0,0442

Étude des pics de coeur

L'analyse en haute résolution a permis d'obtenir les spectres pour les pics de coeur des éléments d'intérêt, c'est à dire : C_{1s} , O_{1s} et Zn_{2p} . Ces spectres, ainsi que leurs pics de déconvolution respectifs, sont représentés dans les figures 3.13, 3.14, et 3.15.

Région Pic C_{1s}

Le profil du pic C_{1s} d'une majorité de matériaux carbonés présente une asymétrie prononcée vers les plus hautes énergies de liaison [Blume+2015; Morita+1984; Takahagi+1984]. Cet effet, notamment décrit par DONIACH et al. [Doniach+1970], est attribué à l'excitation

des électrons de la bande de conduction de la même manière que pour un semi-métal. Pour des systèmes carbonés, l'asymétrie est généralement observée lorsque la taille des composés polyaromatiques est supérieure à 10 Å [Cheung1984]. Des pics C_{1s} asymétriques ont notamment été observés sur des noirs de carbones [Cheung1984; Morita+1984]. Même si cette asymétrie résulte surtout de la contribution principale du carbone sous la forme graphitique/aromatique (C_1), elle peut aussi provenir des contributions secondaires des groupes fonctionnels impliquant des liaisons carbone-oxygène, ce qui est fortement suggéré par une concentration d'oxygène en surface plus importante pour les deux rCBs. Il est donc important, pour le traitement du pic C_{1s} , d'appliquer un ajustement le plus précis possible pour la contribution principale du carbone graphitique/aromatique, avec notamment la prise en compte d'un facteur d'asymétrie (2.2.13).

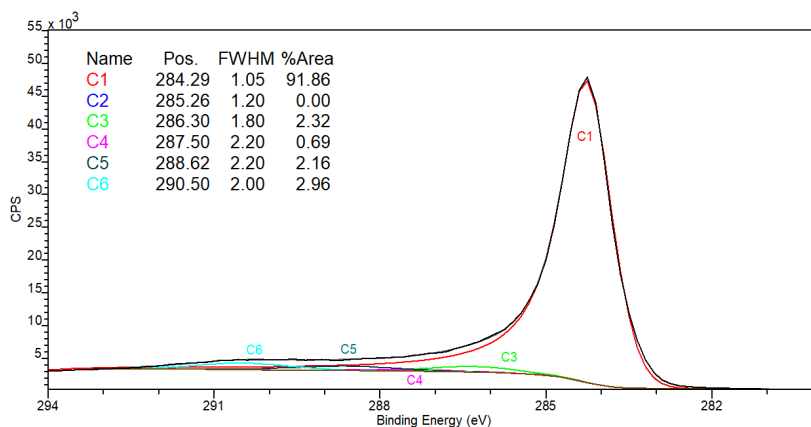
En plus du pic principal C_1 des liaisons C-C/C-H de cycles aromatiques dans un cluster graphitique, un deuxième pic C_2 attribué à des liaisons C-C/C-H est également considéré. Ce pic correspond aux liaisons C-C/C-H observées dans des structures carbonées aliphatiques, dans des carbones α et β (respectivement carbone lié à un atome d'oxygène et carbone à côté d'un carbone lié à un atome d'oxygène) [Darmstadt+1994; Desimoni+1990]. Ce pic peut aussi faire référence aux liaisons C-C/C-H de cycles cycloheptane, de petits clusters contenant des liaisons C=O, et même à du carbone hybridé sp^3 [Blume+2015; Smith+2016b]. Le faible décalage vers les plus hautes énergies de liaison observé pour ce pic C_2 peut également contenir une contribution de la part de molécules aromatiques dont la taille se situe en dessous de 22 Å. En plus de ces deux pics, le spectre du pic de cœur C_{1s} est ajusté avec trois pics C_3 - C_4 - C_5 , caractéristiques de groupes fonctionnels carbone-oxygène (respectivement C-O, C=O et COO) et d'un pic satellite C_6 , caractéristique de la transition π - π^* dans les composés carbonés de type graphitique ou cycliques. Les informations relatives à l'ensemble des contributions des spectres C_{1s} et O_{1s} sont détaillées dans la section 2.2.4 et rappelé dans le tableau 3.15.

Le spectre C_{1s} de la charge référence N330 est en adéquation avec l'ensemble des données de la littérature sur les noirs de carbones commerciaux. Effectivement, le spectre illustré dans la figure 3.13 est dominé par le pic principal C_1 , caractéristique du carbone graphitique/aromatique et par le pic satellite C_6 associé. En plus de ces deux pics, le spectre et les données présentés dans le tableau 3.16 indiquent la présence de pics associés à des groupes fonctionnels oxygénés. La distribution des différentes contributions confirme que la surface du noir de carbone N330 n'est constituée presque exclusivement que de carbone sous une forme graphitique ou de cycles aromatiques condensés. Ce résultat a également été observé sur d'autres grades de noirs de carbone en interne (N115 et N550). À noter qu'aucune dépendance en termes de surface spécifique et/ou de structure n'est observée pour ces charges [Darmstadt+1994].

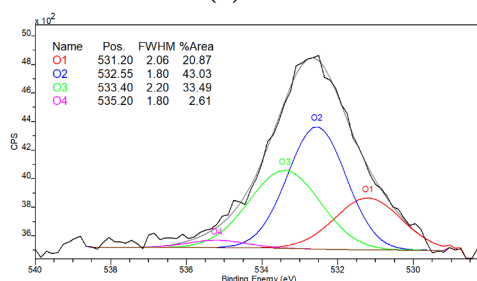
Contrairement au spectre du N330, les spectres des échantillons de rCBs révèlent l'apparition du pic de carbone secondaire C_2 , associé aux structures aliphatiques, α - et β -carbones et autres structures carbonées définies dans le tableau 3.15. L'aire relative de ce pic est estimée à 5,50 % pour le Pyro_rCB_N330 et une diminution jusqu'à 5,04 % est notée pour le Vapo_rCB_N330. Une contribution possible de ce pic pourrait être liée à la présence d'élastomères résiduels au sein des rCBs. Les résultats présentés dans la section 3.2.1 attestent de la bonne dégradation de la matrice élastomère par les deux traitements étudiés, ce qui permet d'écarter cette hypothèse. Ceci sera confirmé par les clichés de MET dans la suite de ce manuscrit. L'autre contribution de ce pic C_2 peut alors être liée à la présence de résidus carbonés (carbones pyrolytiques) formés à partir de composés hydrocarbonés présents au sein de la phase gazeuse durant les traitements respectifs de pyrolyse et vapo-thermolyse. Ce carbone pyrolytique en surface des rCBs, sous la forme de composés aliphatiques et/ou de composés aromatiques de petite taille, a notamment fait l'objet de plusieurs travaux en pyrolyse sous vide [Roy+1997; Roy+1999; Roy+2005]. Effectivement, ces composés hydrocarbonés ont tendance à s'adsorber à la surface des noirs de carbone et à former,

par thermolyse, du carbone pyrolytique sous la forme de dépôts. Afin de s'assurer que la contribution pour ce pic ne soit pas également liée à des composés hydrocarbonés simplement adsorbés en surface des rCBs, DARMSTADT et al. [Darmstadt+1994] ont analysé l'évolution de ce pic avant et après un traitement d'extraction au toluène. Bien que ce test ait confirmé la présence de certaines espèces hydrocarbonés (alkylbenzènes, biphenyle, composés aromatiques contenant des fonctions oxygénées et alcanes), aucune influence sur l'aire du pic d'intérêt n'a été observée, confirmant ainsi l'attribution de cette contribution aux résidus de carbone pyrolytique. Cette hypothèse s'appuie également sur des travaux similaires [Darmstadt+1995a] démontrant que la contribution majoritaire du spectre C_{1s} d'un échantillon de ZnO (placé sur une grille au dessus de pneumatiques à dégrader dans un réacteur batch de pyrolyse) provient du pic attribué aux structures carbonés aliphatiques et/ou α - et β -carbones. Pour des conditions opératoires (temps de séjour, température et débit atmosphère) similaires, il semble donc que la proportion de carbone pyrolytique soit estimée entre 5 et 6 % pour les deux rCBs, indépendamment du type de traitement.

À l'exception d'une augmentation estimée jusqu'à 1,63 % pour la contribution C_4 de l'échantillon Vapo_rCB_N330, les aires de pics associés aux groupes fonctionnels carbone-oxygène (C_3 - C_5) ne semblent pas présenter de différences significatives entre la charge de N330 et les deux rCBs. Cependant, les aires de ces contributions sont assez minoritaires par rapports aux deux pics des environnements carbone-carbone, ce qui rend délicat l'interprétation sur leurs évolutions. Il faut alors s'intéresser aux pics O_{1s} afin d'obtenir des informations complémentaires. L'aire du pic satellite C_6 semble légèrement diminuer pour les deux rCBs, traduisant une concentration un peu moins importante de structures aromatiques condensées à la surface (diminution de la délocalisation électronique peut être liée au phénomène d'oxydation). Ce résultat est cohérent avec l'évolution de la concentration du pic principal C_1 .



(a) C_{1s}



(b) O_{1s}

Figure 3.13 – Déconvolution des pics de coeur O_{1s} et C_{1s} avec identification des domaines associés à chaque région pour le N330

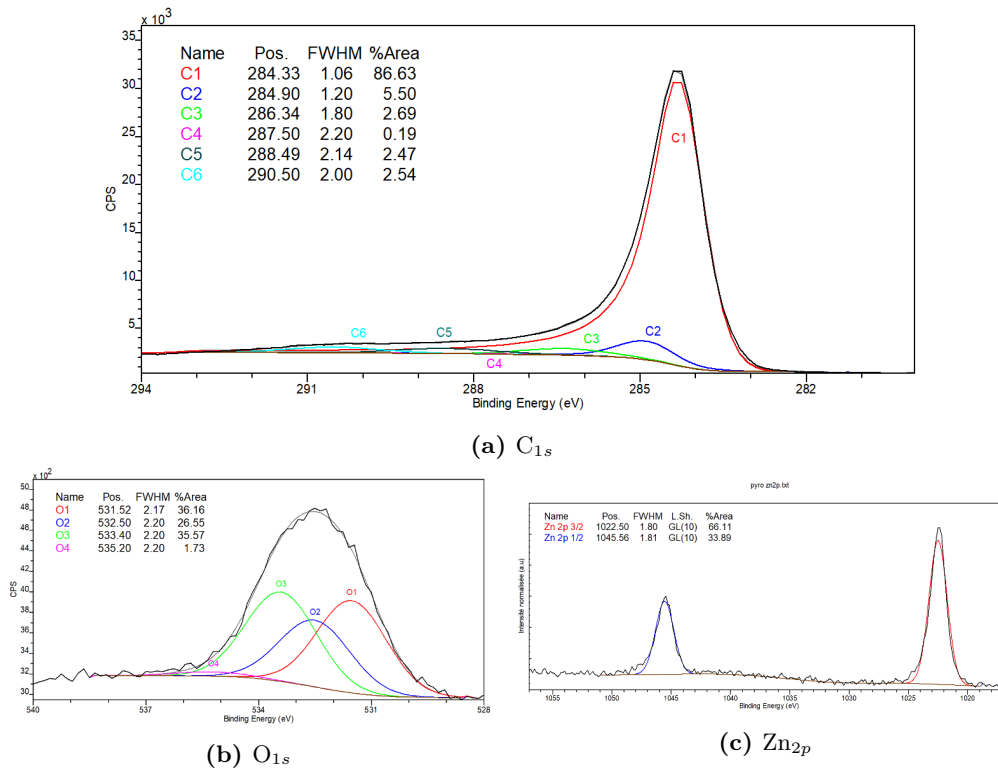


Figure 3.14 – Déconvolution des pics de coeur O_{1s} , Zn_{2p} et C_{1s} avec identification des domaines associés à chaque région pour le Pyro_rCB_N330

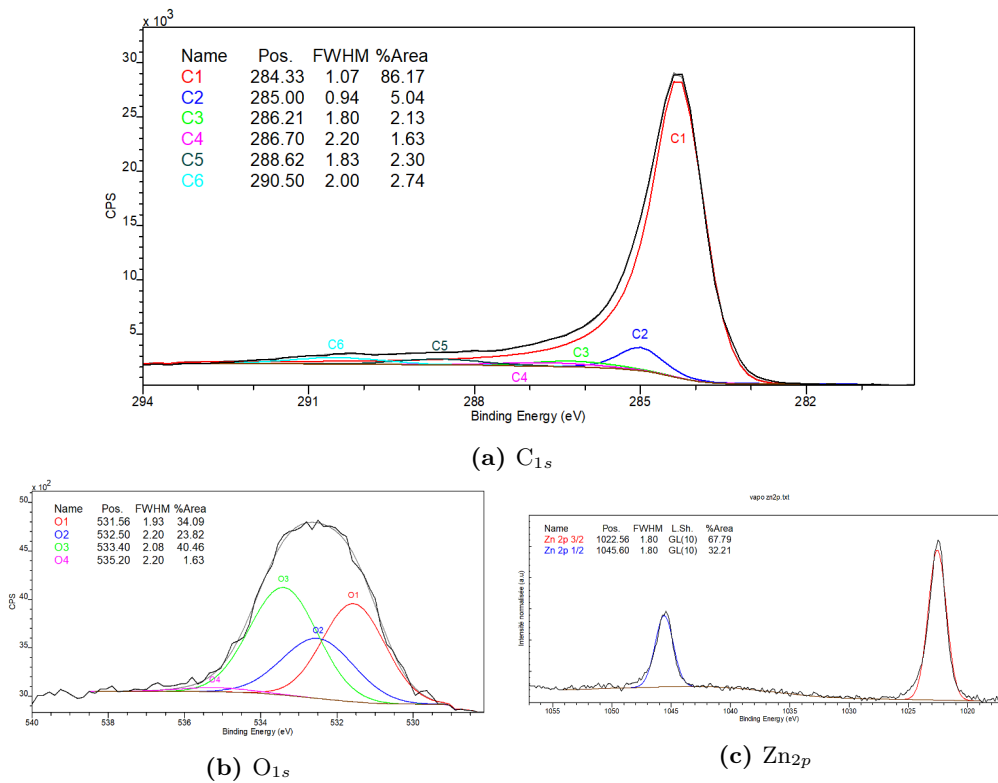


Figure 3.15 – Déconvolution des pics de coeur O_{1s} , Zn_{2p} et C_{1s} avec identification des domaines associés à chaque région pour le Vapo_rCB_N330

Table 3.15 – Attribution des composantes des spectres respectifs O_{1s} et C_{1s} adapté à partir de [Smith+2016b] et [Desimoni+1990]

Pic	Énergie de liaison (eV)	Composantes et description
O_3	533,0-533,4	$O-C$ (1) - Groupes hydroxyles et éthers liés à des aromatiques
O_2	532,5-532,9	$O-C$ (2) - Groupes hydroxyles et éthers liés à des aliphatiques
O_1	531,2-531,6	$O=C$ - Groupes carbonyles, lactones, quinones et carboxyliques
O_4	534,8-535,2	(H_2O/O_2) - Oxygène/eau absorbé(e)
C_1	284,2-284,6	$C-C/C-H$ (principal) - Liaisons principales $C-C$ et $C-H$ de cycles aromatiques dans un cluster graphitique
C_2	284,8-285,4	$C-C/C-H$ (high) - Liaisons $C-C$ et $C-H$ de structures aliphatiques, de petits composés aromatiques, α - et β -carbones. Peut aussi venir des liaisons $C-C$ et $C-H$ de cycles cycloheptane, de petits clusters contenant des liaisons $C=O$, carbone hybridé sp^3 (caractéristique de désordre dans les composés carbonés de type graphitique ou cycliques)
C_3	285,9-286,6	$C-O$ - Carbone lié à des groupes hydroxyles et éthers, carbone associé à des liaisons éther dans des groupes lactones et esters
C_4	286,7-287,5	$C=O$ - Groupes carbonyles et carbone lié à deux groupes hydroxyles/éthers
C_5	288,3-288,9	COO - Groupes carboxyliques, lactones et esters
C_6	291-292	$\pi-\pi^*$ - Pic satellite (caractéristique de la transition $\pi-\pi^*$ dans les composés carbonés de type graphitique ou cycliques)

Table 3.16 – Distribution des aires de pics associées à la région C_{1s}

Échantillons	Distribution des aires de la région C_{1s} (%)					
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
N330	91,86	0,00	2,32	0,69	2,16	2,96
Pyro_rCB_N330	86,63	5,50	2,69	0,19	2,47	2,54
Vapo_rCB_N330	86,17	5,04	2,13	1,63	2,30	2,74

Région Pic O_{1s}

L'interprétation du pic de coeur O_{1s} lorsqu'il s'agit d'étudier les atomes d'oxygène présents en surface des matériaux carbonés n'est pas facile à réaliser et les résultats obtenus dépendent fortement du modèle de déconvolution utilisé. La déconvolution du pic O_{1s} s'effectue sur la base de travaux réalisés sur des polymères oxygénés [Beamson+1993], des chars de biomasse [Smith+2016b], des fibres de carbone [Desimoni+1992] et sur des noirs de carbone [Bertrand+1999; Darmstadt+1994; Papirer+1994]. Les énergies de liaison et composantes associées sont résumées dans le tableau 3.15. La stratégie proposée dans le cadre de ce travail consiste à attribuer un pic O_1 aux liaisons C=O typiquement observées dans des groupes fonctionnels carbonyles, lactones, quinones et carboxyliques, un pic O_2 aux liaisons C-O de groupes hydroxyles et éthers liés à des structures carbonées de type sp^3 et un pic O_3 aux liaisons C-O de groupes hydroxyles, éthers et phénols liés à des structures aromatiques. Un pic O_4 est également attribué à de l'eau et/ou à de l'oxygène chimisorbé(e) (H_2O/O_2).

Les rCBs présentent un pic O_{1s} relativement plus large que celui du noir de carbone N330. Les résultats de la distribution des aires de pics déconvolués sont rassemblés dans le tableau 3.17 et permet d'observer une augmentation des contributions O_1 et O_3 en même temps qu'une diminution de la contribution O_2 pour les charges récupérées. Cette évolution de la quantité relative de liaisons C=O et donc de fonctions de type carbonyles, lactones, quinones et carboxyliques à la surface des rCBs semble résulter du phénomène d'oxydation partiel observé pour les traitements de pyrolyse et vapo-thermolyse (degré d'oxydation du carbone lié à l'oxygène est proportionnellement plus élevé que pour le N330). Une partie des fonctions oxygénées liées aux pic O_2 semble avoir été volatilisée ou consommée pendant les traitements thermiques. Les liaisons C-O associées à ce pic pourraient être majoritairement localisées au sein de la phase amorphe des charges de noir de carbone. Une consommation ou une réorganisation structurelle de ce carbone amorphe est susceptible de se produire, notamment lorsqu'il est soumis à un traitement thermique (et présence éventuelle d'un agent oxydant/activateur).

Le traitement réalisé par vapo-thermolyse provoque un phénomène d'oxygénation/oxydation plus prononcé que lors d'une pyrolyse classique, ce qui, proportionnellement, semble générer la contribution la plus importante du pic O_3 . La température de 475 °C utilisée pendant les traitements de pyrolyse et vapo-thermolyse peut supporter l'hypothèse de la présence majoritaire de fonctions stables thermiquement à plus haute température (par exemple lactone, phénol, éther, ou quinone). C'est à partir de ce constat que l'augmentation du pic O_3 peut être interprétée, avec notamment une proportion de fonctions comprenant des liaisons C-O de type hydroxyles, éthers et phénols, plus importante pour l'échantillon Vapo_rCB_N330. Le pic O_4 reste globalement constant, entre 1,63 % et 2,61 % pour les trois échantillons, et indique la présence de traces d'eau/oxygène chimisorbées en faibles quantités. A noter également que la chimisorption d'une certaine proportion d'oxygène sur les sites libres de la surface du rCB peut avoir lieu immédiatement en sortie du réacteur (en configuration pyrolyse ou vapo-thermolyse). L'utilisation d'une autre technique, telle que la TPD, pourrait être un moyen supplémentaire d'analyser les groupes fonctionnels de surface et donc de confirmer les résultats présentés dans ce paragraphe.

Table 3.17 – Distribution des aires de pics associées à la région O_{1s}

Échantillons	Distribution des aires de la région O_{1s} (%)			
	O_1	O_2	O_3	O_4
N330	20,87	43,03	33,49	2,61
Pyro_rCB_N330	36,16	26,55	35,57	1,73
Vapo_rCB_N330	34,09	23,82	40,46	1,63

Région Pic Zn_{2p}

Pour les échantillons Pyro_rCB_N330 et Vapo_rCB_N330, nous observons un doublet $2p$ $3/2$ et $1/2$ localisé à 1022,5-1045,6 eV. Cette liaison est caractéristique soit de Zn métal, soit de Zn^{2+} , les deux états d'oxydation (0 et +2) correspondant à ces énergies de liaison. L'analyse complémentaire des pics Auger (non présentée ici), dont le pic principal est observé vers 988,5 eV (en énergie cinétique), correspond à un état d'oxydation +2. Le calcul du paramètre Auger associé suggère qu'il s'agit de zinc engagé dans un composé de type ZnS. De plus, compte tenu de l'énergie de liaison du Zn_{2p} (≈ 1022 eV), la détection de cet élément suggère sa présence en toute extrême surface (certainement 1^{er} nanomètre des particules). Comme attendu, aucun pic de Zn n'a été détecté sur la surface du noir de carbone N330.

Évaluation de l'activité de surface par Sorption Dynamique de Vapeur

Cette section est consacrée à la détermination expérimentale de l'énergie de surface à partir d'isothermes de sorption. La Sorption Dynamique de Vapeur (DVS pour *Dynamic Vapor Sorption*) permet de mesurer les interactions entre des vapeurs et un solide. La molécule sonde choisie dans le cadre de ces essais est le *n-hexane* pour la proximité de sa nature chimique avec le caoutchouc naturel.

Les isothermes d'adsorption pour les trois échantillons étudiés sont illustrées dans la figure 3.16. Le comportement de ces isothermes ressemble à un type II classiquement observé dans le cas de l'adsorption physique de N_2 à 77 K. L'hystérésis observée à la désorption (en dessous de la sorption) n'est que mineure dans les trois cas mais reste cependant présente sur presque toute la plage de pression relative. Cette allure d'hystérésis laisse supposer une modification de la surface des charges par un réarrangement de structure ou une évolution des sites fonctionnels.

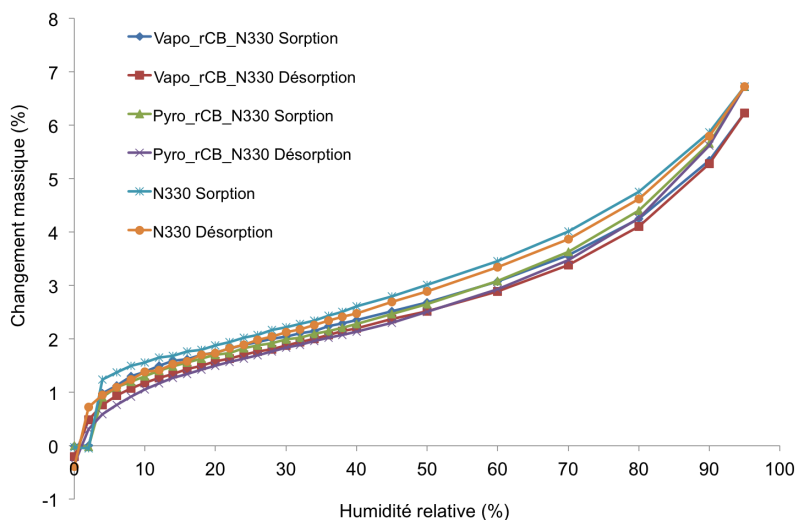


Figure 3.16 – Isothermes d'adsorption du noir de carbone N330 et des deux rCBs, obtenues par DVS pour le *n-hexane* à 30 °C

Afin d'étudier l'énergie de surface par DVS, la tension superficielle du solvant doit être considérée. En effet, les molécules de solvant doivent avoir une tension superficielle plus faible que l'énergie du solide (*n-hexane* $\gamma_{sv} = 17,40$ mJ/m²) à 30 °C [Cares Pacheco2014]. Les résultats d'énergie de surface obtenus par les isothermes d'adsorption/désorption de *n-hexane* par DVS sont présentés dans le tableau 3.18. Dans l'ensemble, les rCBs présentent des propriétés légèrement inférieures au N330 référence. La diminution de la composante dispersive γ_{sv} est estimée à environ 5 % pour les échantillons Pyro_rCB_N330 et Vapo_rCB_N330.

Cette diminution de la composante dispersive a déjà été observée dans la littérature, par CGI, entre un noir de carbone conventionnel et des rCBs issus de plusieurs essais de pyrolyse sous vide [Darmstadt+1997a]. La raison de cette diminution, liée directement à la diminution du travail d'adhésion, peut être liée à la présence de dépôts carbonés (ou d'espèces minérales) présents à la surface de ces deux noirs de carbone récupérés mais aussi à une éventuelle réorganisation structurale de la surface.

Table 3.18 – Valeurs d'énergies de surface des trois échantillons N330, Pyro_rCB_N330 et Vapo_rCB_N330 obtenues par DVS pour le *n*-hexane à 30 °C

Échantillons	S_{BET} (m ² /g)	W_{adh} (mJ/m ²)	γ_{sv}^d (mJ/m ²)
N330	57,71	75,29	81,46
Pyro_rCB_N330	52,92	73,70	78,30
Vapo_rCB_N330	54,16	73,52	77,76

Ces résultats mettent en avant la bonne affinité des échantillons avec les molécules apolaires. Effectivement, la valeur de surface spécifique BET mesurée pour le *n*-hexane représente une surface active de l'ordre de 70 % de la surface spécifique totale mesurée par adsorption de N₂. L'énergie déterminée en DVS est le résultat de l'exploitation de la totalité de l'isotherme, et donc tous les sites énergétiques à la surface des charges contribuent à la valeur de γ_{sv} . Les valeurs présentées dans cette section peuvent alors apparaître plus faibles que celles mesurées dans la littérature par CGI pour des faibles taux de recouvrement.

3.2.4 Étude des propriétés morphologiques

Afin d'évaluer la morphologie des particules de rCB comparativement au N330 initial, des mesures par granulométrie laser en voie sèche ainsi que des clichés de microscopie électronique en transmission (MET) sont réalisés. Les informations concernant les protocoles expérimentaux et les équipements sont détaillées dans la section 2.2.5.

Évaluation de la taille des particules

Mesures par granulométrie laser

Les résultats des distributions de taille de particules pour les échantillons étudiés dans cette section sont présentés dans la figure 3.17. Pour rappel, ces échantillons ont subi, avant l'analyse par granulométrie laser, le même "pré-traitement" de broyage. La distribution de taille de particules pour chacun des rCBs peut être qualifiée, de la même façon que pour la charge référence N330, de multi-modale. À partir de cette distribution, les tailles de "particules" semblent correspondre typiquement aux ordres de grandeur des agglomérats de noir de carbone (l'analyse de granulométrie laser par voie sèche ne permettant pas d'effectuer un traitement de dispersion avant/pendant la mesure).

Un changement significatif de l'allure de la distribution est observé pour les échantillons Pyro_rCB_N330 et Vapo_rCB_N330, avec des tailles d'agglomérats globalement plus importantes. Les diamètres caractéristiques D_{10} , D_{50} , et D_{90} , présentés dans le tableau 3.19, confirment cette observation. En effet, une augmentation des valeurs D_{50} et D_{90} est observée. Comme la distribution est exprimée en volume, 50 % et 90 % du volume total des agglomérats correspondent aux volumes des agglomérats de diamètres respectivement inférieurs au D_{50} et D_{90} , c'est à dire à 14,45-16,70 μm et 77,00-106,00 μm pour les rCBs tandis que ces valeurs sont évaluées à 6,43 μm et 72,30 μm pour le N330. Le D_{10} semble constant pour les 3 échantillons à environ 1,20-1,30 μm . Le diamètre moyen en volume-poids $D_{[4,3]}$ va également dans le même sens; de 27,45 μm pour le N330 et 27,90 μm pour le Vapo_rCB_N330, ce diamètre moyen atteint une valeur de 36,10 μm pour le Pyro_rCB_N330, suggérant une agglomération accentuée pour ce dernier. Alors que le diamètre moyen en volume donne

beaucoup plus d'importance aux plus grosses particules, le $D_{[3,2]}$, ou diamètre de Sauter, estimé à environ 3-4 μm pour les trois échantillons, rend compte préférentiellement des agglomérats de taille moins importante. L'ensemble de ces résultats, à une échelle "globale", atteste d'un changement des propriétés granulométriques des rCBs, avec une tendance à voir évoluer une proportion (en volume) de ces agglomérats vers des tailles plus importantes.

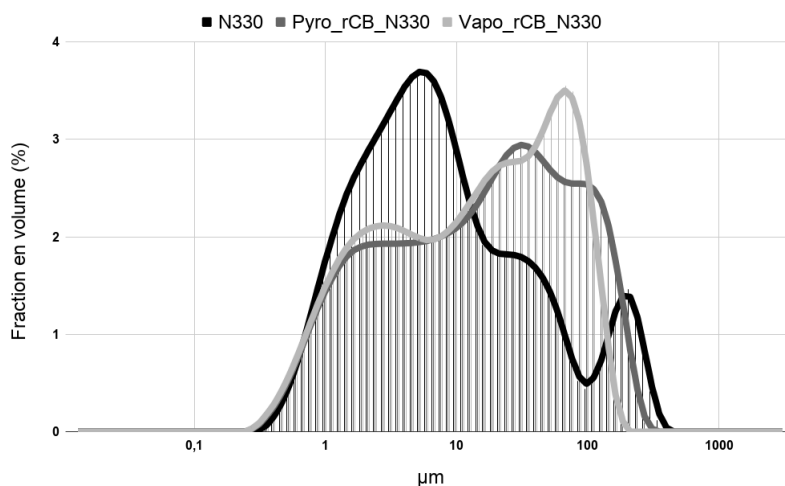


Figure 3.17 – Diagramme de la distribution (en volume) de taille de particules des échantillons N330 et rCB_N330

Table 3.19 – Diamètres caractéristiques de chaque distribution (D_{10} , D_{50} , D_{90}) et diamètres moyens $D_{[4,3]}$ et $D_{[3,2]}$

Échantillons	Diamètres caractéristiques* (μm)					Span
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	$D_{[4,3]}$	$D_{[3,2]}$	
N330	1,23	6,43	72,30	27,45	3,29	11,12
Pyro_rCB_N330	1,27	16,70	106,00	36,10	3,92	6,26
Vapo_rCB_N330	1,22	14,45	77,00	27,90	3,68	5,25

*Essais réalisés 2 fois par échantillons (écart-type < 10 %).

De plus, une évolution de la valeur du *span* est aussi à noter, passant de 11,12 μm pour le N330 à 6,26 μm pour le Pyro_rCB_N330 et à 5,25 μm pour le Vapo_rCB_N330. Cette donnée, caractéristique de la largeur de distribution, peut venir soutenir l'hypothèse selon laquelle les agrégats de rCBs subissent une agglomération prononcée. Cependant, les trois distributions étant multi-modales, la valeur du *span* est considérablement moins pertinente.

Mesures par microscopie électronique

La dispersion obtenue avant l'analyse par microscopie électronique en transmission ne permet pas d'évaluer convenablement la taille des agrégats de noir de carbone. En revanche, une évaluation de la taille des particules primaires est possible et réalisée par analyse d'image grâce au logiciel de traitement ImageJ. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.20.

Le diamètre moyen d'une particule primaire de N330 est évalué à 28,5 nm, ce qui est en accord avec les données affichées par HESS et al. [Hess+1993] avec un diamètre moyen évalué à 30 nm pour la même charge. Ce diamètre moyen est de 31,2 nm pour l'échantillon Vapo_rCB_N330 et de 32,7 nm pour le Pyro_rCB_N330. La faible population de particules analysées (10 mesures par échantillon) associée à la proximité des résultats obtenus (écarts-types compris) ne permet pas d'affirmer de façon certaine une augmentation de la taille des particules

primaires pour les échantillons de rCBs.

Si cette observation venait à être confirmée statistiquement sur une population de particules suffisamment représentative (≥ 100), plusieurs phénomènes seraient susceptibles de modifier la taille des agrégats et particules primaires de rCBs. Parmi les possibilités, un phénomène prononcé d'agrégation/agglomération des particules de rCBs les unes avec les autres sous la forme de "ponts" superficiels est envisagé (hypothèse également supportée par le fait que le travail de dégradation du caoutchouc chargé est réalisé en réacteur batch sans agitation). Ce phénomène pourrait être lié au dépôt de résidus carbonés en surface des rCBs, conduisant non seulement à des tailles de particules plus importantes mais également à la création de ces "ponts" entre agrégats.

Table 3.20 – Tailles de particule primaire (moyenne et écart-type) mesurées par analyse d'image à partir de clichés de MET

Échantillons	Diamètre moyen de particule primaire (nm)
N330	28,5 ± 1,3
Pyro_rCB_N330	32,7 ± 2,8
Vapo_rCB_N330	31,2 ± 2,4

Évaluation de la morphologie

L'évaluation de la morphologie des échantillons étudiés dans cette section s'effectue à partir de clichés de MET à différents grossissements présentés dans la figure 3.18 et 3.19. D'après ces images, le protocole de préparation des échantillons ne permet pas à ce jour d'obtenir un unique agrégat de noir de carbone. La morphologie de la charge de noir de carbone N330 correspond à ce qui a été observé dans la littérature [Hess+1969; Hess+1993], à savoir : une structure ouverte, peu ramifiée, relativement linéaire et composée de particules primaires dont la morphologie est majoritairement sphérique et relativement bien définie. La taille d'un agrégat de N330 est grossièrement comprise entre 200 nm et 500 nm tandis que la taille d'une de ses particules primaires est comprise entre 20 nm et 50 nm, ce qui en plus d'être très homogène en taille est totalement en accord avec l'ensemble des données sur cette charge. Le cliché obtenu jusqu'à une échelle de 50 nm permet de commencer à distinguer l'orientation des plans de graphène composant une particule primaire. Cette échelle de résolution confirme le caractère simple et relativement homogène des échantillons analysés. Bien que les rCBs ressemblent du point de vue morphologique à la charge référence, les traitements respectifs de pyrolyse et de vapo-thermolyse semblent induire une légère augmentation de la taille des particules primaires par rapport au N330 initial, en plus d'une agrégation beaucoup plus prononcée. Il semble que les dimensions des particules primaires n'ont pas significativement changé, mais que le phénomène de compaction des agrégats donne l'impression que la taille des particules a augmenté. Cependant, il faudrait davantage de clichés pour affirmer cette tendance de façon statistique.

Le phénomène d'agrégation prononcé se traduit pour les échantillons Pyro_rCB_N330 et Vapo_rCB_N330 à travers l'observation de particules primaires qui semblent très étroitement groupées. À partir des clichés réalisés jusqu'à l'échelle de 50 nm, les particules primaires des échantillons de rCBs semblent également moins bien définies que celles du N330 initial, avec pour certaines des différences notables de facteur de forme s'éloignant de la sphère "modèle". Effectivement, les contours arrondis des particules primaires des rCBs sont moins facilement perceptibles, ce qui peut aussi expliquer la légère augmentation de taille de particules primaires observée dans la section précédente. À ce grandissement, les particules primaires des rCBs semblent moins individualisées que pour le N330, ce qui laisse supposer la présence d'une phase ou couche liant les particules entre elles.

Ces analyses semblent en accord avec les précédents résultats obtenus en granulométrie laser, pour lesquels un changement de distribution de taille de particules (agrégats/agglomérats) pour les charges récupérées a été observé. La microscopie électronique en transmission permet d'apporter des réponses sur les modifications morphologiques, en révélant notamment une agrégation/compaction induite par la pyrolyse et la vapo-thermolyse du mélange modèle VL. Les hypothèses avancées concernant la présence de "ponts" carbonés (reliant les agrégats initiaux entre eux) ou de résidus/dépôts carbonés en surface des rCBs, semblent favoriser respectivement une agrégation supplémentaire et un léger épaissement des particules. Ces hypothèses ne sont que partiellement vérifiées par l'étude morphologique réalisée par MET. En effet, des analyses complémentaires en haute-résolution (MET-HR) semblent être pertinentes, en particulier en mode interférentiel (franges de réseau), afin de mettre en évidence la nanotexture de ces échantillons. Les images en franges de réseau devraient confirmer l'existence d'une couche additionnelle de carbone et montrer si cette couche présente un arrangement structural différent des particules primaires de noir de carbone.

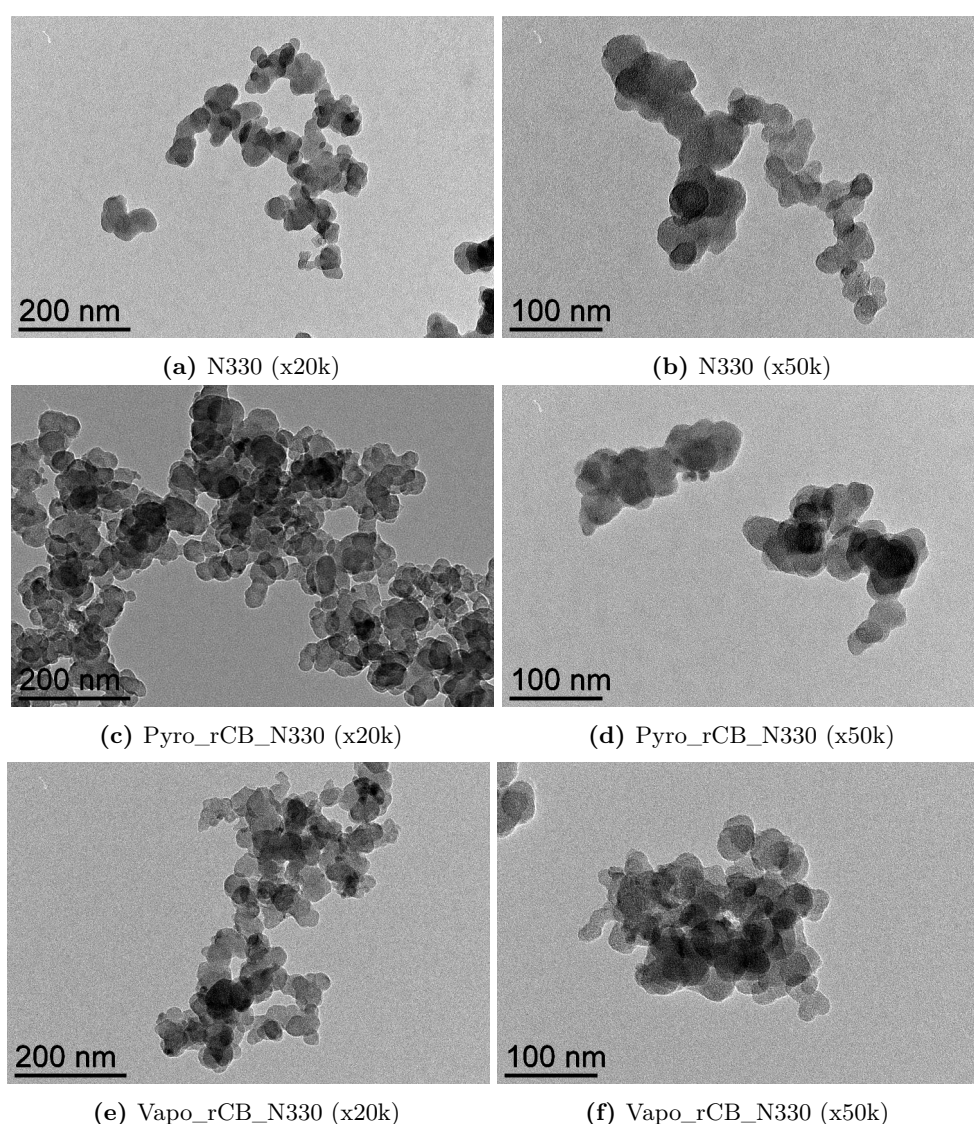
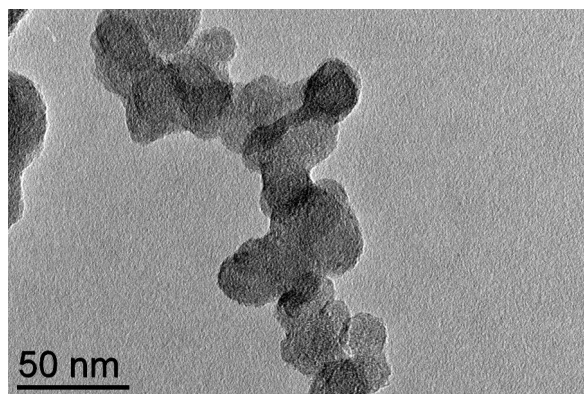
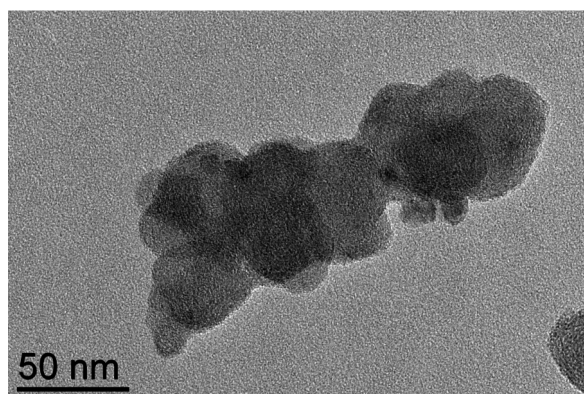


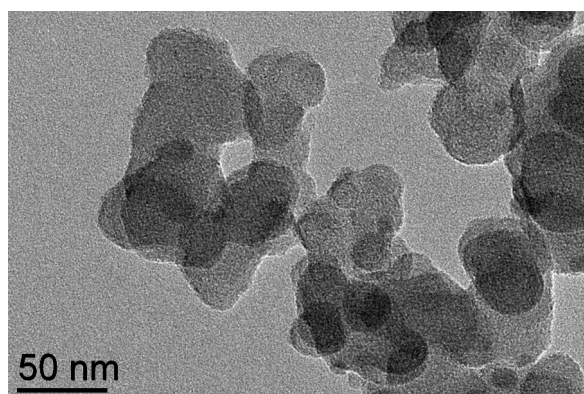
Figure 3.18 – Clichés MET réalisés à plusieurs grossissements (x20k et x50k) sur les échantillons : a-b) N330, c-d) Pyro_rCB_N330 et e-f) Vapo_rCB_N330



(a) N330 (x100k)



(b) Pyro_rCB_N330 (x100k)



(c) Vapo_rCB_N330 (x100k)

Figure 3.19 – Clichés MET réalisés au grossissement x100k sur les échantillons : a) N330, b) Pyro_rCB_N330 et c) Vapo_rCB_N330)

3.2.5 Étude de la structure carbonée

Les résultats de la composition de surface des rCBs ont montré que les traitements de pyrolyse et vapo-thermolyse entraînent une augmentation de la concentration en oxygène à la surface des charges de noir de carbone. Ce phénomène d'oxygénation est susceptible d'engendrer des modifications, au moins localement, au sein de la structure carbonée. En effet, la chimisorption d'oxygène peut avoir lieu sur les bords des plans de graphène composant les cristallites ou sur des carbones de composés aliphatiques. L'oxygène peut également se retrouver inséré au sein même de cycles aromatiques. De plus, des réactions annexes de désorption et/ou de combustion de groupes oxygénés peut provoquer l'apparition de lacunes. L'effet combiné de ces phénomènes liés à l'oxygénation conduit à l'augmentation du désordre dans la matrice carbonée et donc à une modification de la distribution de structures associées.

Diffraction de rayons X (DRX)

Avant d'étudier les échantillons de façon plus locale, il convient, à travers la DRX, d'obtenir des informations sur la microstructure à l'échelle globale. Les diffractogrammes des trois échantillons analysés, présentés dans la figure 3.20 pour un balayage entre 10 et 70°, ont des allures caractéristiques des matériaux carbonés et correspondent à ce qui a déjà été observé dans la littérature pour des noirs de carbone [Ungár+2002]. En effet, ces diffractogrammes sont constitués de deux raies principales : une raie (002) légèrement asymétrique et une raie (10), correspondant aux plans d'une structure carbonée turbostratique.

Des raies supplémentaires sont néanmoins observées pour les deux rCBs, indépendamment du type de traitement réalisé. En effet, des raies pour les échantillons Pyro_rCB_N330 et Vapo_rCB_N330 sont détectées à environ $2\theta(^{\circ}) = 28,43/47,38/56,28$ confirmant la présence de sulfure de zinc (ZnS) mais aussi à environ $2\theta(^{\circ}) = 31,75/34,08/62,63$ confirmant la présence d'oxyde de zinc (ZnO). La présence de ces composés est tout à fait cohérente avec les résultats obtenus dans la littérature [Darmstadt+1995a ; Huang+2005 ; Moulin+2017]. La présence de vapeur d'eau pour le traitement réalisé en vapo-thermolyse ne semble donc pas influencer l'évolution des composés ZnO et ZnS. La décomposition de composés organiques soufrés, provoquant la réaction avec ZnO et entraînant la formation de ZnS, est en effet favorisée pour des températures plus importantes que celle appliquée dans cette étude, à savoir 475 °C.

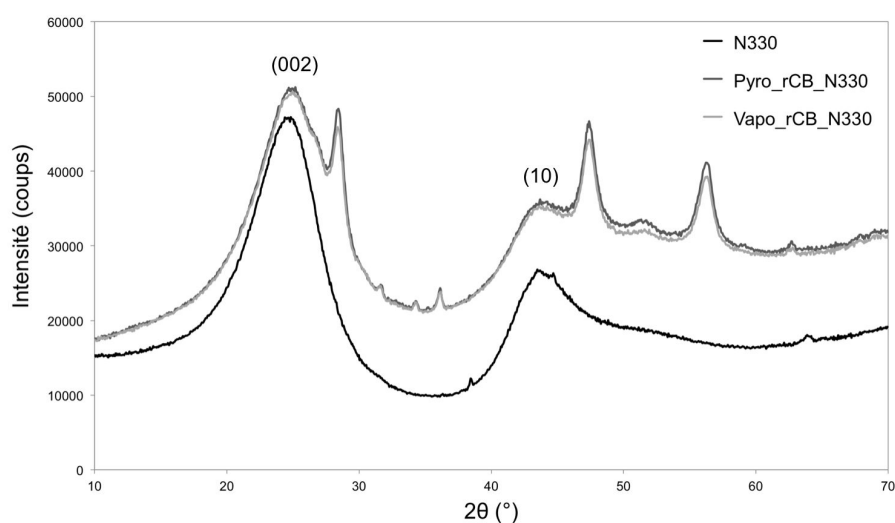


Figure 3.20 – Diffractogrammes du noir de carbone N330 et des deux rCBs ($K_{\alpha} = 0,1543$ nm). Raie (10) asymétrique vers les grands angles à la place de (100).

Afin d'obtenir des informations sur la structure carbonée, il convient de se concentrer sur l'analyse des deux pics principaux du carbone. Ces pics (002) et (10) sont positionnés respectivement à environ $2\theta(^{\circ}) = 24,5-25$ et $2\theta(^{\circ}) = 43,3-43,5$ pour les trois échantillons. C'est le profil de la raie (10), dont la cohérence n'est que bi-dimensionnelle, qui est relié à la taille de cristallite L_a et le profil de la raie (002) qui est utilisé pour calculer L_c . Ces deux tailles sont déterminées à partir de la formule de Scherrer (2.2.2). L'ajustement des diffractogrammes est précisé dans la section 2.2.2. Ce traitement permet un ajustement correct du diffractogramme, illustré dans la figure 3.21, afin d'approximer au mieux la forme des raies (002) et (10) et d'en mesurer la largeur à mi-hauteur. Le tableau 3.21 reporte les valeurs de L_a , L_c et $d_{(002)}$ obtenus par le traitement des données. Les résultats obtenus sont en adéquation avec les résultats de quelques grades conventionnels étudiés dans la littérature [Hess+1993 ; Zerda+2000].

Il est constaté une diminution de la taille de domaine L_a , passant de 2,3 nm pour la charge de N330, à 2,2 nm pour les rCBs. Cette différence n'est pas assez significative pour établir un schéma d'interprétation précis. En effet, le recouvrement entre la bande 10 et le pic observé à environ $2\theta(^{\circ}) = 47$ mène à une incertitude relative sur la détermination de L_a . Les valeurs de L_a présentées dans cette section ne donnent en conséquence qu'une estimation des dimensions des cristallites. Néanmoins, cette légère variation peut être liée à un phénomène de désorganisation partielle des plans de graphène, à la présence de défauts, de dislocations ou de distortion des plans (soumis à des contraintes et/ou à une fonctionnalisation des bords).

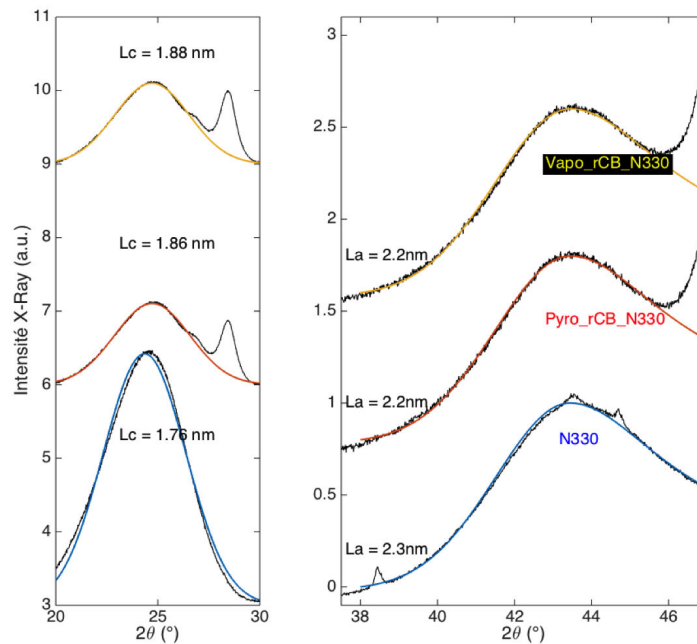


Figure 3.21 – Diffractogrammes ajustés et approximation des raies (002) et (10) pour les échantillons N330 et rCBs

Table 3.21 – Comparaison des valeurs de tailles de domaines du N330 et rCBs

Échantillons	d_{002} (Å)	L_a (nm)	L_c (nm)
N330	3,662	2,3	1,76
Pyro_rCB_N330	3,620	2,2	1,86
Vapo_rCB_N330	3,570	2,2	1,88

Il convient de faire attention à l'interprétation de ces valeurs qui restent des valeurs moyennes : un carbone possédant à la fois des empilements turbostratiques et graphitiques pourra avoir des tailles de domaine qui ne sont que les moyennes apparentes d'une distribution de taille réelle. Ce constat est représenté par le schéma illustré par la figure 3.22. Une augmentation de la hauteur moyenne d'empilement des plans de graphène constituant un cristallite, L_c , est également constatée, passant de 1,76 nm pour le N330 à 1,86 nm et 1,88 nm pour les rCBs. En revanche, contrairement à ce qui est attendu, la distance inter-feuillets $d_{(002)}$ est moins importante pour les rCBs, évaluée respectivement à 3,620 Å pour le Pyro_rCB_N330 et 3,570 Å pour le Vapo_rCB_N330 comparativement aux 3,662 Å obtenus pour le N330.

Dans cette configuration, la diminution de la distance inter-feuillets traduit un rapprochement des feuillets de graphène. Ce rapprochement des feuillets peut être expliqué par la présence de sollicitations entraînant une microdéformation de cristallites [Belenkov2001]. Les contraintes auxquelles est soumise la nanostructure carbonée peuvent engendrer une "densification" partielle et localisée des cristallites (par compression), ce qui peut alors expliquer à la fois la diminution du $d_{(002)}$ mais aussi l'augmentation de la hauteur de domaine L_c . Ces contraintes peuvent être la conséquence de la fonctionnalisation de bords, de la dislocation de plans de graphène, de l'inclusion d'hétéroatomes (principalement d'oxygène) mais également des sollicitations subies lors de la formulation des plaques de caoutchouc modèle VL (mélangeage et cuisson) et du traitement thermique de dégradation par pyrolyse ou vapo-thermolyse. Le développement de microporosité au sein des particules primaires peut aussi entraîner une modification de la nanostructure carbonée. LAROCHE [Larouche2010] a notamment observé, à l'aide de clichés réalisés par MET-HR, que la présence de microporosité au sein de particules primaires entraînait une distortion des plans de graphène (courbure), pouvant même former localement des cavités. La présence de plans de graphène incurvés, schématisés dans la figure 3.23, peut donc être supposée localement. Les plans de graphène distordus peuvent parfois prendre l'allure de structures fulleréniques favorisées par les hautes températures et la présence d'oxydants dans la zone de réaction.

Des évolutions similaires (réduction de taille de domaine L_a , augmentation de la hauteur de domaine L_c) ont également été observées dans le cadre de travaux sur la caractérisation de fibres de carbone récupérées après pyrolyse de préimprégnés époxy/fibres de carbone et sont attribuées à la présence de défauts de structure en surface [Jiang+2016].

La spectroscopie Raman et la MET devraient permettre de vérifier localement les modifications observées au niveau de la structure carbonée des échantillons étudiés à l'échelle globale en DRX.

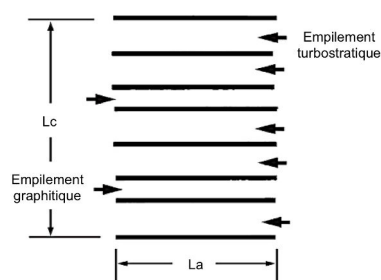


Figure 3.22 – Modèle structural (mixte graphitique-turbostratique) d'un carbone (d'après [Inagaki+2014])

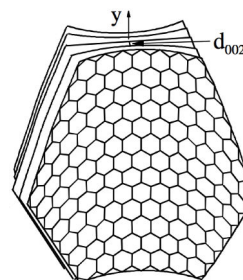


Figure 3.23 – Schéma d'un cristallite avec plans de graphène incurvés (d'après [Li+2007])

Spectroscopie RAMAN

La figure 3.25 présente les spectres Raman normalisés des échantillons N330, Pyro_rCB_N330 et Vapo_rCB_N330 dans le domaine 800-2 000 cm^{-1} pour une longueur d'onde d'excitation de 532 nm. La forme des spectres est assez similaire et met en évidence la conservation du squelette carboné général pour les 3 échantillons. Deux larges bandes D et G en recouvrement partiel sont observées, respectivement à environ 1 360 cm^{-1} et 1 585 cm^{-1} , et sont caractéristiques, une nouvelle fois, d'une structure carbonée turbostratique. Ces deux bandes permettent d'avoir accès à une information de structure en termes de quantités de défauts présents ; à travers l'identification et la semi-quantification de feuillets de graphène "plans", de feuillets présentant une distortion dans le plan (incurvés) et de défauts structuraux au sein des feuillets de graphène. Bien qu'éloignée d'une structure purement graphitique, également soulignée par la hauteur relativement importante de la vallée centrée autour de 1 500 cm^{-1} , l'intensité élevée des deux bandes D et G montre une organisation de type graphène à court ordre.

La superposition des spectres permet à priori de distinguer, pour les deux rCBs, une évolution des largeurs à mi-hauteur et des positions associées aux bandes D et G ainsi qu'une très légère baisse de la hauteur de vallée. Les données extraites à partir des spectres déconvolués sont présentées dans le tableau 3.22. Pour rappel, le traitement d'ajustement appliqué à ces spectres est décrit dans la section 2.2.2. Cet ajustement est illustré dans la figure 3.26 pour la charge de N330 et les deux rCBs.

Afin de faciliter la lecture et l'interprétation des phénomènes liés aux bandes D et G ainsi qu'à la hauteur de vallée, un schéma est proposé dans la figure 3.27. Contrairement à un graphite parfait, ce schéma considère comme référence un noir de carbone commercial présentant initialement un certain degré de désordre structurel. L'introduction d'une série de défauts additionnels (par exemple liés aux effets de bords, à la fonctionnalisation de bords, à l'insertion d'hétéroatomes, à l'augmentation de la distance interfeuille, au développement de contraintes internes ou encore à la modification de l'orientation et à la distortion des feuillets de graphène) entraîne des changements spécifiés par les paramètres que sont la position et la largeur à mi-hauteur des bandes D et G. Ces phénomènes agissent de manière concurrente sur le profil du spectre RAMAN et sont énumérés avec la figure 3.27.

Hauteur de vallée

La baisse de la hauteur de vallée, également observée dans le cadre de travaux de traitements d'oxygénation et/ou d'activation de chars issus de biomasse [Ducouso2015 ; Hervy2016 ; Keown+2008], traduit une consommation du carbone amorphe. En effet, selon une étude réalisée par KEOWN et al. [Keown+2008], ce changement structural observé par spectroscopie Raman pour des chars issus de canne à sucre et soumis à un traitement de gazéification à la vapeur d'eau, peut être lié à deux phénomènes. L'oxygénation subie par l'exposition à 900 °C des chars à la vapeur d'eau pendant différents temps de séjour, peut entraîner une consommation "sélective" de structures type *small rings/small clusters/aliphatic chains* du carbone amorphe par réaction de gazéification/combustion. Le second phénomène envisagé, pour des taux de conversion de char très faible, considère que la consommation de carbone amorphe est principalement liée à des transformations/réorganisations de ces *small rings/small clusters/aliphatic chains* en *larger ring systems/larger clusters* par des réactions de condensation, thermodynamiquement favorisées lorsque la température augmente (en pyrolyse classique). La température de 475 °C associée au traitement de vapo-thermolyse dans le cadre de cette étude ne permet pas d'envisager des réactions de gazéification/combustion. L'hypothèse sur les réactions de condensation de *small rings/small clusters/aliphatic chains* en *larger ring systems/larger clusters* semble plus probable. Effectivement, les réactions entre un char et la vapeur d'eau induisent une concentration importante d'intermédiaires réactionnels liée à une oxygénation/hydrogénation en surface des chars [Bayarsaikhan+2006 ; Benzinger+1996]. Ces intermédiaires réactionnels favorisent les réactions de condensation

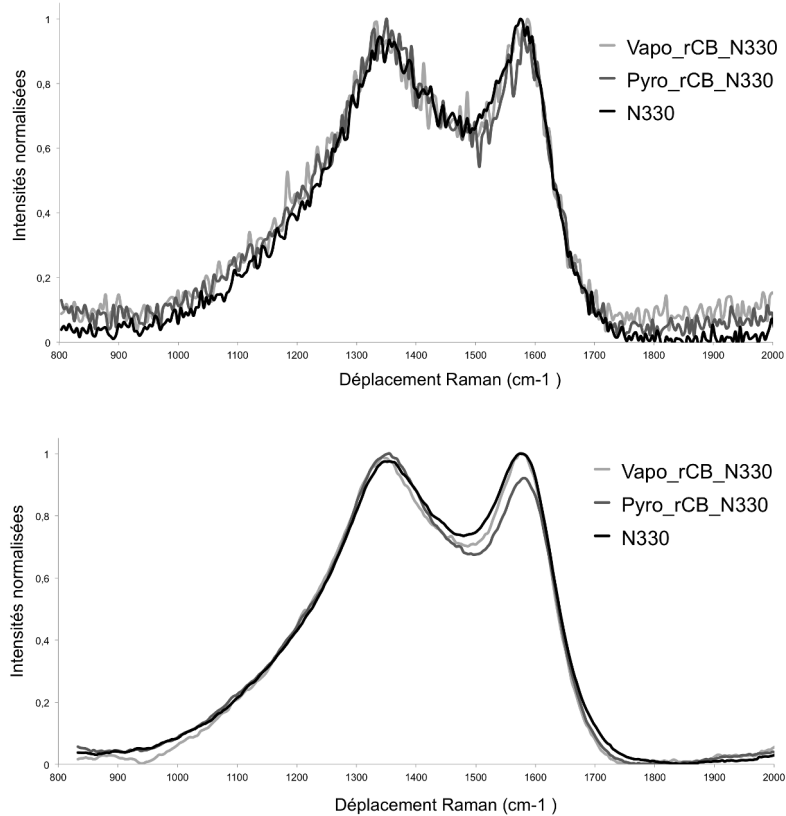


Figure 3.25 – Spectres Raman bruts et lissés (15 cm^{-1}) normalisés des échantillons N330 et rCB_N330 (longueur d'onde d'excitation : 532 nm)

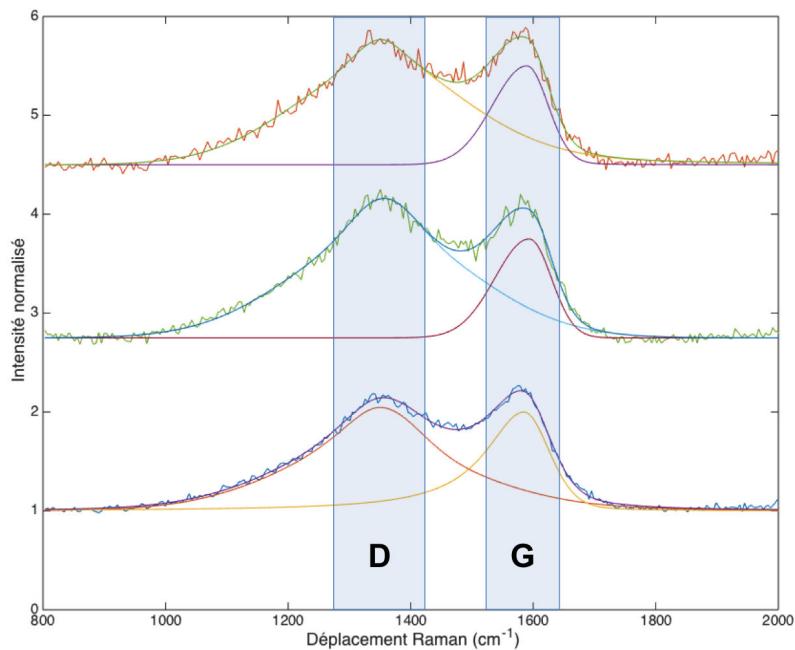


Figure 3.26 – De haut en bas : spectres Raman normalisés et ajustements des échantillons Vapo_rCB_N330, Pyro_rCB_N330 et N330 (double Voigt pour la bande D et simple Voigt pour la bande G)

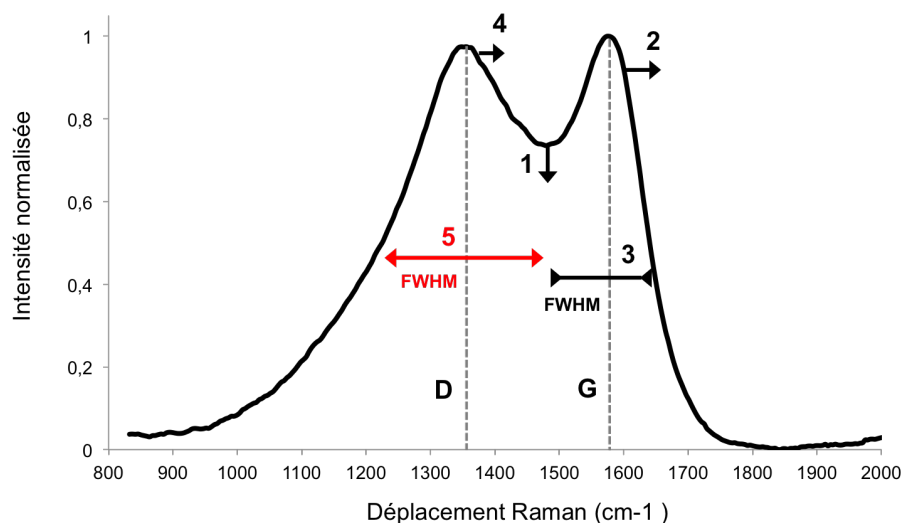


Figure 3.27 – Schéma des phénomènes ayant une influence sur le profil du spectre RAMAN des échantillons de rCB

1. Consommation du carbone amorphe (par transformation/réorganisation de clusters par réactions de condensation).
2. Développement de contraintes internes (sollicitent en compression le réseau de plans graphéniques) et diminution de la taille de cristallite.
3. Distorsion des domaines (associé au développement de contraintes internes).
4. Fonctionnalisation additionnelle des bords de plan.
5. **Augmentation de la densité de défauts et réduction de la taille de cristallite.**

Table 3.22 – Paramètres de positions, largeurs à mi-hauteur et rapport d'intensité relative des bandes D et G associés à l'ajustement des spectres Raman

Échantillons	ω_D (cm^{-1})	FWHM_D (cm^{-1})	ω_G (cm^{-1})	FWHM_G (cm^{-1})	I_D/I_G
N330	1350	246	1585	126	1,05
Pyro_rCB_N330	1357	266	1594	108	1,41
Vapo_rCB_N330	1352	276	1590	106	1,26

FWHM (Full Width at Half Maximum) fait référence à la largeur à mi-hauteur des bandes

entres cycles/clusters aromatiques, tout en augmentant la part de défauts dans le plan des feuillets de graphènes (lacunes, insertions d'atomes d'oxygène, etc.). La diminution de la contribution du carbone amorphe pour l'échantillon Pyro_rCB_N330 récupéré après pyrolyse semble être liée au même phénomène. L'augmentation des taux d'oxygène et d'hydrogène, couplée à l'absence de combustion du carbone, déterminés à partir des analyses élémentaires pour les deux rCBs vont dans ce sens. Des réactions superficielles entre la charge carbonée et des composés produits lors de la volatilisation de la matrice élastomère sont susceptibles d'avoir également lieu et de provoquer ces modifications structurales. La présence d'eau, jusqu'à 2 %m. dans la fraction condensable du volume gazeux issu du traitement de pneus par pyrolyse a été observé par ailleurs [Roy+2005]. À partir de ces observations, il semblerait que la contribution des bandes D et G attribuées aux structures graphéniques soit, en proportion, plus importante pour les rCBs que pour le N330 indépendamment de l'évolution de la quantité de défauts.

Bande G (position et largeur à mi-hauteur)

La bande G est appelée ainsi d'après le signal typiquement observé en spectroscopie Raman à environ $1\,582\text{ cm}^{-1}$ pour le graphite. Tous les atomes de carbone hybridés sp^2 sont censés générer une réponse dans la bande G, mais la position du déplacement (cm^{-1}) à laquelle la réponse apparaît est différente selon la nature du carbone étudié. Cette bande G est observée pour un ensemble de matériaux carbonés incluant; coques, chars, charbons activés, noirs de carbone, suies, fibres de carbone, graphites ou nanotubes de carbone [Cuesta+1994; Saito+2011]. À partir des données du tableau 3.22, il est possible d'observer un déplacement de la position de la bande G vers les grandes fréquences pour les deux rCBs. En effet, alors que la position de la bande G du N330 référence est située à $1\,585\text{ cm}^{-1}$, un déplacement jusqu'à $1\,590\text{ cm}^{-1}$ est observé pour le Vapo_rCB_N330 et jusqu'à $1\,594\text{ cm}^{-1}$ pour le Pyro_rCB_N330. Des positions proches de $1\,600\text{ cm}^{-1}$ pour la bande G ont été observées pour des chars carbonisés à haute température (jusqu'à $1\,000\text{ °C}$), des graphites nanocristallins, certaines fibres de carbone, et des carbones vitreux [Cuesta+1994; Ferrari+2004]. D'après McDONALD-WHARRY et al. [McDonaldWharry+2013], il faut considérer la possibilité que ce déplacement de la bande G vers des plus grandes fréquences soit lié au développement de contraintes internes au sein de la structure, ce qui a pour conséquence de solliciter en compression le réseau de plans graphéniques. Cette sollicitation s'explique notamment, lors d'un traitement thermique, par la croissance de certains clusters aromatiques entraînant des chocs, chevauchements ou encore combinaisons avec des clusters voisins, au sein d'une structure définie/confinée. La représentation des modes de vibration à l'origine des bandes D et G, illustrée figure 3.28 permet de mieux visualiser le rapport entre l'énergie de vibration du plan de graphène et cette notion d'évaluation de la sollicitation. Pour rappel, la bande G est caractéristique de la vibration des liaisons entre les atomes de carbone et la bande D correspond à la "respiration" des hexagones composant le feuillet de graphène (et dont l'activation est basée sur un phénomène de double résonance non développé dans le cadre de ce travail).

La position de la bande G, ainsi que sa largeur, peut aussi être influencée par d'autres facteurs et en particulier par la présence de groupes fonctionnels oxygénés. La réduction par traitement thermique d'un oxyde de graphène a pour effet de légèrement déplacer la bande G vers les basses fréquences (*redshift*). L'hypothèse associée à ce déplacement est une relaxation partielle des contraintes induites par le confinement des plans graphéniques ainsi que l'élimination partielle de défauts au sein d'un cluster déformé par la présence de fonctions oxygénées, de liaisons sp^3 et d'autres défauts. Contrairement à ce qui est démontré pour les oxydes de graphène, les domaines aromatiques des chars issus de biomasse et traités thermiquement marquent une continuité progressive de déplacement vers les grandes fréquences (*blueshift*) avec l'augmentation de la température. Les clusters aromatiques de ces chars ont plutôt tendance à grandir et se regrouper pour former d'importants réseaux graphéniques déformés et localement sollicités [McDonaldWharry+2013; Smith+2016a].

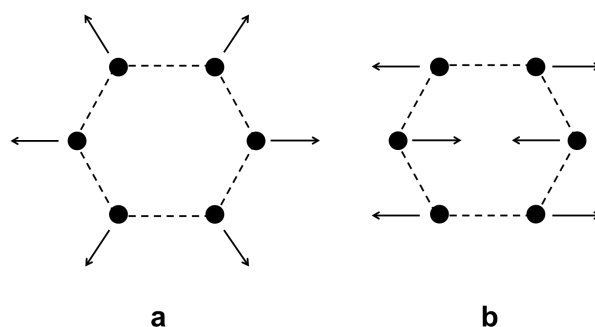


Figure 3.28 – Modes de vibrations à l'origine des bandes (a) D et (b) G

Dans le cadre de certains matériaux carbonés, le déplacement de la bande G semble également lié à la taille de cristallite. En effet, d'après les travaux de MALLET [Mallet2014] réalisés sur des pyrocarbones issus de coques de brai, plus la taille de cristallite est petite et plus la bande G se déplace vers les grandes fréquences. Une position de la bande G vers $1\,600\text{ cm}^{-1}$ est également observée pour des HAP dont la longueur de domaine est d'environ 1-2 nm [Sadezky+2005].

L'importance de la largeur de la bande G est le plus souvent soulignée dans les études portant sur les graphites ou le phénomène de graphitisation ($>2\,000\text{ °C}$) de matériaux carbonés [Cuesta+1994; Gruber+1994]. Les travaux de ZICKLER et al. [Zickler+2006] sur la pyrolyse de bois ont notamment permis de mettre en évidence que la mesure de la largeur de bande G est plus pertinente pour évaluer le développement structurel des chars obtenus à des températures supérieures à $1\,000\text{ °C}$ plutôt que ceux obtenus à des températures inférieures à $1\,000\text{ °C}$. L'information sur la largeur de bande G, obtenue seulement à une longueur d'onde d'excitation de 532 nm , dans le cadre de ce travail est commentée mais reste soumise à discussion. Alors que la largeur à mi-hauteur estimée pour le N330 est d'environ 126 cm^{-1} , une diminution est observée pour les échantillons Pyro_rCB_N330 et Vapo_rCB_N330 jusqu'à des valeurs respectives de 108 cm^{-1} et 106 cm^{-1} . Contrairement à ce qui est généralement reporté dans la littérature concernant l'évolution de la largeur à mi-hauteur de G en fonction de la température de graphitisation et son impact sur la taille de domaine L_a (la bande G a tendance à se resserrer avec la température de traitement et l'augmentation de L_a), la diminution de cette largeur à mi-hauteur, dans le cadre de ces échantillons, est plutôt susceptible d'être liée à un phénomène de distortion des domaines associés au développement de contraintes internes (par exemple de type cisaillement [Sfyris+2017]).

Bande D (position et largeur à mi-hauteur)

L'apparition de la bande D dans un spectre RAMAN est attribuée à la présence de défauts, de désordre et/ou de bords de domaines graphéniques. L'étude de la position de la bande D sert à proposer une information/interprétation sur le type de structures présentes aux bords ou proche des bords de ces domaines graphènes. Alors que la position de la bande D est mesurée à environ $1\,316\text{ cm}^{-1}$ pour divers graphites, celle de la charge de N330 est mesurée dans cette étude à $1\,350\text{ cm}^{-1}$, ce qui est totalement en accord avec les données de la littérature pour plusieurs grades de noir de carbone [Gruber+1994]. Ce déplacement observé vers les grandes fréquences, jusqu'à environ $1\,350\text{ cm}^{-1}$, pour l'ensemble des noirs de carbone peut être lié au fait que les bords des clusters sont en contact direct avec une proportion de carbone amorphe (liaisons sp^3). Les échantillons Pyro_rCB_N330 et Vapo_rCB_N330 présentent des positions de bande D mesurées respectivement à $1\,357\text{ cm}^{-1}$ et $1\,352\text{ cm}^{-1}$, c'est à dire un léger décalage vers les grandes fréquences. Ce décalage observé

pour les rCBs peut être lié à la fonctionnalisation additionnelle des bords de plans, ce qui a pour conséquence une légère augmentation de la sollicitation en compression au niveau des bords des clusters. Contrairement à la bande G, il n’y a pas à priori de tendance observée concernant le déplacement de la bande D pour les noirs de carbone soumis à plusieurs traitements thermiques (jusqu’à 3 000 K) [Gruber+1994].

Un autre indicateur est la largeur à mi-hauteur de la bande D. La largeur à mi-hauteur de D, obtenue pour une seule longueur d’onde d’excitation à 532 nm, est le paramètre le plus pertinent à analyser dans le cas de ce travail de thèse. Cet indicateur, proportionnel à la densité de défauts, est estimé à 246 cm^{-1} pour le N330. Une augmentation significative, jusqu’à 266 cm^{-1} , est observée pour le Pyro_rCB_N330 et jusqu’à 276 cm^{-1} pour le Vapo_rCB_N330. L’augmentation de cette largeur de bande D est synonyme d’une structure carbonée possédant une concentration plus importante de défauts. Ces défauts peuvent être liés aux effets de bords, à la fonctionnalisation, à l’augmentation de la distance inter-feuillet, à l’insertion d’hétéroatomes mais également à la présence de distortion des plans de graphène. De plus, pour des pyrocarbones (et en fonction de l’énergie du laser utilisé), plus la taille de cristallites est petite et se réduit, plus la largeur de la bande D est grande [Mallet2014]. Les résultats obtenus par DRX contribuent également à justifier cette diminution de la taille de domaine L_a . Les résultats attestant d’une oxygénation/hydrogénation plus importante pour les 2 rCBs peuvent légitimer à la fois cette augmentation de la concentration de défauts et la présence de plans de graphène distordus.

Bien que très souvent utilisé comme indicateur du degré de désordre ou de défauts associé à une structure carbonée, le rapport I_D/I_G défini dans la section 1.3.2, est en plus généralement lié à la taille de cristallite L_a , c’est à dire à l’écart moyen entre défauts dans la direction des plans graphitiques. Cette taille de cristallite, évaluée entre 2 nm et 2,5 nm par DRX, semble se positionner dans un domaine de transition entre deux régimes (carbone amorphe et graphite nanocristallin) pour lequel il est délicat de proposer un calcul ainsi qu’une interprétation à partir de I_D/I_G . Ce constat est illustré par la figure 3.29 d’après les travaux de FERRARI et ROBERTSON [Ferrari+2000]. La taille de cristallite L_a ne sera donc pas évaluée d’après le ratio I_D/I_G .

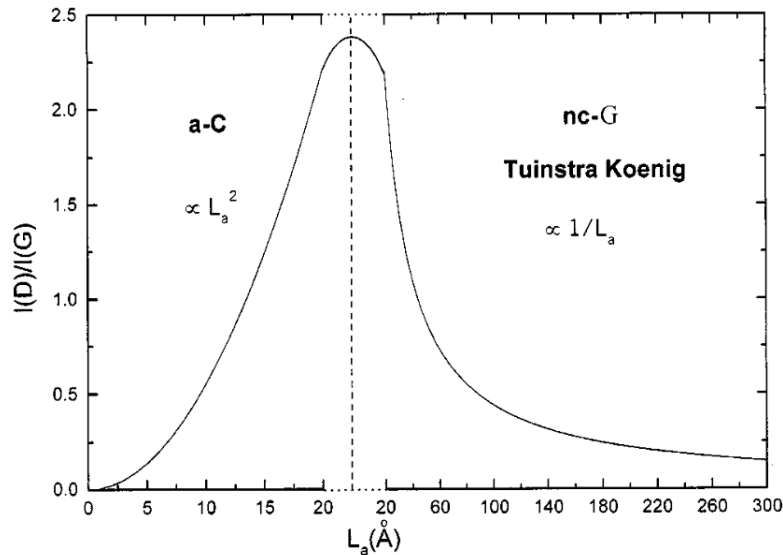


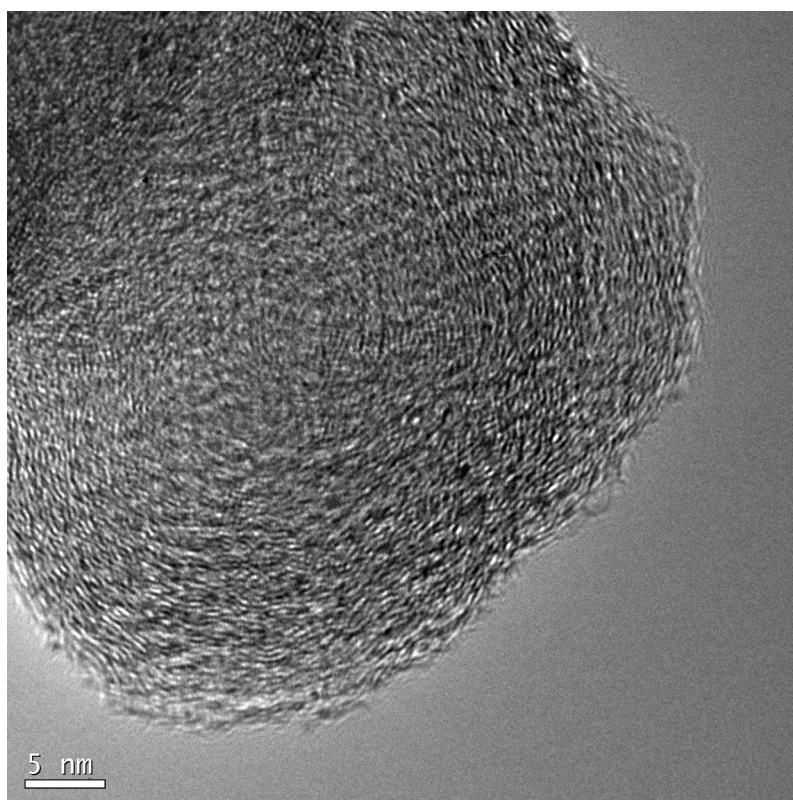
Figure 3.29 – Variation du rapport I_D/I_G avec la taille de domaine L_a et mise en évidence de la transition entre les deux régimes amorphe/nanocristallin [Ferrari+2000]

Microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR)

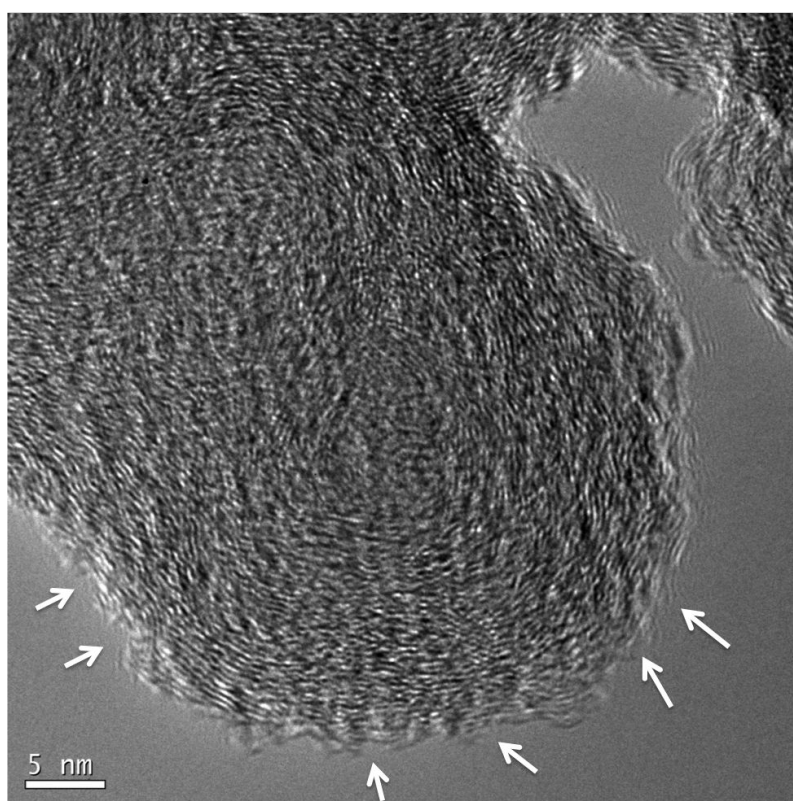
L'étude de la nanostructure et de la nanotexture de ces échantillons a été approfondie par l'acquisition d'images en franges de réseau, aussi appelé mode haute résolution, au sein du Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES-CNRS UPR 8011) à Toulouse. L'image en franges de réseau correspond à la projection dans le plan des feuillets de graphène. Les clichés sont représentés dans la figure 3.30 pour les 3 échantillons étudiés. Pour la charge référence N330, dont le cliché est présenté figure 3.30a l'agencement des graphènes (texture) est globalement concentrique avec, au centre de la particule primaire, un coeur assez dense. Cette observation est en totale adéquation avec l'ensemble des résultats obtenus par MET dans la littérature spécifique du noir de carbone [Heckman1964; Hess+1993; Pontier Johnson1998]. Le cliché atteste de la présence de feuillets de graphènes courts et globalement distordus. La taille de domaine rectiligne des graphènes L_a est de l'ordre de 2-3 nm au maximum, mais semble être majoritairement moins importante. Cette constatation est en accord avec les précédents résultats obtenus en DRX, pour lesquels la taille de cristallite L_a est estimée à environ 2,3 nm pour le N330. Le nombre de feuillets de graphène dans les empilements cohérents de type cristallite est statistiquement de l'ordre de 2-3 mais peut aller localement jusqu'à 6-8. Une attention particulière est portée à l'extrême surface des particules primaires du noir de carbone. Cette surface comporte de nombreux bords libres de graphène, illustrés dans la figure 3.30b pour le N330. Ces bords libres sont notamment des sites privilégiés de réactions chimiques (formation de liaisons covalentes avec des groupes fonctionnels) et physiques (adsorption par des liaisons de type Van der Waals de chaînes macromoléculaire) avec une matrice de type élastomère.

À noter qu'aucune différence de contraste n'a permis de prédire l'existence d'une différenciation coeur/surface, que ce soit de nature structurale (amorphe/organisé), chimique (par différence de numéro atomique), ou texturale (densité locale, porosité). Effectivement, le mode haute résolution ne permet pas de confirmer que les particules primaires de noir de carbone présentes dans les rCBs Pyro_rCB_N330 et Vapo_rCB_N330, et illustrées respectivement dans les figures 3.30c et 3.30e, soient associées à une phase de carbone "additionnelle". Cette phase de carbone (ou dépôt/résidu carboné) peut être assimilée à un pyrocarbone de par sa définition, à savoir : un dépôt de carbone solide à partir du craquage thermique sous atmosphère réductrice de molécules gazeuses sources de l'élément carbone, typiquement des hydrocarbures légers [Vignoles+2015]. La présence de résidus ou dépôts carbonés qui enroberaient les particules primaires (déposés/adsorbés en surface) révélée par d'autres techniques (notamment XPS et ATG), aurait pu expliquer la perte statistique des contours circulaires et l'aggrégation prononcée de ces rCBs. Un effet de frittage ou fusion superficielle n'est pas envisageable pour expliquer l'observation d'une compaction et d'une aggrégation augmentée aux conditions opératoires étudiées dans le cadre de ce travail de thèse. C'est pourquoi l'hypothèse la plus probable serait qu'une phase de carbone (film d'épaisseur nanométrique), résultat d'une carbonisation partielle d'élastomère en surface des agrégats de noir de carbone initiaux, soit aussi graphénisée que les particules de noir de carbone N330 qu'elle recouvre partiellement. Cette hypothèse est notamment supportée par des études sur la caractérisation de certains types de pyrocarbones [Monthieux1997; Oberlin+1984] qui révèlent logiquement une similitude avec les particules de noirs de carbone. La nanotexture des noirs de carbone est suffisamment faible pour que les deux phases ne puisse être distinguées après les traitements en pyrolyse et vapo-thermolyse.

Comparativement au N330, il apparait que la nanotexture des rCBs ne change pas radicalement, de même que l'état de surface. Une légère différence semble néanmoins se dégager pour l'échantillon Pyro_rCB_N330 avec un état de surface qui parait, à travers les clichés 3.30d et 3.30f, localement moins "échevelé" que pour l'échantillon Vapo_rCB_N330 et encore moins que l'échantillon référence N330. En effet, une partie des graphènes de surface de l'échantillon Pyro_rCB_N330 semble être plus alignée parallèlement à cette surface, avec moins de bords de graphène libres.

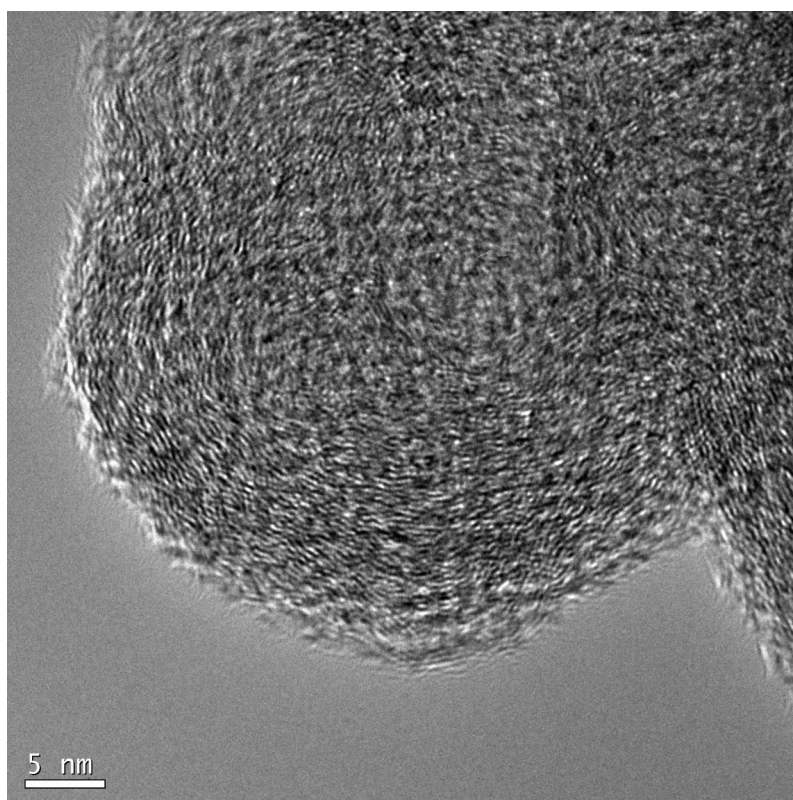


(a) N330

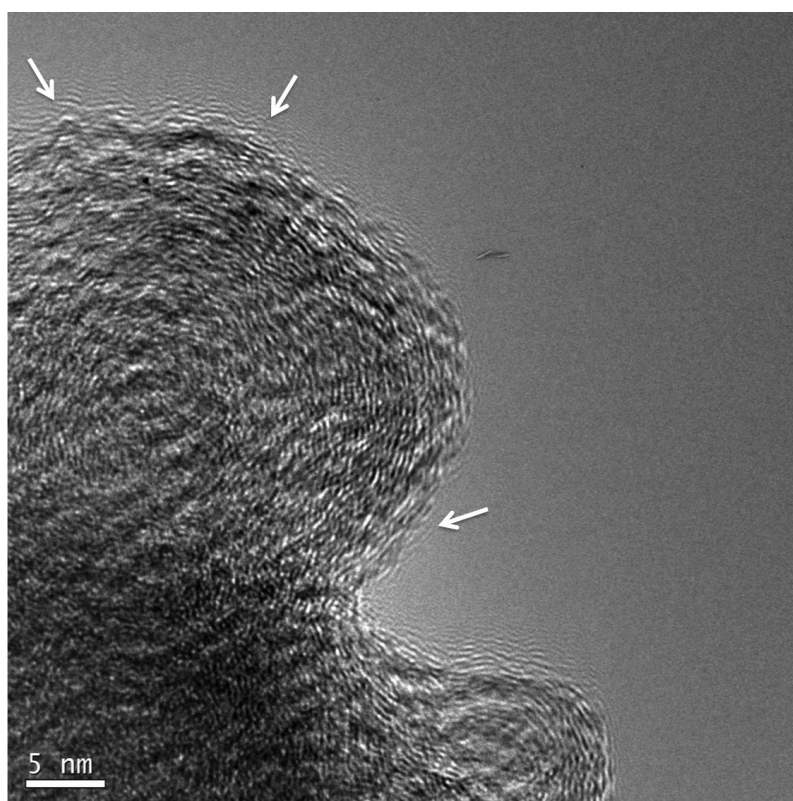


(b) Bords de graphène libre de N330

Figure 3.30 – Clichés MET en mode haute résolution (franges de réseau)

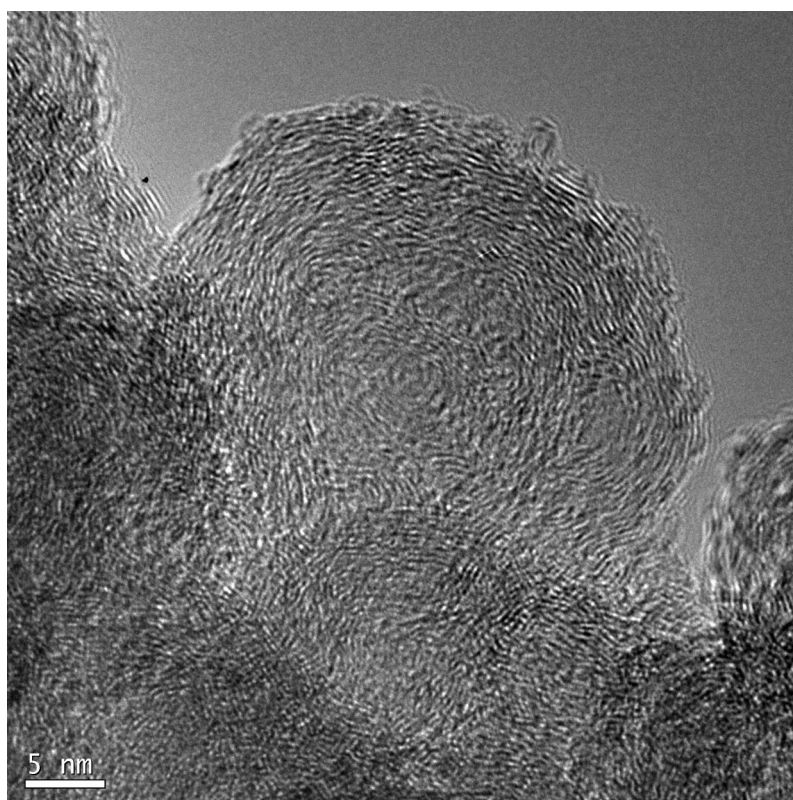


(c) Pyro_rCB_N330

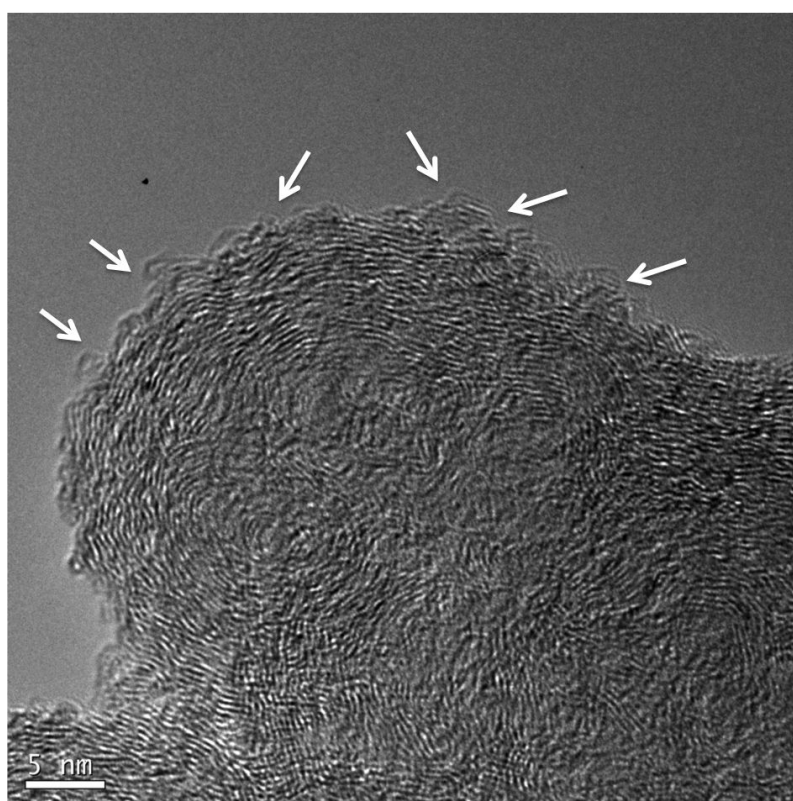


(d) Bords de graphène libre de Pyro_rCB_N330

Figure 3.30 – Clichés MET en mode haute résolution (franges de réseau)



(e) Vapo_rCB_N330



(f) Bords de graphène libre de Vapo_rCB_N330

Figure 3.30 – Clichés MET en mode haute résolution (franges de réseau)

Conclusion

Dans ce chapitre, deux rCBs ont été produits, à partir du mélange modèle VL, par des traitements de pyrolyse et de vapo-thermolyse réalisés à conditions équivalentes sur le pilote PRITherm. Au cours de ces traitements thermiques, les rCBs subissent des modifications liées à la dégradation de la matrice élastomère et aux conditions opératoires appliquées à l'opération. L'étude de la dégradation à l'échelle laboratoire a pu révéler, dans un premier temps, un comportement thermique et calorimétrique du mélange modèle VL similaire entre le traitement de pyrolyse et vapo-thermolyse. Par la suite, la réalisation des essais à l'échelle du pilote a montré un rendement en rCB équivalent. De plus, les critères d'évaluation basés sur l'ATG (NFT46-047 adaptée) et sur le test de transmittance à partir du degré de coloration du toluène ont permis de confirmer la bonne dégradation de la matière élastomère pour les deux types de traitement avec des valeurs relativement proches au N330 initial.

Une baisse de la valeur de surface spécifique STSA, associée à un développement de microporosité, a été constatée sur les charges récupérées. Il apparaît que ce résultat peut être lié à un phénomène de volatilisation de matière organique suivi de la diffusion du volume gazeux produit à travers la structure du noir de carbone mais également au caractère exothermique de la réaction de dégradation du caoutchouc qui peut provoquer localement un développement de porosité au sein des particules. Parmi les deux rCBs, la charge issue du traitement de vapo-thermolyse présente une microporosité plus prononcée, qui peut s'expliquer par une réactivité favorisée par l'utilisation de la vapeur d'eau surchauffée.

L'étude de la composition élémentaire des échantillons de ce chapitre est principalement marquée par l'augmentation de la teneur en oxygène des rCBs par rapport au N330. La présence des éléments Zn et S en proportion attendue a été vérifiée. Une analyse précise de la composition de surface par XPS confirme le phénomène d'oxydation en extrême surface des rCBs, qui se traduit par une augmentation du rapport O/C. Par un protocole de traitement adapté, l'étude des pics de coeur de la région C_{1s}, a révélé l'apparition d'une contribution additionnelle du carbone. Cette contribution est associée au carbone pyrolytique produit par la pyrolyse des composés hydrocarbonés issus de la décomposition de la matrice élastomère et adsorbés à la surface des particules. Des tests préliminaires ont été effectués afin de révéler la présence de carbone pyrolytique.

Mise en évidence du phénomène de *charring*

Afin de tester la capacité des élastomères NR et SBR utilisés dans la formule du mélange modèle VL à produire du carbone résiduel (char, coke ou carbone pyrolytique), une analyse thermogravimétrique de pyrolyse est réalisée (la quantité de matière disponible ne permettant pas de réaliser ce test à l'échelle du pilote). Les caoutchoucs NR et SBR sont disposés dans un creuset et dégradés lors de la montée en température. Les parois du creuset sont alors recouvertes d'une très fine couche de carbone résiduel. L'étude de la perte de masse durant ces analyses révèle que la proportion de carbone résiduel obtenu en fin de cycle peut atteindre jusqu'à 3 %m. dans le cas du SBR (moins de 1 %m. pour le NR). Le résultat visuel de cette analyse est présenté dans les figures 3.31 et 3.32.

Une partie des composés hydrocarbonés produits par la décomposition thermique des élastomères NR et SBR se retrouve adsorbée à la surface des parois du creuset et ces composés ont tendance à polymériser, à condenser et à produire ce dépôt de carbone pyrolytique. Ce phénomène a été très largement discuté dans la littérature [Darmstadt+1995a ; Norris+2016 ; Probst+2011 ; Williams+1995]. Ce test permet de démontrer simplement la formation de carbone résiduel à partir de caoutchouc (NR ou SBR) et ainsi de matérialiser le problème d'une seconde phase de carbone, principalement localisée en surface, dans la composition des rCBs. À noter que dans une démarche plus représentative, cet essai pourrait être idéalement réalisé à partir d'une formule VL ne comprenant pas de noir de carbone.



Figure 3.31 – Carbone résiduel obtenu après un cycle de pyrolyse appliqué au NR



Figure 3.32 – Carbone résiduel obtenu après un cycle de pyrolyse appliqué au SBR

L'étude par XPS des pics de coeur de la région O_{1s} a également montré l'évolution des groupes fonctionnels oxygénés engendrée par les traitements de pyrolyse et vapo-thermolyse.

L'évaluation morphologique des particules de rCBs, par les mesures granulométriques et les observations microscopiques réalisées dans ce chapitre, a principalement indiqué un phénomène d'agglomération prononcé des charges récupérées par rapport au N330 initial. Les clichés permettant de distinguer les agrégats du noir de carbone n'ont pas montré d'augmentation significative du diamètre moyen de particules primaires pour les échantillons Pyro_rCB_N330 et Vapo_rCB_N330.

Des changements au niveau de la nanostructure carbonée ont été également observés par DRX. Alors que le caractère turbostratique général des échantillons est conservé, les valeurs des tailles de domaines ont été modifiées, avec notamment une diminution de L_a et une augmentation de L_c pour les rCBs. La distance inter-feuillets $d_{(002)}$ a aussi été diminuée par rapport à la charge de N330. Ces variations peuvent être attribuées à une désorganisation des plans de graphène, à la présence de défauts, de dislocations ou de distortions des plans (soumis à des contraintes et/ou à une fonctionnalisation des bords). Ces hypothèses peuvent être supportées par les résultats obtenus en spectroscopie RAMAN qui confirment une augmentation de la densité de défauts des rCBs. Pour finir, la nanotexture des rCBs observée par MET-HR n'est pas apparue significativement différente de celle du N330. En revanche, la proximité de l'arrangement structural supposé entre la couche de carbone pyrolytique et la surface des particules de noir de carbone n'a pas permis de distinguer deux phases à l'aide des images en franges de réseau.

L'approche multi-échelle (globale et locale) a permis d'améliorer la compréhension de l'impact des traitements thermiques de pyrolyse et vapo-thermolyse sur les propriétés du rCB. Le tableau 3.23 récapitule l'ensemble des propriétés physico-chimiques des trois échantillons étudiés. Le prochain chapitre tentera de s'intéresser plus particulièrement au procédé de vapo-thermolyse et à l'influence de ces conditions opératoires sur les propriétés du rCB.

Table 3.23 – Récapitulatif des propriétés physico-chimiques des échantillons étudiés

Échantillons	Dégradation				Propriétés texturales (m ² /g)				Composition bulk (%m.)						
	ATG (%m.)				Trans. (%)	BET	STSA	Microporosité	C	H	N	S	O	Zn	Autres
	1	2	3	4											
N330	0,47	0,01	98,03	1,49	98,79	76,76	73,02	3,75	96,84	0,58	0,47	0,40	0,53	nd.	<0,3
Pyro_rCB_N330	0,94	1,19	92,77	5,10	97,55	74,80	62,21	12,59	90,80	0,63	0,38	1,48	1,74	3,16	<0,4
Vapo_rCB_N330	1,48	1,77	92,18	4,57	96,82	78,25	59,78	18,47	91,30	0,67	0,31	1,38	2,29	2,91	<0,4

Échantillons	Composition surface (%at.)														Taille de particules (µm)				
	C	O	Zn	S	Pics de coeur C _{1,s}						Pics de coeur O _{1,s}						D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
					C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄					
N330	98,33	1,67	nd.	nd.	91,86	0,00	2,32	0,69	2,16	2,96	20,87	43,03	33,49	2,61	1,20	6,06	75,30		
Pyro_rCB_N330	94,87	3,62	0,69	0,82	86,63	5,50	2,69	0,19	2,47	2,54	36,16	26,55	35,57	1,73	1,32	14,00	123,00		
Vapo_rCB_N330	94,36	4,17	0,72	0,75	86,17	5,04	2,13	1,63	2,30	2,74	34,09	23,82	40,46	1,63	1,36	17,20	128,00		

Échantillons	Taille de particule primaire				Structure carbonée					
	Diamètre moyen (nm)				Taille de domaines (nm)			Nanostructure Raman (cm ⁻¹)		
	L _a	L _c	d ₀₀₂	ω _D	ω _D	FWHM _D	ω _G	FWHM _G		
N330	28,5	2,3	1,76	0,3662	1349,95	245,60	1584,96	125,80		
Pyro_rCB_N330	32,7	2,2	1,86	0,3620	1356,62	266,10	1593,56	108,10		
Vapo_rCB_N330	31,2	2,2	1,88	0,3570	1352,15	276,10	1589,73	106,30		

Influence des conditions opératoires de vapo-thermolyse sur les propriétés du rCB

Introduction	156
4.1 Plan d'expériences par la méthode de Taguchi	156
4.1.1 La méthode de Taguchi	157
4.1.2 Mise en oeuvre du plan d'expériences	157
4.2 Résultats	161
4.2.1 Évaluation de la dégradation	161
4.2.2 Étude des propriétés texturales	163
4.2.3 Étude des propriétés chimiques	167
4.2.4 Étude des propriétés structurales	172
4.2.5 Étude des propriétés morphologiques	180
Conclusion	183

Introduction

Le chapitre précédent a permis de mettre en avant les modifications engendrées par les traitements de pyrolyse et de vapo-thermolyse (réalisés à conditions identiques) sur les propriétés physico-chimiques de la charge N330 récupérée à partir du mélange modèle VL. Une démarche expérimentale d'analyse et de caractérisation multi-échelles a également été développée et décrite.

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence des conditions opératoires de vapo-thermolyse sur les propriétés du rCB. L'objectif est, dans un premier temps, d'établir un plan d'expériences par la méthode de Taguchi permettant l'analyse d'un nombre suffisamment intéressant de paramètres tout en respectant les contraintes liées à ce travail de thèse (temps, quantité de matière, dimensions de l'installation pilote). L'influence des conditions opératoires est évaluée selon la démarche de caractérisation développée dans la section précédente et se concentre sur un certain nombre de grandeurs d'intérêts parmi les propriétés texturales, chimiques, structurales et morphologiques. Les travaux sur la pyrolyse de pneus usagés menés dans la littérature se limite très souvent à l'étude de la température de traitement et à la détermination de la surface spécifique du rCB. L'approche multi-échelles considérée dans ce travail doit permettre de comprendre plus spécifiquement l'impact du traitement sur des propriétés identifiées. Ces propriétés doivent se rapprocher le plus possible du noir de carbone N330 afin de pouvoir considérer une substitution de cette charge par le rCB pour des applications dont le niveau de renforcement doit être au moins équivalent.

L'analyse approfondie des résultats s'effectue à partir d'une analyse graphique associée à une analyse de la variance. Cette étape doit permettre d'identifier la signification des coefficients associés à chaque paramètre opératoire de vapo-thermolyse et d'exprimer un modèle défini pour chaque propriété étudiée.

4.1 Plan d'expériences par la méthode de Taguchi

L'objectif principal de la méthode des plans d'expériences est d'obtenir un maximum d'information en un minimum d'expériences. Historiquement, les méthodes de plan d'expériences ont été développées afin d'organiser au mieux les essais dans le domaine de la recherche scientifique ou pour des études industrielles. Le plan d'expériences qui contient toutes les combinaisons possibles des niveaux de facteurs s'appelle plan factoriel ou plan complet. Les informations extraites de ces plans sont alors complètes et souvent très précises. En revanche, lorsque le nombre de paramètres ou de facteurs à étudier devient trop conséquent, le plan factoriel contient un nombre d'essais beaucoup trop important à réaliser, ce qui est généralement long et compliqué à mettre en oeuvre donc souvent très onéreux. Par conséquent, l'utilisation de plans d'expériences réduits ou fractionnaires semble plus adaptée. Effectivement, un des avantages de la méthode des plans d'expériences réduits est d'étudier les effets des paramètres/facteurs en réalisant seulement une partie des essais qu'aurait nécessité un plan complet. Bien que les informations obtenues par ce type de matrice d'expériences ne soient que partielles, cela permet logiquement de minimiser significativement le nombre d'expériences, le temps et donc les coûts liés au système étudié.

Dans les deux cas, l'étude d'un phénomène se schématise par le lien qui peut exister entre une grandeur d'intérêt Y , définie comme "réponse", et des variables X_n , définies comme "facteurs" [Goupy+2009]. La modélisation mathématique consiste alors à définir une fonction f telle que $Y = f(X_n)$. La méthodologie standard consiste à mesurer la réponse Y pour plusieurs niveaux des variables X_n .

4.1.1 La méthode de Taguchi

La méthode de Taguchi apporte une amélioration considérable aux plans factoriels complets en proposant de simplifier le protocole expérimental et de réduire le nombre d'essais, tout en garantissant une bonne prédiction. Les plans d'expériences de Taguchi permettent à un expérimentateur de choisir librement les facteurs et les interactions à étudier selon le modèle qu'il propose, et de mettre en évidence leurs effets sur les réponses de l'expérience.

Les tables proposées et déjà établies par Genichi Taguchi permettent d'indiquer le contenu de la matrice d'expériences. La seule difficulté réside dans le choix de la table appropriée à la construction du plan. Ces tables suivent la notation suivante, $L_T(n^C)$, avec : T, le nombre d'expériences (lignes) ; n, le nombre des niveaux des facteurs ; et C, le nombre de facteurs (colonnes).

La construction d'un plan d'expériences par la méthode de Taguchi s'articule autour de plusieurs étapes fondamentales :

- Définir les caractéristiques à mesurer et les modalités de leur mesure,
- Sélectionner les facteurs et leurs niveaux,
- Sélectionner la matrice d'expériences à utiliser parmi les tables de Taguchi,
- Réaliser les essais et mesurer les résultats,
- Analyser les résultats,
- Définir les paramètres qui ont un impact sur les résultats obtenus (et réaliser un essai de validation en fonction de la configuration de l'étude menée).

Dans la démarche de construction ou de choix de la table appropriée, l'expérimentateur doit d'abord repérer les facteurs et les interactions qu'il soupçonne influencer sur la réponse des essais. Il est souvent préférable, dans un premier temps, de négliger les interactions en choisissant un plan adapté qui en minimise les effets. De plus, il est toujours important de répéter les essais pour une même configuration afin d'augmenter le nombre de degrés de liberté et ainsi réduire le bruit de fond. Le modèle proposé par l'expérimentateur est, en général, une expression linéaire de la variable réponse en fonction des facteurs supposés avoir un effet sur la réponse [Sabre2007].

La régression linéaire prévoit la réponse sous forme de $Y = l + \alpha_1 F_1 + \alpha_2 F_2 + \alpha_3 F_3 + \dots + \alpha_n F_n$ (avec Y la réponse prédite par le modèle, l le terme constant du modèle linéaire, $F_{1,2,3,\dots,n}$ les effets des facteurs, et $\alpha_{1,2,3,\dots,n}$ les coefficients du modèle linéaire) en négligeant les interactions.

4.1.2 Mise en oeuvre du plan d'expériences

À partir du travail bibliographique, plusieurs paramètres opératoires sont susceptibles d'influencer l'efficacité du traitement de vapo-thermolyse mais également d'induire des modifications chimiques et structurales au niveau de la surface du rCB. Parmi ces paramètres, le temps de séjour (palier isotherme), la température de traitement, le débit total de l'atmosphère ainsi que le débit (la quantité) de vapeur d'eau introduite pendant la durée du palier isotherme sont les facteurs choisis pour l'élaboration de la matrice d'expérience du procédé de vapo-thermolyse sur le pilote PRITherm. Les niveaux pour chacun des facteurs sont retenus avec des écarts jugés significatifs du point de vue de l'échelle du pilote mais doivent également prendre en compte les contraintes liées à un cahier des charges industriel.

Dans le cadre de ce travail, une table de Taguchi $L_9(3^4)$ (3^4 signifie 4 facteurs à 3 niveaux) a donc été utilisée afin d'étudier, à partir de 9 essais de vapo-thermolyse, l'influence de ces conditions opératoires sur les propriétés de la charge de rCB. Le tableau 4.1 présente les conditions opératoires et les niveaux respectifs étudiés lors de la réalisation de ce plan d'expériences. L'étude d'une table L_9 avec 4 facteurs ne permet pas de considérer d'éventuelles interactions. La matrice de Taguchi développée est proposée dans le tableau 4.2.

Table 4.1 – Niveaux des facteurs plan d'expériences $L_9(3^4)$

Facteurs	Niveaux		
	1	2	3
Palier isotherme (min)	30	45	90
Température (°C)	475	550	625
Débit total atmosphère (L/min)	5	10	15
Débit vapeur d'eau* (L/min)	1,25	2,50	5,00

*Calculé à parti du débit massique de vapeur d'eau à 200 °C

Table 4.2 – Table de Taguchi $L_9(3^4)$ développée

N° essai	Référence échantillon	Facteurs			
		t (min)	T (°C)	Q_{tot} (L/min)	Q_{H_2O} (L/min)
1	VL_e01	30	475	5,00	1,25
2	VL_e02	30	550	10,00	2,50
3	VL_e03	30	625	15,00	5,00
4	VL_e04	45	475	10,00	5,00
5	VL_e05	45	550	15,00	1,25
6	VL_e06	45	625	5,00	2,50
7	VL_e07	90	475	15,00	2,50
8	VL_e08	90	550	5,00	5,00
9	VL_e09	90	625	10,00	1,25

t = temps du palier isotherme

T = température du palier

Q_{tot} = débit total atmosphère

Q_{H_2O} = débit de vapeur d'eau

Le choix des niveaux pour les différents facteurs est basé sur l'ensemble des observations expérimentales réalisées par l'étude présentée dans le chapitre 3 ainsi que sur une étude bibliographique approfondie. La durée du palier isotherme est fixée à 30, 45 et 90 minutes. Bien que 30 minutes semblent suffisantes d'après les essais menées par ATG, il est important d'étudier ce facteur et d'évaluer son caractère modulable afin de répondre aux problématiques industrielles, notamment dans le cadre d'un procédé fonctionnant en continu. En plus de la température de 475 °C correspondant à la température minimale permettant d'assurer une dégradation complète de l'élastomère, les températures de 550 °C et 625 °C sont aussi évaluées afin d'étudier si l'augmentation de la température de traitement permet une diminution de la formation de résidus carbonés en surface sans conduire à une dégradation des charges de rCBs.

Les facteurs de débits (total atmosphère Q_{tot} et vapeur d'eau Q_{H_2O}) sont résolument soumis au dimensionnement des différentes parties du pilote PRITherm (réacteur, générateur de vapeur et creuset) afin d'assurer un fonctionnement optimal. Par définition, l'atmosphère primordiale pour le procédé de vapo-thermolyse est la vapeur d'eau surchauffée, c'est donc autour de ce débit que sont basés les différents ratios cibles de la matrice d'expériences, à savoir : le ratio Q_{H_2O}/Q_{tot} assimilé à un "% de vapo-thermolyse" et le ratio $m_{H_2O}/m_{éch}$. Afin de pouvoir appliquer les conditions opératoires de cette étude à une échelle plus importante (semi-industrielle voire industrielle), il est nécessaire de raisonner selon ces ratios. Ainsi,

les niveaux des débits de vapeur d'eau choisis pour ce plan de Taguchi ont été estimés à 1,25 L/min, 2,5 L/min et 5 L/min, ce qui représente une gamme de ratio $m_{H_2O}/m_{éch}$ comprise entre 0,33 et 4 pour une masse du mélange VL utilisée de 50 g. Ces ratios, dont le détail est donné en Annexe H, sont déterminés à partir de travaux théoriques sur le procédé de vapo-thermolyses [Kalitko2010; Kalitko2012].

Le débit total atmosphère a été fixé à 5, 10, et 15 L/min. Sur le pilote PRITherm, le débit minimal du gaz vecteur est fixé expérimentalement à 5 L/min afin de s'accommoder aux contraintes de dimensionnement de l'installation. Les autres débits de 10 et 15 L/min sont étudiés pour évaluer l'influence relative du temps de séjour du volume gazeux (non calculé de manière précise) au sein du réacteur. Pour des raisons liées à la quantité de matière à traiter disponible et à un contrôle du ratio $m_{H_2O}/m_{éch} < 5$, le débit de vapeur d'eau maximal est fixé à 5 L/min dans le cadre de ces travaux. Cette contrainte impose d'ajouter un autre gaz vecteur (N_2) à la vapeur d'eau afin d'atteindre les débits de 10 et 15 L/min. Il est donc intéressant d'évaluer également l'impact de l'effet de mélange/dilution de la vapeur d'eau (% de vapo-thermolyses). Le débit total correspond alors à la somme du débit de vapeur d'eau avec le débit de N_2 . Le détail des résultats liés à ces débits est également donné en Annexe à travers le tableau H.2.

Mesure des réponses (critères d'évaluation)

Les réponses considérées dans ce chapitre s'appuient sur certaines propriétés définies et évaluées dans le chapitre 3. Un résumé comprenant une brève description des réponses ainsi que les techniques d'analyses utilisées est donné dans le tableau 4.3.

Table 4.3 – Réponses évaluées dans le cadre du plan d'expériences par la méthode Taguchi

Outils d'analyse	Réponse(s)	Description(s)
ATG Spectromètre UV	Phase pyrolysable Transmittance Rendement	Étudier la présence d'une phase pyrolysable ou résiduelle.
Adsorption d'azote à 77 K	Surface BET Surface STSA Microporosité	Mesurer la surface spécifique BET, STSA et évaluer la microporosité.
XPS	Rapport O/C	Évaluer la composition atomique de surface.
	Aire du pic C_{2s}	Évaluer la proportion de carbone pyrolytique en surface des rCBs.
RAMAN	$FWHM_D$	Évaluer la nanostructure des particules primaires (désordre/défauts).
DRX	L_a L_c d_{002}	Évaluer la nanostructure des particules primaires (tailles de cristallites).
MET	Taille de particules	Mesurer la taille des particules primaires et observer la structure des agrégats.

Analyse des résultats

L'analyse des résultats s'effectue généralement à partir de deux analyses complémentaires : l'analyse graphique et l'analyse de la variance.

En effet, les résultats numériques d'un plan de Taguchi peuvent être illustrés sous forme de graphique des effets. Ces graphiques permettent de représenter simplement l'évolution de la réponse en fonction des niveaux des différents facteurs. L'analyse consiste à faire figurer, pour chaque facteur étudié, la moyenne des réponses obtenues à ses différents niveaux.

L'analyse de variance (aussi appelée **ANOVA** pour *Analysis of Variance*) permet de discerner, parmi les variations d'une réponse, la part due à l'influence réelle du facteur étudié de la part due au hasard. Ce facteur est alors considéré comme déterminant si son action sur la réponse est statistiquement supérieure à un certain niveau, ou valeur cible, fixé par l'expérimentateur [Vivier2002]. En d'autres termes, cela permet de donner un taux de confiance statistique aux résultats, de chiffrer la contribution de chaque paramètre à la variation globale de la réponse, et de quantifier la part du résidu (ce qui a varié à l'insu de l'expérimentateur) [Chauveau+1994]. Cette analyse de la variance complète l'analyse graphique.

Les résultats expérimentaux de la table de Taguchi sont analysés par une analyse de variance à l'aide du logiciel JMP® 11 de SAS sous la forme de tableaux comportant les éléments suivants (d'après [Goupy+2009]) :

- Les sources de variation : le modèle, les résidus et réponses mesurées.
- Somme des carrés des écarts à la moyenne.
- Degrés de liberté de chaque somme de carrés.
- Carré moyen : somme des carrés divisées par les degrés de liberté.
- Rapport F statistique de Fisher : rapport du carré moyen du modèle à celui des résidus. Si le F de Fischer est élevé, les variations des réponses mesurées sont bien dépendantes des variations des facteurs. En revanche, s'il est proche de 1, les variations des réponses mesurées sont comparables à celle des résidus.
- Probabilité > F (**Prob. > F**) : cette valeur mesure la probabilité qu'au moins un facteur du modèle soit significatif. Une faible valeur indique qu'il y a, au moins, un facteur significatif dans le modèle.

L'analyse de variance propose également de calculer le R^2 . Cette statistique, définie comme étant le rapport de la somme des carrés des réponses calculées à la somme des carrés des réponses mesurées, est donc un indicateur de la qualité du modèle proposé. Lorsque le R^2 est égal à 0, le modèle fournit des réponses calculées égales à la moyenne. En revanche, plus il se rapproche de 1 et plus le modèle permet de retrouver la valeur des réponses mesurées. Un second tableau montre aussi les valeurs du coefficient du modèle ainsi que le rapport de t (*t ratio*) et la valeur-p (ou **Prob > t**) pour chacun des facteurs. Une faible valeur-p indique que le coefficient est statistiquement significatif. Le seuil de signification dans cette étude est fixé pour des valeurs < 0,05 (probabilité que l'hypothèse nulle soit vraie dans moins de 5 % des cas).

4.2 Résultats

4.2.1 Évaluation de la dégradation

Comme expliqué dans la section précédente, trois réponses sont étudiées afin d'évaluer la dégradation de la matrice élastomère : le calcul du rendement, le degré de coloration du toluène par transmittance et enfin la teneur en phase pyrolysable de la charge de rCB, mesurée par ATG. L'intérêt de l'utilisation de ces paramètres a été démontré sur les échantillons rCB références Pyro_rCB_N330 et Vapo_rCB_N330.

Le tableau 4.4 présente le plan d'expériences effectué, avec les réponses expérimentales obtenues. Pour les mêmes raisons de reproductibilité déjà évoquées dans la section 3.1.2, chaque essai a été répété trois fois, puis les rCBs sont mélangés et broyés. Ce protocole permet d'obtenir, pour chaque expérience, un échantillon unique de rCB à étudier en prenant en compte les contraintes expérimentales liées au pilote et à l'ensemble des analyses à mener. Les résultats de rendement, de transmittance et de teneur en phase pyrolysable obtenus pour l'ensemble des essais réalisés ne présentent pas de différences significatives. Effectivement, le rendement des rCBs est compris, selon les conditions, entre 34,13 %m. et 35,42 %m. avec un écart-type maximal évalué à 2,12 %m. pour un essai, ce qui permet de juger du caractère reproductible et acceptable de la mesure. Les valeurs de transmittance sont également toutes supérieures à 97 %, données qui sont également observées pour les noirs de carbone commerciaux, attestant ainsi d'une part très faible voire inexistante de matière élastomère résiduelle. Les teneurs en phase pyrolysable des rCBs sont comprises entre 1,01 %m. et 1,67 %m. avec un écart-type maximal pouvant atteindre 0,60 %m. pour un essai. Bien que ces valeurs soient supérieures au 0,01 %m. obtenu sur le N330, les différences entre les essais ne semblent pas assez significatives pour mettre en avant l'influence d'un ou plusieurs facteurs.

Table 4.4 – Table de Taguchi $L_9(3^4)$ appliquée à l'évaluation de la dégradation

N°	Facteurs				Réponses		
	t (min)	T (°C)	Q_{tot} (L/min)	Q_{H_2O} (L/min)	Rendement (%m.)	Transmittance (%)	Phase pyrolysable (%m.)
1	30	475	5,00	1,25	34,73	97,74	1,06
2	30	550	10,00	2,50	34,96	97,38	1,18
3	30	625	15,00	5,00	34,78	97,81	1,17
4	45	475	10,00	5,00	35,33	97,96	1,15
5	45	550	15,00	1,25	34,88	97,70	1,34
6	45	625	5,00	2,50	34,99	98,67	1,67
7	90	475	15,00	2,50	35,42	98,24	1,10
8	90	550	5,00	5,00	35,41	98,91	1,01
9	90	625	10,00	1,25	34,13	98,63	1,30

Écart-type de la valeur de rendement évalué entre 0,05 et 2,12 %m.

Écart-type de la valeur de transmittance évalué entre 0,08 et 1,25 %

Écart-type de la teneur en phase pyrolysable évalué entre 0,10 et 0,60 %m.

Analyse graphique des effets

Les graphiques des effets des facteurs pour les trois réponses sont présentés respectivement dans les figures 4.1, 4.2 et 4.3. Comme attendu, la proximité de l'ensemble des données obtenues ne permet pas de visualiser simplement l'influence des facteurs sur les réponses présentées. Il semble donc que chacun des neuf essais permet une dégradation satisfaisante

de la matrice élastomère. Bien qu'une analyse graphique des effets soit effectuée, les résultats obtenus ne semblent pas justifier une analyse de variance.

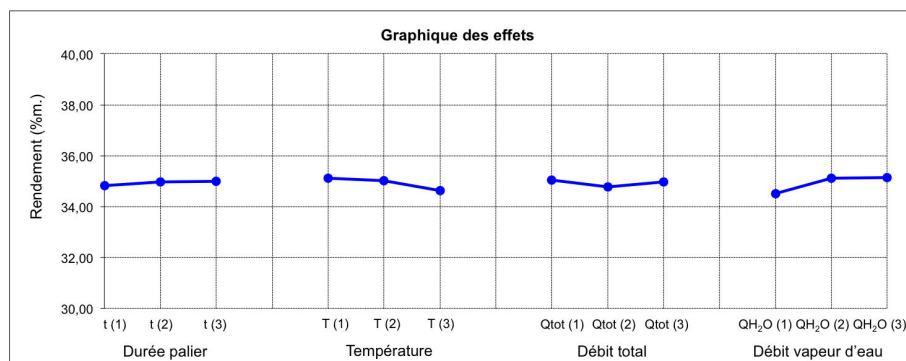


Figure 4.1 – Graphique des effets des facteurs sur la réponse de rendement

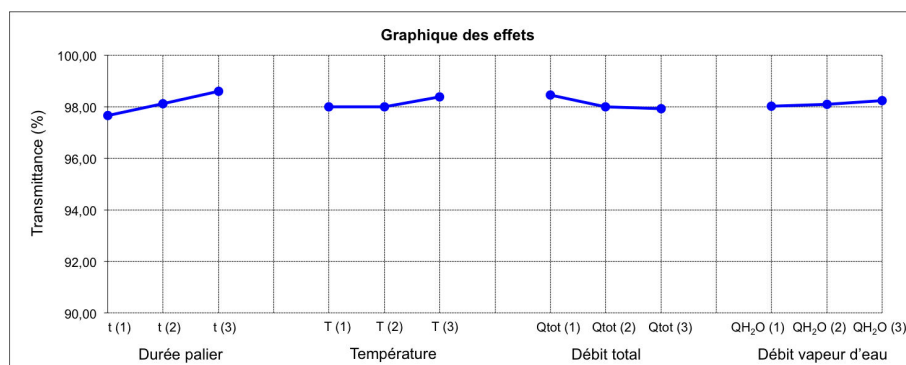


Figure 4.2 – Graphique des effets des facteurs sur la réponse de transmittance

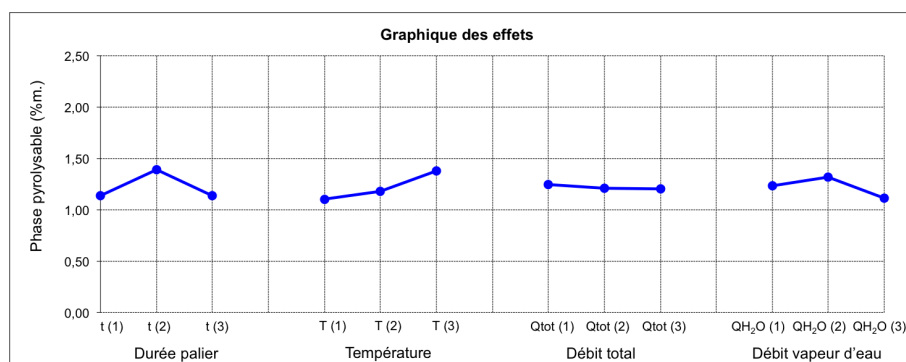


Figure 4.3 – Graphique des effets des facteurs sur la réponse de phase pyrolysable

Les données présentées dans cette section confirment la bonne dégradation de l'élastomère du mélange modèle VL et donc l'efficacité du traitement de vapo-thermolyse pour les différentes conditions testées. L'étape de dégradation étant validée, il convient d'évaluer l'influence de ces conditions sur l'ensemble des propriétés sélectionnées.

4.2.2 Étude des propriétés texturales

Les surfaces spécifiques **BET** et **STSA** ainsi que la microporosité sont évaluées en tant que réponses. Ces données sont les plus pertinentes à retenir à partir des mesures d'isothermes d'adsorption.

Les données du plan d'expériences sont présentées dans le tableau 4.5. Les valeurs de surface spécifique totale **BET** semblent a priori assez proches pour l'ensemble des échantillons, à l'exception de l'essai n°8 (échantillon VL_e08) pour lequel la valeur a augmenté de façon relativement significative jusqu'à 81,93 m²/g par rapport au 76,76 m²/g du noir de carbone N330. La surface spécifique externe **STSA** est évaluée entre 60,75 et 64,34 m²/g et confirme la tendance à la baisse déjà observée dans la section 3.2.2. Logiquement, la microporosité la plus importante est attribuée, par différence, à l'essai n°8 avec une valeur estimée à 17,59 m²/g. Pour les autres essais, la microporosité est comprise globalement entre 11 et 15 m²/g. L'échantillon VL_e08 présente des résultats qui sont sensiblement similaires à ceux observés pour l'échantillon Vapo_rCB_N330, ce qui peut certainement s'expliquer par la proximité de certaines conditions opératoires et en particulier par son atmosphère. En effet, comme pour l'essai de vapo-thermolyse décrit et réalisé dans la section 3.1.2, l'échantillon VL_e08 est soumis à une atmosphère saturée en vapeur d'eau (débit atmosphère totale = débit de vapeur d'eau). Il a été démontré que cette configuration en "100 % de vapo-thermolyse" semble développer une part significative de microporosité, comparativement à une pyrolyse classique.

Table 4.5 – Table de Taguchi $L_9(3^4)$ appliquée à l'évaluation de la surface spécifique

N°	Facteurs				Réponses surface spécifique		
	t (min)	T (°C)	Q_{tot} (L/min)	Q_{H2O} (L/min)	Totale BET (m ² /g)	Externe STSA (m ² /g)	Microporosité (m ² /g)
1	30	475	5,00	1,25	76,16	63,75	12,41
2	30	550	10,00	2,50	74,93	61,70	13,22
3	30	625	15,00	5,00	74,51	60,75	13,76
4	45	475	10,00	5,00	77,86	63,04	14,82
5	45	550	15,00	1,25	74,08	62,43	11,66
6	45	625	5,00	2,50	74,43	62,99	11,44
7	90	475	15,00	2,50	75,63	63,76	11,87
8	90	550	5,00	5,00	81,93	64,34	17,59
9	90	625	10,00	1,25	76,33	64,14	12,68

Écarts-types des valeurs de surface spécifique BET, STSA et de microporosité extrapolée sont évalués entre 0,15 et 2 m²/g.

Analyse graphique des effets

D'après le graphique des effets, présenté dans les figures 4.4, 4.5 et 4.6, les résultats semblent indiquer que plus la durée du palier isotherme augmente et plus les surfaces spécifiques totale **BET** et externe **STSA** augmentent. Une augmentation de la valeur de microporosité est également observée à $t(3) - 90 \text{ min}$. Malgré cette observation, l'augmentation n'est pas significative (moins de 3 m²/g de différence pour chacune des réponses entre $t(1) - 30 \text{ min}$ et $t(3) - 90 \text{ min}$).

Le facteur température ne présente pas d'effet important. Bien qu'une légère tendance à la baisse soit observée pour la réponse de surface spécifique externe **STSA** avec l'augmentation de la température, son ordre de grandeur n'est pas assez significatif ($\simeq 1,5 \%$).

Une tendance à la baisse est observée sur les trois réponses avec l'augmentation du facteur débit total atmosphère. La valeur de surface spécifique externe **STSA** étant relativement

constante (comprise entre 63 et 62 m^2/g), c'est la baisse de la surface spécifique totale BET avec l'augmentation du débit total qui semble le plus impacter la baisse de la microporosité. Ce résultat est probablement indirectement lié à la contribution de réactions hétérogènes associées au temps de séjour du volume gazeux au sein du réacteur. Cela signifie qu'un faible débit $Q_{tot}(1)$ semble plus favoriser le développement de microporosité qu'un débit $Q_{tot}(3)$, significativement plus important (car le temps de séjour du volume gazeux est réduit). De plus, l'augmentation du débit total peut sensiblement affecter le profil de température et donc les échanges convectifs dans le réacteur.

L'influence du débit de vapeur d'eau est également constatée sur les trois réponses, et notamment le niveau haut $Q_{H_2O}(3) - 5 L/min$. Effectivement, la moyenne de la réponse de surface spécifique BET et de microporosité augmente relativement significativement lorsque le paramètre débit de vapeur d'eau change du niveau 1 et 2 ($Q_{tot}(1) = 1,25 L/min$ et $Q_{tot}(2) - 2,5 L/min$) au niveau 3 ($Q_{tot}(3) - 5 L/min$). Une tendance à la baisse moins significative ($\approx 1,1 \%$) semble aussi se dégager concernant la surface spécifique externe STSA. Le graphique des effets pour le facteur débit de vapeur d'eau est résolument influencé par l'essai n°8 dont les résultats attestent d'un développement significatif de microporosité en comparaison avec les autres essais.

Certains effets constatés (évolution de la surface spécifique BET et microporosité) sont à confirmer par une analyse de variance. En revanche, la proximité des résultats obtenus pour la surface spécifique STSA ne justifie pas de conduire cette analyse.

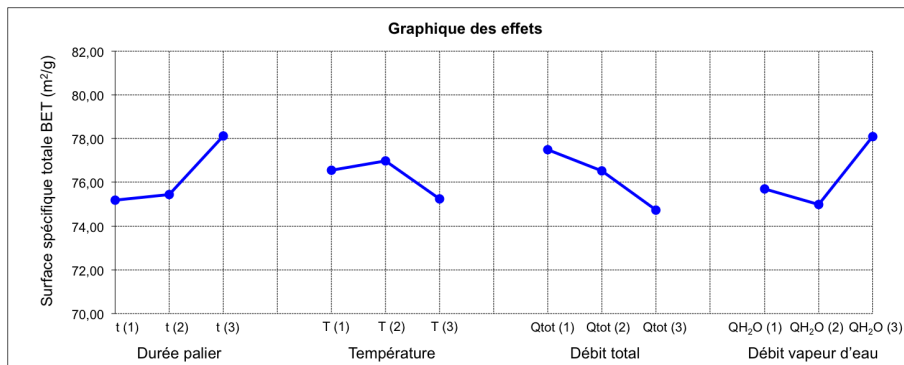


Figure 4.4 – Graphique des effets des facteurs sur la réponse BET

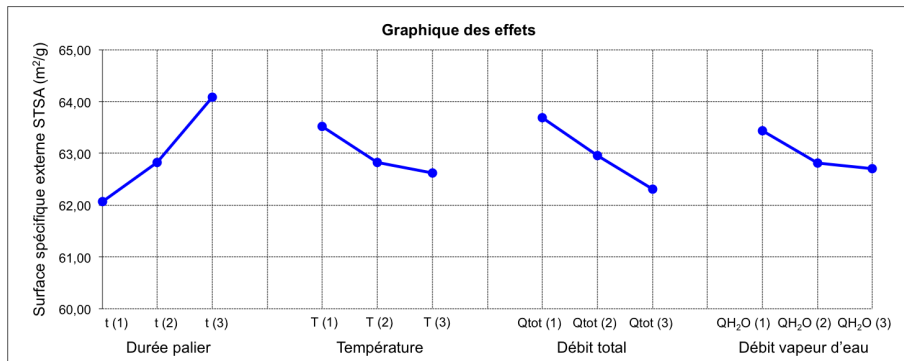


Figure 4.5 – Graphique des effets des facteurs sur la réponse STSA

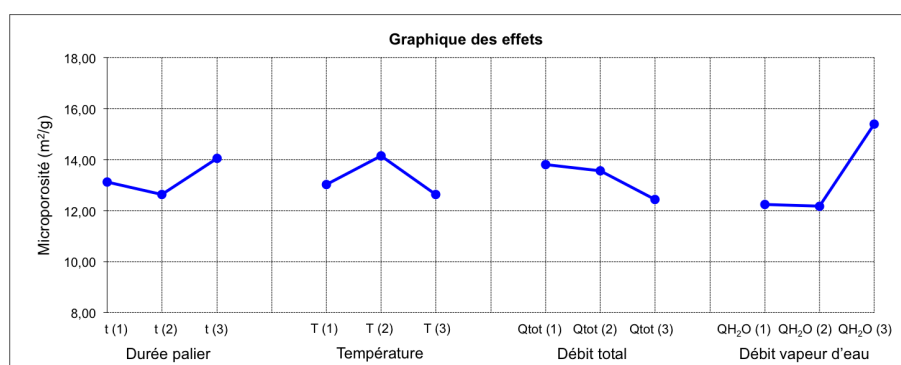


Figure 4.6 – Graphique des effets des facteurs sur la réponse de microporosité

Analyse de variance

Les résultats expérimentaux de la table de Taguchi analysés par une analyse de variance sont présentés dans le tableau 4.6. Les modèles de prédiction des réponses "surface spécifique BET" et "microporosité" ont des valeurs F supérieures à 1 mais relativement peu importantes (respectivement 5,54 et 3,15). Par conséquent, les valeurs de Prob. > F sont évaluées à 0,0629 et 0,1463, ce qui est supérieur au seuil de signification de 0,05. Ce constat indique un bruit de fond non négligeable (certainement lié à la proximité des résultats), les prédictions sont alors statistiquement peu significatives. Effectivement, l'importance du bruit de fond ne permet d'expliquer, par le calcul du R^2 , que 85 % et 76 % des données issues respectivement des réponses de surface spécifique BET et microporosité.

Table 4.6 – Analyse de variance du plan de Taguchi (réponses BET et microporosité)

Source	Surface spécifique BET			Microporosité		
	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen
Modèle	4	40,97	10,24	4	42,56	10,64
Résidus	4	7,39	1,85	4	14,62	3,65
Total	8	48,36		8	57,18	
Rapport F		5,54			3,15	
Prob. >F		0,0629			0,1463	
R carré		0,85			0,76	

Source	Surface spécifique BET				Microporosité			
	Coeff.	Erreur type	t ratio	Prob >t	Coeff.	Erreur type	t ratio	Prob >t
Constante	76,67	0,47	164,63	< 0,0001*	13,55	0,46	29,28	< 0,0001*
Durée palier	1,54	0,53	2,88	0,0449*	0,57	0,53	1,07	0,3434
Température	-0,65	0,55	-1,17	0,3076	-0,20	0,55	-0,37	0,7311
Débit total	-1,38	0,55	-2,49	0,0673	-0,69	0,55	-1,25	0,2781
Débit eau	1,37	0,54	2,51	0,0662	1,69	0,54	3,12	0,0355*

*Significatif (seuil de signification : 0,05)

Les coefficients calculés du modèle de prédiction de la surface spécifique BET sont relativement faibles (compris entre -1,38 et 1,54) par rapport au terme constant de 76,67. Il n'y a que la durée du palier qui semble statistiquement significative (valeur-p à 0,0449) tandis que les

autres facteurs ne dépassent pas le seuil de signification fixé à 0,05. La valeur positive du coefficient estimé pour le facteur débit de vapeur d'eau (1,37) confirme son influence sur l'augmentation de cette réponse.

C'est l'effet du débit de vapeur d'eau qui semble contribuer majoritairement à la prédiction de la réponse microporosité (coefficient de 1,69). De plus, les données présentées dans la colonne **Prob > t** permettent de souligner que ce facteur est également le seul statistiquement significatif (valeur-p à 0,0355). Ce résultat est vraisemblablement lié à l'essai n°8, réalisé avec une atmosphère chargée à 100 % en vapeur d'eau qui favorise le développement d'une microporosité par activation partielle du noir de carbone de la même manière que ce qui a été observé pour l'échantillon Vapo_rCB_N330. Les autres facteurs ne sont pas statistiquement significatifs (valeurs-p comprises entre 0,7311 pour la température et 0,2781 pour le débit total).

Bien que non significatifs, il faut noter que les facteurs "température" et "débit total" présentent des coefficients négatifs, ce qui confirme la baisse observée pour les deux réponses étudiées sur le graphique des effets avec l'augmentation de ces deux facteurs.

Les réponses des modèles respectifs de la surface spécifique **BET** et de la microporosité sont formulées à partir des équations (4.2.1) et (4.2.2).

$$\begin{aligned}
 \text{Surface spécifique BET (m}^2\text{/g)} = & 76,67 + 1,54 * \left(\frac{(\text{Durée du palier (min)}) - 60}{30} \right) \\
 & - 0,65 * \left(\frac{(\text{Température (}^\circ\text{C)}) - 550}{75} \right) \\
 & - 1,38 * \left(\frac{(\text{Débit total (L/min)}) - 10}{5} \right) \\
 & + 1,37 * \left(\frac{(\text{Débit d'eau (L/min)}) - 3,125}{1,875} \right)
 \end{aligned} \tag{4.2.1}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Microporosité (m}^2\text{/g)} = & 13,55 + 0,57 * \left(\frac{(\text{Durée du palier (min)}) - 60}{30} \right) \\
 & - 0,20 * \left(\frac{(\text{Température (}^\circ\text{C)}) - 550}{75} \right) \\
 & - 0,69 * \left(\frac{(\text{Débit total (L/min)}) - 10}{5} \right) \\
 & + 1,69 * \left(\frac{(\text{Débit d'eau (L/min)}) - 3,125}{1,875} \right)
 \end{aligned} \tag{4.2.2}$$

4.2.3 Étude des propriétés chimiques

L'étude des propriétés chimiques dans ce plan d'expériences se concentre sur la composition élémentaire de surface et, en particulier sur le rapport O/C caractéristique de l'état d'oxydation du carbone, ainsi que sur l'aire du pic C_2 issu du traitement d'ajustement du pic de coeur C_{1s} des analyses XPS et caractéristique de la proportion de carbone pyrolytique. Ces données se sont révélées discriminantes dans la section 3.2.3 vis-à-vis des traitements de pyrolyse et vapo-thermolyse en comparaison avec la charge référence N330.

D'après le tableau 4.7, le rapport O/C obtenu pour les échantillons du plan d'expériences est compris entre 0,0337 pour l'essai n°3 et 0,0476 pour l'essai n°9. Ces données, sensiblement du même ordre de grandeur que pour les échantillons Pyro_rCB_N330 (0,0382) et Vapo_rCB_N330 (0,0442), attestent d'une oxydation superficielle plus importante que la référence N330 (0,0170). Les échantillons VL_e04, VL_e07, VL_e08 et VL_e09 présentent en particulier des rapports O/C légèrement plus élevés que l'échantillon Vapo_rCB_N330, ce qui signifie que des atomes d'oxygène présents dans la vapeur d'eau ont pu réagir à la surface du rCB. Le phénomène d'oxydation semble être alors plus prononcé durant les essais n°4, n°7, n°8 et n°9 que pendant l'essai référence de vapo-thermolyse.

Les résultats de l'aire du pic C_2 sont compris entre 5,31 % pour l'essai n°1 et 1,22 % pour l'essai n°9. Bien que les valeurs calculées pour l'ensemble des échantillons soient majoritairement inférieures à 3-4 %, certaines restent relativement proches des 5-6 % observés pour les rCBs Pyro_rCB_N330 et Vapo_rCB_N330. Cette observation suggère que certains paramètres opératoires semblent avoir une influence sur l'aire du pic C_2 et donc sur la proportion de carbone pyrolytique en surface des rCBs. L'hypothèse selon laquelle une atmosphère chargée en vapeur d'eau surchauffée permettrait, par une oxydation contrôlée, de limiter la présence de "char" ou carbone pyrolytique en surface des particules de noirs de carbone avait été énoncée par CRANE et al. [Crane+1978]. L'analyse graphique des effets et l'analyse de variance devraient confirmer et appuyer ces observations en prenant en compte les facteurs liés au procédé de vapo-thermolyse.

Table 4.7 – Table de Taguchi $L_9(3^4)$ appliquée au rapport O/C et à l'aire du pic C_2 (données issues d'analyses XPS)

N°	Facteurs				Réponses	
	t (min)	T (°C)	Q_{tot} (L/min)	Q_{H_2O} (L/min)	Rapport O/C (%at.)	Aire du pic C_2 (%)
1	30	475	5,00	1,25	0,0421	5,31
2	30	550	10,00	2,50	0,0370	3,34
3	30	625	15,00	5,00	0,0337	2,91
4	45	475	10,00	5,00	0,0471	4,53
5	45	550	15,00	1,25	0,0399	3,08
6	45	625	5,00	2,50	0,0419	2,33
7	90	475	15,00	2,50	0,0451	3,5
8	90	550	5,00	5,00	0,0448	2,08
9	90	625	10,00	1,25	0,0476	1,22

Analyse graphique des effets

L'analyse graphique des effets est présentée dans les figures 4.7 et 4.8.

La durée du palier est le seul facteur présentant une tendance significative à la hausse avec l'augmentation du rapport O/C d'environ 18 % entre $t(1)$ - 30 min et $t(3)$ - 90 min. Effectivement, une exposition prolongée des rCBs au sein d'une atmosphère chargée en

vapeur d'eau pour des températures comprises entre 475 °C et 625 °C semble accroître le phénomène d'oxydation en surface de ces particules. De plus, l'augmentation de la durée du palier provoque également une baisse de l'aire associée au pic C₂ passant de 3,85 % à 2,27 %. Un long temps de séjour (90 min) permet de favoriser les réactions oxydantes entre le milieu et la surface des particules de noir de carbone, réduisant ainsi la part de carbone pyrolytique la recouvrant partiellement.

Le graphique des effets montre que le changement de la température de traitement entre le niveau $T(1)$ - 475 °C et les niveaux $T(2)$ - 550 °C et $T(3)$ - 625 °C engendre une diminution du rapport O/C d'environ 8-9 %. La faible stabilité thermique de certaines fonctions oxygénées (acides carboxyliques, anhydrides, etc.) peut expliquer ce résultat. Une diminution relativement significative de l'aire du pic C₂ est également observée. Cette baisse est estimée à environ 36 % entre $T(1)$ - 475 °C et $T(2)$ - 550 °C puis environ 24 % supplémentaire entre $T(2)$ - 550 °C et $T(3)$ - 625 °C. L'augmentation de la température semble donc avoir une influence positive sur la réduction du carbone pyrolytique en surface des rCBs. Les hautes températures de traitement semblent minimiser l'adsorption de composés hydrocarbonés en surface des particules de noirs de carbone et donc limiter la formation de carbone pyrolytique.

L'augmentation du débit total atmosphère diminue également le rapport O/C entre les niveaux $Q_{tot}(2)$ - 10 L/min et $Q_{tot}(3)$ - 15 L/min d'environ 9 % alors que le passage du niveau $Q_{tot}(1)$ - 5 L/min à $Q_{tot}(2)$ - 10 L/min ne présente qu'une augmentation non significative (<2 %). Ce résultat peut s'expliquer par une diminution du temps de séjour du volume gazeux au sein du réacteur, limitant ainsi les éventuelles réactions oxydantes généralement favorisées par une exposition prolongée au sein du milieu oxydant. En revanche, l'augmentation du débit total ne semble pas impacter l'aire du pic C₂ (le Δ de la réponse étant <5 % sans tendance associée).

Le facteur "débit de vapeur d'eau" ne semble pas avoir d'influence sur les réponses "rapport O/C" ou "Aire du pic C₂". En effet, la différence de la moyenne du rapport O/C entre la valeur basse $Q_{H_2O}(1)$ - 1,25 L/min et $Q_{H_2O}(3)$ - 5 L/min n'est estimée qu'à 0,0014, ce qui n'est pas statistiquement exploitable. De plus, l'augmentation du débit de vapeur d'eau ne présente pas d'efficacité significative sur l'aire du pic C₂ (le Δ de la réponse étant également <5 % sans tendance associée). Ce constat peut s'avérer intéressant afin de mettre en avant que l'augmentation du ratio $m_{H_2O}/m_{éch}$ étudiée dans le cadre de ce plan de Taguchi ne présente pas d'influence sur la proportion de carbone pyrolytique en surface des charges de rCBs.

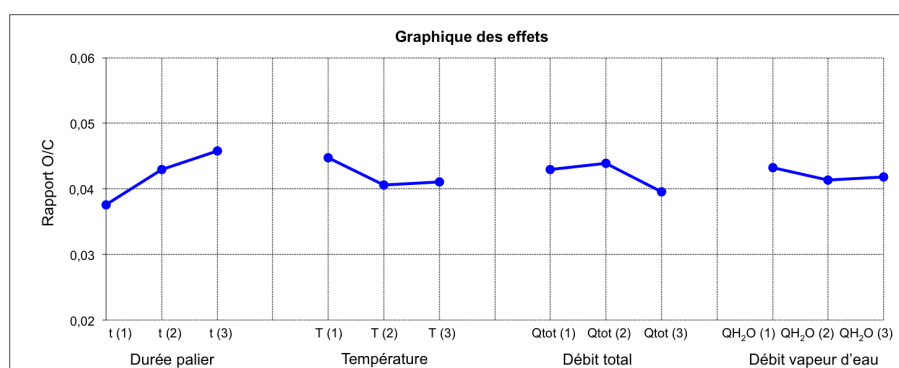


Figure 4.7 – Graphique des effets des facteurs sur la réponse "Rapport O/C" issue de l'analyse XPS

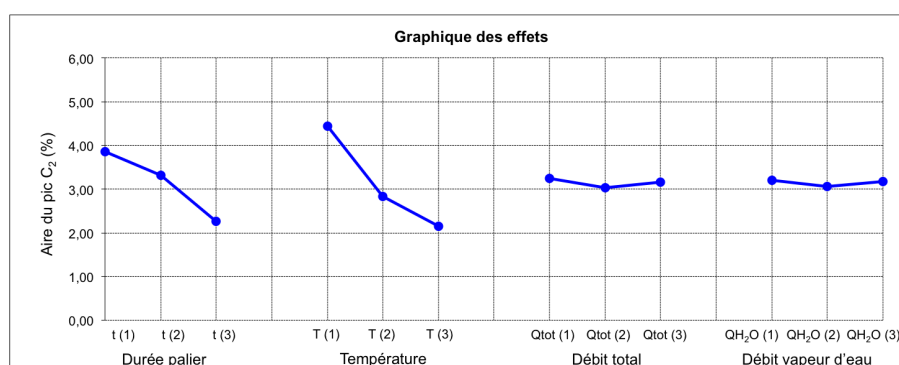


Figure 4.8 – Graphique des effets des facteurs sur la réponse "Aire du pic C₂ (%)" issue de l'analyse XPS

Analyse de variance

La contribution statistique de chaque facteur a été calculée par une analyse de variance avec la méthode standard des moindres carrés pour la régression linéaire. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.8.

Parmi les deux réponses étudiées dans cette partie, seul le modèle déterminé pour l'aire du pic C₂ est statistiquement significatif. La valeur de $\text{Prob.} > F$ (0,0062) indique une faible probabilité que les moyennes des réponses soient influencées par le bruit de fond. Ce résultat justifie l'explication de 95 % des données de cette réponse par le modèle. Les coefficients du modèle pour cette réponse permettent de confirmer les observations réalisées à partir des graphiques des effets. La température est le paramètre qui contribue le plus à diminuer l'aire du pic C₂ (coefficient de -1,15 avec une valeur-p calculée à 0,0017) suivie de la durée du palier isotherme (coefficient de -0,77 avec une valeur-p calculée à 0,0064). La baisse de l'aire du pic C₂ liée à la diminution de la proportion de carbone pyrolytique semble donc résulter de réactions oxydantes en surface favorisées principalement par un long temps de séjour et une température de traitement relativement importante. Ce résultat est représenté graphiquement dans la figure 4.9 sous la forme d'une surface de réponse.

Par conséquent, une vapo-thermolyse réalisée selon ces conditions doit permettre la récupération d'un rCB dont la nature chimique du carbone en surface se rapproche le plus des noirs de carbone commerciaux. L'influence prépondérante du facteur température sur la diminution de la proportion de carbone pyrolytique a notamment été mise en avant dans le cadre de la pyrolyse sous vide [Darmstadt+1994]. Cependant, comme observé avec les graphiques des effets, l'effet du débit total et du débit de vapeur d'eau est considéré comme non significatif. Pour ces deux facteurs, le bruit de fond est prépondérant et pourrait être lié à un possible effet d'interaction.

La valeur critique $\text{Prob.} > F$ (0,1967) pour le modèle qui prédit le rapport O/C est supérieure au seuil de signification. Le calcul du R^2 ne permet d'expliquer que 72 % des données. Ce modèle n'apparaît donc pas très fiable pour estimer les résultats de cette réponse. Malgré la proximité des réponses, la durée du palier est le facteur qui présente le coefficient le plus relativement significatif (0,0036) par rapport aux autres, ce qui confirme l'observation faite à partir du graphique des effets associé.

Table 4.8 – Analyse de variance du plan de Taguchi (réponses Rapport O/C et Aire du pic C₂)

	Rapport O/C (%at.)			Aire du pic C ₂ (%)		
Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen
Modèle	4	0,0001	< 0,0001	4	11,76	2,94
Résidus	4	< 0,0001	< 0,0001	4	0,59	0,14
Total	8	0,0002		8	12,33	
Rapport F		2,52			20,70	
Prob. >F		0,1967			0,0062*	
R carré		0,72			0,95	

	Rapport O/C (%at.)				Aire du pic C ₂ (%)			
Source	Coeff.	Erreur type	t ratio	Prob >t	Coeff.	Erreur type	t ratio	Prob >t
Constante	0,0427	0,0012	35,52	< 0,0001*	3,02	0,13	23,35	0,0001*
Durée palier	0,0036	0,0014	2,62	0,0586	-0,77	0,15	-5,22	0,0064*
Température	-0,0019	0,0014	-1,29	0,2659	-1,15	0,15	-7,45	0,0017*
Débit total	-0,0017	0,0014	-1,18	0,3049	-0,04	0,15	-0,25	0,8156
Débit eau	-0,0005	0,0014	-0,37	0,7330	-0,00	0,15	-0,00	0,9982

*Significatif (seuil de signification : 0,05)

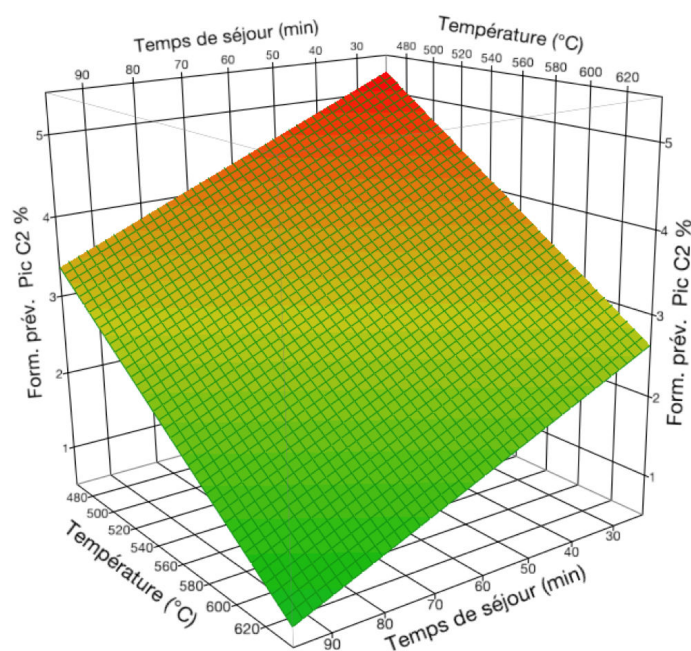


Figure 4.9 – Surface de réponse de l'aire du pic C₂ en fonction des deux facteurs statistiquement significatifs (durée du palier et température)

Les réponses des modèles respectifs du rapport O/C et de l'aire du pic C₂ sont formulées à partir des équations (4.2.3) et (4.2.4).

$$\begin{aligned}
 \text{Rapport O/C} = & 0,0427 + 0,0036 * \left(\frac{(\text{Durée du palier (min)}) - 60}{30} \right) \\
 & - 0,0019 * \left(\frac{(\text{Température (°C)}) - 550}{75} \right) \\
 & - 0,0017 * \left(\frac{(\text{Débit total (L/min)}) - 10}{5} \right) \\
 & - 0,0005 * \left(\frac{(\text{Débit d'eau (L/min)}) - 3,125}{1,875} \right)
 \end{aligned} \tag{4.2.3}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Aire du pic C}_2 \text{ (\%)} = & 3,02 - 0,77 * \left(\frac{(\text{Durée du palier (min)}) - 60}{30} \right) \\
 & - 1,15 * \left(\frac{(\text{Température (°C)}) - 550}{75} \right) \\
 & - 0,04 * \left(\frac{(\text{Débit total (L/min)}) - 10}{5} \right) \\
 & - 0,00 * \left(\frac{(\text{Débit d'eau (L/min)}) - 3,125}{1,875} \right)
 \end{aligned} \tag{4.2.4}$$

4.2.4 Étude des propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales dans ce chapitre est divisée en fonction des informations obtenues à partir des techniques complémentaires que sont la spectroscopie RAMAN et la DRX. La DRX, à travers l'analyse des deux pics principaux (ajustés) du carbone, permet d'approximer les valeurs associées aux tailles de domaine L_a et L_c ainsi qu'à la distance inter-feuillets $d_{(002)}$.

Conformément à la section 3.2.5, c'est la largeur à mi-hauteur de la bande D ($FWHM_D$) qui est définie comme la réponse la plus pertinente à extraire de l'analyse RAMAN. Pour rappel, cet indicateur est proportionnel à la densité de défauts, désordre et/ou bords de domaines graphéniques. L'étude de ces réponses est nécessaire afin de mettre en avant l'influence des conditions opératoires du procédé de vapo-thermolyse sur les propriétés structurales des charges de rCBs.

Spectroscopie RAMAN

Les résultats de la largeur à mi-hauteur de la bande D ($FWHM_D$) sont présentés dans le tableau 4.9. Seule la valeur de l'échantillon VL_e01, estimée à 249 cm^{-1} , semble être la plus proche de celle obtenue pour l'échantillon référence N330 (246 cm^{-1}). L'information obtenue par la spectroscopie RAMAN est considérée, pour les raisons invoquées dans la section 3.2.5, comme une information statistiquement plus représentative du volume (*bulk*) des particules primaires de noir de carbone. Ce résultat pourrait alors signifier que la matrice carbonée du rCB récupéré après l'essai n°1 de ce plan d'expérience n'est que très peu modifiée par le procédé de vapo-thermolyse comparativement aux autres essais, ce qui peut paraître logique étant donné les conditions opératoires relativement faibles (30 minutes à 475 °C) définies lors de ce traitement.

Les valeurs de $FWHM_D$ pour l'ensemble des autres échantillons sont comprises entre 259 et 279 cm^{-1} . Ces valeurs sont supérieures au 246 cm^{-1} obtenu pour le N330 et se rapprochent pour la majorité de celles obtenues pour les rCBs Pyro_rCB_N330 et Vapo_rCB_N330 (respectivement 266 et 276 cm^{-1}). L'évolution des largeurs à mi-hauteur de D dans ce sens indique une densité de défauts plus importante au sein de la matrice carbonée (effets de bords, fonctionnalisation, augmentation de la distance inter-feuillet, insertion d'hétéroatomes ou encore distortion de plans). Une diminution de la taille de domaine L_a peut également traduire une augmentation de cette largeur de bande D.

Table 4.9 – Table de Taguchi $L_9(3^4)$ appliquée à la largeur à mi-hauteur de la bande D ($FWHM_D$) issue de l'analyse RAMAN

N°	Facteurs				Réponse
	t (min)	T (°C)	Q_{tot} (L/min)	Q_{H_2O} (L/min)	$FWHM_D$ (cm^{-1})
1	30	475	5,00	1,25	249
2	30	550	10,00	2,50	275
3	30	625	15,00	5,00	276
4	45	475	10,00	5,00	269
5	45	550	15,00	1,25	259
6	45	625	5,00	2,50	274
7	90	475	15,00	2,50	261
8	90	550	5,00	5,00	273
9	90	625	10,00	1,25	279

Analyse graphique des effets

L'analyse graphique des effet pour la réponse " $FWHM_D$ " de l'analyse RAMAN est présentée dans la figure 4.10.

La différence observée entre la moyenne basse de réponse $t(1) - 30 \text{ min}$ et la moyenne haute $t(3) - 90 \text{ min}$ pour la durée du palier ne présente qu'une faible augmentation ($\approx 1,5 \%$). Ce facteur n'est donc pas considéré comme très influant dans l'évolution de $FWHM_D$.

La température est le facteur présentant l'augmentation de la réponse la plus significative parmi ceux étudiés. En effet, une tendance à la hausse de la valeur de largeur à mi-hauteur de D entre le passage du niveau $T(1) - 475 \text{ }^\circ\text{C}$ au niveau $T(2) - 550 \text{ }^\circ\text{C}$ puis du niveau $T(2) - 550 \text{ }^\circ\text{C}$ à $T(3) - 625 \text{ }^\circ\text{C}$ est constaté. Cette augmentation est estimée à 6% entre $T(1)$ et $T(3)$. L'augmentation de la température de traitement semble donc favoriser le développement de défauts/désordre au sein de la matrice carbonée. Il faut cependant rappeler que ce résultat (hausse de $FWHM_D$ avec l'augmentation de la température) n'est à priori valable que pour un régime de pyrolyse (au sens thermique et non environnemental) comprenant les températures étudiées dans ce travail. Pour des carbones "graphitisables", l'augmentation de la température dans un régime de graphitisation (compris entre 800 et $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ selon les types de carbone) démontre généralement une diminution importante de la bande D. Cette observation paraît alors cohérente avec les travaux relatifs à l'influence prédominante de la température sur le profil et les paramètres RAMAN des matériaux carbonés (chars ou pyrocarbones) [Bernard+2010 ; Ferrari+2004 ; Mallet2014 ; McDonaldWharry+2013 ; Smith+2016a].

Le facteur débit total ne semble pas présenter de tendance sur les trois niveaux testés. La diminution de la valeur moyenne de $FWHM_D$ au niveau $Q_{tot}(3)$ peut être liée à un débit total trop important (15 L/min) affectant le profil de température dans le réacteur. Un possible effet d'interaction entre le niveau haut du facteur débit total et le facteur température est alors envisagé.

Une tendance linéaire peut s'observer pour le facteur débit de vapeur d'eau. Effectivement, une hausse de la valeur moyenne de $FWHM_D$ est remarquée entre le passage du niveau $Q_{H_2O}(1) - 1,25 \text{ L/min}$ au niveau $Q_{H_2O}(3) - 5 \text{ L/min}$ ($\approx 3,8 \%$). Un débit de vapeur d'eau important semble donc faire augmenter la densité de défauts/désordre au sein de la matrice carbonée. Ce résultat peut être associé, lorsque l'atmosphère de traitement est proportionnellement plus saturée en vapeur d'eau surchauffée, à des phénomènes prononcés de fonctionnalisation de bords de cristallites ou d'insertion d'hétéroatomes (notamment oxygène) dans la nanostructure des rCBs.

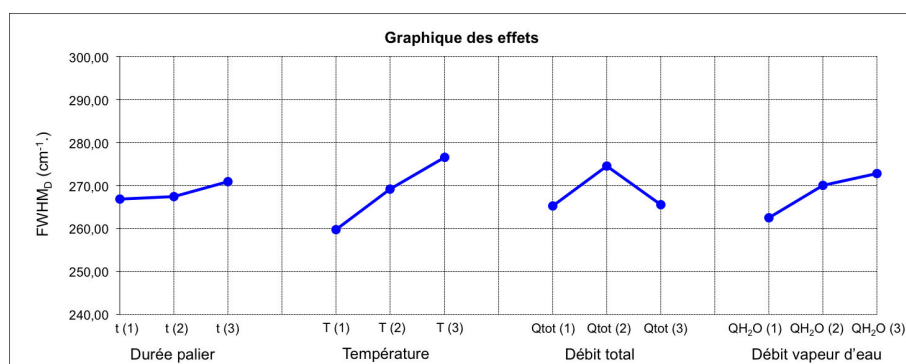


Figure 4.10 – Graphique des effets des facteurs sur la réponse " $FWHM_D$ " issue de l'analyse RAMAN

Analyse de variance

La contribution statistique de chaque facteur a été calculée par une analyse de variance avec la méthode standard des moindres carrés pour la régression linéaire. Les résultats pour la réponse "FWHM_D" issue de l'analyse RAMAN sont présentés dans le tableau 4.10.

Le modèle déterminé pour la largeur à mi-hauteur de la bande D n'est pas statistiquement significatif. La valeur de Prob. > F (0,1662) indique une probabilité non négligeable que les moyennes des réponses soient influencées par le bruit de fond. Ce résultat justifie l'explication de seulement 74 % des données par le modèle. Dans ce modèle, la température est le facteur qui présente le coefficient le plus important (8,40) suivi du débit de vapeur d'eau (coefficient de 4,68), de la durée du palier (coefficient de 2,08) puis du débit total (coefficient de 0,13). A noter également que ces coefficients sont positifs pour les quatre facteurs étudiés. Parmi ces facteurs, seul la température possède un résultat de Prob > t statistiquement significatif (valeur-p à 0,0453), confirmant ainsi l'observation préalablement effectuée par le graphique des effets.

Table 4.10 – Analyse de variance du plan de Taguchi (réponse FWHM_D)

FWHM _D				
Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	
Modèle	4	587,77	146,94	
Résidus	4	205,20	51,30	
Total	8	792,97		
Rapport F		2,86		
Prob. >F		0,1662		
R carré		0,74		

FWHM _D				
Source	Coeff.	Erreur type	t ratio	Prob >t
Constante	269,28	2,45	109,74	< 0,0001*
Durée palier	2,08	2,81	0,74	0,5003
Température	8,40	2,92	2,87	0,0453*
Débit total	0,13	2,92	0,05	0,9658
Débit eau	4,68	2,87	1,63	0,1786

*Significatif (seuil de signification : 0,05)

La réponse du modèle pour la largeur à mi-hauteur de la bande D est formulée à partir de l'équation (4.2.5).

$$\begin{aligned}
 \text{FWHM}_D = & 269,28 + 2,08 * \left(\frac{(\text{Durée du palier (min)}) - 60}{30} \right) \\
 & + 8,40 * \left(\frac{(\text{Température (°C)}) - 550}{75} \right) \\
 & + 0,13 * \left(\frac{(\text{Débit total (L/min)}) - 10}{5} \right) \\
 & + 4,68 * \left(\frac{(\text{Débit d'eau (L/min)}) - 3,125}{1,875} \right)
 \end{aligned} \tag{4.2.5}$$

DRX

Les résultats des tailles de domaine d'un cristallite (L_a , L_c et $d_{(002)}$) estimées par analyse DRX sont présentés dans le tableau 4.11. Les tailles de domaine L_a sont comprises entre 2,2 et 2,3 nm, les hauteurs de domaine L_c entre 1,79 et 1,92 nm et les distances inter-feuillets $d_{(002)}$ entre 3,588 et 3,668 Å pour les échantillons étudiés dans ce plan d'expériences. De plus, les profils des raies (002) et (10) confirment également la conservation du caractère turbostratique des échantillons du plan d'expériences.

Ces données sont consistantes avec les résultats obtenus pour les échantillons Pyro_rCB_N330 et Vapo_rCB_N330. Effectivement, alors que la taille de domaine L_a ne présente pas un changement considérable, une augmentation similaire de la hauteur de domaine L_c et une diminution de la distance interfeuillelet $d_{(002)}$ est observée plus ou moins significativement pour les différents rCBs par rapport à la charge de N330 initiale. L'évolution de ces réponses est à attribuer à la modification de la matrice carbonée et du désordre associé à la structure turbostratique de base du noir de carbone N330. Les causes de l'augmentation de la hauteur de domaine L_c peuvent être principalement dues à la présence de défauts localisés, d'empilement de plans de graphène, aux décalages aléatoires (dislocations) entre les couches adjacentes d'un cristallite, à l'évolution de la teneur en carbone amorphe ou encore aux contraintes subies au sein des particules primaires. Ce sont d'ailleurs ces contraintes qui, par effet de compression et/ou de distortions des plans de graphène, sont certainement liées aux valeurs plus faibles de la distance interfeuillelet $d_{(002)}$ des cristallites de rCBs par rapport à ceux du N330 (estimée à 3,662 Å).

Table 4.11 – Table de Taguchi $L_9(3^4)$ appliquée aux tailles de domaine d'un cristallite de rCB

N°	Facteurs				Réponses		
	t (min)	T (°C)	Q_{tot} (L/min)	Q_{H_2O} (L/min)	L_a (nm)	L_c (nm)	d_{002} (Å)
1	30	475	5,00	1,25	2,2	1,92	3,610
2	30	550	10,00	2,50	2,2	1,84	3,639
3	30	625	15,00	5,00	2,3	1,83	3,595
4	45	475	10,00	5,00	2,2	1,88	3,668
5	45	550	15,00	1,25	2,3	1,83	3,639
6	45	625	5,00	2,50	2,3	1,82	3,624
7	90	475	15,00	2,50	2,2	1,84	3,646
8	90	550	5,00	5,00	2,3	1,83	3,631
9	90	625	10,00	1,25	2,3	1,79	3,646

Analyse graphique des effets

L'analyse graphique des effets est présentée dans les figures 4.11, 4.12 et 4.13.

La température semble être le seul facteur pour lequel la taille de domaine L_a présente une différence d'au moins 0,1 nm entre le niveau $T(1)$ - 475 °C avec une valeur moyenne de 2,2 nm et le niveau $T(3)$ - 625 °C avec une valeur moyenne de 2,3 nm. Pour rappel, la mesure de cette réponse L_a est soumise à une incertitude relative liée au recouvrement partiel du pic (10) du diffractogramme. Les faibles évolutions constatées pour la taille de domaine L_a parmi les autres facteurs (durée du palier, débit total et débit de vapeur d'eau) ne sont pas assez significatives pour proposer une interprétation pertinente. L'analyse de variance est donc nécessaire afin de confirmer ces tendances.

Une tendance à la baisse de la réponse L_c est observée pour les facteurs durée de palier et température. En effet, la moyenne calculée de hauteur de domaine diminue de 1,86 à 1,82 nm

entre les niveaux $t(1)$ - 30 min et $t(3)$ - 90 min et diminue également de 1,88 à 1,81 nm entre les niveaux $T(1)$ - 475 °C et $T(3)$ - 625 °C. Il semble alors qu'un temps de séjour prolongé et qu'un traitement à plus haute température fassent baisser la hauteur de domaine L_c jusqu'à un niveau relativement proche de ce qui est observé pour la charge de N330 (1,76 nm). Ce résultat pourrait être expliqué par un phénomène de relaxation/dissipation de contraintes subies par les cristallites lorsque le temps de séjour et la température au sein du réacteur sont assez importants.

Les facteurs débit total et débit de vapeur d'eau ne semblent pas influencer de manière significative l'ensemble de ces réponses. Ces facteurs présentent graphiquement le même comportement vis-à-vis de la taille de domaine L_a avec une baisse constatée (à 2,23 nm) sur le niveau intermédiaire, respectivement pour les niveaux $Q_{tot}(2)$ - 10 L/min et $Q_{H_2O}(2)$ - 2,5 L/min. Aucune tendance significative n'est observée pour ces deux facteurs concernant la hauteur de domaine L_c .

Les moyennes calculées de la distance inter-feuillet $d_{(002)}$ pour chaque niveau des facteurs sont comprises entre 3,60 et 3,64 Å et ne présentent pas de tendance significative. En effet, l'ordre de grandeur des différences obtenues pour ces résultats ne permet pas d'étudier rigoureusement l'impact des facteurs sur le $d_{(002)}$. L'analyse de variance ne sera pas effectuée pour cette réponse.

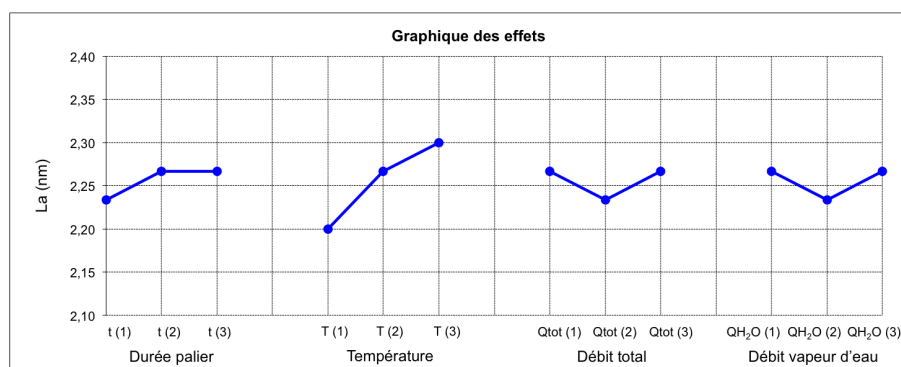


Figure 4.11 – Graphique des effets des facteurs sur la réponse "Taille de domaine L_a (nm)" issue de l'analyse DRX

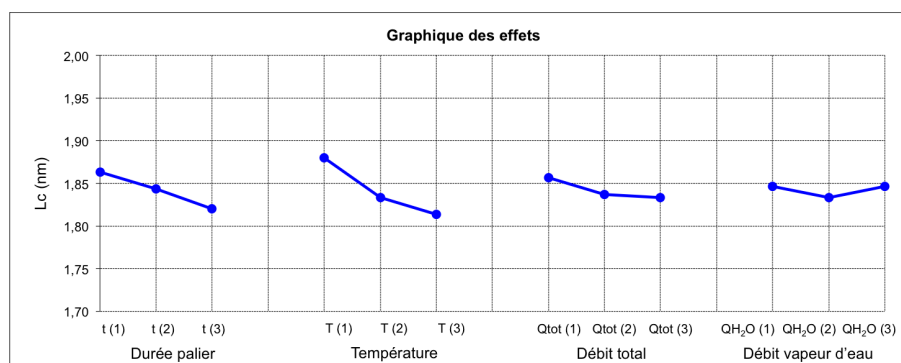


Figure 4.12 – Graphique des effets des facteurs sur la réponse "Hauteur de domaine L_c (nm)" issue de l'analyse XPS

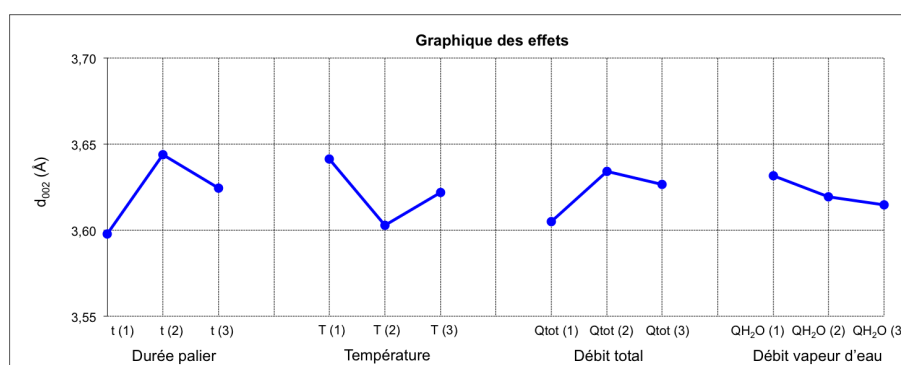


Figure 4.13 – Graphique des effets des facteurs sur la réponse "Distance inter-feuillet d_{002} (Å)" issue de l'analyse XPS

Analyse de variance

La contribution statistique de chaque facteur a été calculée par une analyse de variance avec la méthode standard des moindres carrés pour la régression linéaire. Les résultats pour les réponses issues de l'analyse de DRX sont présentés dans le tableau 4.12.

La valeur critique $\text{Prob.} > F$ (0,1833) pour le modèle qui prédit la taille de domaine L_a est supérieure au seuil de signification. Le calcul du R^2 ne permet d'expliquer qu'environ 73 % des données. Ce modèle n'apparaît donc pas très fiable pour estimer les résultats de cette réponse. Malgré la proximité des réponses, le facteur température est le plus relativement significatif par rapport aux autres (coefficient de 0,05 pour une valeur-p calculée à 0,0348), ce qui confirme l'observation faite à partir du graphique des effets associé.

Parmi les deux réponses étudiées, seul le modèle déterminé pour la hauteur de domaine L_c est statistiquement significatif. La valeur de $\text{Prob.} > F$ (0,0223) indique une faible probabilité que les moyennes des réponses soient influencées par le bruit de fond. Ce résultat justifie l'explication d'environ 91 % des données de cette réponse par le modèle.

Les coefficients du modèle pour cette réponse permettent de confirmer les observations réalisées à partir des graphiques des effets. La température est le paramètre qui contribue le plus à diminuer la hauteur de domaine L_c (coefficient de -0,03 avec une valeur-p calculée à 0,0066) suivi de la durée du palier isotherme (coefficient de -0,02 avec une valeur-p calculée à 0,0305). Comme énoncé dans la section précédente, un traitement de vapo-thermolyse réalisé à des températures en augmentation associé à un allongement de la durée de palier pourrait ainsi induire une diminution de la hauteur de cristallite L_c . L'augmentation de la température et de la durée de palier est susceptible de provoquer une dissipation de contraintes subies par les cristallites lors de la dégradation des élastomères constituant le mélange VL. Ce résultat est représenté graphiquement dans la figure 4.14 sous la forme d'une surface de réponse.

Cependant, comme observé avec les graphiques des effets, l'effet du débit total et du débit de vapeur d'eau est considéré comme non significatif pour les réponses étudiées. Pour ces deux facteurs, le bruit de fond est prépondérant et pourrait être lié à un possible effet d'interaction.

Table 4.12 – Analyse de variance du plan de Taguchi (réponses L_a et L_c)

	L_a (nm)			L_c (nm)		
Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen
Modèle	4	0,0161	< 0,0040	4	0,0102	0,0025
Résidus	4	0,0061	0,0015	4	0,0010	0,0002
Total	8	0,0222		8	0,0112	
Rapport F		2,66			10,24	
Prob. >F		0,1833			0,0223*	
R carré		0,73			0,91	

	L_a (nm)				L_c (nm)			
Source	Coeff.	Erreur type	t ratio	Prob >t	Coeff.	Erreur type	t ratio	Prob >t
Constante	2,26	0,0134	169,14	< 0,0001*	1,84	0,0054	340,79	0,0001*
Durée palier	0,01	0,02	0,84	0,4488	-0,02	0,0062	-3,28	0,0305*
Température	0,05	0,0159	3,14	0,0348	-0,03	0,0064	-5,18	0,0066*
Débit total	< 0,01	0,0159	< 0,01	1,00	-0,01	0,0064	-1,81	0,1438
Débit eau	< 0,01	0,0156	0,23	0,8304	< 0,01	0,0063	0,23	0,8321

*Significatif (seuil de signification : 0,05)

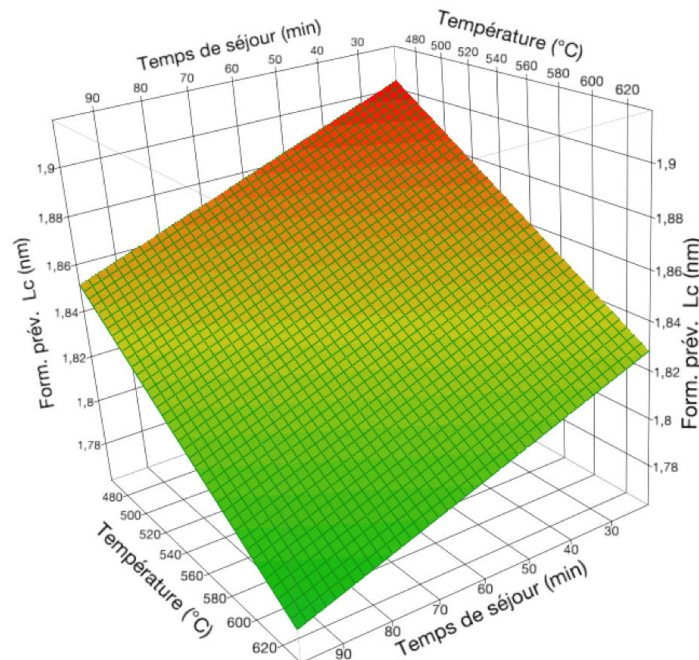


Figure 4.14 – Surface de réponse de la hauteur de domaine L_c en fonction des deux facteurs statistiquement significatifs (durée du palier et température)

Les réponses des modèles respectifs des tailles de domaines L_a et L_c sont formulées à partir des équations (4.2.6) et (4.2.7).

$$\begin{aligned}
 L_a \text{ (nm)} &= 2,26 + 0,01 * \left(\frac{(\text{Durée du palier (min)}) - 60}{30} \right) \\
 &+ 0,05 * \left(\frac{(\text{Température (}^\circ\text{C)}) - 550}{75} \right) \\
 &+ (< 0,01) * \left(\frac{(\text{Débit total (L/min)}) - 10}{5} \right) \\
 &+ (< 0,01) * \left(\frac{(\text{Débit d'eau (L/min)}) - 3,125}{1,875} \right)
 \end{aligned} \tag{4.2.6}$$

$$\begin{aligned}
 L_c \text{ (nm)} &= 1,84 - 0,02 * \left(\frac{(\text{Durée du palier (min)}) - 60}{30} \right) \\
 &- 0,03 * \left(\frac{(\text{Température (}^\circ\text{C)}) - 550}{75} \right) \\
 &- 0,01 * \left(\frac{(\text{Débit total (L/min)}) - 10}{5} \right) \\
 &- (< 0,01) * \left(\frac{(\text{Débit d'eau (L/min)}) - 3,125}{1,875} \right)
 \end{aligned} \tag{4.2.7}$$

4.2.5 Étude des propriétés morphologiques

Les résultats sur la distribution de taille de particules évaluée par granulométrie laser ne sont pas présentés. En effet, ces résultats sont directement liés à la méthode de broyage appliquée aux rCBs après leur récupération et non aux conditions de traitement du caoutchouc modèle au sein du réacteur.

En revanche, les résultats des mesures par microscopie électronique pour l'évaluation de la taille des particules primaires sont présentés dans le tableau 4.13. Les mesures sont effectuées à partir de clichés réalisés à différents grossissements et rassemblés dans la figure 4.24.

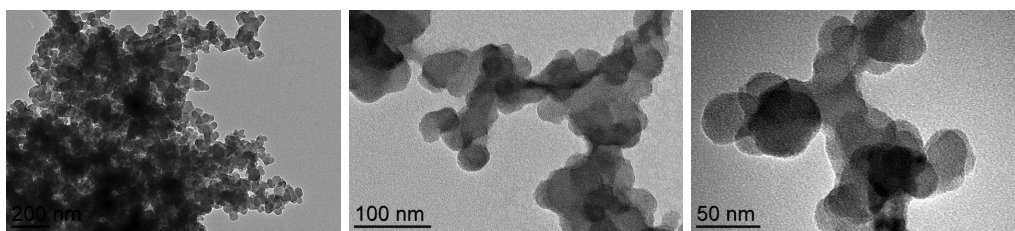
Le diamètre moyen de particule primaire est compris entre 29,3 nm et 32,3 nm pour les échantillons étudiés dans ce plan d'expériences. Ces résultats ne présentent pas de différence significative avec les résultats obtenus pour les échantillons étudiés dans la section 3.2.4. De plus, des écarts-types pouvant atteindre environ 20 % sont observés, ce qui limite considérablement la représentativité de la moyenne obtenue. Cette dispersion des mesures est très certainement due au phénomène de compaction des agrégats qui rend compliqué l'estimation précise du diamètre des particules primaires. Effectivement, sans être capable de conclure sur l'évolution de la taille des particules primaires, le phénomène de compaction et d'agglomération prononcée des agrégats de rCBs est confirmé pour l'ensemble des échantillons du plan d'expériences indépendamment des conditions imposées lors du traitement de vapo-thermolyse.

Ce phénomène peut être relié aux différentes étapes subies par les charges initiales de noir de carbone N330, en particulier la mise en forme. Les contraintes subies par ces charges lors du mélangeage (et éventuellement du moulage par compression des plaques) sont fortement susceptibles d'engendrer une agglomération qu'il n'est pas possible d'atténuer ou de limiter par une modification des conditions opératoires de vapo-thermolyse.

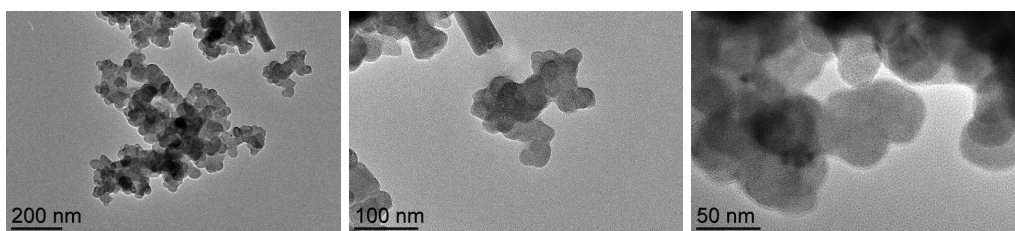
Les résultats présentés dans cette section ne permettent donc pas de visualiser ni de prédire l'influence des facteurs sur la réponse "diamètre moyen de particule primaire" étudiée. Ils ne semblent pas justifier une analyse graphique des effets ni une analyse de variance.

Table 4.13 – Table de Taguchi $L_9(3^4)$ appliquée à la taille des particules primaires des rCBs

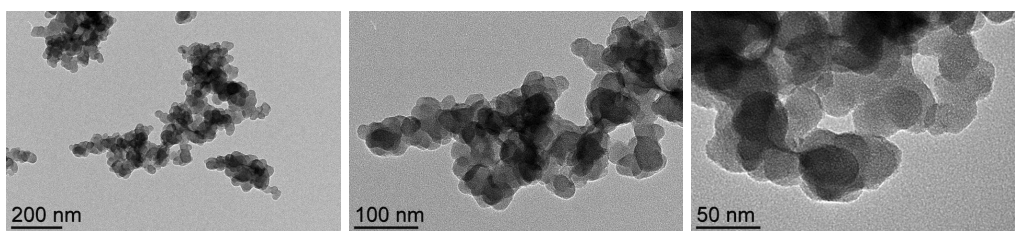
N°	Facteurs				Réponses
	t (min)	T (°C)	Q_{tot} (L/min)	Q_{H_2O} (L/min)	Diamètre moyen de particule primaire (nm)
1	30	475	5,00	1,25	30,9 ± 4,9
2	30	550	10,00	2,50	29,8 ± 2,7
3	30	625	15,00	5,00	29,3 ± 2,4
4	45	475	10,00	5,00	29,9 ± 3,6
5	45	550	15,00	1,25	28,8 ± 5,9
6	45	625	5,00	2,50	32,3 ± 4,1
7	90	475	15,00	2,50	31,9 ± 3,7
8	90	550	5,00	5,00	29,9 ± 4,7
9	90	625	10,00	1,25	30,4 ± 4,9



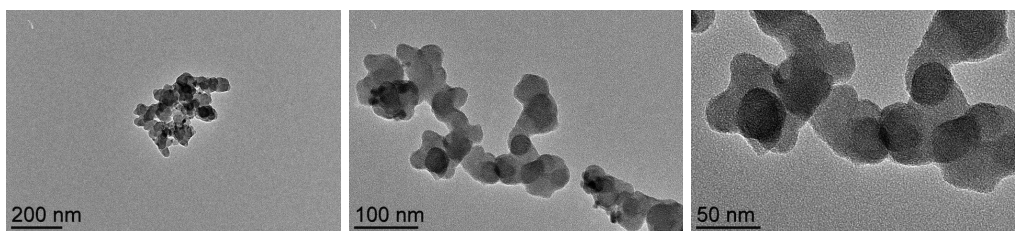
VL_e01



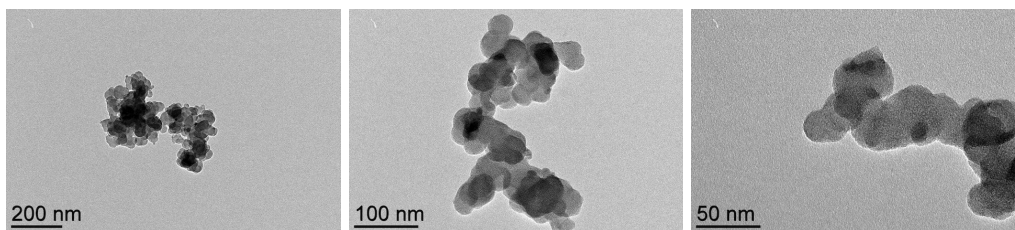
VL_e02



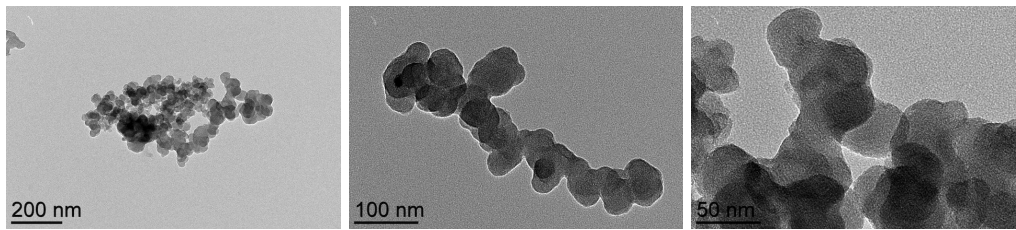
VL_e03



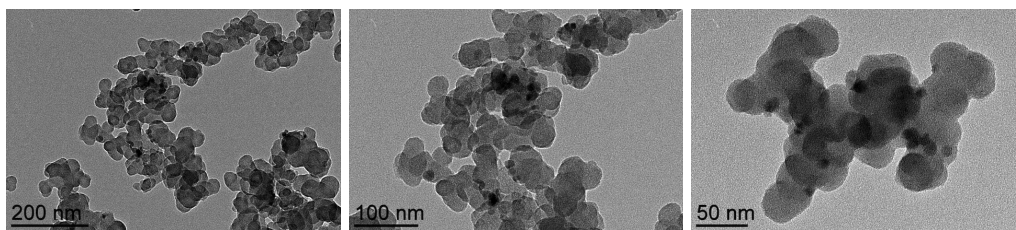
VL_e04



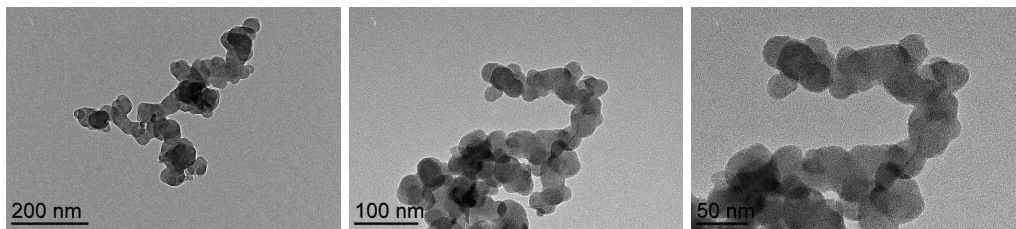
VL_e05



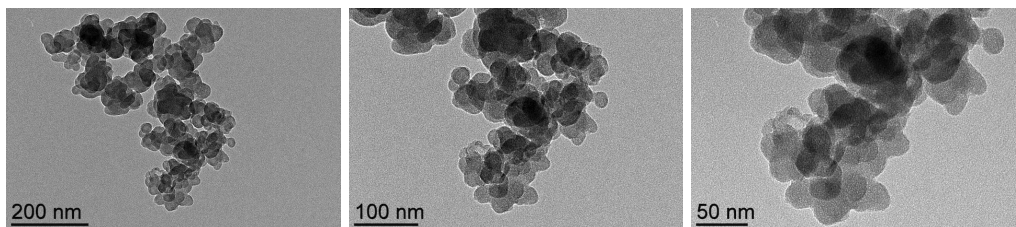
VL_e06



VL_e07



VL_e08



VL_e09

Figure 4.24 – Clichés MET réalisés à plusieurs grossissements (x 20k, x 50k et x 100k) sur les échantillons issus du plan d'expériences

Conclusion

Ce chapitre s'est focalisé sur la vapo-thermolyse appliquée au traitement du mélange modèle VL. La réalisation d'un plan d'expériences par la méthode Taguchi à l'échelle du pilote PRITherm a permis d'étudier l'influence des différents paramètres opératoires du procédé sur les propriétés de la charge de rCB. Ces paramètres sont les suivants : la durée de palier, la température, le débit total atmosphère au sein du réacteur et le débit de vapeur d'eau surchauffée. L'approche consistant à analyser les résultats sous la forme d'une analyse graphique des effets associée à une analyse de variance est apparue intéressante pour estimer l'effet d'un paramètre par rapport à une variable réponse. Cette approche a permis d'exprimer certaines propriétés du rCB sous la forme d'un modèle linéaire comprenant les paramètres opératoires de l'étude.

La tableau 4.14 présente un résumé de l'influence des différents paramètres de vapo-thermolyse sur les propriétés du rCB.

Table 4.14 – Résumé des résultats de l'influence des paramètres sur les propriétés du rCB

Outils d'analyse	Réponse(s)	Facteur(s) de vapo-thermolyse statistiquement significatif(s)	R ² du modèle
ATG	Phase pyrolysable	✗	✗
Spectromètre UV	Transmittance	✗	✗
Adsorption d'azote à 77 K	Surface BET ↗	Durée de palier ↗	0,85
	Surface STSA	✗	✗
	Microporosité ↗	Débit de vapeur d'eau ↗	0,76
XPS	Rapport O/C	✗	✗
	Aire du pic C ₂ ↘	Durée de palier ↗ et température ↗	0,95
RAMAN	FWHM _D ↗	Température ↗	0,74
DRX	L _a	✗	✗
	L _c ↘	Durée de palier ↗ et température ↗	0,91
	d ₍₀₀₂₎	✗	✗
MET	Taille de particules primaires	✗	✗

✗ : non significatifs

↘ : diminution de la valeur de la réponse avec le niveau du facteur (coefficient négatif)

↗ : augmentation de la valeur de la réponse avec le niveau du facteur (coefficient positif)

Parmi les facteurs statistiquement significatifs étudiés dans ce plan d'expériences, ce sont la durée du palier et/ou la température de traitement qui semblent influencer principalement les propriétés évaluées.

L'augmentation de niveaux pour ces facteurs entraîne respectivement :

- une augmentation de la surface spécifique BET (pour le seul facteur durée de palier),
- une augmentation de la densité de défauts au sein de la matrice carbonée de la charge de noir de carbone (pour le seul facteur température),

-
- une réduction de la formation de carbone pyrolytique en surface des rCBs, en favorisant les réactions oxydantes entre l'atmosphère et la surface (par l'augmentation de la durée de palier) et en limitant l'adsorption de composés hydrocarbonés en surface (par l'augmentation de la température),
 - une diminution de la hauteur de domaine L_c par un phénomène de relaxation/dissipation de contraintes subies par les cristallites des particules de rCBs.

Le facteur débit de vapeur d'eau présente également une influence significative pour la réponse microporosité. Ce résultat peut être lié à un phénomène d'activation partielle du noir de carbone lorsque le milieu est saturé en vapeur d'eau. L'influence de ce facteur est notamment mise en évidence par un essai du plan de Taguchi réalisé avec une atmosphère "100 % vapeur d'eau".

Il faut cependant rappeler que le choix de ce plan d'expériences (pour des raisons déjà évoquées) ne permet pas de considérer la présence d'interactions entre les facteurs (durée de palier et débit de vapeur d'eau par exemple), ce qui limite l'obtention de modèles de prédiction plus précis. La réalisation d'un autre plan d'expériences adapté à l'étude spécifique d'interactions entre facteurs pourra être envisagée en tant que perspective à ce travail de thèse.

Ce chapitre permet donc d'avoir une première vision de l'impact des différents paramètres opératoires de vapo-thermolyse sur le pilote [PRITherm](#). Les résultats obtenus suggèrent qu'un plan d'expériences à seulement 2 ou 3 facteurs avec un choix de niveaux plus large aurait été peut-être plus judicieux et adapté à l'étude paramétrique.

Valorisation du rCB : évaluation des propriétés en reformulation

Introduction	186
5.1 Mise en oeuvre	187
5.1.1 Choix des échantillons	187
5.1.2 Formulation	187
5.1.3 Mélangeage	189
5.2 Résultats	191
5.2.1 Propriétés rhéométriques	191
5.2.2 Propriétés mécaniques	193
5.2.3 Propriétés viscoélastiques	197
5.2.4 Dispersion de la charge	201
Conclusion	205

Introduction

Le précédent chapitre a permis d'analyser l'influence des conditions opératoires du procédé de vapo-thermolyse sur les propriétés physico-chimiques des rCBs. Les variations de certaines de ces propriétés, lorsque les rCBs sont incorporés dans des élastomères, sont susceptibles de fortement impacter les propriétés du matériau final. Afin d'aller plus loin dans la démarche d'évaluation des rCBs, il convient donc de tester l'utilisation de ces charges récupérées en condition réelle, c'est à dire en reformulation avec un élastomère. Parce que les propriétés des élastomères chargés dépendent de plusieurs facteurs (effet hydrodynamique, dispersion, interactions charge-charge, charge-élastomère et réticulation), les performances mécaniques des mélanges peuvent alors être affectées par l'utilisation des rCBs dont certaines propriétés ont été modifiées par le traitement de vapo-thermolyse.

Parmi les voies de valorisation présentées dans l'étude bibliographique, ce chapitre s'intéresse donc à la valorisation du rCB en tant que charge de renfort, en substitution totale à un noir de carbone commercial. Cette étude est basée sur l'utilisation de deux échantillons de rCBs produits dans les chapitres 3 et 4 au sein d'une formulation à base d'élastomère de type NR. Les caractéristiques et propriétés des élastomères chargés en rCBs sont étudiées et exploitées de manière comparative à un élastomère témoin chargé en N330. Cette étude est intéressante et originale puisque les rCBs obtenus et reformulés dans le cadre de ce travail ne sont composés que du grade N330, contrairement aux mélanges de grades étudiés dans la littérature scientifique et obtenus par le traitement de pneus usagés.

La première partie de ce chapitre présente la mise en oeuvre des rCBs à travers les étapes successives de formulation et mélangeage. La deuxième partie est consacrée aux résultats de l'évaluation des propriétés rhéométriques, mécaniques et viscoélastiques ainsi que l'évaluation de la dispersion des charges. Un résumé du processus expérimental mené dans ce chapitre est illustré par la figure 5.1.

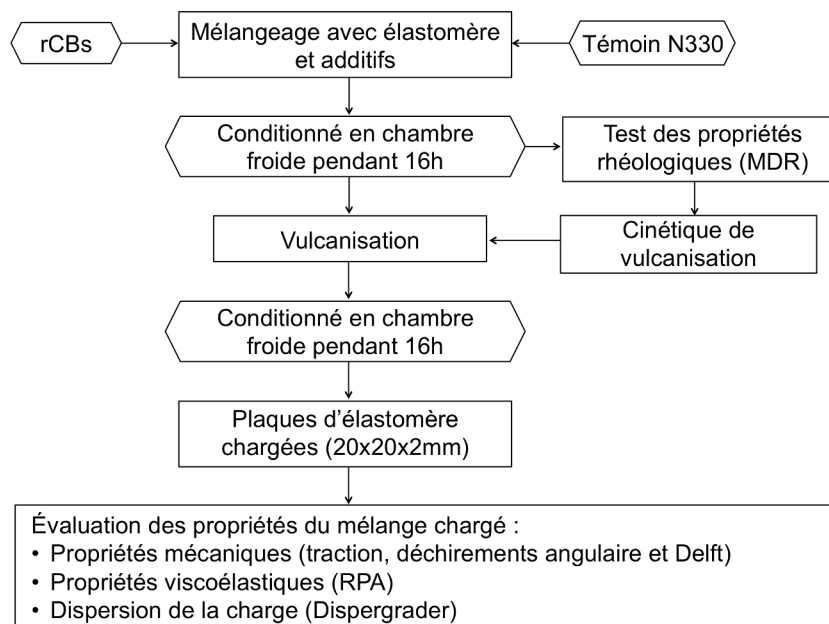


Figure 5.1 – Résumé du processus expérimental de réalisation et de caractérisation des mélanges chargés respectivement en N330 et en rCB

5.1 Mise en oeuvre

5.1.1 Choix des échantillons

Le choix du nombre d'échantillons à évaluer en formulation repose sur des contraintes liées au volume de mélange **VL** initial à traiter et par conséquent au volume de rCBs à produire sur le pilote **PRITherm**. Dans ce travail, deux échantillons de rCBs sont sélectionnés pour être reformulés : le Vapo_rCB_N330 et le VL_e08. Les échantillons sont issus de deux cycles de vapo-thermolyse dont les conditions sont présentées dans le tableau 5.1. L'exploitation de ces échantillons s'explique par leur atmosphère similaire (débit total Q_{tot} = débit de vapeur d'eau Q_{H_2O} = 5 L/min) mais des conditions différentes de durée de palier isotherme et de température (respectivement 45 min à 475 °C et 90 min à 550 °C). Ce choix est également supporté par les contraintes industrielles d'Alpha Recyclage.

Pour chaque condition, environ 1 kg de mélange **VL** chargé en N330 est traité afin de récupérer environ 350 g de rCB. Cette quantité de rCB est estimée nécessaire afin d'assurer la réalisation, une fois reformulée, des tests rhéométriques, mécaniques et viscoélastiques. Pour des raisons liées à la capacité du réacteur, cette opération nécessite 10 cycles de traitement par condition. Les échantillons récupérés sont alors mélangés, broyés et conditionnés conformément au protocole décrit dans la section 2.1.2.

Table 5.1 – Paramètres opératoires de vapo-thermolyse pour l'obtention des rCBs sélectionnés pour la reformulation

Conditions de traitement	Échantillons de rCB	
	Vapo_rCB_N330	VL_e08
Temps de séjour	45 min	90 min
Température	475 °C	550 °C
Débit de vapeur d'eau*	5 L/min	5 L/min

*Débit de vapeur d'eau = débit d'atmosphère total

Une formulation témoin à base de N330 sera également utilisée en tant que contrôle afin de bénéficier d'une base de référence pour comparer les résultats obtenus pour les deux rCBs. Une partie des caractéristiques et propriétés des échantillons étudiés dans ce chapitre est résumé dans le tableau 5.2.

5.1.2 Formulation

La formule choisie pour comparer les échantillons étudiés dans ce chapitre est une formulation de caoutchouc naturel (**NR**) pour des applications antivibratoires contenant un système de réticulation au soufre. Ce choix s'explique par une volonté de simplifier la formule de base afin de ne travailler qu'avec un seul élastomère et sans plastifiant ; ce qui permet de limiter les interactions entre les charges incorporées et les ingrédients du mélange.

La formulation **NR** antivibratoire est également la formule la plus utilisée et testée en ce qui concerne les noirs de carbone récupérés car elle est majoritairement visée par les industriels du secteur comme la solution la plus techniquement et économiquement intéressante.

Le caoutchouc naturel, les charges, l'agent de vulcanisation, les activateurs, les accélérateurs, et les anti-oxydants constituent les ingrédients du mélange, dont la formulation complète est présenté dans le tableau 5.3.

Table 5.2 – Résumé des caractéristiques et propriétés des échantillons étudiés en reformulation

Techniques d'analyse	Caractéristiques et propriétés	Échantillons		
		N330	Vapo_rCB_N330	VL_e08
ATG	Rendement (%m.)	nc.	36,51	35,41
	Humidité / volatils (%m.)	0,47	1,48	1,32
	Phase pyrolysable (%m.)	0,01	1,77	1,01
	Phase oxydable (%m.)	98,03	92,18	93,34
	Résidu minéral (%m.)	1,49	4,57	4,33
	Transmittance (%)	98,79	96,82	98,91
Adsorption de N ₂ (77K)	BET (m ² /g)	76,76	78,25	81,93
	STSA (m ² /g)	73,02	59,78	64,34
	Microporosité (m ² /g)	3,75	18,47	17,59
XPS	C (%at.)	98,33	94,36	94,97
	O (%at.)	1,67	4,17	4,25
	Zn (%at.)	nd.	0,72	0,37
	S (%at.)	nd.	0,75	0,41
	Aire pic C ₂ (%)	0,00	5,04	2,08
MET	Taille de particules (nm)	28,5	31,2	29,9
Granulométrie laser	D ₁₀ (µm)	1,23	1,22	1,11
	D ₅₀ (µm)	6,43	14,45	10,30
	D ₉₀ (µm)	72,03	77,00	69,00
DRX	L _a (nm)	2,3	2,2	2,2
	L _c (nm)	1,76	1,88	1,83
	d ₍₀₀₂₎ (Å)	3,662	3,570	3,631
RAMAN	FWHM _D (cm ⁻¹)	246	276	272

nd. : non détecté

nc. : non concerné

Table 5.3 – Formulation NR antivibratoire

Rôle	Ingrédients	pce	%m.
Matrice élastomère	NR 10CV60	100,00	62,11
Charges	N330 ou Vapo_rCB_N330 ou VL_e08	50,00	31,06
Activateurs de vulcanisation	ZnO actif	3,00	1,86
	Acide stéarique	2,00	1,24
Protecteurs	6PPD	1,50	0,93
	Antilux 500	2,00	1,24
Vulcanisation	Soufre	1,10	0,68
Accélérateurs	CBS 80	1,40	0,87
	Total	161	100

5.1.3 Mélangeage

Les matériaux sont réalisés dans un mélangeur interne de type HAAKE Rheomix de volume utile 300 cm³. La température de la chambre est fixée à 60 °C et la vitesse de rotation des rotors à 60 tr/min. Le facteur de remplissage de la chambre est de 80 % pour obtenir un malaxage le plus efficace possible. Le mélangeage s'effectue jusqu'à stabilisation du couple, soit environ 5-6 min.

D'un point de vue pratique, le caoutchouc naturel est d'abord introduit dans le mélangeur (pendant 1 min), les activateurs de vulcanisation sont ensuite ajoutés, puis sont incorporées les charges de renfort (en deux temps). Le couple maximum mesuré durant ce mélange est d'environ 100 Nm. Le protocole de mélangeage interne est indiqué dans le tableau 5.4. À l'exception d'une partie du système de vulcanisation au soufre, l'ensemble des ingrédients a donc été ajouté durant cette première étape de mélangeage interne. L'étape du mélangeage interne s'est déroulée correctement pour le mélange témoin contenant la charge de N330. Pour les mélanges contenant les deux rCBs (non pelletisés), l'étape du mélangeage interne est plus délicate. L'incorporation des charges se fait plus lentement et une augmentation du temps de mélange peut alors s'observer. La difficulté d'incorporation a conduit à une légère perte de rCB dans les mélanges (pour lesquels le système de vulcanisation a, par la suite, été réadapté). À noter que trois lots ont été fabriqués pour chaque mélange, afin d'obtenir assez de matière pour effectuer l'ensemble des propriétés testées.

Pour uniformiser la fabrication, les mélanges sont tous accélérés lors de la deuxième étape sur mélangeur à cylindres 150×350. L'étape d'accélération sur le mélangeur à cylindres permet d'ajouter et de distribuer le système de vulcanisation au sein du mélange : soufre et accélérateurs. Le tableau 5.5 présente le protocole et les paramètres de mélangeage sur cylindres.

Un résultat visuel des mélanges est présenté dans les figures 5.2 et 5.3.

Table 5.4 – Instructions et protocole de mélangeage interne

Instructions de mélangeage	
<ul style="list-style-type: none"> • Réalisation des mélanges dans un mélangeur interne tangentiel de 300 cm³ • Coefficient de remplissage de 0,8 • Vitesse des rotors à 60 tr/min et température de consigne à 60 °C 	
Temps (min)	Opération
t=0	Introduction NR
t=1:00	ZnO + Acide stéarique + 6PPD + Antilux 500
t=2:00	1/2 charge N330 ou rCB
t=3:00	1/2 charge N330 ou rCB
t=4:00	Nettoyage
t=5:00	Accélération des rotors à 80 tr/min
t=5:30	Tombée du mélange à 90-95 °C

À noter qu'en sortie du mélangeur à cylindres, le mélange contenant le rCB Vapo_rCB_N330 présente un aspect moins brillant que les deux autres.

Un contrôle rhéométrique des trois mélanges est effectué à 160 °C et des plaques ainsi que des plots sont moulés par compression au t_{98} .

Table 5.5 – Instructions et protocole de mélangeage sur cylindres

Temps (min)	Opération
t=0	Manchonnage
t=1:00	Réglage du bourrelet
t=2:00	Soufre + Accélérateurs CBS80
t=3:30	3 coupes dans chaque sens
t=6:00	3 passages au fin
t=7:00	3 passages "portefeuilles"
t=7:30	Tombée du mélange



Figure 5.2 – Mélanges à l'issue du mélangeage interne



Figure 5.3 – Un mélange à l'issue du mélangeage sur cylindres

5.2 Résultats

5.2.1 Propriétés rhéométriques

Un test des propriétés rhéométriques est réalisé à 160 °C à l'aide d'un appareil MDR 2000 sur les trois mélanges étudiés. Ce test permet d'évaluer les propriétés de vulcanisation, et notamment le temps de vulcanisation qui est indispensable au moulage des plaques et des plots. Pour rappel, la vulcanisation est le processus par lequel des réticulations chimiques sont établies entre les chaînes de polymères afin d'accroître son élasticité et plus généralement ses propriétés mécaniques. L'essai rhéométrique présente l'évolution du couple mesuré en fonction du temps. Durant les premières secondes, l'augmentation de la température de l'échantillon conduit à une chute du couple jusqu'à une valeur C_{min} . Cette valeur correspond à la viscosité initiale du mélange à 160 °C avant que ne débute la vulcanisation. Puis, la vulcanisation progressive de l'élastomère entraîne une augmentation du couple jusqu'à une valeur C_{max} , caractéristique de l'état de réticulation finale du mélange. L'interprétation de l'évolution du couple, et en particulier du couple maximum atteint en fin de vulcanisation, est souvent délicate car cela dépend de plusieurs paramètres (rigidité de la base élastomère, densité et nature des ponts de réticulation, taux de charges et structure/morphologie des charges, etc.).

Les résultats sont présentés dans la figure 5.4 et le tableau 5.6.

Sur ces courbes, il est possible de distinguer trois phases [Janin2016] :

- Le temps de grillage ou de prévulcanisation, qui correspond au temps pour lequel le couple reste constant. Il permet d'estimer le temps disponible pour travailler le caoutchouc en température avant que ne commence la vulcanisation. Cette donnée est noté t_{s2} .
- Le temps de vulcanisation, qui correspond au temps entre le moment pour lequel le couple commence à augmenter et le moment pour lequel il atteint sa valeur maximale. Le temps optimum de vulcanisation est noté t_{98} , temps nécessaire pour que le couple mesuré par le rhéomètre atteigne 98 % de sa valeur maximale.
- Le temps de plateau, qui correspond au temps pour lequel le couple reste constant à sa valeur maximale. La diminution du couple après 10 min est typiquement observée pour les mélanges à base de caoutchouc naturel.

D'après les essais, il semble que les couples minimaux C_{min} soient identiques pour les trois mélanges (environ 0,8-0,9 dNm). Ils présentent donc initialement la même viscosité à 160 °C. En revanche, le couple maximum C_{max} est plus important pour le mélange témoin de N330 que pour les mélanges de rCBs. L'agrégation/agglomération plus prononcée des rCBs par rapport au N330 peut expliquer la baisse de C_{max} des mélanges. En effet, la morphologie plus étroitement groupée de ces charges inhibe la formation d'élastomère lié/occlus et provoque un cisaillement moins important de l'échantillon lorsque soumis à une oscillation forcée. La valeur de ΔC est alors calculée à 13,82 dNm pour le mélange N330, à 10,66 dNm pour le Vapo_rCB_N330 et à 10,72 dNm pour celui chargé en VL_e08. Ce résultat indique une densité de réticulation moins importante pour les mélanges contenant les rCBs (la mobilité des chaînes macromoléculaires est alors moins restreinte, ce qui limite aussi les interactions charge-matrice). Cela se traduit par une baisse de la rigidité des mélanges vulcanisés.

Le temps de grillage ou de prévulcanisation est estimé à $t_{s2} = 2$ min 5 s pour le mélange chargé en N330. Ce temps augmente pour atteindre $t_{s2} = 3$ min 4 s et $t_{s2} = 2$ min 57 s pour les mélanges chargés respectivement en Vapo_rCB_N330 et VL_e08. Ce temps est un paramètre important car il signifie que les mélanges chargés en rCBs disposent d'un temps suffisamment important pour permettre de travailler le mélange dans un moule avant que n'apparaisse la vulcanisation (pour le procédé d'injection par exemple).

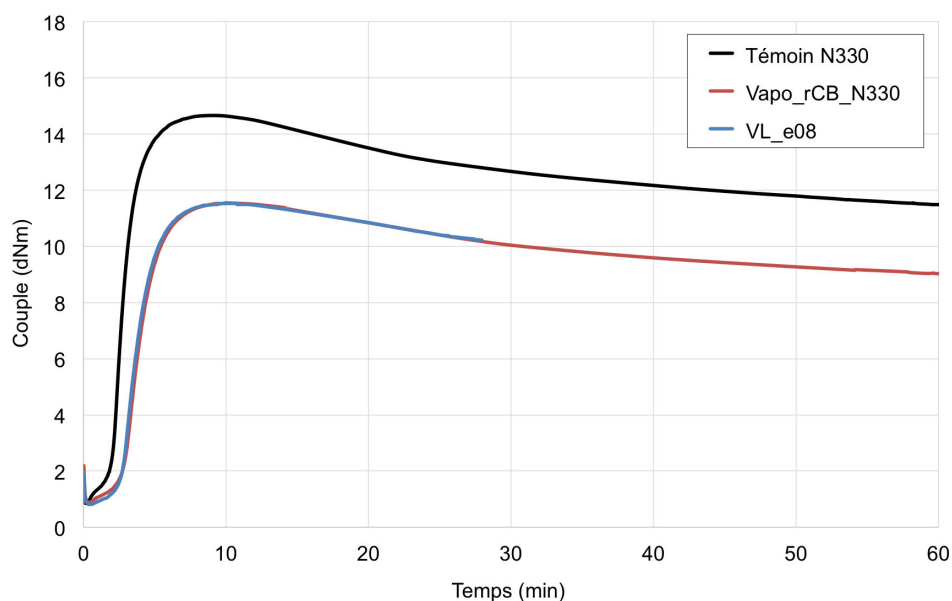


Figure 5.4 – Courbe de vulcanisation des trois mélanges

Table 5.6 – Propriétés rhéométriques des trois mélanges crus

Propriétés rhéométriques	Mélange N330	Mélange Vapo_rCB_N330	Mélange VL_e08
Couple min (dNm)	0,84	0,89	0,81
Couple max (dNm)	14,66	11,55	11,53
Cmax - Cmin* (dNm)	13,82	10,66	10,72
t_{s2} (min:s)	02:05	03:04	02:57
t_{98} (min:s)	06:16	07:48	07:33

*Cmax - Cmin = ΔC

Le temps optimum de vulcanisation est de $t_{98} = 6$ min 16 s pour le mélange témoin chargé en N330. Ce temps est plus long pour les deux rCBs avec des valeurs de $t_{98} = 7$ min 48 s pour le mélange chargé en Vapo_rCB_N330 et $t_{98} = 7$ min 33 s pour celui chargé en VL_e08. Le rCB a donc une influence sur le temps de vulcanisation. Ce résultat semble différent de certaines études rhéométriques [Athanassiades2013 ; Karabork+2016] pour lesquels une diminution du temps optimum de vulcanisation est observée pour des mélanges à base de rCBs obtenus par pyrolyse. La différence de cinétique observée en présence des rCBs pourrait s'expliquer par une mauvaise dispersion de l'activateur de vulcanisation ZnO. Lors de la mise en oeuvre des mélanges, l'incorporation de la charge N330 engendre un cisaillement plus important que pour les rCBs, ce qui permet une dispersion plus homogène de l'ensemble des éléments de la formulation. La dispersion des éléments (et en particulier ZnO) au sein des mélanges chargés en rCBs peut alors se trouver altérée, ce qui réduit l'efficacité de la réaction avec les autres éléments de vulcanisation [Ramier2004]. Cette hypothèse est également supportée par l'évolution des valeurs de ΔC mesurées.

Plusieurs facteurs liés aux propriétés des charges peuvent aussi affecter les caractéristiques de vulcanisation d'un mélange. L'activité de surface est un des facteurs les plus importants

à considérer. En effet, il a été démontré que la présence de groupes fonctionnels oxygénés (en particulier présentant un caractère acide) en surface des noirs de carbone avait un effet retardateur sur la cinétique de vulcanisation [Cotten1972]. La présence de groupes silanols (acide) en surface de charges de silice susciterait également des réactions parasites avec les éléments du système de vulcanisation, généralement les accélérateurs (basiques), ce qui pourrait influencer considérablement la cinétique [Ramier2004]. Ce type de comportement peut donc être dû à une consommation des accélérateurs par réactions avec les groupes de surface des charges. En favorisant l'adsorption des accélérateurs, la vulcanisation est plus localisée au voisinage de la charge et conduit à une diminution du nombre de ponts de réticulation entre l'élastomère et le soufre ou à la formation de ponts polysulfures plus longs (en moyenne) et donc moins stables.

L'augmentation moins prononcée des temps t_{s2} et t_{98} du mélange VL_e08 par rapport au mélange Vapo_rCB_N330 peut possiblement s'expliquer par la différence de traitement subi par ces charges respectives. Une augmentation du temps de séjour et de la température pourrait favoriser un caractère plus basique des fonctions oxygénées en surface des rCBs. Cette hypothèse serait à confirmer sur un nombre d'échantillons plus important mais a été partiellement validée par une analyse de pH (réalisée selon ASTM D1512 - Méthode B). Alors que la valeur de pH est mesurée à 7,75 pour la charge de N330, celle des échantillons Vapo_rCB_N330 et VL_e08 est respectivement mesurée à 6,27 et 6,48, ce qui va dans le même sens que la valeur du temps optimum de vulcanisation.

5.2.2 Propriétés mécaniques

L'étude bibliographique a permis de montrer que l'ajout de charges entraîne une augmentation de la rigidité de l'élastomère par effet hydrodynamique. Les propriétés mécaniques des élastomères chargés sont également influencées par la qualité de dispersion au sein de la matrice élastomère choisie, par les interactions charge-matrice et charge-charge, ainsi que par l'état de réticulation de la matrice. La diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires du matériau, liée à l'ajout de charges de noir de carbone, engendre une amplification des contraintes (aux petites et grandes déformations) par rapport à un élastomère non chargé. Cette section s'intéresse en premier lieu au comportement mécanique en traction et à la résistance au déchirement des mélanges vulcanisés soumis à de grandes déformations.

Comportement à grande déformation

Le tableau 5.7 regroupe les résultats du test de détermination des caractéristiques de contrainte-déformation en traction des mélanges vulcanisés. Ces données sont exprimées sous la forme médiane \pm étendue selon la norme ISO NF37. Le comportement à grande déformation d'un élastomère chargé dépend de nombreux facteurs¹ parmi lesquels : le taux de charges, la densité de ponts soufrés de réticulation, la densité de liaisons charge-élastomère ou encore l'état de dispersion des charges. Les caractéristiques déterminées sont la contrainte à la rupture, l'allongement à la rupture et la contrainte pour une déformation donnée (à 100, 200 et 300 %).

Les propriétés mécaniques évaluées sont globalement plus faibles pour les mélanges contenant les rCBs que pour le mélange témoin N330. Effectivement, la contrainte à la rupture est mesurée à 26,2 MPa pour le mélange témoin N330 et respectivement à 19,1 MPa pour le mélange Vapo_rCB_N330 et 24,7 MPa pour le mélange VL_e08. La même tendance est logiquement observée pour l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation (à 100, 200 et 300 %) et montre une réduction du renforcement des rCBs par rapport au mélange témoin chargé avec le N330. À noter également que le mélange contenant le rCB VL_e08 présente un renforcement supérieur à celui contenant le Vapo_rCB_N330.

1. L'aptitude du NR à cristalliser sous contrainte n'est pas prise en considération dans l'interprétation des propriétés de cette étude.

Table 5.7 – Propriétés en traction des trois mélanges vulcanisés

Propriétés mécaniques	Mélange N330	Mélange Vapo_rCB_N330	Mélange VL_e08
Contrainte à la rupture (MPa)	26,2 ± 0,9	19,1 ± 2,3	24,7 ± 3,2
Allongement à la rupture (%)	533,0 ± 26	480,0 ± 41	538,0 ± 56
C 100 % (MPa)	2,1 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,7 ± 0,1
C 200 % (MPa)	6,3 ± 0,2	4,5 ± 0,2	4,8 ± 0,3
C 300 % (MPa)	12,1 ± 0,3	8,9 ± 0,3	9,9 ± 0,3

*Résultats exprimés sous la forme médiane ± étendue

Le caractère moins renforçant constaté pour les rCBs peut avoir plusieurs origines :

- Une densité de réticulation plus faible. En effet, il semble que l'état de surface des charges de renfort puisse perturber le mécanisme de vulcanisation, diminuer son rendement ou modifier la distribution de ponts soufrés, et par conséquent affecter le renforcement à grande déformation [Bladé2012].
- Une densité de liaisons à l'interface charge-matrice plus faible. Les liaisons sont partiellement assurées par les groupes fonctionnels présents à la surface des charges. L'évolution de la nature de ces groupes fonctionnels, mais aussi la présence de cendres ou de résidus carbonés en extrême surface des rCBs, sont respectivement susceptibles de limiter la réactivité et la disponibilité de zones d'interactions avec la matrice élastomère. Ces interactions moins nombreuses et/ou plus faibles entre la matrice et les charges de rCBs auraient tendance à provoquer une décohésion plus importante aux interfaces.
- Une mauvaise dispersion et distribution des charges. L'agglomération prononcée des charges de rCBs et leur mauvaise dispersion dans le mélange peuvent être les raisons à l'origine de la chute de rigidité du réseau. En effet, cela se traduit par une diminution de la quantité d'élastomère occlus et lié transmettant les efforts.

Ces résultats attestent que les modifications de surface des charges de rCBs, induites par le traitement de vapo-termolyse, conduisent à un comportement à la rupture qui traduit un endommagement à l'interface entre la matrice et ces charges.

Alors que l'utilisation de rCBs a plutôt tendance à provoquer une augmentation de l'allongement à la rupture (fréquemment associée à une diminution de rigidité du matériau), les résultats obtenus pour les rCBs de cette étude ne confirment pas cette observation. L'allongement à la rupture est mesuré à 533 % pour le mélange témoin et à 538 % pour le mélange VL_e08. Une valeur plus faible, mesurée à 480 %, est obtenue pour le mélange Vapo_rCB_N330. L'ajout de charges de taille micrométrique est suspecté d'entraîner une diminution de l'allongement à la rupture des mélanges vulcanisés tandis que l'ajout de charges de taille nanométrique provoquerait une augmentation. Malgré une augmentation de la rigidité, cette observation se base sur l'hypothèse selon laquelle les charges (lorsqu'elles présentent une taille de l'ordre du micromètre) peuvent être considérées comme des défauts, des hétérogénéités qui entraîneraient la formation de concentrations de contraintes pouvant conduire à la dégradation prématurée du matériau [Kartout2016]. Une mauvaise désagglomération des particules de rCBs peut alors expliquer, dans certains cas, des valeurs d'allongement à la rupture plus faible.

Détermination de la résistance au déchirement

D'autres méthodes de caractérisation adaptées sont nécessaires afin d'identifier et de quantifier l'ensemble des effets liés aux hypothèses formulées dans la section précédente. Par exemple, les essais réalisés selon la norme NF ISO 34-1 sont une combinaison d'initiation et de propagation

de la déchirure. La contrainte localisée à la base de l'angle augmente progressivement jusqu'à ce qu'elle soit suffisante pour amorcer une déchirure qui se propage sous l'effet de la sollicitation. Le déchirement angulaire sans entaille permet d'observer l'apparition de déchirure alors que le déchirement Delft avec entaille mesure la force nécessaire pour propager une entaille déjà pratiquée dans l'éprouvette. Pour rappel, les éprouvettes ont été découpées de façon à ce que la fissure soit dans le sens de calandrage (et donc perpendiculaire au sens de traction). Les résultats sont présentés dans le tableau 5.8. Le mélange contenant le rCB VL_e08 possède, une nouvelle fois, des caractéristiques de déchirement angulaire et de déchirement Delft intermédiaires par rapport à celles des mélanges témoin N330 et rCB Vapo_rCB_N330. Pour l'ensemble des grades de noir de carbone, la résistance au déchirement augmente avec l'augmentation du taux de charges et ce phénomène est principalement dû à l'augmentation de la capacité de dissipation d'énergie. La baisse de la force maximale nécessaire pour provoquer et propager la fissure dans les deux mélanges contenant les rCBs est donc liée à une capacité limitée à dissiper l'énergie. Ces mélanges ont donc tendance à se comporter comme si leur taux de charges apparent était moins important. La raison avancée pour tenter d'expliquer ce comportement est que, pour un taux de charge fixe dans les trois mélanges, la formation d'élastomère lié semble réduite pour les rCBs. Les interactions charge-matrice plus faibles et/ou moins nombreuses sont supposées responsables de cette hypothèse et influencent le mécanisme de redistribution local des contraintes.

Table 5.8 – Propriétés de déchirements des trois mélanges vulcanisés

Propriétés de déchirement	Mélange N330	Mélange Vapo_rCB_N330	Mélange VL_e08
Angulaire sans entaille Force maximale (N)	187,2 ± 22,0	155,3 ± 20,9	167,3 ± 20,4
Delft avec entaille Force maximale (N)	154,5 ± 13,9	97,7 ± 17,4	118,0 ± 21,0

*Résultats exprimés sous la forme médiane ± étendue

Les éprouvettes déchirées lors des tests de déchirement angulaire sans entaille (réalisés 5 fois selon la même procédure) sont présentés pour les trois mélanges vulcanisés dans les figures 5.5, 5.6 et 5.7. L'observation de ces éprouvettes montre que le mélange témoin et celui contenant la charge VL_e08 se déchirent selon le sens de calandrage en une fissure relativement nette. Le rCB VL_e08 semble donc avoir la même influence sur les déchirements que le noir de carbone N330. En revanche, le mélange contenant le rCB Vapo_rCB_N330 présente des faciès de fissures différents pour trois essais. L'hétérogénéité du faciès de rupture observée pour ce dernier mélange peut venir de la mauvaise dispersion des agglomérats de rCB, favorisant localement une fissure à l'endroit où la concentration de contraintes est la plus importante. Les modifications apportées aux charges de rCBs semblent donc avoir une influence non négligeable sur l'apparition de fissures dans le mélange. Effectivement, selon la dispersion et les caractéristiques propres à chaque rCB, les fissures risquent de ne pas s'orienter de la même façon. Les deux mélanges contenant les rCBs possèdent globalement des propriétés mécaniques inférieures par rapport au mélange témoin N330. Parmi les deux rCBs évalués, c'est la charge VL_e08 qui présente le comportement le moins éloigné du N330. La proportion plus importante de carbone pyrolytique en surface de la charge Vapo_rCB_N330 liée à des conditions restreintes (durée du palier et température) de vapo-thermolyse est susceptible d'expliquer la formation de particules grossières plus difficiles à désagglomérer.

Ajouté aux modifications également induites par le traitement (groupes fonctionnels de surface, développement de microporosité, etc.), ces résultats confirment une réduction de la qualité de dispersion et donc de capacité à renforcer un élastomère.



Figure 5.5 – Fissures déchirement angulaire du mélange témoin N330



Figure 5.6 – Fissures déchirement angulaire du mélange rCB Vapo_rCB_N330

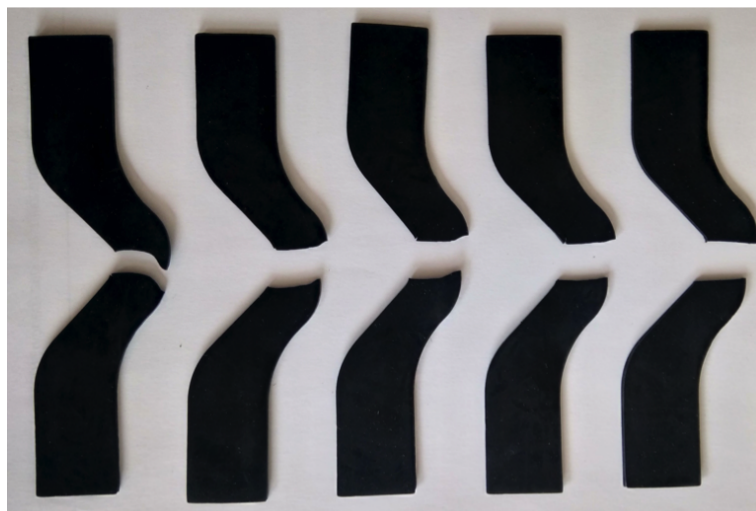


Figure 5.7 – Fissures déchirement angulaire du mélange rCB VL_e08

5.2.3 Propriétés viscoélastiques

Il est question dans cette section d'observer l'influence de l'utilisation des rCBs sur les possibles mécanismes responsables de la non-linéarité (effet Payne) comparativement au N330. D'après RAMIER [Ramier2004], ces mécanismes comprennent : i) la désagglomération-réagglomération du réseau de charges (ce réseau étant réduit en sous réseaux de plus en plus petits), ii) la libération d'une partie de l'élastomère occlus avec le phénomène de désagglomération, réduisant le taux de charges effectif avec la déformation, et iii) le phénomène de désorption-adsorption des chaînes à l'interface charge-matrice.

Les propriétés viscoélastiques (ou dynamiques) ont été évaluées par un Rubber Process Analyzer (RPA). Un balayage en déformation a été effectué de 0,1 à 100 % aller et retour afin de mesurer l'impact des rCBs sur le réseau charge-charge et charge-élastomère. Cette section s'intéresse particulièrement à l'évolution du module élastique G' pour les faibles déformations (appelée aussi effet Payne). Le balayage aller et retour jusqu'à 100 % de déformation permet une estimation de la fraction irrécupérable du module élastique G' liée à une destruction irréversible du réseau de charge (caractéristique de l'effet Mullins).

Pour rappel, l'effet Payne est évalué à partir de l'équation (2.3.9) :

$$G'_{20/0,1} (\%) = \frac{G' @ 20 \% \text{ déformation}}{G' @ 0,1 \% \text{ déformation}} \times 100$$

Plus $G'_{20/0,1}$ est petit et plus l'effet Payne est important.

Et le phénomène de rupture irréversible du réseau de charge à partir de l'équation (2.3.10) :

$$G' @ 0,1 \% \text{ retour/aller}(\%) = \frac{G' @ 0,1 \% \text{ déformation retour}}{G' @ 0,1 \% \text{ déformation aller}} \times 100$$

Plus $G' @ 0,1$ retour/aller est petit et plus le mécanisme de réversibilité du réseau de charge (associé à l'effet Mullins) est important.

Les différents modèles proposés pour interpréter l'effet Payne reposent sur le fait que la diminution de G' est associée à une perte partielle de la percolation du réseau de charge. L'origine moléculaire de l'effet Payne est encore à ce jour mal définie. Bien qu'il n'existe pas de consensus clair sur ce phénomène, la communauté scientifique s'accorde sur l'existence d'un équilibre entre rupture et reformation d'un réseau de charge. C'est au niveau de la nature des interactions que la différence d'interprétation est perceptible. Alors que certains auteurs considèrent que le réseau de charges est issu d'interactions de van der Waals entre agrégats rapprochés comme décrit par KRAUS [Kraus1977; Kraus1984], d'autres proposent un modèle dans lequel le réseau de charge est inévitablement relayé par la matrice élastomère, ce modèle considère un réseau charge-élastomère-charge défini dans les travaux de ARANGUREN et al. [Aranguren+1992] ou de GERSPACHER et al. [Gerspacher+1996]. En revanche, pour MAIER et al. [Maier+1996], la non-linéarité du module élastique en fonction de la déformation est attribuée uniquement à un effet d'adsorption et désorption de chaînes à l'interface charge-élastomère.

Dans le domaine de déformations inférieures à 100 %, les courbes présentées dans les figures 5.8 et 5.9 montrent la dépendance de la réponse mécanique du matériau sollicité à taux de déformation croissante et à une température de 50 °C. L'expression des modules G' et G'' est définie dans la section 2.3.2, respectivement par les équations (2.3.8) et (2.3.11). Ces courbes permettent d'observer pour chacun des mélanges un comportement non linéaire typique de l'effet Payne par l'évolution du module élastique G' mais également une évolution du module de perte G'' avec l'augmentation de la déformation. Les deux mélanges contenant les rCBs semblent présenter approximativement les mêmes propriétés viscoélastiques en réponse au balayage en déformation.

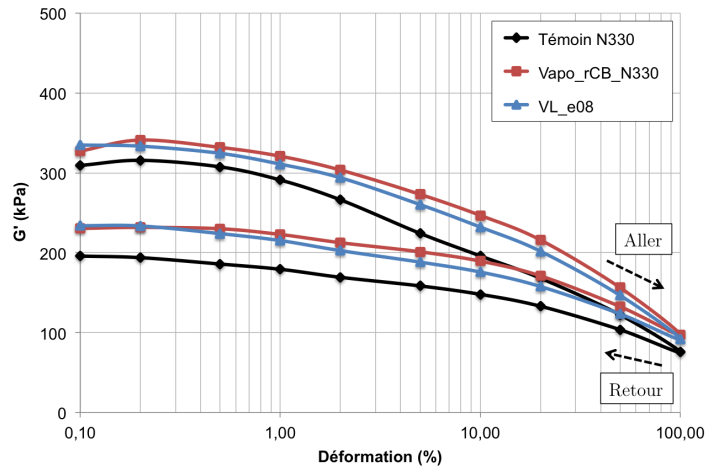


Figure 5.8 – Module élastique G' en fonction de la déformation pour les trois mélanges vulcanisés

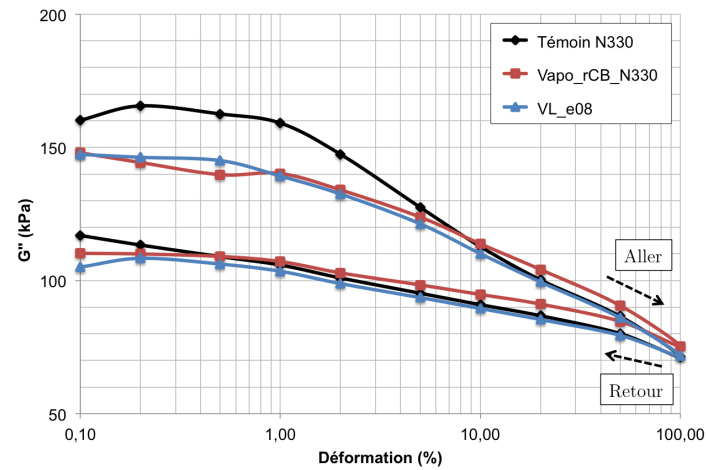


Figure 5.9 – Module de perte G'' en fonction de la déformation pour les trois mélanges vulcanisés

Table 5.9 – Grandeurs caractéristiques déterminées au RPA

Propriétés viscoélastiques	Mélange N330	Mélange Vapo_rCB_N330	Mélange VL_e08
$G'_{20/0,1}$ (%)	54,40	66,20	60,35
$G' @ 0,1$ % déformation retour/aller (%)	63,37	70,41	69,90
G'_{max} (kPa)	315,72	341,09	334,65
G'_{min} (kPa)	75,61	97,36	92,07
$G'_{max} - G'_{min}$ (kPa)	240,11	243,73	242,58

D'après les grandeurs caractéristiques issues de l'analyse des courbes de RPA et rassemblées dans le tableau 5.9, le mélange témoin N330 présente le rapport $G'_{20/0,1}$ le plus faible (54,40 %) par rapport aux mélanges Vapo_rCB_N330 et VL_e08 (respectivement 66,20 % et 60,35 %). Cela signifie que l'effet Payne est plus important pour le mélange témoin. Ce résultat indique une rupture du réseau de charge ou un mécanisme de désagglomération moins important (et donc une proportion d'interactions charge-charge également moins importante) pour les mélanges chargés en rCBs.

Le renforcement de l'élastomère par le réseau de charge visible pour les faibles déformations est directement relié à la densité de contacts inter-agrégats et à l'énergie associée à ces contacts. De la même façon que pour l'effet du taux de charges, l'état de dispersion (taille d'équilibre des agrégats) et la structure du réseau de charge (dimensions fractales du réseau de charges) ont un effet significatif sur la valeur de l'effet Payne [Majesté2017]. Une taille d'agrégats plus faible favorise la formation d'un réseau de charge complexe dont la dimension fractale conduit à un effet Payne plus important. Lorsqu'une charge de renfort présente une taille d'agrégat plus grande, comme pour les rCBs de cette étude, l'effet Payne est moins important car la densité de contacts inter-agrégats est plus faible.

Il est envisageable que la dégradation du réseau de charge par l'augmentation de la déformation puisse libérer une partie de l'élastomère occlus, diminuer localement le volume effectif de charge et donc le module. Ce mécanisme suggère que l'effet Payne peut servir de mesure du réseau de charge provenant à la fois des interactions charge-charge mais également dans une certaine mesure des interactions charge-polymère (cette observation peut être souvent testée en réalisant des mélanges à différents taux de charge).

Le module élastique G' mesuré à 0,1 % de déformation lors du balayage aller/retour confirme la même tendance que celle observée pour l'effet Payne. La représentation des courbes du module G' permet de remarquer la différence de module entre le balayage en déformation aller et retour. Cette différence observée correspond à la contribution des mécanismes non réversibles mis en jeu lors du balayage aller jusqu'à 100 %. Le $G' @ 0,1$ retour/aller d'environ 70 % est plus important pour les deux mélanges rCBs que pour le mélange témoin N330, estimé à 63,37 %. Le réarrangement du réseau de charge est donc plus important pour le mélange témoin. Ce résultat est supporté par l'évaluation de l'effet Payne : plus le phénomène de désagglomération des charges est marqué et plus la réagglomération est susceptible d'être importante.

L'évolution du module de perte G'' , relié à la rupture et reformation du réseau de charge, apporte une information complémentaire à ces observations. L'amplitude entre le balayage aller et retour est manifestement plus importante pour le mélange témoin N330 que pour les deux mélanges chargés en rCBs comme en témoigne aussi le rapport $G' @ 0,1$ % déformation retour/aller. Un réseau de charge dont les interactions entre agrégats sont fortes atteint un pic du module de perte G'' plus important avant rupture de ce réseau. La diminution du maximum de ce module de perte pour des rCBs comparativement à des charges de noirs de carbone (N339 et N772) a également été démontré dans la littérature [Athanassiades2013].

Les valeurs de G'_{max} et G'_{min} inférieures dans le cas du mélange témoin N330 peuvent s'expliquer par l'état de dispersion de la charge. En effet, il apparaît généralement que les modules G' (notamment G'_{max} et dans une moindre mesure G'_{min}) diminuent lorsque le temps de mélange augmente, et par conséquent le niveau de dispersion, pour des essais réalisés sur des mélanges crus de caoutchouc naturel [Coran+1992; Dick+2017]. Une meilleure dispersion aura tendance, en plus de limiter la présence de gros agglomérats, à augmenter la fraction de polymère lié, ce qui logiquement diminue l'énergie de contact inter-agrégats en remplaçant une partie des interactions charge-charge par des interactions charge-élastomère-charge.

Lorsque les résultats pour l'ensemble du balayage en déformation sont considérés, les mécanismes responsables du comportement impliquent également la contribution des interactions charge-élastomère. Par conséquent, $G'_{max} - G'_{min}$ est caractéristique de l'ensemble des interactions impliquées au sein du mélange, c'est à dire charge-charge et charge-élastomère. Bien que cette amplitude soit relativement proche entre les trois mélanges, les mécanismes responsables de ce résultat ne sont certainement pas les mêmes. La mauvaise dispersion des charges de rCBs peut impliquer que le réseau de charge des mélanges dans lesquels ils sont incorporés soit représentatif d'un réseau d'agglomérats plutôt que d'agrégats unitaires. En plus de limiter les interactions charge-charge, cela pourrait induire localement une diminution ou une augmentation des interactions charge-élastomère et donc une augmentation ou une diminution de la proportion de zones de transition caractéristiques de la formation d'élastomère lié ou occlus. Cette notion de zone de transition est représentée par la figure 5.10, adaptée à partir de [Halary+2008]. Pour un taux de charges équivalent, l'effet hydrodynamique peut alors être localement plus ou moins important et impacter négativement les propriétés mécaniques des mélanges une fois vulcanisés.

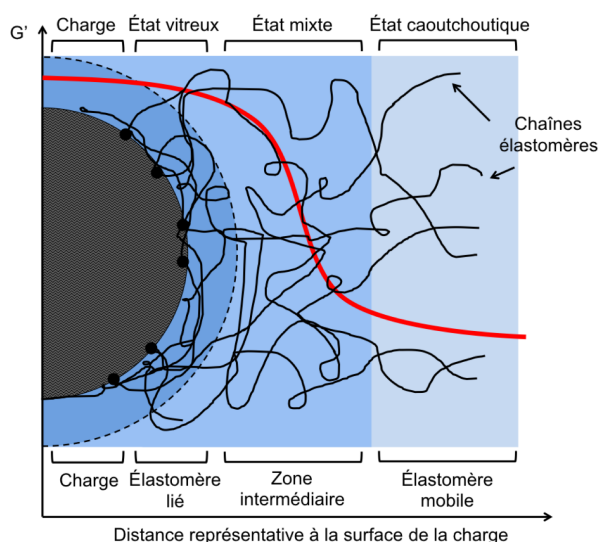


Figure 5.10 – Représentation schématique de l'organisation du polymère et l'évolution du module G' en fonction de la distance à la charge

De plus, NORRIS et al. [Norris+2014] rappellent que l'analyse de ces résultats nécessite la considération de nombreux paramètres liés à l'utilisation des rCBs :

- la diminution de la teneur en carbone des rCBs, environ 91 %m. pour environ 97 %m. du N330, conduit à un taux de charge apparent moins élevé. Le réseau de percolation et les interactions charge-charge sont donc moins importants.
- la présence de résidu minéral, environ 5 %m. principalement sous la forme de ZnO et ZnS. Ce type de composés se comporte comme une charge "inerte", relié logiquement à la diminution de la teneur en carbone.
- la présence de résidu carboné. Ce dépôt d'une couche de carbone pyrolytique issu de l'adsorption de composés hydrocarbonés en surface des particules de rCBs peut limiter les interactions charge-charge (de type van der Waals principalement sur les bords de cristallites de particules primaires). La réduction d'interactions entre charges restreint l'amplitude de l'effet Payne.
- la mauvaise dispersion des rCBs au sein de la matrice élastomère. Cette faible dispersion contribue à augmenter l'amplitude entre G'_{max} et G'_{min} . Ces données sont à corrélérer avec des essais de dispersion.

Alors que le noir de carbone N330 présente une surface spécifique externe STSA évaluée à 73,02 m²/g, la diminution de cette surface spécifique pour les rCBs, respectivement de 59,78 m²/g pour la charge Vapo_rCB_N330 et de 64,34 m²/g pour la charge VL_e08, pourrait contribuer à expliquer une réduction des interactions charge-élastomères. Même si une corrélation directe entre les groupes fonctionnels de surface du noir de carbone et les propriétés du mélange vulcanisé n'a pas pu être démontrée [Wang+1991 ; Wolff+1993a], la présence de carbone pyrolytique déposé en surface des particules de rCBs peut, par recouvrement des sites de haute énergie, réduire la proportion ainsi que l'intensité des interactions charge-élastomère.

WANG[Wang1998] souligne notamment que l'effet de la structure des noirs de carbone sur les propriétés viscoélastiques d'un élastomère est complexe car deux mécanismes s'opposent : i) les charges de noir de carbone "hautement structurées" impliquent des distances inter-agrégats réduites par un volume effectif plus important et ii) les agrégats dont la taille est trop importante réduisent la dispersabilité dans la matrice polymère et ne contribuent pas à augmenter le réseau de charge.

Pour répondre à ces questions, des essais complémentaires devront être réalisés afin de commencer à identifier les phénomènes responsables des interactions charge-charge et charge-élastomère et plus largement du comportement des rCBs vis-à-vis des tests au RPA. Pour cela, des mesures de conductivité avec les mesures de module élastique peuvent être envisagées.

5.2.4 Dispersion de la charge

La dispersion des charges étudiées dans ce chapitre a été effectuée avec un DisperGRADER d'Alpha Technologies. Cet équipement permet d'observer, à un grossissement x100, la surface en coupe d'un plot cylindrique moulé à partir d'un mélange chargé en noir de carbone. Le logiciel utilisé permet de convertir l'image obtenue par la caméra en image binarisée (noir et blanc) et de calculer plusieurs grandeurs caractérisant la qualité de la dispersion de la charge dans le mélange.

Des différences d'aspect de surface de la coupe sont observées entre les mélanges. Le mélange témoin chargé en N330 présente une coupe avec une surface parfaitement lisse alors que les coupes des mélanges chargés en rCBs apparaissent rugueuses avec de nombreuses bosses. cet aspect est moins prononcé pour le rCB VL_e08. Les images en niveaux de gris et les images binarisées pour les trois mélanges sont présentées dans les figures 5.11, 5.12 et 5.13.

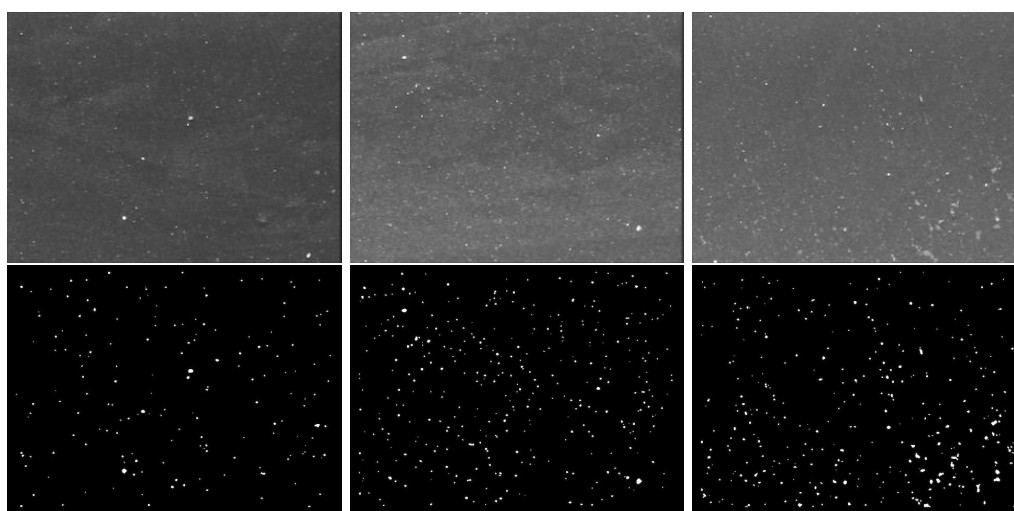


Figure 5.11 – Images acquises et binarisées du mélange N330, grossissement x100 (surface noir = élastomère et surface blanche = agrégats/agglomérat de charge)

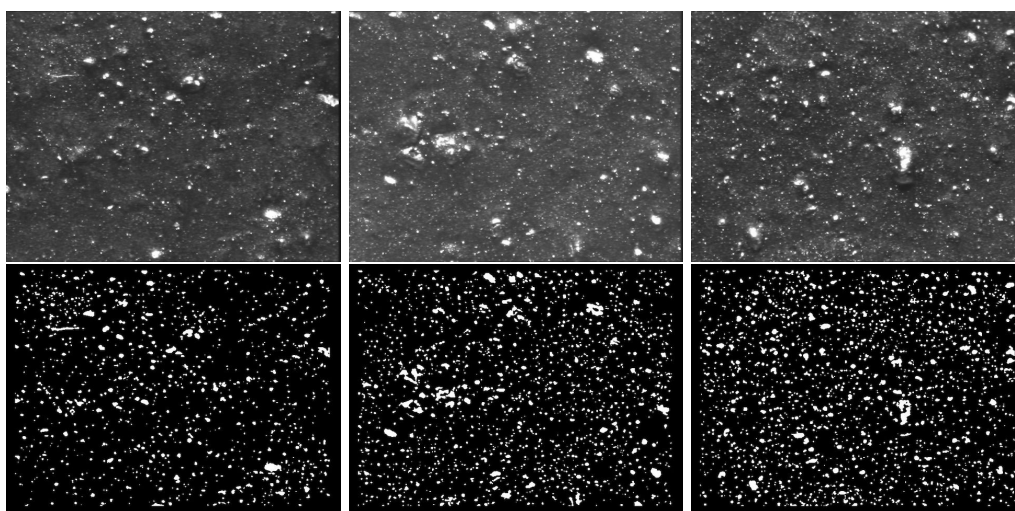


Figure 5.12 – Images acquises et binarisées du mélange Vapo_rCB_N330, grossissement x100 (surface noir = élastomère et surface blanche = agrégats/agglomérat de charge)

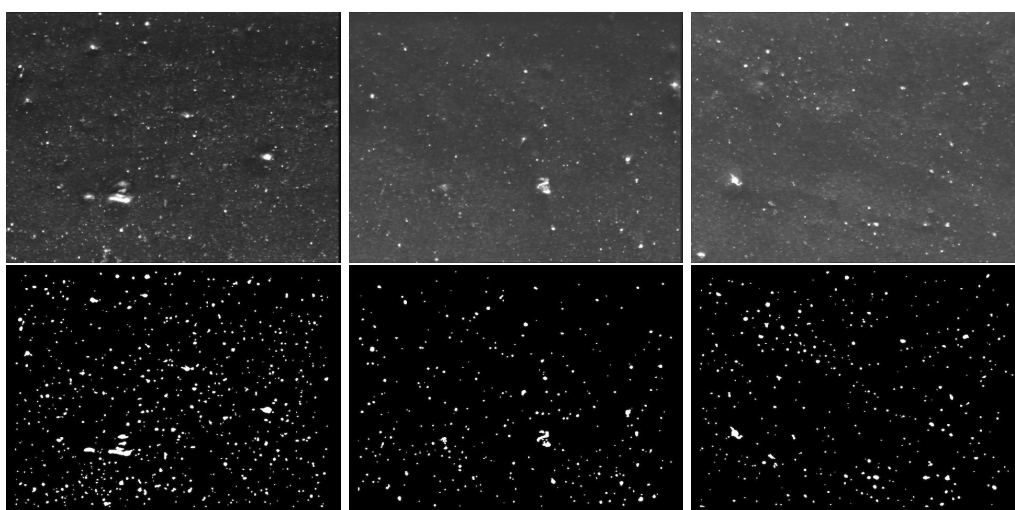


Figure 5.13 – Images acquises et binarisées du mélange rCB VL_e08, grossissement x100 (surface noir = élastomère et surface blanche = agrégats/agglomérat de charge)

Pour rappel, à partir des images traitées, le logiciel est capable de calculer plusieurs grandeurs caractérisant la qualité de la dispersion de la charge dans le mélange :

- Valeur **X** : il s'agit d'une mesure de la distribution de la charge par rapport à un panel de 10 images de référence. X est donc le résultat de la comparaison de l'échantillon à ce panel d'images et est compris entre 1 et 10. Plus la valeur est élevée, meilleure est la dispersion.
- Valeur **Y** : il s'agit d'une mesure de dispersion prenant en compte le nombre et la taille des agglomérats. Y est lié aux agglomérats de grande taille (définis comme $> 23 \mu\text{m}$). S'il y a beaucoup de particules d'un diamètre inférieur à $23 \mu\text{m}$, Y sera plus élevé que X.

- Surface blanche (%) : il s'agit du pourcentage de zones blanches visibles à partir de l'image binarisée. C'est un indicateur quantitatif des particules de charge présentes sur l'image.
- Valeur Z (%) : il s'agit du pourcentage de matière bien dispersée, en prenant en compte le pourcentage de surface blanche (lié au nombre et à la taille des particules). La formule suggérée pour le calcul de cette valeur est

$$Z = 100 - \frac{\text{pourcentage surfacique de zone non dispersée}}{0,35} \quad (5.2.1)$$

Avec 0,35 un facteur déterminé expérimentalement [Otto+2005].

- Taille moyenne des agglomérats (μm) : il s'agit d'une valeur obtenue pour les agglomérats détectés. Pour une raison liée à la résolution de l'appareil, la mesure ne regroupe en 20 catégories que les agglomérats dont la taille est comprise entre 3 et 60 μm . À noter que les agglomérats inférieurs à 3 μm ne sont pas détectés et que ceux dont la taille est supérieure à 60 μm sont comptabilisés dans la catégorie des agglomérats de 60 μm .

Les résultats pour l'ensemble des propriétés étudiées sont présentés dans le tableau 5.10. Des différences significatives entre les trois mélanges peuvent être observées à partir des valeurs moyennes de X , Y et Z . Plus ces données sont élevées, ou plus le pourcentage de surface blanche est bas, et meilleure est la dispersion.

Par rapport au lot de 10 images de référence du logiciel (valeur X de 1 à 10), le mélange témoin N330 présente la meilleure dispersion de la charge avec une valeur X mesurée à 8,43, tandis que le mélange contenant l'échantillon Vapo_rCB_N330 présente une mauvaise dispersion avec une valeur X de 4,28. Le mélange chargé en rCB VL_e08, avec une valeur X d'environ 6,63 présente un comportement intermédiaire entre les autres mélanges. La valeur Y est un indicateur de la dispersion relié à la présence d'agglomérats supérieurs à 23 μm ($Y = 10$ si aucun agglomérat dont la taille est supérieure 23 μm n'est détecté). La même tendance que pour la valeur X est observée, ce qui signifie qu'il y a plus d'agglomérats de taille inférieure à 23 μm dans le mélange témoin N330 que dans les deux autres contenant les rCBs. La valeur Y pour le mélange VL_e08 est néanmoins proche du mélange témoin.

Table 5.10 – Valeurs moyennes des propriétés de dispersion pour les trois mélanges

Propriétés dispersion	Mélange N330	Mélange Vapo_rCB_N330	Mélange VL_e08
X	8,43 ± 0,29	4,28 ± 0,32	6,63 ± 0,52
Y	9,95 ± 0,05	8,56 ± 0,33	9,72 ± 0,13
Surface blanche (%)	0,77 ± 0,32	7,13 ± 1,64	1,88 ± 0,86
Diamètre moyen agglomérat (μm)	8,99	11,52 ± 0,19	10,33 ± 0,27
Diamètre max. agglomérat (μm)	29,00	57,00	57,00
Z (%)	97,79 ± 0,92	79,64 ± 4,70	94,62 ± 2,46

Essais réalisés trois fois par mélange (moyenne ± écart-type)

L'évolution du nombre d'agglomérats en fonction de leur taille pour les trois mélanges est représentée figure 5.14. Le nombre d'agglomérats est significativement supérieur pour le mélange contenant le rCB Vapo_rCB_N330 que pour les deux autres mélanges. Ce résultat atteste de la présence en plus grande quantité d'agglomérats dont la taille est aussi proportionnellement plus importante. La désagglomération des charges se révèle être beaucoup plus efficace pour les charges rCB VL_e08 et N330. La différence de désagglomération lors des étapes successives de mélangeage entre les deux rCBs peut s'expliquer par une agglomération plus prononcée du rCB Vapo_rCB_N330. La présence plus importante de carbone pyrolytique est susceptible de former plus de ponts carbonés entre agrégats et de limiter les interactions

charge-matrice. Les noirs de carbone dont le niveau de structure (agrégats) est plus faible ont tendance à défavoriser l'intensité de la dispersion et donc la désagglomération [Wang1998].

Les résultats de ces deux valeurs X et Y sont supportés par les mesures de surface blanche réalisées à partir des images binarisées. De plus, la valeur Z (la plus représentative de la qualité de la dispersion) montre également la même tendance entre les trois mélanges. En effet, alors que le mélange témoin présente une valeur Z de référence évaluée à 97,79 %, les mélanges contenant les rCBs Vapo_rCB_N330 et VL_e08 présentent une baisse du niveau de dispersion avec respectivement des valeurs Z évaluées à 79,64 et 94,62 %.

Bien que les trois mélanges révèlent des niveaux de dispersion acceptables dans certaines industries, dans lesquelles la volonté de productivité limite le temps et par conséquent la qualité de dispersion aux alentours de 70 %, seuls le mélange témoin N330 et le mélange contenant le rCB VL_e08 sont en mesure d'être utilisés pour des applications plus techniques ou plus esthétiques qui nécessitent généralement une qualité de dispersion supérieure à 95 %.

L'accessibilité de la surface des noirs de carbone aux chaînes macromoléculaires de l'élastomère dépend également du niveau de désagglomération atteint dans le mélange. La désagglomération pourrait être théoriquement caractérisé en évaluant l'absorption d'huile par un échantillon de noir de carbone comprimé selon le test ASTM D3493-18 COAN. Ce test permet de décrire la structure des noirs de carbone après compression, ce qui simule la désagglomération subie durant le mélangeage.

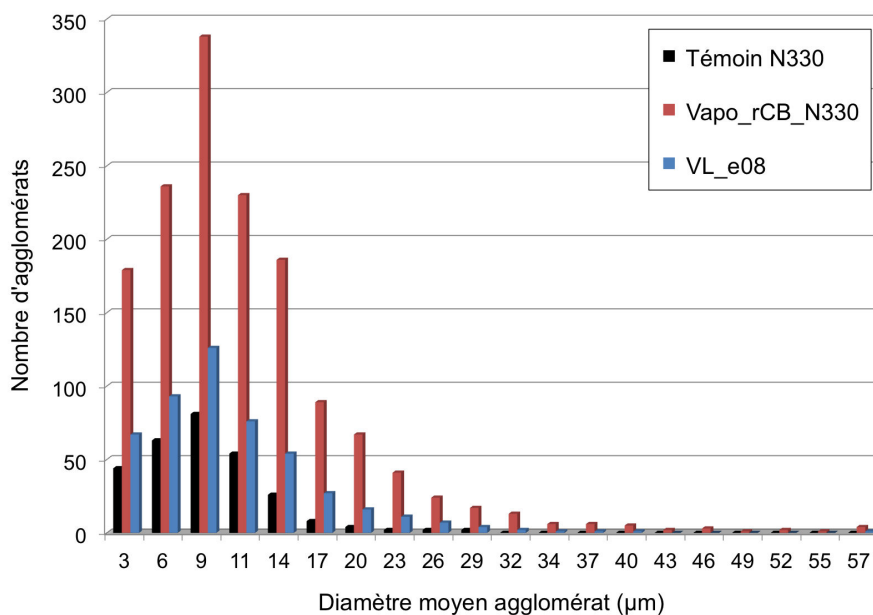


Figure 5.14 – Analyse du nombre d'agglomérats en fonction de leur taille pour les trois mélanges (obtenu par le DisperGRADER)

Après avoir appliqué aux échantillons de rCB et N330 les mêmes étapes de broyage et mélangeage (interne et sur cylindres) avec du caoutchouc naturel, l'utilisation du DisperGRADER a permis d'évaluer la qualité de la dispersion finale au sein des mélanges vulcanisés. Les différences entre les trois mélanges, observées et analysées dans cette section, peuvent être qualifiées selon deux critères : le niveau de désagglomération et de distribution au sein du mélange. La différence de l'état de dispersion entre les mélanges contenant les rCBs et celui contenant le N330 peut être schématisée par la figure 5.15.

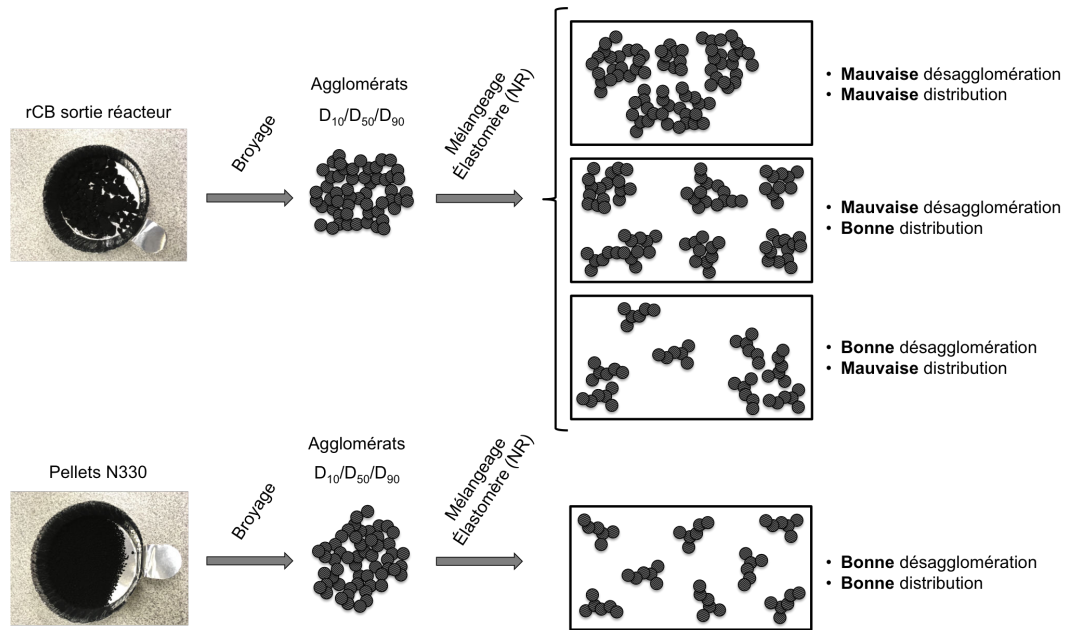


Figure 5.15 – Comparaison des niveaux de désagglomération et de distribution des charges rCBs et N330

Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'évaluer le caractère renforçant des charges de noir de carbone récupéré en comparaison à la charge témoin N330 (utilisée pour la formule modèle VL et traitée par vapo-thermolyse). Les deux rCBs ont été utilisés en tant que charge de renfort dans une formulation à base de caoutchouc naturel (NR) pour des applications antivibratoires et comparés, à taux de charges équivalents, à un noir de carbone N330 de référence. Après une description des étapes de formulation et mélangeage, les propriétés rhéométriques, mécaniques, viscoélastiques et de dispersion ont été évaluées pour les trois mélanges.

Tout d'abord, les deux rCBs ont présenté des difficultés d'incorporation dans l'élastomère, ce qui est dû au fait qu'ils n'étaient pas pelletisés, contrairement au N330 standard.

Une analyse des propriétés rhéométriques a, dans un premier temps, été effectuée. Les deux mélanges de rCBs présentent sensiblement la même allure de courbe de vulcanisation, les mêmes couples, temps de grillage et de vulcanisation mesurés par MDR. Les couples sont cependant plus faibles et les temps légèrement plus longs que ceux du mélange témoin N330. Ces résultats laissent supposer une probable consommation du système de vulcanisation par les groupes fonctionnels présents en surface des charges de rCBs. Un mélange moins efficace lié à la structure très agglomérée des rCBs peut aussi expliquer ce comportement.

Ensuite, les mélanges une fois vulcanisés ont été testés par des essais en traction. Les propriétés mécaniques évaluées, comprenant aussi les mesures de déchirement angulaire et Delft, sont globalement plus faibles pour les mélanges contenant les rCBs que pour le mélange témoin N330. Ce comportement peut traduire plusieurs phénomènes liés à la nature des rCBs. Les modifications de l'état de surface de ces charges sont susceptibles de perturber le mécanisme de vulcanisation et réduire la densité de réticulation du mélange. La densité de liaisons à l'interface charge-élastomère peut aussi se retrouver diminuée par l'évolution de la nature des groupes fonctionnels en surface, la présence de résidus carbonés et de cendres,

mais aussi par la baisse de la surface spécifique externe **STSA**. De plus, la mauvaise dispersion (désagglomération et distribution) des charges peut limiter la transmission des efforts au sein de la matrice et entraîner un endommagement prématuré du mélange. Contrairement aux propriétés rhéométriques, une différence de comportement entre les deux rCBs est observée. Alors que le rCB Vapo_rCB_N330 dégrade assez significativement les propriétés du mélange (tractions et déchirements) par rapport au N330, le rCB VL_e08 présente des propriétés intermédiaires aux deux autres mélanges.

Les propriétés viscoélastiques évaluées par **RPA** ont permis, à travers l'étude du module élastique G' lors d'un balayage en déformation aller-retour, de montrer que le phénomène de rupture et réarrangement du réseau de charge était moins important pour les mélanges rCBs. La mauvaise désagglomération des rCBs donne lieu à une densité de contacts inter-agrégats moins importante dans ces mélanges mais peut également limiter la proportion d'élastomère lié et occlus réduisant localement le taux de charge effectif.

Enfin, la qualité de dispersion a été mesurée par un DisperGRADER. Les différents critères d'évaluation ont permis de montrer que les niveaux de dispersion suivaient, pour les trois mélanges, la même tendance que les propriétés mécaniques en traction et déchirement. En effet, le mélange VL_e08 présente une dispersion intermédiaire à celles des autres mélanges. Le mélange contenant le rCB Vapo_rCB_N330 présente un niveau de dispersion relativement faible qui pourrait poser des problèmes pour certaines industries. L'étape de mélangeage, à conditions équivalentes, ne semble pas permettre une désagglomération suffisamment efficace des particules de rCBs au sein de la matrice.

Un diagramme comparatif, représenté dans la figure 5.16, permet de synthétiser les résultats obtenus dans ce chapitre.

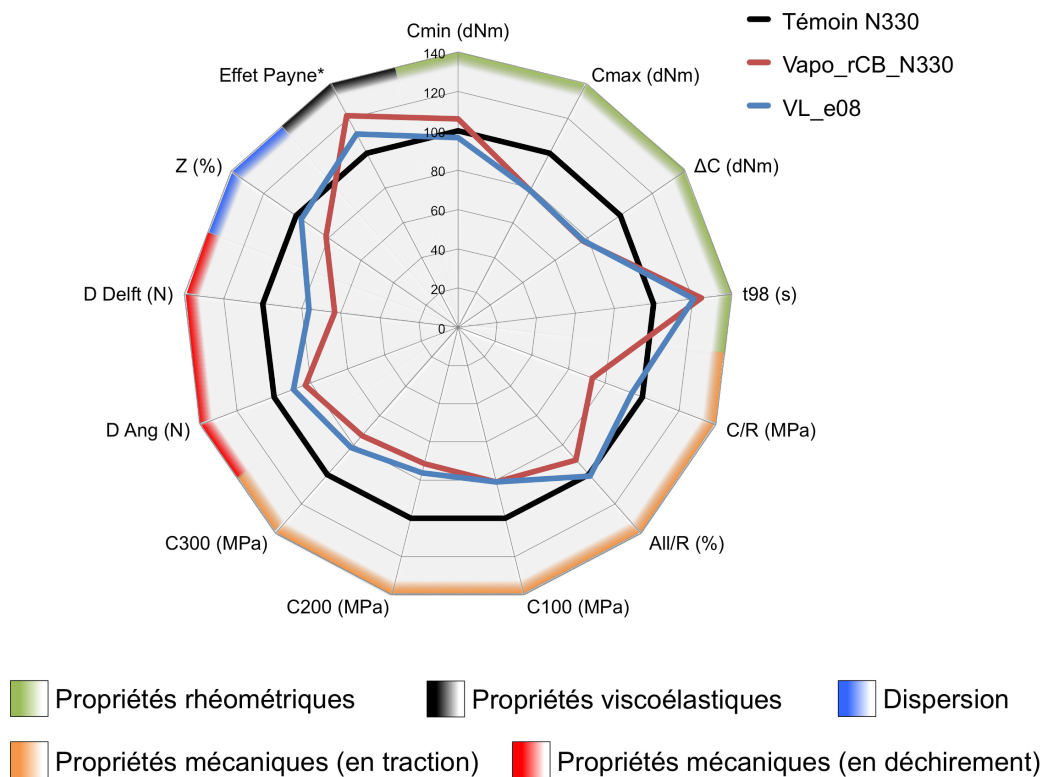
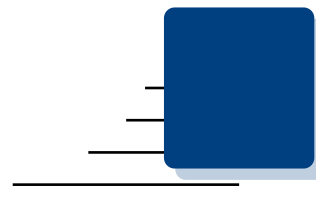


Figure 5.16 – Diagramme radar, en base 100, des propriétés étudiées pour les trois mélanges (* signifie que l'effet Payne est inversement proportionnel aux valeurs exprimées)

Il a été démontré lors des chapitres 3 et 4 que les rCBs Vapo_rCB_N330 et VL_e08, récupérés respectivement par des traitements de vapo-thermolyse réalisés à conditions différentes, présentent des propriétés physico-chimiques modifiées. Alors que pour certaines propriétés, des modifications apparaissent de manière significative par rapport à la charge référence de N330, ces modifications peuvent, en revanche, se révéler moins évidentes lorsqu'il s'agit de comparer les deux charges de rCBs entre elles. Le traitement de vapo-thermolyse effectué à une température plus élevée pendant un temps de séjour plus long semble permettre une désagglomération plus facile des rCBs. Cette observation reste à confirmer et à rapporter aux propriétés physico-chimiques de charges récupérées pour un éventail de conditions opératoires plus large.

Pour finir, d'autres mesures orientées vers la structure macroscopique des rCBs ([ASTM D3493 COAN](#) ou [D7854 Void Volume](#)), auraient permis de compléter les résultats de l'ensemble des propriétés rhéométriques, mécaniques, viscoélastiques et de dispersion obtenus en reformulation dans cette étude et de mieux appréhender les comportements des matériaux. La caractérisation rigoureuse (rhéologie, dispersion et interactions aux interfaces) de cette structure apparaît nécessaire et primordiale dans l'identification et l'interprétation des mécanismes intervenant dans le renforcement.



Conclusion générale et perspectives

Discussion générale

Les pneumatiques usagés, bien que classés comme des déchets non dangereux, représentent des enjeux environnementaux et de santé publique importants. Par leur conception et leur complexité, ces pneus sont difficiles à dégrader. En France, plus de 400 000 tonnes de pneus usagés sont générés chaque année et leur gestion est encadrée, depuis 2003, selon le principe de Responsabilité Élargie des Producteurs. La législation européenne, par l'initiative de plusieurs directives, interdit la mise en décharge des pneus usagés, encadre le volume de ces déchets provenant de véhicules en fin de vie et prévoit un objectif de collecte et de valorisation implicite de 100 % [Sales+2018].

Différentes voies de valorisation sont possibles pour les pneus usagés parmi lesquelles : la réutilisation, la valorisation énergétique et la valorisation matière. Le développement continu de solutions innovantes est motivé par le volume croissant de matière à traiter, par le besoin d'exploiter au mieux le potentiel économique du pneu en fin de vie et surtout par le besoin d'une valorisation durable et responsable. Les procédés de traitements thermiques par thermolyse, qui consistent à chauffer la matrice élastomère du pneu en l'absence d'oxygène pour générer une fraction gazeuse, huileuse et un solide carboné, sont des technologies bien maîtrisées qui permettent de valoriser durablement les pneus usagés.

Parmi ces technologies, la vapo-thermolyse développée par Alpha Recyclage Franche Comté et le centre RAPSODEE de l'IMT Mines Albi, est une variante de la pyrolyse utilisant la vapeur d'eau surchauffée à pression atmosphérique. Ce procédé, en plus d'offrir de bonnes performances environnementales et de minimiser les risques liés à la sécurité des installations, a démontré tout son intérêt lors de précédents travaux sur la récupération et la valorisation des fibres de carbone [Boulanghien2014; Oliveira Nunes2015; Ye2012].

Deux objectifs ambitieux ont animé cette thèse. Le premier d'ordre scientifique, était de mettre en place une méthodologie de caractérisation multi-échelle permettant de décrire et de comprendre les modifications de propriétés physico-chimiques des noirs de carbone subies lors de la dégradation d'une matrice élastomère. Le second d'ordre industriel, était d'étudier l'influence du traitement de vapo-thermolyse sur la qualité et les propriétés du noir de carbone récupéré (rCB) et d'évaluer la valorisation de ce nouveau produit à forte valeur ajoutée en tant que charge de renfort alternative aux noirs de carbone conventionnels dans l'industrie du caoutchouc.

Dans une optique de contrôle de la matière entrante à traiter, un mélange modèle représentatif d'un pneu **VL**, chargé d'un seul grade de noir de carbone (N330), a été formulé au **LRCCP** sous la forme de plaques d'environ 30 cm de côté pour 2 mm d'épaisseur. Ce mélange a, par la suite, été utilisé pour l'ensemble des travaux de cette thèse. Le choix de travailler avec un seul grade de noir de carbone a été motivé par le besoin de lever un verrou scientifique et technique, très souvent identifié dans les travaux de pyrolyse de pneus, concernant la récupération d'un rCB, mélange de plusieurs grades, ne permettant pas une analyse rigoureuse des modifications induites par le procédé. L'approche menée dans cette étude a permis de réaliser une comparaison objective entre le grade de noir de carbone initialement utilisé dans le mélange modèle et le noir de carbone récupéré après vapo-thermolyse.

La première partie expérimentale de ce travail a permis d'évaluer la récupération de noir de carbone à partir du mélange modèle **VL** par des traitements de pyrolyse et vapo-thermolyse réalisés à des conditions (de température, temps de séjour et débit de gaz vecteur) équivalentes. La caractérisation du comportement thermique et calorimétrique du mélange **VL** a montré une similitude entre les deux traitements. Cette étape a montré que la pyrolyse et la vapo-thermolyse des pneus présentent principalement deux réactions de dégradation successives, respectivement exothermique puis endothermique, pour des températures comprises entre 300 et 500 °C. Ces essais ont ensuite été effectués à plus grande échelle sur le pilote **PRITherm** du centre **RAPSODEE**. Un protocole, permettant d'évaluer la dégradation de la matrice élastomère, a été développé et a permis de montrer l'efficacité des traitements de pyrolyse et vapo-thermolyse. Ce protocole repose sur une analyse thermogravimétrique adaptée à partir de la norme **NFT46-047** et sur la détermination, après extraction au toluène, de la transmittance spectrale.

L'étude bibliographique a mis en évidence la complexité de la nature du noir de carbone. Une méthodologie de caractérisation multi-échelle (globale et locale) a été mise en oeuvre pour étudier les échantillons de rCB afin d'approfondir la compréhension des caractéristiques microstructurales de ces charges. Les résultats ont montré qu'une baisse de la surface spécifique externe **STSA** était observée pour les rCBs, traduisant un développement de microporosité probablement lié à la volatilisation de la matrice organique. La composition chimique élémentaire des rCBs a révélé globalement une augmentation de la teneur en oxygène, et une évolution des groupes fonctionnels oxygénés, des rCBs par rapport au noir de carbone référence. Une étude spécifique de la surface des échantillons a permis de mettre en évidence la présence des éléments **Zn** et **S** en extrême surface mais surtout d'identifier et de semi-quantifier une part de carbone additionnelle pour les rCBs. Cette part est associée au carbone pyrolytique produit par la pyrolyse des composés hydrocarbonés issus de la décomposition de la matrice élastomère et adsorbés à la surface des particules. Un simple essai de pyrolyse sur des caoutchoucs (**NR** et **SBR**) à l'état brut a confirmé cette interprétation en attestant, par l'apparition d'une fine couche de carbone, du phénomène de *charring* de ces élastomères. Comme l'agglomération prononcée des rCBs le laisse supposer, la morphologie et la structure macroscopique des particules de rCB ont particulièrement été impactées par les traitements de pyrolyse et vapo-thermolyses. À une échelle significativement plus faible, l'association des techniques de **DRX** et **RAMAN** a montré une modification de la nanostructure carbonée (diminution de la taille de cristallite, augmentation de la densité de défauts) des rCBs. L'homogénéité de la nanotexture observée par **MET-HR** pour les rCBs laisse penser que la couche de carbone pyrolytique présent à la surface de ces charges possède a priori le même arrangement structural que le noir de carbone.

Les différences entre le rCB issu du traitement de pyrolyse et celui issu de vapo-thermolyse, lorsqu'elles sont identifiées, ne sont pas significatives. Un travail comparatif réalisé avec plus de conditions opératoires devrait pouvoir révéler plus de divergences liées à la nature de l'atmosphère utilisée. L'ensemble de ces modifications, et en particulier celles relatives à la surface des particules, sont susceptibles de perturber la capacité de valorisation de ces rCBs en tant que charge de renfort alternative.

La réalisation d'un plan d'expériences par la méthode de Taguchi a ensuite permis d'étudier l'influence de plusieurs conditions opératoires du procédé de vapo-thermolyse sur les propriétés physico-chimiques des rCBs. Le modèle proposé dans ce travail est une expression linéaire de la variable en fonction des facteurs supposés avoir un effet sur la réponse.

Des essais ont été réalisés en faisant varier, sur trois niveaux, chaque paramètre du procédé : la durée du palier, la température, le débit total atmosphère et le débit de vapeur d'eau. La démarche d'interprétation statistique de l'influence des conditions du procédé s'appuie sur une plage restreinte de propriétés afin de faciliter la lecture mais pourrait tout à fait s'appliquer à l'ensemble des caractéristiques évaluées. Les résultats ont montré, par analyse statistique, que l'allongement de la durée du palier avait tendance à faire augmenter la surface spécifique totale BET et qu'une augmentation de la température entraîne une densité de défauts au sein de la matrice carbonée plus importante. L'augmentation de niveaux de ces paramètres opératoires limite également l'augmentation de la hauteur de cristallite. L'influence de la vapeur d'eau s'est révélée la plus statistiquement significative concernant le développement de microporosité. Lorsque le milieu est saturé en vapeur d'eau, une activation partielle du rCB est suspectée. Ce plan d'expérience a aussi révélé que la formation de carbone pyrolytique en surface des rCBs pouvait être limitée par l'allongement de la durée de palier et l'augmentation de la température. Afin d'attribuer cette dernière observation au procédé de vapo-thermolyse et donc à la vapeur d'eau surchauffée, il reste nécessaire de comparer ces résultats à des essais en pyrolyse traditionnelle aux mêmes conditions opératoires.

Parmi les rCBs produits dans le cadre de cette thèse, deux échantillons issus de vapo-thermolyse (atmosphère chargée à 100 % en vapeur d'eau) ont été sélectionnés pour une étude de valorisation. Ces noirs de carbone récupérés ont été évalués en tant que charge de renfort dans une formulation à base de caoutchouc naturel pour des applications antivibratoires. Le noir de carbone de grade N330, utilisé dans le mélange modèle de base, a servi de témoin référence pour évaluer l'influence de l'utilisation des rCBs sur les propriétés finales du matériau.

Tout d'abord, les mélanges chargés en rCBs présentent des caractéristiques de vulcanisation modifiées, notamment un temps optimum de vulcanisation augmenté et un couple maximum réduit. La cinétique de vulcanisation a pu être perturbée par la consommation des accélérateurs par les charges de rCB, ce qui conduit à une diminution du nombre de ponts de réticulation entre l'élastomère et le soufre. Cette hypothèse est cohérente avec la diminution des valeurs de couple maximum. La qualité de dispersion semble être le paramètre le plus impacté par l'utilisation des rCBs. La mauvaise désagglomération des rCBs est le principal responsable de ce résultat. Entre les deux rCBs testés, celui ayant subi une vapo-thermolyse à une température plus élevée pendant une durée de palier allongée a montré un niveau de dispersion nettement plus important que l'autre. Une désagglomération plus difficile peut s'expliquer par la présence plus importante de carbone pyrolytique résiduel formant des ponts entre agrégats. L'étude des propriétés mécaniques des mélanges vulcanisés a montré globalement une baisse des caractéristiques pour les mélanges chargés en rCBs. En observant la même tendance que lors des mesures de dispersion, ces essais ont néanmoins permis de mettre en évidence le lien entre le niveau de dispersion des charges dans le mélange et les propriétés mécaniques en traction et en déchirement. La mauvaise désagglomération des charges de rCBs lors de l'étape de mélangeage a également été tenue responsable de la diminution des propriétés viscoélastiques des mélanges. Effectivement, le phénomène de rupture et réarrangement du réseau de charge est plus important pour la charge référence que pour les charges récupérées. Cette agglomération prononcée conduit à une densité de contacts inter-agrégats moins importante dans les mélanges chargés en rCB, limitant la proportion d'élastomère lié et/ou occlus et peut expliquer une baisse générale des propriétés macroscopiques du matériau final.

Pour résumer, ces travaux ont permis, par une démarche expérimentale efficace et une méthodologie de caractérisation adaptée, d'apporter des réponses nécessaires à une meilleure compréhension de la nature du noir de carbone récupéré par vapo-thermolyse de pneus. L'objectif ambitieux d'aller jusqu'à valoriser ce rCB en reformulation avec un élastomère a également été atteint. Cette dernière étape, en révélant certaines limites de cette thèse, notamment concernant l'identification et la compréhension des phénomènes liés à l'interface charge-élastomère, permet néanmoins de considérer plusieurs thématiques de recherche dans ce sens.

Contribution académique et industrielle

Dans cette section nous résumons brièvement les contributions principales de cette thèse, dans le domaine scientifique et industriel :

- Récupération et réutilisation du noir de carbone par le procédé de vapo-thermolyse
Cette thèse est la première, à notre connaissance, à considérer et à parvenir à récupérer le noir de carbone à partir du procédé de vapo-thermolyse, puis à le réintroduire dans un caoutchouc afin d'évaluer les propriétés mécaniques du mélange. La thèse couvre donc un processus relativement complet allant de la ressource à la reformulation en mélange d'une charge de rCB.
- Caractérisation multi-échelle du rCB
L'approche originale de ces travaux est basée sur l'utilisation d'une formulation modèle ne comprenant qu'un seul grade de noir de carbone (N330). Ainsi les propriétés physico-chimiques et structurales des rCBs peuvent être directement comparées au noir de carbone N330. Cette approche a permis de mettre en évidence, de façon pertinente, que la charge récupérée présente des propriétés modifiées par rapport à la charge référence utilisée. Ces modifications comprennent majoritairement : une agglomération prononcée des agrégats, un développement de microporosité, une matrice carbonée pouvant être localement modifiée, une oxydation partielle de la surface et la présence d'une seconde nature de carbone (du "char" défini comme un résidu solide carboné formé pendant la carbonisation de substances organiques, issues notamment du volume gazeux chargé en hydrocarbures).
- Proposition de méthodologie de caractérisation du rCB
De manière générale, les rCBs s'apparentent à des noirs de carbone dès lors que les caractérisations standards (ASTM) sont appliquées. Ce travail a mis en évidence que les propriétés de surface (composition, fonctions chimiques, porosité), de structure et de morphologie, sont modifiées de manière suffisamment significatives pour engendrer une baisse de la capacité de dispersion du rCB au sein d'un mélange de caoutchouc naturel lors de la reformulation. Il apparaît ainsi important de caractériser en priorité la structure macroscopique (granulométrie, morphologie, niveau de désagglomération) et l'état de surface.
- Potentiel de valorisation du rCB en tant que charge de renfort alternative
Ces travaux permettent de confirmer le potentiel de réutilisation du rCB en substitution à un noir de carbone référence dans une formulation avec un caoutchouc naturel pour des applications antivibratoires. Malgré l'approche idéale (mono-grade) considérée, une légère perte des propriétés mécaniques majeures (tractions et déchirements) et viscoélastiques est constatée pour les mélanges chargés en rCB. Une dispersion plus hétérogène de ces rCBs dans les mélanges permet d'expliquer, en partie, cette perte de propriétés comparativement à un mélange témoin chargé du noir de carbone référence.

Ces travaux, réalisés dans le cadre d'une convention CIFRE, permettent de témoigner de la volonté d'ARFC d'orienter une partie de ses activités de R&D en direction d'une recherche plus fondamentale que les standards conventionnels habituellement utilisés dans le secteur. Un regard scientifique sur la nature et les propriétés du rCB contribue à pouvoir positionner sérieusement ce produit, à une échelle industrielle, en tant que nouvelle source

d'approvisionnement durable pour l'industrie du caoutchouc, mais aussi à positionner ARFC comme un producteur sérieux par une connaissance approfondie de ce produit.

Perspectives et pistes d'améliorations

Plusieurs perspectives à ce travail peuvent être envisagées.

Tout d'abord, la réalisation d'un plan d'expériences complémentaire permettant de se rapprocher des conditions industrielles d'ARFC semble incontournable. En adaptant principalement la matière entrante (type de pneus, mélanges, etc.), cela permettrait, en plus d'une compréhension affinée du produit industriel, d'obtenir une vision intéressante sur les opportunités d'obtenir plusieurs grades de rCB.

De plus, afin d'anticiper l'augmentation progressive de la teneur en silice des pneus mis sur le marché actuellement, un travail préliminaire pourrait être réalisé afin de récupérer un mélange noir de carbone/silice. Par la suite, cette charge pourrait faire l'objet d'une caractérisation adaptée afin d'évaluer l'influence spécifique de la silice, notamment sur les propriétés mécaniques d'un élastomère.

Sur le plan de la caractérisation, il semble intéressant de considérer l'utilisation de techniques permettant de faire un lien entre les propriétés physico-chimiques étudiées dans cette étude et les propriétés finales du matériau. Des techniques avancées telles que la spectrométrie ToF-SIMS et la CGI semblent être indiquées. L'influence de la vapeur d'eau pourrait d'ailleurs faire l'objet d'une étude particulière sur cette thématique.

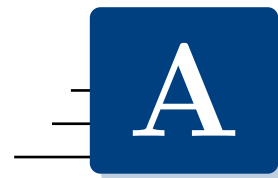
Afin de répondre à une demande plus industrielle, un travail sur la mise en oeuvre et la réalisation de mélanges adaptés peut être aussi considéré. L'amélioration des propriétés mécaniques du matériau final passe nécessairement par une compréhension des aspects liés à la formulation et au mélangeage. L'incorporation de charges de rCB pourrait certainement susciter des ajustements sur plusieurs étapes de la mise en oeuvre.

En raison de son importance, la notion de structure et/ou morphologie des particules de rCB devrait être abordée. Effectivement, la structure macroscopique de ces charges semble être une des principales raisons de la dégradation de certaines propriétés mécaniques d'un élastomère chargé. Des essais de broyage, de désagglomération et de caractérisation rhéologique semblent être des pistes complémentaires à explorer suite à cette thèse. Ce travail pourrait comprendre le développement de méthodes d'analyses spécifiques.

Parmi les pistes à envisager, l'utilisation de la vapo-thermolyse pour l'optimisation de la fraction huileuse (rendement, composition, *upgrading*) semble notamment une bonne opportunité d'expérimenter et de mettre en avant d'éventuels avantages de ce procédé.



Annexes



Classification des grades de noir de carbone

Table A.1 – Définition du 2^{ème} caractère du système de classification des grades de noir de carbone

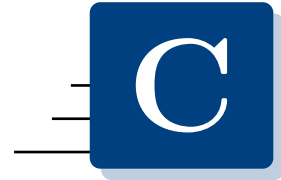
N° du groupe (2 ^{ème} caractère)	Surface spécifique moyenne (m ² /g) mesurée selon ASTM D6556-10
0	>150
1	121 à 150
2	100 à 120
3	70 à 99
4	50 à 69
5	40 à 49
6	33 à 39
7	21 à 32
8	11 à 20
9	0 à 10

Procédés de fabrication du noir de carbone

Table B.1 – Caractéristiques des procédés de fabrication du noir de carbone

Type de procédé	Type de noir	Diamètre de particule (nm)	Matière première	Particularité
Combustion partielle ou incomplète	Noir de fumée	50-100	Hydrocarbures de goudron	Plus ancienne méthode industrielle
	Noir tunnel	10-30	Gaz naturel	Particules très fines mais rendement trop faible
	Noir de fourneau	10-80	Gaz naturel et huiles	Actuellement le procédé le plus utilisé, permet de produire une large gamme de grades
Décomposition thermique	Noir d'acétylène	35-75	Acétylène	Grande pureté
	Noir thermique	150-500	Gaz naturel	Procédé cyclique de chauffage et décomposition thermique

ANNEXE

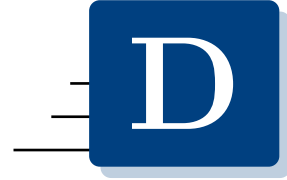


Procédés à l'échelle industrielle

Table C.1 – Projets de récupération du rCB à partir de pyrolyse de pneus usagés

Référence	Nom	Pays	Technologie	Procédé	Production annoncée rCB	Conditions opératoires	Propriétés rCB
(Probst & Löffler, 2013)	Pyrolyx AG Carbon Clean Tech	Allemagne	Plateaux rotatifs et colonne vertical	Batch	4 500 t/an	Pneu en entrée : - 2-6 h de temps de séjour à 420-600 °C Pas d'additifs dans la réaction Production de différents grades en post-traitement	5 grades dont : cct-6600 : BET : 83,9 m ² /g et void volume : 64,1 cm ³ /100g %humidité et matières très volatiles : 1,15 % %cendres : 22,6 % Propriétés mécaniques équivalentes à N550/N660
(Horn, Kapral, Langley, & Reynolds, 2014)	Fyrolyx AG Reklaim	USA	Plateaux rotatifs et colonne vertical	Continu	5,4 millions pneus traités/an	Pneus en entrée : broyat de 20x20x10 mm sans métal (et idéalement sans fibres tex- tiles) T°C : 440-530 °C; temps de séjour : - Broyage et pelletisation sans agent liant	-
(Verberne, Jonkman, & Twigg, 2013)	Black Bear Carbon	Pays-Bas	Four rotatif	Continu	4 500 t/an	Pneus en entrée : granulés sans métal de 10x10x10, 20x20x20, ou 30x30x30 mm Pyrolyse en 2 étapes (20 à 10 min à 630- 670 °C et 20 à 30 min à 680-720 °C) Pelletisation avec agent liant	10 grades proposés (2 pneus, 2 caoutchoucs techniques, 2 plastiques, 2 encres et 2 reve- tements) 2 grades « pneus » : BET : 77-86 m ² /g et OAN : 88-96 mL/100g %cendres : 12-16 % et 30-35 % Propriétés mécaniques équivalentes en sub- stitution 1:1 avec N330, N326, N660 (et amélioration performance dynamiques)
(Pech, 2014)	Alpha Carbone	France	Vapo-thermolyse Réacteur à vis	Continu	5 000 t/an	Pneu en entrée: chips de 50x50x50 et 70x70x70 mm (avec métal et fibres textiles) Temps de séjour : 20 à 60 min à 450-600 °C Broyage et pelletisation	BET : 59±3 m ² /g et OAN : 97±7 mL/100g % humidité et matières très volatiles : < 3 % %cendres : 21±3 % Propriétés mécaniques équivalent à N550/N660
(Ershag & Ershag, 2015)	Scandinavian Enviro Systems	Suède	Réacteur à lit fixe	Batch	3 000 t/an	Pneu en entrée : chips de 20x20x20 à 10x10x100 mm T°C : 450-600 °C; temps de séjour : - Post-traitement du noir par un «direct bur- ner device» (800 à 900 °C; élimination de matières volatiles) Pelletisation avec agent liant	Propriétés mécaniques équivalente en sub- stitution 1:1 avec grade N550 et en coupage à 15 % avec grade N330 Applications : objets moulés pour l'indus- trie automobile
-	ETIA Biogreen	France	Réacteur à vis	Continu	1 000 t/an	-	Objectif : commercialiser un grade équi- valent N600
-	ENRESTEC	Taiwan	Four rotatif	Continu	13 500 t/an pneus traités	Pneus en entrée : broyats de 70x70x30 mm Cycle opératoire : 60 min à 450 °C, 50 min à 320 °C et 15 min de refroidissement	2 grades proposés BET : 55±7 m ² /g et OAN : 85±10 mL/100g %humidité et matières très volatiles : max 3 % %cendres : 15,0±1,0 % %Soufre : 1,1,2 % Indice d'ode : 80±10 mg/g

ANNEXE



Fiche technique N330



Specification

Customer	9999	Contact Information
General Specification		

CORAX® N330	
Material Code	110000151
Packaging Information	1800 LB SUPERSACK 1800 LB
Date of Issue	16-APR-12
Revision	02
Customer Material Code	

Characteristic	Unit	Reference	Min	Target	Max
Iodine Adsorption Number	g/kg	ASTM D1510	76.0	82.0	88.0
Oil Absorption Number	cc/100	ASTM D2414	96.0	102.0	108.0
Heating Loss (125degC)	%	ASTM D1509	0.00	0.00	1.50
Pelleted Fines 5'	%	ASTM D1508	0.0	0.0	7.0
Sieve residue 35M (%)	%	ASTM D1514	0.0000	0.0000	0.0010
Sieve residue 325M (%)	%	ASTM D1514	0.0000	0.0000	0.0500
Transmittance at 425nm	%	ASTM D1618	85.0	100.0	100.0
Pour Density (lb/ft3)	lb/ft3	ASTM D1513	20.0	23.0	26.0
Ash Content	%	ASTM D1506	0.00	0.00	1.00
Pellet Hardness (High)	g	ASTM D5230	0		90
Pellet Hardness (Avg)	g	ASTM D5230	0		55
Crushed OAN	cc/100	ASTM D3493	83.0	88.0	93.0
Tint Strength, IRB=100%	%	ASTM D3265	97.0	103.0	109.0
Nitrogen Surface Area, BET	m2/g	ASTM D6556	72.0	78.0	84.0
STSA, Corrected	m2/g	ASTM D6556	70.0	76.0	82.0

All warranty claims in respect of the conformance of our product are subject to the liability limitations stipulated in our "General Terms and Conditions of Sale and Delivery". The data listed above only reflects the criteria for our internal quality tests. No modification or extension of liability results there from. By providing such data, we do not make any express or implied warranty, whether for specific properties of the product or for fitness for any particular application or purpose. All values are valid for the product only at the time when the product is dispatched from the plant.

Espace réciproque des carbones

Cette annexe présente un rappel sur l'espace réciproque des carbones en DRX. Pour s'intéresser aux diagrammes de diffraction de matériaux carbonés, il convient de définir le réseau réciproque d'un feuillet de graphène et d'un polycristal anisotrope de carbone. L'espace réciproque se définit comme la transformée de Fourier (en trois dimensions) de l'espace réel. La figure dans l'espace réciproque d'un feuillet de graphène de taille L_a se constitue, comme le représente la figure E.1, de lignes 10 et 11. Ces lignes sont en fait des cylindres ayant un profil de fonction gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est proportionnelle à $1/L_a$.

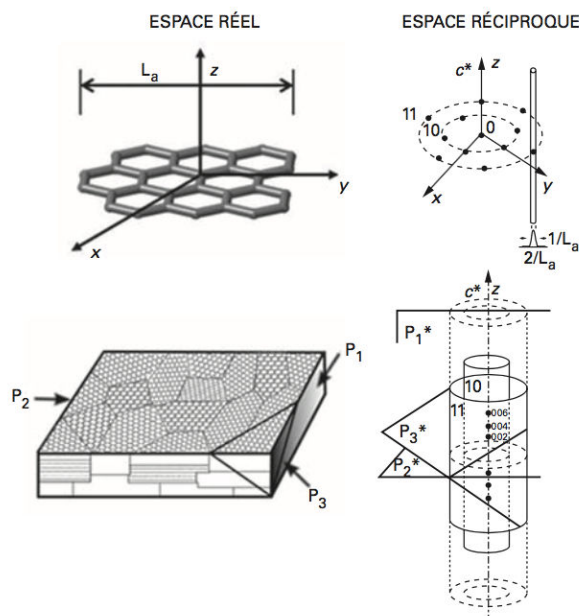


Figure E.1 – Espace réel et espace réciproque d'un feuillet de graphène et d'un empilement turbostratique (P_1 est un plan perpendiculaire aux couches aromatiques, P_2 est parallèle et P_3 est oblique) d'après [Oberlin+1984]

Lorsque ces feuillets s'empilent de manière turbostratique, en formant un angle quelconque les uns par rapport aux autres, l'ensemble des lignes réciproques forme une série de cylindres auxquelles s'ajoutent les réflexions 00l (002 et 004 principalement) portées par l'axe du cylindre. Conformément à la figure E.2, une structure turbostratique se traduit par un diagramme de diffraction des rayons X constitué de pics (00l) (avec $l = 2, 4, 6$) caractéristique de l'empilement, et de réflexions (hk0) fortement asymétriques vers les grands angles [Warren1941]. A noter que les réflexions (hkl) observées pour le graphite disparaissent [Vignoles+2015].

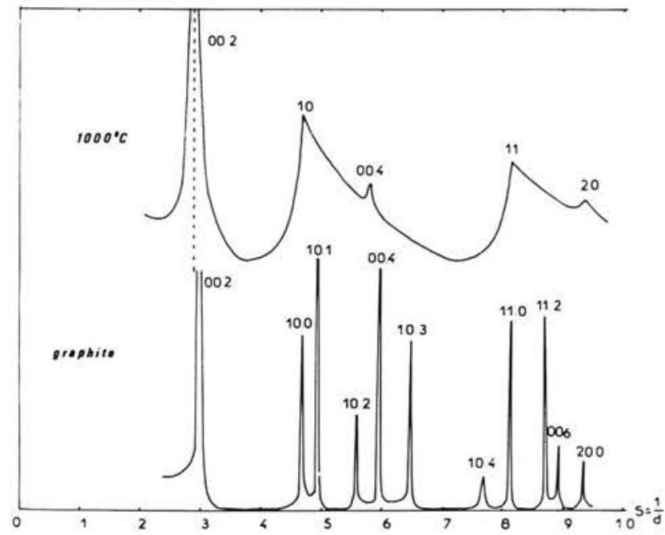


Figure E.2 – Diffractogramme d'un carbone turbostratique (traité thermiquement à 1000 °C) et du graphite [Oberlin+1984]

Étude thermogravimétrique et calorimétrique

Cette annexe présente le calcul du débit massique de vapeur d'eau lié à l'humidité relative de l'azote. L'humidité relative ϕ est définie comme le rapport entre la pression partielle de la vapeur d'eau P_{vap} dans le gaz considéré et la pression de vapeur saturante $P_{sat}(T)$.

$$\phi(\%) = \frac{P_{vap}}{P_{sat}(T)} \times 100 \quad (\text{F.0.1})$$

$P_{sat}(T)$ est une fonction exprimée à partir de la formule de Clapeyron, en considérant que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait (1 bar).

$$\ln\left(\frac{P_{sat}}{P_0}\right) = \frac{M_{H_2O} \times L_v}{R} \times \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \quad (\text{F.0.2})$$

Avec $P_0 = 1 \text{ atm}$, $T_0 = 373 \text{ K}$, R (constante des gaz parfaits) = 8,31447 J/K.mol, M_{H_2O} (masse molaire de l'eau) = 0,018 kg/mol et L_v (chaleur latente de vaporisation de l'eau) = $2,26 \times 10^6 \text{ J/kg}$.

Les conditions du générateur de vapeur WETSYS de SETARAM permettent de fournir un débit d'azote humide de 3 L/h, c'est à dire 50 mL/min, avec une humidité relative de 50 % (70 °C). D'après (F.0.2), on obtient une valeur de $P_{sat} \simeq 0,32 \text{ atm}$. Cette donnée permet de déterminer $P_{vap} \simeq 0,16 \text{ atm}$ à partir de (F.0.1).

En supposant que les gaz se comportent comme des gaz parfaits sous pression atmosphérique, on a l'équation (F.0.3).

$$\frac{Q_{vap}}{Q_{total}} = \frac{P_{vap}}{P_0} \quad (\text{F.0.3})$$

Il est alors possible de déterminer le débit volumique de vapeur d'eau, estimé à $Q_{vap} \simeq 8 \text{ mL/min}$, ce qui correspond à un débit massique d'environ 45 mg/h. La masse de chacun des échantillons étudiés est comprise entre 10 et 12 mg, soit un rapport masse eau / masse échantillon d'environ 4. La vapeur d'eau est alors considérée en excès par rapport à l'échantillon.

ANNEXE



Données de traitement des spectres généraux XPS

Table G.1 – Analyse élémentaire de surface des échantillons N330 et rCB_N330

Échantillon	N330			
Élément(s)	C	O		
Ligne référence (pic)	1s	1s		
RSF*	0,278	0,780		
Position (eV)	284	533		
FWHM** (eV)	2,07	2,94		
Concentration atomique (%at.)	98,33	1,67		
Concentration massique (%m.)	97,79	2,21		

Échantillon	Pyro_rCB_N330			
Élément(s)	C	O	Zn	S
Ligne référence (pic)	1s	1s	2p	2p
RSF*	0,278	0,780	5,589	0,668
Position (eV)	284	532	1022-1045	162-170
FWHM** (eV)	2,20	3,49	2,39-2,16	2,60
Concentration atomique (%at.)	94,87	3,62	0,69	0,82
Concentration massique (%m.)	89,81	4,56	3,56	2,07

Échantillon	Vapo_rCB_N330			
Élément(s)	C	O	Zn	S
Ligne référence (pic)	1s	1s	2p	2p
RSF*	0,278	0,780	5,589	0,668
Position (eV)	284	532	1022-1045	162-170
FWHM** (eV)	2,23	3,34	2,31-2,29	2,92
Concentration atomique (%at.)	94,36	4,17	0,72	0,75
Concentration massique (%m.)	89,16	5,25	3,70	1,89

*RSF (Relative Sensitivity Factor) fait référence aux facteurs de sensibilité associés aux différents éléments

**FWHM (Full Width at Half Maximum) fait référence à la largeur à mi-hauteur des pics

Plan Taguchi - Données liées au choix des niveaux

Les données suivantes ont pour objectifs de présenter les différents ratios $m_{H_2O}/m_{éch}$ étudiés dans le cadre du plan d'expériences de Taguchi et intimement liés à la durée du palier isotherme et au débit de vapeur d'eau introduit. Ces données sont rassemblées dans le tableau H.1.

Table H.1 – Ratios $m_{H_2O}/m_{éch}$ évalués dans le cadre du plan d'expériences

Palier isotherme (min)	Débit de vapeur d'eau (L/min)	Ratio $m_{H_2O}/m_{éch}$
30	1,25	0,33
	2,50	0,67
	5,00	1,33
45	1,25	0,50
	2,50	1,00
	5,0	2,00
90	1,25	1,00
	2,50	2,00
	5,00	4,00

Masse de mélange modèle VL par essai = 50 g

Pour des raisons liées à la quantité de matière à traiter disponible et à un contrôle du ratio $m_{H_2O}/m_{éch} < 5$, le débit de vapeur d'eau maximal est fixé à 5 L/min dans le cadre de ces travaux. Cette contrainte impose d'ajouter un autre gaz vecteur (N_2) à la vapeur d'eau afin d'atteindre les débits de 10 et 15 L/min. Il est donc intéressant d'évaluer également l'impact de l'effet de mélange/dilution de la vapeur d'eau (% de vapo-thermolyse). Le débit total correspond alors à la somme du débit de vapeur d'eau avec le débit de N_2 . Le détail des résultats liés à ces débits est également donné dans le tableau H.2.

Table H.2 – Table de Taguchi $L_9(3^4)$ avec % de vapo-thermolyse extrapolé

N° essai	Facteurs				
	t (min)	T (°C)	Q_{tot} (L/min)	Q_{H_2O} (L/min)	Q_{H_2O}/Q_{tot}
1	30	475	5	1,25	25,0 %
2	30	550	10	2,50	25,0 %
3	30	625	15	5,00	33,3 %
4	45	475	10	5,00	50,0 %
5	45	550	15	1,25	8,3 %
6	45	625	5	2,50	50,0 %
7	90	475	15	2,50	16,7 %
8	90	550	5	5,00	100,0 %
9	90	625	10	1,25	12,5 %

t = temps du palier isotherme

T = température du palier

Q_{tot} = débit total atmosphère

Q_{H_2O} = débit de vapeur d'eau

Q_{H_2O}/Q_{tot} = "% de vapo-thermolyse"

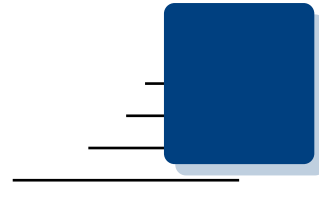


Table des figures

1.1	Vue en coupe des constituants d'un pneumatique (adapté à partir de [Michelin2016])	7
1.2	Structure chimique des différents élastomères les plus utilisés dans l'industrie pneumatique	8
1.3	Étapes du mécanisme de vulcanisation	9
1.4	Comparaison des dimensions pour les différents éléments de structure	10
1.5	Structure du noir de carbone par WANG et al. [Wang+2000]	11
1.6	Système de classification des grades de noir de carbone	12
1.7	Diagramme structure/surface spécifique des noirs de carbone destinés au caoutchouc [Wang+2000]	13
1.8	Procédé de fabrication du noir de fourneau [Orion2015]	14
1.9	Réaction de la molécule de TESPT avec les groupes silanols présents en surface de la particule de silice [Donnet+2013]	15
1.10	Classification des charges selon la taille moyenne de particule, d'après [Leblanc2002]	16
1.11	Évolution des différentes voies de valorisation des pneus usagés en Europe entre 1992 et 2016 [Shulman2018]	17
1.12	Hiérarchie des modes de traitement des déchets dans l'UE	18
1.13	Schéma type I de l'évolution des rendements en fonction de la température	28
1.14	Schéma type II de l'évolution des rendements en fonction de la température	28
1.15	Schéma type III de l'évolution des rendements en fonction de la température	28
1.16	Représentation schématique du processus de récupération des différentes fractions en sortie du procédé de thermolyse	33
1.17	Représentation (à gauche) de l'arrangement des agrégats au sein de la matrice élastomère, (au centre) d'un agglomérat de charges récupérés après le procédé de pyrolyse avec la formation de résidus carbonés en surface et (à droite) la distribution en taille d'agrégats des particules de rCB [Norris+2016]	34
1.18	Schéma d'une particule poreuse [Rouquerol+2017]	36
1.19	Exemple d'isotherme d'adsorption de diazote à 77 K sur un solide poreux (a) adsorption sur les sites les plus actifs et remplissage des micropores, (b) adsorption monomoléculaire, formation de la monocouche puis adsorption multicouche et (c) condensation capillaire dans les mésopores.	37

1.20	Structures cristallines du diamant (cubique) et du graphite (hexagonal) [Donnet2006]	41
1.21	Diagramme de phase ternaire caractéristique des liaisons dans les structures carbonées [Ferrari+2000]	41
1.22	Noir de carbone (a) observé au microscope à effet tunnel (STM) et (b) particule élémentaire modélisée en écailles [Custodero1992; Donnet2006]	42
1.23	Diagramme de diffraction des rayons X d'un carbone turbostratique (traité thermiquement à 1000 °C) et du graphite [Oberlin+1984]	43
1.24	Schéma d'un cristallite présentant une structure de type turbostratique [Sweitzer+1956]	43
1.25	Schéma d'un cristallite "modèle" avec dimensions	44
1.26	Modes de vibrations à l'origine des bandes (a) D et (b) G	45
1.27	Exemple de déconvolution en 5 bandes pour le spectre Raman du premier ordre ($\lambda = 514$ nm) d'un noir de carbone [Sadezky+2005]	46
1.28	Cliché de noir de carbone N220 obtenu par microscopie électronique à haute résolution (grossissement x 3 000 000) [Ban+1969] et modèle de structure paracrystalline pour une particule primaire de noir de carbone [Hess+1993]	47
1.29	Classification des catégories de formes d'agrégats de noir de carbone, d'après [Herd+1992]	48
1.30	Clichés de MET (échelle : 0,2 μm) pour trois séries de grades de noir de carbone [Karl2015]	48
1.31	Modèle de structure de la surface du noir de carbone [Donnet+1993b]	49
1.32	Groupes fonctionnels en surface du noir de carbone [Donnet+2013]	51
1.33	Exemple de spectre XPS pour le noir de carbone N234 [Karl2015]	53
1.34	Molécules sondes utilisées pour la caractérisation du noir de carbone et analogues polymères, d'après [Wang+1991].	56
1.35	Déconvolution de la fonction de distribution de sites énergétiques pour un échantillon de N220 en quatre pics (I-IV) et schéma d'attribution des sites énergétiques à la microstructure de surface [Schröder+2002]	57
1.36	Comparaison de la surface spécifique BET, de la taille de cristallites L_a , et de la taille de particules entre un noir de carbone N299 avant et après graphitisation [Gerspacher2009]	58
1.37	Proportion des aires des pics C_{1s} des noirs de carbone commerciaux et rCBs (ici CBp) et comparaison des spectres C_{1s} entre un noir N539 et un rCB (obtenu à 500 °C et 0,3 kPa) [Sahouli+1996]	60
1.38	Influence de l'aire du pic C_1 (interprété comme la mesure de la quantité de dépôts pyrolytiques) pour le rCB en fonction de la température et pression de pyrolyse [Roy+1999]	61
1.39	Paramètres des pics Raman des rCBs (ici CBp) et spectre Raman associé aux échantillons obtenus à une pression de 0,3 kPa [Darmstadt+1997b]	62
1.40	Images en MET de rCB (pyrolyse micro-onde) à gauche et N772 à droite (grossissement x20000, unité = 100 nm) [Athassiades2013]	63
1.41	Comparaison au MET entre un noir de carbone N660 (à gauche) et un rCB issu de la décomposition d'un caoutchouc (à droite) en présence d'un catalyseur (AlCl_3) [Liang2004]	63
1.42	Corrélation entre la quantité de dépôts carbonés mesurée par XPS (pic C_1 du spectre C_{1s}) avec les composantes dispersives et d'interaction spécifique pour le benzène, d'après DARMSTADT et al. [Darmstadt+1997a]	64
1.43	Fraction de polymère lié en fonction des grades de noir de carbone pour différentes matrices (SBR=étoile, BR=rond, Butyl=carré) [Dannenberg1986]	67

1.44	Courbes contrainte-déformation pour du SBR renforcé par plusieurs grades de noir de carbone (1x et 0,67x indiquent le taux de soufre introduit lors de la vulcanisation) en comparaison avec du SBR pur. La déformation dans cet exemple, assimilée à un taux d'extension, s'exprime en %, d'après HALARY et al. [Halary+2008]	69
1.45	Représentation schématique de la variation du module de cisaillement en fonction de la déformation	70
1.46	Courbes typiques de l'effet Payne pour un élastomère chargé [Majesté2017]	70
1.47	Représentation schématique du modèle de renforcement de Dannenberg (adapté à partir de [Custodero1992])	71
1.48	Quelques exemples de résultats comparatifs issus de la littérature	73
1.49	Quelques exemples de résultats comparatifs issus de la littérature	74
2.1	Plaques du mélange modèle VL sans silice vulcanisé et morceaux découpés à environ 20×20×2 mm	79
2.2	Schéma des différents éléments du pilote PRITherm	80
2.3	Profil expérimental du pilote PRITherm	81
2.4	Méthodologie mise en place dans le cadre de cette étude	82
2.5	Cycle d'analyse thermique pour la détermination des différentes phases de dégradation d'un noir de carbone récupéré	83
2.6	Représentation schématique du protocole d'analyse de l'extrait toluénique	84
2.7	Exemple d'ajustement du diffractogramme obtenu pour un noir de carbone	85
2.8	Interaction entre un photon et le milieu caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle	87
2.9	Surface (rectangle rouge) de N330 analysée par le microscope confocal Raman-AFM et profondeur (ligne blanche)	88
2.10	Exemple d'ajustement des bandes D et G appliqué à un échantillon de noir de carbone	88
2.11	Processus d'excitation par les rayons X d'un échantillon avec (a) éjection d'un photoélectron et relaxation de l'état ionisé par des mécanismes de désexcitation par (b) fluorescence et (c) effet Auger [Hans Jörg2003]	92
2.12	Spectre général XPS du noir de carbone N330	93
2.13	Schéma de fonctionnement de l'appareil DVS [MinesAlbi2016]	96
2.14	Représentation du D ₁₀ , D ₅₀ et D ₉₀ pour définir une largeur de distribution granulométrique	98
2.15	Mélangeur interne HAAKE Rheomix (300 cm ³) du LRCCP	99
2.16	Mélangeur à cylindres Agila (150×350) du LRCCP	99
2.17	Courbe typique de vulcanisation obtenue sur rhéomètre MDR 2000 (pour un mélange NR avec noir de carbone)	100
2.18	Forme des éprouvettes haltères	100
2.19	Forme des éprouvettes pour le déchirement angulaire	101
2.20	Forme des éprouvettes pour le déchirement Delft	101
2.21	L'analyseur RPA 2000 utilisé au LRCCP	102
2.22	Schéma du principe de fonctionnement du DisperGRADER	104
2.23	Analyse DisperGRADER	104
3.1	Cycle et procédure de l'analyse thermogravimétrique	108
3.2	Courbes ATGs réalisées sur mélange modèle VL	110
3.3	Analyses thermogravimétriques et calorimétriques réalisées sur le mélange modèle VL	111
3.4	Profil thermique et environnemental des traitements réalisés sur le PRITherm	112
3.5	Courbes des analyses thermogravimétriques selon la norme NFT46-047 : TG (% perte de masse) en haut, et dTG (dérivée %perte de masse/temps) en bas	115
3.6	Isothermes d'adsorption et désorption de N ₂ des trois échantillons étudiés	118

3.7	Classification des isothermes d'adsorption physique donné par l'IUPAC [Thommes+2015]	119
3.8	Les 4 types d'hystérésis identifiés par l'IUPAC [Sing+2004]	119
3.9	Isothermes d'adsorption au CO ₂	121
3.10	Spectre général XPS de l'échantillon N330 avec identification des pics	125
3.11	Spectre général XPS de l'échantillon Pyro_rCB_N330 avec identification des pics	125
3.12	Spectre général XPS de l'échantillon Vapo_rCB_N330 avec identification des pics	125
3.13	Déconvolution des pics de coeur O _{1s} et C _{1s} avec identification des domaines associés à chaque région pour le N330	128
3.14	Déconvolution des pics de coeur O _{1s} , Zn _{2p} et C _{1s} avec identification des domaines associés à chaque région pour le Pyro_rCB_N330	129
3.15	Déconvolution des pics de coeur O _{1s} , Zn _{2p} et C _{1s} avec identification des domaines associés à chaque région pour le Vapo_rCB_N330	129
3.16	Isothermes d'adsorption du noir de carbone N330 et des deux rCBs, obtenues par DVS pour le n-hexane à 30 °C	132
3.17	Diagramme de la distribution (en volume) de taille de particules des échantillons N330 et rCB_N330	134
3.18	Clichés MET réalisés à plusieurs grossissements (x20k et x50k) sur les échantillons : a-b) N330, c-d) Pyro_rCB_N330 et e-f) Vapo_rCB_N330)	136
3.19	Clichés MET réalisés au grossissement x100k sur les échantillons : a) N330, b) Pyro_rCB_N330 et c) Vapo_rCB_N330)	137
3.20	Diffractogrammes du noir de carbone N330 et des deux rCBs (K _α = 0,1543 nm). Raie (10) asymétrique vers les grands angles à la place de (100).	138
3.21	Diffractogrammes ajustés et approximation des raies (002) et (10) pour les échantillons N330 et rCBs	139
3.22	Modèle structural (mixte graphitique-turbostratique) d'un carbone (d'après [Inagaki+2014]	140
3.23	Schéma d'un cristallite avec plans de graphène incurvés (d'après [Li+2007]	140
3.25	Spectres Raman bruts et lissés (15 cm ⁻¹) normalisés des échantillons N330 et rCB_N330 (longueur d'onde d'excitation : 532 nm)	142
3.26	De haut en bas : spectres Raman normalisés et ajustements des échantillons Vapo_rCB_N330, Pyro_rCB_N330 et N330 (double Voigt pour la bande D et simple Voigt pour la bande G)	142
3.27	Schéma des phénomènes ayant une influence sur le profil du spectre RAMAN des échantillons de rCB	143
3.28	Modes de vibrations à l'origine des bandes (a) D et (b) G	145
3.29	Variation du rapport I _D /I _G avec la taille de domaine L _a et mise en évidence de la transition entre les deux régimes amorphe/nanocristallin [Ferrari+2000]	146
3.30	Clichés MET en mode haute résolution (franges de réseau)	148
3.30	Clichés MET en mode haute résolution (franges de réseau)	149
3.30	Clichés MET en mode haute résolution (franges de réseau)	150
3.31	Carbone résiduel obtenu après un cycle de pyrolyse appliqué au NR	152
3.32	Carbone résiduel obtenu après un cycle de pyrolyse appliqué au SBR	152
4.1	Graphique des effets des facteurs sur la réponse de rendement	162
4.2	Graphique des effets des facteurs sur la réponse de transmittance	162
4.3	Graphique des effets des facteurs sur la réponse de phase pyrolysable	162
4.4	Graphique des effets des facteurs sur la réponse BET	164
4.5	Graphique des effets des facteurs sur la réponse STSA	164
4.6	Graphique des effets des facteurs sur la réponse de microporosité	165
4.7	Graphique des effets des facteurs sur la réponse "Rapport O/C" issue de l'analyse XPS	168

4.8	Graphique des effets des facteurs sur la réponse "Aire du pic C_2 (%)" issue de l'analyse XPS	169
4.9	Surface de réponse de l'aire du pic C_2 en fonction des deux facteurs statistiquement significatifs (durée du palier et température)	170
4.10	Graphique des effets des facteurs sur la réponse "FWHM _D " issue de l'analyse RAMAN	173
4.11	Graphique des effets des facteurs sur la réponse "Taille de domaine L_a (nm)" issue de l'analyse DRX	176
4.12	Graphique des effets des facteurs sur la réponse "Hauteur de domaine L_c (nm)" issue de l'analyse XPS	176
4.13	Graphique des effets des facteurs sur la réponse "Distance inter-feuillet d_{002} (Å)" issue de l'analyse XPS	177
4.14	Surface de réponse de la hauteur de domaine L_c en fonction des deux facteurs statistiquement significatifs (durée du palier et température)	178
4.24	Clichés MET réalisés à plusieurs grossissements (x 20k, x 50k et x 100k) sur les échantillons issus du plan d'expériences	182
5.1	Résumé du processus expérimental de réalisation et de caractérisation des mélanges chargés respectivement en N330 et en rCB	186
5.2	Mélanges à l'issue du mélangeage interne	190
5.3	Un mélange à l'issue du mélangeage sur cylindres	190
5.4	Courbe de vulcanisation des trois mélanges	192
5.5	Fissures déchirement angulaire du mélange témoin N330	196
5.6	Fissures déchirement angulaire du mélange rCB Vapo_rCB_N330	196
5.7	Fissures déchirement angulaire du mélange rCB VL_e08	196
5.8	Module élastique G' en fonction de la déformation pour les trois mélanges vulcanisés	198
5.9	Module de perte G'' en fonction de la déformation pour les trois mélanges vulcanisés	198
5.10	Représentation schématique de l'organisation du polymère et l'évolution du module G' en fonction de la distance à la charge	200
5.11	Images acquises et binarisées du mélange N330, grossissement x100 (surface noir = élastomère et surface blanche = agrégats/agglomérat de charge) . . .	201
5.12	Images acquises et binarisées du mélange Vapo_rCB_N330, grossissement x100 (surface noir = élastomère et surface blanche = agrégats/agglomérat de charge)	202
5.13	Images acquises et binarisées du mélange rCB VL_e08, grossissement x100 (surface noir = élastomère et surface blanche = agrégats/agglomérat de charge)	202
5.14	Analyse du nombre d'agglomérats en fonction de leur taille pour les trois mélanges (obtenu par le DisperGRADER)	204
5.15	Comparaison des niveaux de désagglomération et de distribution des charges rCBs et N330	205
5.16	Diagramme radar, en base 100, des propriétés étudiées pour les trois mélanges (* signifie que l'effet Payne est inversement proportionnel aux valeurs exprimées)	206
E.1	Espace réel et espace réciproque d'un feuillet de graphène et d'un empilement turbostratique (P1 est un plan perpendiculaire aux couches aromatiques, P2 est parallèle et P3 est oblique) d'après [Oberlin+1984]	225
E.2	Diffractogramme d'un carbone turbostratique (traité thermiquement à 1000 °C) et du graphite [Oberlin+1984]	226



Liste des tableaux

1.1	Exemples de composition de pneumatiques VL et PL [Evans+2006]	7
1.2	Propriétés de quelques grades de noir de carbone destinés à l'industrie du pneumatique	12
1.3	Séries et grades de noir de carbone associés aux pneumatiques, d'après [Jung+2016]	13
1.4	Caractéristiques des flux entrants et sortants liées aux procédés de thermolyse et appliquées aux pneumatiques en fin de vie	20
1.5	Quelques études de thermolyse appliquées aux pneumatiques en fin de vie	24
1.6	Quelques études sur l'influence des conditions de température et vitesse de chauffe appliquée à la pyrolyse de pneus en fin de vie	30
1.7	Propriétés texturales de certains grades de noir de carbone (d'après ASTM D1765-17)	39
1.8	Exemple d'attribution de cinq bandes Raman à un noir de carbone, adapté à partir de [Asadullah+2010; Li+2006; Sadezky+2005]	46
1.9	Études traitant de la détermination des groupes fonctionnels en surface du noir de carbone par XPS et/ou (ToF-)SIMS	54
1.10	Types d'interactions en fonction des molécules sondes utilisées en mode dilution infinie.	56
1.11	Valeurs d'énergies de surface (composante dispersive, composante d'interaction spécifique) pour les échantillons mesurés par CGI avec le composé benzène, d'après ROY et al. [Roy+1999]	64
2.1	Formulation type pneumatique VL sans silice	78
2.2	Instructions et protocole de mélangeage pneumatique VL sans silice	79
2.3	Méthodologie appliquée pour la détermination des différentes phases associées à la dégradation d'un noir de carbone récupéré (adapté selon NFT46-047)	83
2.4	Exploitations à partir du cycle thermique présenté figure 2.5 (adaptée selon norme NFT46-047)	84
2.5	Exemple d'attribution de deux bandes à un noir de carbone	88
2.6	Attribution des composantes et informations de déconvolution, adapté à partir de [Smith+2016b], [Blume+2015] et [Desimoni+1990]	95
3.1	Paramètres opératoires des traitements de pyrolyse et vapo-thermolyse	112

3.2	Rendements obtenus expérimentalement en pyrolyse et vapo-thermolyse . . .	113
3.3	Rendement théorique de référence	113
3.4	Détermination des différentes phases et pertes de masse associées selon la norme NFT46-047	115
3.5	Données comparatives entre les compositions théoriques maximales et les valeurs expérimentales	116
3.6	Détermination du degré de coloration du toluène selon norme ASTM D1618-17116	
3.7	Propriétés texturales mesurées sur N330 et rCBs par adsorption d'azote à 77 K et méthodes utilisées	119
3.8	Quantités de CO ₂ adsorbées à $\frac{p}{p_0}=0,02$	121
3.9	Propriétés texturales mesurées après traitement de la seule charge N330 par adsorption d'azote à 77 K et méthodes utilisées	122
3.10	Analyse élémentaire globale	123
3.11	Rapport O/C issu de la composition élémentaire globale	123
3.12	Analyse de la composition en métaux et minéraux	124
3.13	Analyse élémentaire de surface	126
3.14	Rapport O/C issu de la composition élémentaire de surface	126
3.15	Attribution des composantes des spectres respectifs O _{1s} et C _{1s} adapté à partir de [Smith+2016b] et [Desimoni+1990]	130
3.16	Distribution des aires de pics associées à la région C _{1s}	130
3.17	Distribution des aires de pics associées à la région O _{1s}	131
3.18	Valeurs d'énergies de surface des trois échantillons N330, Pyro_rCB_N330 et Vapo_rCB_N330 obtenues par DVS pour le n-hexane à 30 °C	133
3.19	Diamètres caractéristiques de chaque distribution (D ₁₀), (D ₅₀), (D ₉₀) et diamètres moyens D _[4,3] et D _[3,2]	134
3.20	Tailles de particule primaire (moyenne et écart-type) mesurées par analyse d'image à partir de clichés de MET	135
3.21	Comparaison des valeurs de tailles de domaines du N330 et rCBs	139
3.22	Paramètres de positions, largeurs à mi-hauteur et rapport d'intensité relative des bandes D et G associés à l'ajustement des spectres Raman	143
3.23	Récapitulatif des propriétés physico-chimiques des échantillons étudiés	153
4.1	Niveaux des facteurs plan d'expériences L ₉ (3 ⁴)	158
4.2	Table de Taguchi L ₉ (3 ⁴) développée	158
4.3	Réponses évaluées dans le cadre du plan d'expériences par la méthode Taguchi	159
4.4	Table de Taguchi L ₉ (3 ⁴) appliquée à l'évaluation de la dégradation	161
4.5	Table de Taguchi L ₉ (3 ⁴) appliquée à l'évaluation de la surface spécifique . . .	163
4.6	Analyse de variance du plan de Taguchi (réponses BET et microporosité) . .	165
4.7	Table de Taguchi L ₉ (3 ⁴) appliquée au rapport O/C et à l'aire du pic C ₂ (données issues d'analyses XPS)	167
4.8	Analyse de variance du plan de Taguchi (réponses Rapport O/C et Aire du pic C ₂)	170
4.9	Table de Taguchi L ₉ (3 ⁴) appliquée à la largeur à mi-hauteur de la bande D (FWHM _D) issue de l'analyse RAMAN	172
4.10	Analyse de variance du plan de Taguchi (réponse FWHM _D)	174
4.11	Table de Taguchi L ₉ (3 ⁴) appliquée aux tailles de domaine d'un cristallite de rCB	175
4.12	Analyse de variance du plan de Taguchi (réponses L _a et L _c)	178
4.13	Table de Taguchi L ₉ (3 ⁴) appliquée à la taille des particules primaires des rCBs	180
4.14	Résumé des résultats de l'influence des paramètres sur les propriétés du rCB	183
5.1	Paramètres opératoires de vapo-thermolyse pour l'obtention des rCBs sélectionnés pour la reformulation	187
5.2	Résumé des caractéristiques et propriétés des échantillons étudiés en reformulation	188

5.3	Formulation NR antivibratoire	188
5.4	Instructions et protocole de mélangeage interne	189
5.5	Instructions et protocole de mélangeage sur cylindres	190
5.6	Propriétés rhéométriques des trois mélanges crus	192
5.7	Propriétés en traction des trois mélanges vulcanisés	194
5.8	Propriétés de déchirements des trois mélanges vulcanisés	195
5.9	Grandeurs caractéristiques déterminées au RPA	198
5.10	Valeurs moyennes des propriétés de dispersion pour les trois mélanges	203
A.1	Définition du 2 ^{ème} caractère du système de classification des grades de noir de carbone	217
B.1	Caractéristiques des procédés de fabrication du noir de carbone	219
C.1	Projets de récupération du rCB à partir de pyrolyse de pneus usagés	222
G.1	Analyse élémentaire de surface des échantillons N330 et rCB_N330	230
H.1	Ratios $m_{H_2O}/m_{éch}$ évalués dans le cadre du plan d'expériences	231
H.2	Table de Taguchi $L_9(3^4)$ avec % de vapo-thermolyse extrapolé	232



Listes des symboles

Alphanumérique

A	cm ³	Volume d'huile utilisé 40
A _{1g}	-	Mode de vibration à l'origine de la bande D 44
B	10 ⁻⁵ m ³ /kg	Masse d'échantillon 40
C	-	Constante de la loi BET 89
C _{max}	N.m	Valeur du couple maximal 99, 191
C _{min}	N.m	Valeur du couple minimal 99, 191
D ₁₀	m	Valeurs de taille pour laquelle la fonction cumulative est égale à 10 % 97, 133
D ₅₀	m	Valeurs de taille pour laquelle la fonction cumulative est égale à 50 % 97, 133
D ₉₀	m	Valeurs de taille pour laquelle la fonction cumulative est égale à 90 % 97, 133
D _[3,2]	m	Diamètre moyen en volume-surface 133
D _[4,3]	m	Diamètre moyen en volume 133
d ₍₀₀₂₎	nm	Distance inter-feuillet 43, 86, 138–140, 152, 172, 174–176
d _{pore}	nm	Diamètre de pores 36
D _S	-	Coefficient de dimension fractale de surface 49
d	mm	Épaisseur de l'éprouvette 102
E _{2g}	-	Mode de vibration à l'origine de la bande G 44, 45
E _{cin}	J	Énergie cinétique 92
E _L	J	Énergie de liaison 92
F _e	N	Force enregistrée à une contrainte donnée 101

suite page suivante ...

... suite de la page précédente

F_{max}	N	Force maximale enregistrée à la rupture 101, 102
FWHM	-	<i>Full Width at Half Maximum</i> , Largeur à mi-hauteur 88, 93, 172, 173
G'	MPa	Module élastique de l'élastomère chargé 69, 70, 102, 103, 197, 199, 206
G''	MPa	Module de perte 69, 70, 102, 103, 197, 199
G^*	MPa	Module de cisaillement dynamique 69, 102
G'_0	MPa	Module élastique à l'état initial 70
G'_{max}	MPa	Maximum du module élastique 199, 200
G'_{min}	MPa	Minimum du module élastique 199, 200
G'_∞	MPa	Module élastique aux très grandes déformations 70
G'_m	MPa	Module élastique de l'élastomère 69
h	J.s	Constante de Planck 92
K	-	Facteur correctif 43, 86
L_0	mm	Longueur initiale de la base de mesure de l'éprouvette 101
L_a	nm	Longueur apparente de cohérence parallèlement aux plans de graphène (largeur de cristallite) 42-46, 57, 86, 138-140, 145, 146, 152, 172, 174-177, 179
L_c	nm	Longueur apparente de cohérence perpendiculairement aux plans de graphène (largeur de cristallite) 42-44, 56, 86, 138-140, 152, 172, 174-177, 179, 184
L_{max}	mm	Longueur de la base de mesure de l'éprouvette à la rupture 101
m_{H_2O}	g	Masse de vapeur d'eau 158, 159, 168
M	m^2/g	Valeur de la pente de la courbe $V_a - t$ 90
$m_{éch}$	g	Masse d'échantillon 158, 159, 168
m_S	g	Masse du solide (BET) 89
n	-	Ordre de diffraction 44, 86
n_m^a	mol/g	Quantité d'adsorbat nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une monocouche 89
p_0	bar	Pression de vapeur saturante 89
p	bar	Pression à l'équilibre 89, 97
Prob. > F	-	Probabilité qu'au moins un facteur du modèle soit significatif 160, 165, 169, 174, 177
Prob > t	-	Probabilité qu'un coefficient soit 160, 166, 174
Q_{H_2O}	L/min	Débit de vapeur d'eau 158, 164, 168, 173, 176, 186
Q_{tot}	L/min	Débit total atmosphère 158, 163, 164, 168, 173, 176, 186
R^2	-	Indicateur de la qualité du modèle (rapport de la somme des carrés des réponses calculées à la somme des réponses mesurées 160, 165, 169, 177
R	J/mol/K	Constante des gaz parfaits 89, 97

suite page suivante ...

... suite de la page précédente

S	mm^2	Aire de la section de l'éprouvette à l'instant considéré 101
S_{tot}	m^2	Aire totale du solide 89
t_{98}	s	Temps nécessaire au couple pour atteindre 98 % de sa valeur maximale 99, 189, 191, 193
$\tan \delta$	-	Facteur de perte 102, 103
T	$^{\circ}\text{C}$ ou K	Température 69, 89, 97
t	sec	Temps 102
t_{s2}	s	Temps nécessaire à l'augmentation du couple de 0,2 N.m au-dessus du couple minimal 99, 191, 193
V_p	cm^3	Volume poreux total 37
V_T	cm^3	Volume total occupé par le solide 37
W_{adh}	J/m^2	Travail d'adhésion 96
X	-	Mesure de distribution de charge par comparaison avec 10 images de référence 103, 202–204
Y	-	Mesure de dispersion prenant en compte le nombre et la taille des agglomérats 103, 202–204
Z	%	Pourcentage de matière bien dispersée 104, 203, 204

Lettres grecques

β	rad	Largeur à mi-hauteur de la raie 43, 86
ΔC	N.m	C_{max} - C_{min} 191
δ	rad	Angle de phase entre la contrainte et la déformation 70, 102
ϵ	-	Porosité 36
γ_{lv}	J/m^2	Énergie interfaciale liquide/gaz 96
γ_d	%	Déformation (ou allongement relatif) 69, 102
γ_s	J/m^2	Énergie de surface 55
γ_s^d	J/m^2	Composante relative aux interactions dispersives 55, 56, 64, 67
γ_s^d	J/m^2	Composante relative aux interactions spécifiques ou polaires 55
γ_{sv}	J/m^2	Énergie interfaciale solide/gaz 97, 132, 133
λ	nm	Longueur d'onde de la radiation incidente 43–45, 86, 234
ν_0	nm	Fréquence du faisceau incident 86, 92
ω	Hz	Fréquence 69, 70, 102
ω	cm^{-1}	Positions des bandes D et G (RAMAN) 88
ϕ_{corr}	-	Fonction de correction 92
ϕ_{eff}	-	Fraction volumique effective de la charge 69
π	-	Liaison caractéristique de l'hybridation des orbitales s et p 40, 51
π_e	N/m	Pression d'équilibre d'étalement 96, 97

suite page suivante ...

... suite de la page précédente

Ψ	-	Facteur de forme (BET) 89
σ	-	Liaison caractéristique de l'hybridation des orbitales s et p 40
σ_c	MPa	Contrainte 69, 102
θ	rad	Angle de diffraction 43, 44, 86

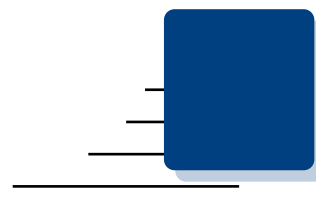


Acronymes

ADEME Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie	1
AFM <i>Atomic Force Microscopy</i>	49, 57
ANOVA <i>ANalysis Of VAriance</i>	160
ANRT Association Nationale Recherche Technologie	3
ARFC Alpha Recyclage Franche Comté	2, 3, 212, 213
ASTM <i>American Society for Testing and Materials</i> 2, 9, 11, 12, 33, 34, 37–39, 50, 58, 59, 71, 90, 97, 116, 119, 122, 193, 204, 207, 212, 239	
ATG Analyse ThermoGravimétrique	82, 147, 151, 157, 161
BET Brunauer, Emmett et Teller 12, 23, 38, 39, 57, 58, 89, 90, 117, 119–121, 162–166, 183, 211	
CEMES Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales	146
CGI Chromatographie Gazeuse Inverse	55, 59, 64, 132, 133, 213
CIFRE Conventions Industrielles de Formation par la REcherche	3, 212
COAN <i>Oil Absorption Number of Compressed Sample</i>	12, 40, 204, 207
CTAB <i>Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide</i>	38, 39
DBP Dibutyl Phtalate	39, 51, 66
DMA <i>Dynamic Mechanical Analysis</i>	69
DRX Diffraction des rayons X 42, 44–46, 51, 59, 85, 123, 138, 140, 146, 152, 172, 174, 177, 210, 225	
dTG Dérivée primaire ThermoGravimétrique	108, 109, 114
DVS <i>Dynamic Vapor Sorption</i>	57, 132, 133
EPDM <i>Ethylene Propylene Diene Monomer</i>	66, 71, 73
ESCA <i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i>	91
ETRA <i>European Tyre Recycling Association</i>	1, 17
FTIR <i>Fourier Transform InfraRed spectroscopy</i>	59

GALA GALiérique Avancée.....	87
GIF <i>Gatan Image Filter</i>	86
HAP Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.....	49, 144
HR Humidité Relative.....	108
IAN Indice d'Adsorption d'Iode.....	12
ICP-OES <i>Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry</i>	91, 123
IMT Institut Mines-Télécom.....	3, 23, 78, 209
IUPAC <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>	36, 117
JCPDS <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>	85
LRCCP Laboratoire de Recherches et de Contrôle du Caoutchouc et des Plastiques	2, 78, 99, 209
MARVAPOL Matériaux Avancés Recyclés par VAPOthermoLyse.....	3, 78
MDR <i>Moving Die Rheometer</i>	99, 191, 205
MET Microscop(i)e Électronique en Transmission	47, 48, 57, 62, 86, 97, 127, 133, 135, 140, 146
MET-HR Microscop(i)e Électronique en Transmission Haute Résolution	86, 97, 135, 140, 152, 210
NR <i>Natural Rubber</i> ..	7, 8, 22, 27, 34, 53, 66, 71, 72, 78, 109, 117, 151, 186, 187, 205, 210
OAN <i>Oil Absorption Number</i>	12, 23, 39, 40, 58
PBR <i>Polybutadiene Rubber</i>	7, 8, 27, 34, 53, 66, 109
PL Poids Lourd(s).....	7, 239
PPD Paraphénylènediamine.....	9
PRITherm Pilote de Recherche Instrumenté THERMogravimétrie	79, 81, 105, 108, 111, 112, 114, 116, 121, 151, 157, 159, 183, 184, 186, 210
RAPSODEE Recherche d'Albi en génie des Procédés, des Solides Divisés, de l'Énergie et de l'Environnement.....	3, 23, 78, 87, 209, 210
REACH <i>Regulation, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals</i>	33
REP Responsabilité Élargie du Producteur.....	17
RPA <i>Rubber Process Analyzer</i>	102, 197, 199, 201, 206
SAXS <i>Small Angle X-ray Scattering</i>	49
SBR <i>Styrene-Butadiene Rubber</i> .	7, 8, 22, 27, 34, 53, 66, 68, 71–73, 78, 109, 117, 151, 210
SIMS Secondary Ion Mass Spectrometry.....	52, 53, 59, 61
STM <i>Scanning Tunneling Spectroscopy</i>	42, 234
STSA <i>Statistical Thickness Surface Area</i> .	12, 38, 39, 90, 117, 120, 121, 151, 162–164, 200, 205, 210
TESPT Triethoxysilylpropyltetrasulfide.....	15
TG ThermoGravimétrie.....	114
ToF-SIMS Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry.....	52, 53, 213

TPD <i>Temperature Programmed Desorption</i>	131
UE Union Européenne.....	18, 233
UV Ultraviolet.....	6, 8, 35, 84
VL Véhicule(s) Léger(s) 7, 78, 82, 105, 108, 109, 111, 112, 116, 121, 123, 135, 140, 151, 156, 162, 177, 183, 186, 187, 205, 209, 210, 239	
XPS <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> 30, 50, 52, 59–61, 64, 91–93, 123, 124, 147, 151, 167	



Références bibliographiques

- [Acosta+2015] R. ACOSTA, C. TAVERA, P. GAUTHIER-MARADEI et D. NABARLATZ. « [Production of Oil and Char by Intermediate Pyrolysis of Scrap Tyres: Influence on Yield and Product Characteristics](#) ». In : *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 13.2 (2015), p. 189–200 (cf. p. 24).
- [AlHartomy+2015a] O. A. AL-HARTOMY, A. A. AL-GHAMDI, S. A. Farha Al SAID, N. DISHOVSKY, M. B. WARD, M. MIHAYLOV et M. IVANOV. « [Characterization of carbon silica hybrid fillers obtained by pyrolysis of waste green tires by the STEM-EDX method](#) ». In : *Materials Characterization* 101.Supplement C (2015), p. 90–96 (cf. p. 23).
- [AlHartomy+2015b] O. A. AL-HARTOMY, A. A. AL-GHAMDI, S. A. Farha Al SAID, N. DISHOVSKY, M. B. WARD, M. MIHAYLOV et M. IVANOV. « [Effect of the Carbon-Silica Reinforcing Filler Obtained from the Pyrolysis-cum-Water Vapour of Waste Green Tyres upon the Properties of Natural Rubber Based Composites](#) ». In : *Progress in Rubber, Plastics & Recycling Technology* 31.1 (2015), p. 25–41 (cf. p. 23).
- [AlHartomy+2015c] O. A. AL-HARTOMY, A. A. AL-GHAMDI, S. A. Farha Al SAID, N. DISHOVSKY, M. B. WARD, M. MIHAYLOV et M. IVANOV. « [Influence of the Carbon-Silica Reinforcing Filler, Obtained via Pyrolysis of Waste “Green” Tyres on the Properties of EPDM Based Composites](#) ». In : *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* 6 (2015), p. 56–61 (cf. p. 23, 25).
- [Ammar+2012] M. R. AMMAR et J.-N. ROUZAUD. « [How to obtain a reliable structural characterization of polished graphitized carbons by Raman microspectroscopy](#) ». In : *Journal of Raman Spectroscopy* 43.2 (2012), p. 207–211 (cf. p. 87).
- [Aranguren+1992] Mirta I. ARANGUREN, Elsi MORA, Jon V. DEGROOT et Christopher W. MACOSKO. « [Effect of reinforcing fillers on the rheology of polymer melts](#) ». In : *Journal of Rheology* 36.6 (1992), p. 1165–1182 (cf. p. 197).
- [Araujo+2012] P. T. ARAUJO, M. TERRONES et M. S. DRESSELHAUS. « [Defects and impurities in graphene-like materials](#) ». In : *Materials Today* 15.3 (2012), p. 98–109 (cf. p. 45).
- [Asadullah+2010] M. ASADULLAH, S. ZHANG, Z. MIN, P. YIMSIRI et C.-Z. LI. « [Effects of biomass char structure on its gasification reactivity](#) ». In : *Bioresource Technology* 101.20 (2010), p. 7935–7943 (cf. p. 45, 46).
- [Athanasiaades2013] E. ATHANASSIADES. « [Waste tyre pyrolysis : Sustainable recovery and reuse of a valuable resource](#) ». Thèse de doct. Imperial College of London, 2013 (cf. p. 19, 26, 59, 62, 63, 72, 73, 114, 116, 192, 199).

- [Ayala+1990] J. A. AYALA, W. M. HESS, A. O. DOTSON et G. A. JOYCE. « [New Studies on the Surface Properties of Carbon Blacks](#) ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 63.5 (1990), p. 747–778 (cf. p. 54, 102, 126).
- [Ayala+1991] J. A. AYALA, W. M. HESS, F. D. KISTLER et G. A. JOYCE. « [Carbon-Black-Elastomer Interaction](#) ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 64.1 (1991), p. 19–39 (cf. p. 53, 54).
- [Aylón+2008] E. AYLÓN, A. FERNÁNDEZ-COLINO, M. V. NAVARRO, R. MURILLO, T. GARCÍA et A. M. MASTRAL. « [Waste Tire Pyrolysis: Comparison between Fixed Bed Reactor and Moving Bed Reactor](#) ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47.12 (2008), p. 4029–4033 (cf. p. 32).
- [Ban+1969] L. L. BAN et W. M. HESS. In : *9th Biennial Conference on Carbon* 11.162 (1969). Abstract (cf. p. 47).
- [Banhart+2011] F. BANHART, J. KOTAKOSKI et A. V. KRASHENINNIKOV. « [Structural Defects in Graphene](#) ». In : *ACS Nano* 5.1 (2011). PMID: 21090760, p. 26–41 (cf. p. 45).
- [Bansal+1971] R.C. BANSAL, F.J. VASTOLA et P.L. WALKER. « [Studies on ultra-clean carbon surfaces - III. Kinetics of chemisorption of hydrogen on graphon](#) ». In : *Carbon* 9.2 (1971), p. 185–192 (cf. p. 51).
- [Barinov+2009] A. BARINOV, L. GREGORATTI, P. DUDIN, S. LA ROSA et M. KISKINOVA. « [Imaging and Spectroscopy of Multiwalled Carbon Nanotubes during Oxidation: Defects and Oxygen Bonding](#) ». In : *Advanced Materials* 21.19 (2009) (cf. p. 52).
- [Bayarsaikhan+2006] B. BAYARSAIKHAN, N. SONOYAMA, S. HOSOKAI, T. SHIMADA, J.-I. HAYASHI, C.-Z. LI et T. CHIBA. « [Inhibition of steam gasification of char by volatiles in a fluidized bed under continuous feeding of a brown coal](#) ». In : *Fuel* 85.3 (2006), p. 340–349 (cf. p. 141).
- [Bayer+1967] J. BAYER et S. ERGUN. « [An X-ray study of carbon blacks produced from coals](#) ». In : *Carbon* 5.2 (1967), p. 107–111 (cf. p. 47).
- [Beamson+1993] G. BEAMSON et D. BRIGGS. « [High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database](#) ». In : *Journal of Chemical Education* 70.1 (1993), A25 (cf. p. 131).
- [Belenkov2001] E. A. BELENKOV. « [Formation of Graphite Structure in Carbon Crystallites](#) ». In : *Inorganic Materials* 37.9 (sept. 2001), p. 928–934 (cf. p. 140).
- [Benzinger+1996] W. BENZINGER, A. BECKER et K.J. HÜTTINGER. « [Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon: I. Fundamentals of kinetics and chemical reaction engineering](#) ». In : *Carbon* 34.8 (1996), p. 957–966 (cf. p. 141).
- [Bernard+2010] S. BERNARD, O. BEYSSAC, K. BENZERARA, N. FINDLING, G. TZVETKOV et G.E. BROWN. « [XANES, Raman and XRD study of anthracene-based cokes and saccharose-based chars submitted to high-temperature pyrolysis](#) ». In : *Carbon* 48.9 (2010), p. 2506–2516 (cf. p. 173).
- [Berrueco+2005] C. BERRUECO, E. ESPERANZA, F.J. MASTRAL, J. CEAMANOS et P. GARCÍA-BACAICOA. « [Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained](#) ». In : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 74.1 (2005). Pyrolysis 2004, p. 245–253 (cf. p. 34, 113).
- [Bertrand+1999] P. BERTRAND et L. T. WENG. « [Carbon Black Surface Characterization by TOF-SIMS and XPS](#) ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 72.2 (1999), p. 384–397 (cf. p. 54, 131).
- [Bertrand+2002] P. BERTRAND, L.-T. WENG, W. LAUER et R. ZIMMER. « [Interaction Between Rubber and Carbon Black Studied by ToF-SIMS](#) ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 75.4 (2002), p. 627–634 (cf. p. 53).
- [Biscoe+1942] J. BISCOE et B. E. WARREN. « [An X-Ray Study of Carbon Black](#) ». In : *Journal of Applied Physics* 13.6 (1942), p. 364–371 (cf. p. 42).
- [Bladé2012] T. BLADÉ. « [Synthèse, caractérisation et évaluation en caoutchouc de nouvelles charges hybrides renforçantes](#) ». Thèse de doct. 2012 (cf. p. 68, 194).

- [Blume+2015] R. BLUME, D. ROSENTHAL, J.-P. TESSONNIER, H. LI, A. KNOP-GERICKE et R. SCHLÖGL. « [Characterizing Graphitic Carbon with X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Step-by-Step Approach](#) ». In : *ChemCatChem* 7.18 (2015), p. 2871–2881 (cf. p. 52, 94, 95, 126, 127).
- [Blyth+2000] R.I.R. BLYTH, H. BUQA, F.P. NETZER, M.G. RAMSEY, J.O. BESENHARD, P. GOLOB et M. WINTER. « [XPS studies of graphite electrode materials for lithium ion batteries](#) ». In : *Applied Surface Science* 167.1 (2000), p. 99–106 (cf. p. 52).
- [Bokobza+2015] L. BOKOBZA, J.-L. BRUNEEL et M. COUZI. « [Raman Spectra of Carbon-Based Materials \(from Graphite to Carbon Black\) and of Some Silicone Composites](#) ». In : *C* 1.1 (2015), p. 77–94 (cf. p. 45).
- [Boulanghien2014] M. BOULANGHIEN. « Formulations de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse ». Thèse de doct. 2014 (cf. p. 209).
- [Bradley+1995] R. H. BRADLEY, I. SUTHERLAND et E. SHENG. « [Relationship between carbon black surface chemistry and energy](#) ». In : *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 91 (18 1995), p. 3201–3207 (cf. p. 54).
- [Bradley+1996] R.H. BRADLEY, I. SUTHERLAND et E. SHENG. « [Carbon Surface: Area, Porosity, Chemistry, and Energy](#) ». In : *Journal of Colloid and Interface Science* 179.2 (1996), p. 561–569 (cf. p. 38).
- [Brady+1996] T.A. BRADY, M. ROSTAM-ABADI et M.J. ROOD. « [Applications for activated carbons from waste tires: natural gas storage and air pollution control](#) ». In : *Gas Separation & Purification* 10.2 (1996). Carbon-Based Materials, p. 97–102 (cf. p. 35).
- [Brazier+1975] D. W. BRAZIER et G. H. NICKEL. « [Thermoanalytical Methods in Vulcanizate Analysis I. Differential Scanning Calorimetry and the Heat of Vulcanization](#) ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 48.1 (1975), p. 26–40 (cf. p. 109).
- [Brunauer+1938] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT et E. TELLER. « [Adsorption of Gases in Multimolecular Layers](#) ». In : *Journal of the American Chemical Society* 60.2 (1938), p. 309–319 (cf. p. 89).
- [Bruno+2016] F. BRUNO et M. HERBLOT. « La promesse des noirs de carbone recyclés ». In : *Plastiques et Caoutchoucs magazine* 930-931 (2016), p. 58–62 (cf. p. 35).
- [Cares Pacheco2014] M. G. CARES PACHECO. « Caractérisation de solides organiques par chromatographie gazeuse inverse : potentialités, confrontation à d'autres techniques ». Thèse de doct. 2014 (cf. p. 57, 96, 97, 132).
- [Cataldo2005] F. CATALDO. « [Preparation of Pyrolytic Carbon Black from Scrap Tire Rubber Crumb and Evaluation in New Rubber Compounds](#) ». In : *Macromolecular Materials and Engineering* 290.5 (2005), p. 463–467 (cf. p. 72, 73).
- [Chauveau+1994] J. C. CHAUVEAU et J. P. CHASSAING. *Introduction à la méthode des plans d'expériences par la méthode Taguchi*. 1994 (cf. p. 160).
- [Cheung1984] T. T. P. CHEUNG. « [X-ray photoemission of polynuclear aromatic carbon](#) ». In : *Journal of Applied Physics* 55.5 (1984), p. 1388–1393 (cf. p. 127).
- [Clarke+1994] J. CLARKE et P. K. FREAKLEY. « [Reduction in Viscosity of an SBR Compound Caused by Mastication and Disagglomeration during Mixing](#) ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 67.4 (1994), p. 700–715 (cf. p. 68).
- [Conesa+2004] J. A. CONESA, I. MARTÍN-GULLÓN, R. FONT et J. JAUHAINEN. « [Complete Study of the Pyrolysis and Gasification of Scrap Tires in a Pilot Plant Reactor](#) ». In : *Environmental Science & Technology* 38.11 (2004), p. 3189–3194 (cf. p. 28).
- [Coran+1992] A. Y. CORAN et J.-B. DONNET. « [The Dispersion of Carbon Black in Rubber Part III. The Effect of Dispersion Quality on the Dynamic Mechanical Properties of Filled Natural Rubber](#) ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 65.5 (1992), p. 1016–1041 (cf. p. 199).
- [Cotten1972] G. R. COTTEN. « [The Effect of Carbon Black Surface Properties and Structure on Rheometer Cure Behavior](#) ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 45.1 (1972), p. 129–144 (cf. p. 193).

- [Crane+1978] G. CRANE, R. A. ELEFRITZ, E. L. KAY et J. R. LAMAN. « [Scrap Tire Disposal Procedures](#) ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 51.3 (1978), p. 577–599 (cf. p. 23, 167).
- [Cuesta+1994] A. CUESTA, P. DHAMELINCOURT, J. LAUREYNS, A. MARTÍNEZ-ALONSO et J.M.D. TASCÓN. « [Raman microprobe studies on carbon materials](#) ». In : *Carbon* 32.8 (1994), p. 1523–1532 (cf. p. 45, 144, 145).
- [Cuesta+1998] A. CUESTA, P. DHAMELINCOURT, J. LAUREYNS, A. MARTINEZ-ALONSO et J. M. D. TASCÓN. « [Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials](#) ». In : *J. Mater. Chem.* 8 (12 1998), p. 2875–2879 (cf. p. 46).
- [Cullis1976] C. F. CULLIS. « [Factors Affecting the Structure and Properties of Pyrolytic Carbons](#) ». In : *Petroleum Derived Carbons*. Sous la dir. de Deviney Marvin L. et O’Grady Thomas M. American Chemical Society, 1976. Chap. 18, p. 228–236 (cf. p. 14).
- [Cunliffe+1998a] A. M. CUNLIFFE et P. T. WILLIAMS. « [Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres](#) ». In : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 44.2 (1998), p. 131–152 (cf. p. 31).
- [Cunliffe+1998b] A. M. CUNLIFFE et P. T. WILLIAMS. « [Properties of Chars and Activated Carbons Derived from the Pyrolysis of Used Tyres](#) ». In : *Environmental Technology* 19.12 (1998), p. 1177–1190 (cf. p. 24, 31, 35, 122).
- [Cunliffe+1999] A. M. CUNLIFFE et P. T. WILLIAMS. « [Influence of Process Conditions on the Rate of Activation of Chars Derived from Pyrolysis of Used Tires](#) ». In : *Energy & Fuels* 13.1 (1999), p. 166–175 (cf. p. 31).
- [Custodero1992] E. CUSTODERO. « Caractérisation de la surface des noirs de carbone, nouveau modèle de surface et implications pour le renforcement ». Thèse de doct. 1992 (cf. p. 42, 50, 71).
- [Dannenberg+1955] E. M. DANNENBERG et B. B. S. T. BOONSTRA. « [Performance of Carbon Blacks - Influence of Surface Roughness and Porosity](#) ». In : *Industrial & Engineering Chemistry* 47.2 (1955), p. 339–344 (cf. p. 39).
- [Dannenberg1966a] E. M. DANNENBERG. « Molecular slippage mechanism of reinforcement ». In : *Trans. Inst. Rubber Ind* 42 (1966), p. 26–32 (cf. p. 71).
- [Dannenberg1966b] E.M. DANNENBERG. « Primary structure and surface properties of carbon black — Part 2: properties of commercial carbon blacks of varying structure and particle size ». In : *Rubber Age* 99 (1966), p. 81–85 (cf. p. 66).
- [Dannenberg1986] E. M. DANNENBERG. « [Bound Rubber and Carbon Black Reinforcement](#) ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 59.3 (1986), p. 512–524 (cf. p. 66, 67).
- [Darmstadt+1994] H. DARMSTADT, C. ROY et S. KALIAGUINE. « [ESCA characterization of commercial carbon blacks and of carbon blacks from vacuum pyrolysis of used tires](#) ». In : *Carbon* 32.8 (1994), p. 1399–1406 (cf. p. 59, 60, 126–128, 131, 169).
- [Darmstadt+1995a] H. DARMSTADT, C. ROY et S. KALIAGUINE. « [Characterization of pyrolytic carbon blacks from commercial tire pyrolysis plants](#) ». In : *Carbon* 33.10 (1995), p. 1449–1455 (cf. p. 34, 59, 60, 128, 138, 151).
- [Darmstadt+1995b] H. DARMSTADT, C. ROY, S. KALIAGUINE, B. SAHOULI, S. BLACHER, R. PIRARD et F. BROUERS. « [Fractal Analysis of Commercial and Pyrolytic Carbon Blacks Using Nitrogen Adsorption Data](#) ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 68.2 (1995), p. 330–341 (cf. p. 34).
- [Darmstadt+1996] H. DARMSTADT, A. CHAALA, C. ROY et S. KALIAGUINE. « [SIMS and ESCA characterization of bitumen reinforced with pyrolytic carbon black](#) ». In : *Fuel* 75.2 (1996), p. 125–132 (cf. p. 59, 61).
- [Darmstadt+1997a] H. DARMSTADT, C.ROY, S. KALIAGUINE et H. CORMIER. « [Surface Energy of Commercial and Pyrolytic Carbon Blacks by Inverse Gas Chromatography](#) ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 70.5 (1997), p. 759–768 (cf. p. 29, 64, 133).
- [Darmstadt+1997b] H. DARMSTADT, L. SÜMMCHEN, U. ROLAND, C. ROY, S. KALIAGUINE et A. ADNOT. « [Surface vs. Bulk Chemistry of Pyrolytic Carbon Blacks by SIMS and](#)

- Raman Spectroscopy ». In : *Surface and Interface Analysis* 25.4 (1997), p. 245–253 (cf. p. 59, 61, 62).
- [De Zélicourt2015] Y. DE ZÉLICOURT. « Caoutchoucs : méthodes d'obtention et propriétés ». In : *Techniques de l'ingénieur Caoutchoucs* ref. article : am7705 (2015) (cf. p. 9).
- [Delchev+2014] N. DELCHEV, P. MALINOVA, M. MIHAYLOV et N. DISHOVSKY. « Effect of the modified solid product from waste tyres pyrolysis on the properties of styrene-butadiene rubber based composites. » In : *Journal of Chemical Technology & Metallurgy* 49.6 (2014) (cf. p. 72).
- [Desimoni+1990] E. DESIMONI, Casella G. I., Morone A. et Salvi A. M. « XPS determination of oxygen-containing functional groups on carbon-fibre surfaces and the cleaning of these surfaces ». In : *Surface and Interface Analysis* 15.10 (1990), p. 627–634 (cf. p. 52, 94, 95, 127, 130).
- [Desimoni+1992] E. DESIMONI, G. I. CASELLA, T. R. I. CATALDI, A. M. SALVI, T. ROTUNNO et E. DI CROCE. « Remarks on the surface characterization of carbon fibres ». In : *Surface and Interface Analysis* 18.8 (1992), p. 623–630 (cf. p. 131).
- [Deydier2012] A. DEYDIER. « Modélisation d'un réacteur de gazéification a lit fixe ». Thèse de doct. 2012 (cf. p. 19).
- [Diani+2009] J. DIANI, B. FAYOLLE et P. GILORMINI. « A review on the Mullins effect ». In : *European Polymer Journal* 45.3 (2009), p. 601–612 (cf. p. 71).
- [Dick+2017] J. DICK et E. NORTON. « Comparison of Payne Effect, Dispersion Mix Tests ». In : *Rubber & Plastics News* (nov. 2017), p. 15–19 (cf. p. 102, 199).
- [Doniach+1970] S. DONIACH et M. SUNJIC. « Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals ». In : *Journal of Physics C: Solid State Physics* 3.2 (1970), p. 285 (cf. p. 126).
- [Donnet+1992] J.B. DONNET et E. CUSTODERO. « Ordered structures observed by scanning tunnelling microscopy at atomic scale on carbon black surfaces ». In : *Carbon* 30.5 (1992), p. 813–815 (cf. p. 48).
- [Donnet+1993a] J.-B. DONNET, R. C. BANSAL et M.-J. WANG. « Surface groups on carbon blacks ». In : *Carbon Black, Science and Technology*. Sous la dir. de R. C. BANSAL et J.-B. DONNET. Second edition, Revised and Expanded. New York : Taylor & Francis, 1993, p. 175–220 (cf. p. 50, 52).
- [Donnet+1993b] J.-B. DONNET et E. CUSTODERO. « Carbon black surface studied by scanning tunneling microscopy ». In : *Carbon Black, Science and Technology*. Sous la dir. de J.-B. DONNET, R. C. BANSAL et M. J. WANG. Second edition, Revised and Expanded. New York : Taylor & Francis, 1993, p. 221–227 (cf. p. 49).
- [Donnet+2013] J.-B. DONNET et E. CUSTODERO. « Chapter 8 - Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers ». In : *The Science and Technology of Rubber (Fourth Edition)*. Sous la dir. de J. E. MARK, B. ERMAN et C. M. ROLAND. Fourth Edition. Boston : Academic Press, 2013, p. 383–416 (cf. p. 15, 51).
- [Donnet2006] J.-B. DONNET. « Les allotropes du carbone : une grande famille ». In : *L'actualité chimique* 295-296 (2006), p. 115–118 (cf. p. 41, 42).
- [Du+2008] A. DU, M. WU, C. SU et H. CHEN. « The Characterization of Pyrolytic Carbon Black Prepared from Used Tires and Its Application in Styrene-Butadiene Rubber (SBR) ». In : *Journal of Macromolecular Science, Part B* 47.2 (2008), p. 268–275 (cf. p. 73).
- [Du+2009] A. DU, Z. ZHANG et M. WU. « The effect of pyrolytic carbon black prepared from junked tires on the properties of ethylene-propylene-diene copolymers (EPDM) ». In : *Express Polym. Lett* 3 (2009), p. 295–301 (cf. p. 73).
- [Ducouso2015] Marion DUCOUSSO. « Gasification biochar reactivity toward methane cracking ». Thèse de doct. 2015 (cf. p. 141).
- [Einstein1905] A. EINSTEIN. « Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt ». In : *Annalen der Physik* 322.6 (1905), p. 132–148 (cf. p. 92).

- [Engelhardt+1994] M. L. ENGELHARDT, G. L. DAY, R. SAMPLES et K. C. BARANWAL. « Using Dynamic Mechanical Properties to Understand Reinforcement and Hysteresis Mechanisms of Model SBR Tread Compounds ». In : *Rubber & Plastics News* (1994). ITEC 1994, Paper #17A (cf. p. 102).
- [Evans+2006] A. EVANS et R. EVANS. *The Composition of a Tyre: Typical Components*. 2006 (cf. p. 7).
- [Fernández+2012] A.M. FERNÁNDEZ, C. BARRIOCANAL et R. ALVAREZ. « Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres ». In : *Journal of Hazardous Materials* 203-204.Supplement C (2012), p. 236–243 (cf. p. 30).
- [Ferrari+2000] A. C. FERRARI et J. ROBERTSON. « Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon ». In : *Phys. Rev. B* 61 (20 2000), p. 14095–14107 (cf. p. 41, 46, 146).
- [Ferrari+2004] A. C. FERRARI et J. ROBERTSON. « Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond ». In : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 362.1824 (2004), p. 2477–2512 (cf. p. 144, 173).
- [Fowkes1962] F. M. FOWKES. « Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces ». In : *The Journal of Physical Chemistry* 66.2 (1962), p. 382–382 (cf. p. 55).
- [Fowkes1964] F. M. FOWKES. « Attractive forces at interfaces ». In : *Industrial & Engineering Chemistry* 56.12 (1964), p. 40–52 (cf. p. 55).
- [Fröhlich+2005] J. FRÖHLICH, W. NIEDERMEIER et H.-D. LUGINSLAND. « The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement ». In : *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 36.4 (2005). Filled and Nano-Composite Polymer Materials, p. 449–460 (cf. p. 65).
- [Fulcheri2003] L. FULCHERI. « Nanostructures de Carbone par Plasma ». Habilitation à Diriger les Recherches. Thèse de doct. 2003 (cf. p. 1).
- [Galvagno+2002] S. GALVAGNO, S. CASU, T. CASABIANCA, A. CALABRESE et G. CORNACCHIA. « Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: preliminary experimental results ». In : *Waste Management* 22.8 (2002), p. 917–923 (cf. p. 114).
- [Gerspacher+1991] M. GERSPACHER et C. P. O'FARRELL. « Carbon black is a fractal object: an advanced look at an important filler ». In : *Elastomerics* 123.4 (1991), p. 35–39 (cf. p. 49).
- [Gerspacher+1996] M. GERSPACHER, C. P. O'FARRELL, H.H. YANG et C. TRICOT. « Modeling of the carbon black reinforcement mechanism in elastomers ». In : 214 (1996), p. 3 (cf. p. 197).
- [Gerspacher+1999] M. GERSPACHER et C. P. O'FARRELL. « Energy at the interface ». In : *Tire Technology International* (1999), p. 43–49 (cf. p. 51).
- [Gerspacher2009] M. GERSPACHER. « Advanced CB Characterizations to Better Understand Polymer- Filler Interaction: A Critical Survey ». In : *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* 62.5 (2009), p. 233–239 (cf. p. 51, 57, 58).
- [GonzálezMartín+1997] M. L. GONZÁLEZ-MARTÍN, B. JAŃCZUK, L. LABAJOS-BRONCANO et J. M. BRUQUE. « Determination of the Carbon Black Surface Free Energy Components from the Heat of Immersion Measurements ». In : *Langmuir* 13.22 (1997), p. 5991–5994 (cf. p. 55).
- [Göriz+1999] D. GÖRITZ, H. RAAB, J. FRÖHLICH et P. G. MAIER. « Surface Structure of Carbon Black and Reinforcement ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 72.5 (1999), p. 929–945 (cf. p. 49).
- [Goupy+2009] J. GOUPY et L. CREIGHTON. *Introduction aux plans d'expériences: avec applications*. Technique et ingénierie. Série Conception. Dunod, 2009 (cf. p. 156, 160).
- [Gruber+1994] T. GRUBER, T.W. ZERDA et M. GERSPACHER. « Raman studies of heat-treated carbon blacks ». In : *Carbon* 32.7 (1994), p. 1377–1382 (cf. p. 38, 47, 62, 145, 146).

- [Guth+1938] E. GUTH et O. GOLD. « On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspensions ». In : *Physical Review* 53 (1938), p. 322 (cf. p. 69).
- [Halary+2008] J.-L. HALARY, F. LAUPÊTRE et L. MONNERIE. « Chapitre 14 : Renforcement des élastomères par des charges ». In : *Mécanique des matériaux polymères*. Sous la dir. de J.-L. HALARY, F. LAUPÊTRE et L. MONNERIE. Belin, 2008, p. 381–413 (cf. p. 68, 69, 200).
- [Hans Jörg2003] M. HANS JÖRG. *Analyse et technologie des surfaces couches minces et tribologie*. Traité des matériaux 4. Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 2003, p. 495 (cf. p. 92).
- [Harkins+1944] W. D. HARKINS et G. JURA. « Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid ». In : *Journal of the American Chemical Society* 66.8 (1944), p. 1366–1373 (cf. p. 90).
- [Harrison+1996] G. HARRISON et A. B. ROSS. « Use of tyre pyrolysis oil for solvent augmentation in two-stage coal liquefaction ». In : *Fuel* 75.8 (1996), p. 1009–1013 (cf. p. 19).
- [Heckman1964] F. A. HECKMAN. « Microstructure of Carbon Black ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 37.5 (1964), p. 1245–1298 (cf. p. 147).
- [Helleur+2001] R. HELLEUR, N. POPOVIC, M. IKURA, M. STANCIULESCU et D. LIU. « Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires ». In : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58-59 (2001), p. 813–824 (cf. p. 35, 62, 113).
- [Herd+1992] C. R. HERD, G. C. McDONALD et W. M. HESS. « Morphology of Carbon-Black Aggregates: Fractal Versus Euclidean Geometry ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 65.1 (1992), p. 107–129 (cf. p. 48).
- [Hervy2016] M. HERVY. « Valorisation de chars issus de pyrogazéification de biomasse pour la purification de syngas : lien entre propriétés physico-chimiques, procédé de fonctionnalisation et efficacité du traitement ». Thèse de doct. 2016 (cf. p. 141).
- [Hess+1969] W. M. HESS, L. L. BAN et G. C. McDONALD. « Carbon Black Morphology: I. Particle Microstructure. II. Automated EM Analysis of Aggregate Size and Shape ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 42.4 (1969), p. 1209–1234 (cf. p. 135).
- [Hess+1973] W. M. HESS, G. C. McDONALD et E. URBAN. « Specific Shape Characterization of Carbon Black Primary Units ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 46.1 (1973), p. 204–231 (cf. p. 47).
- [Hess+1988] W. M. HESS, J. A. AYALA, P. C. VEGVARI et F. D. KISTLER. « The Influence of Carbon Black Properties on Tread Performance ». In : *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* 41.12 (1988), p. 1215–1221 (cf. p. 52).
- [Hess+1993] W. M. HESS et C. R. HERD. « Microstructure, morphology and general physical properties ». In : *Carbon Black, Science and Technology*. Sous la dir. de J.-B. DONNET, R. C. BANSAL et M. J. WANG. Second edition, Revised and Expanded. New York : Taylor & Francis, 1993, p. 89–173 (cf. p. 38, 39, 43, 44, 47, 134, 135, 139, 147).
- [Hess1991] W. M. HESS. « Characterization of Dispersions ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 64.3 (1991), p. 386–449 (cf. p. 48).
- [Huang+2005] K. HUANG, Q.-H. GAO, L.-H. TANG, Z.-N. ZHU et C.-F. ZHANG. « A comparison of surface morphology and chemistry of pyrolytic carbon blacks with commercial carbon blacks ». In : *Powder Technology* 160.3 (2005), p. 190–193 (cf. p. 59, 126, 138).
- [Huber+1996] G. HUBER, T. A. VILGIS et G. HEINRICH. « Universal properties in the dynamical deformation of filled rubbers ». In : *Journal of Physics: Condensed Matter* 8.29 (1996), p. L409 (cf. p. 70).
- [Inagaki+2014] M. INAGAKI, F. KANG, M. TOYODA et H. KONNO. « Chapter 1 - Introduction ». In : *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon*. Sous la dir. de

- M. INAGAKI, F. KANG, M. TOYODA et H. KONNO. Boston : Butterworth-Heinemann, 2014, p. 1–13 (cf. p. 140).
- [Islam+2008] M. R. ISLAM, H. HANIU et M. R. ALAM BEG. « [Liquid fuels and chemicals from pyrolysis of motorcycle tire waste: Product yields, compositions and related properties](#) ». In : *Fuel* 87.13 (2008), p. 3112–3122 (cf. p. 31, 32).
- [Ivanov+2011] M. IVANOV et M. MIHAYLOV. « [Silica Obtained Via Pyrolysis of Waste ‘Green’ Tyres - A Filler for Tyre Tread Rubber Blends](#) ». In : *Journal of Elastomers & Plastics* 43.4 (2011), p. 303–316 (cf. p. 73).
- [Janin2016] C. JANIN. « [Matières premières du caoutchouc](#) ». In : *Techniques de l'ingénieur Caoutchoucs* (2016) (cf. p. 191).
- [Janzen+1971] J. JANZEN et G. KRAUS. « [Specific Surface Area Measurements on Carbon Black](#) ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 44.5 (1971), p. 1287–1296 (cf. p. 38).
- [Jawhari+1995] T. JAWHARI, A. ROID et J. CASADO. « [Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials](#) ». In : *Carbon* 33.11 (1995), p. 1561–1565 (cf. p. 46, 62).
- [Jiang+2016] G. JIANG et S. J. PICKERING. « [Structure–property relationship of recycled carbon fibres revealed by pyrolysis recycling process](#) ». In : *Journal of Materials Science* 51.4 (fév. 2016), p. 1949–1958 (cf. p. 140).
- [Jung+2016] G. C. JUNG et J.-P. BOUYSET. *Breakthrough in tyre pyrolysis for the future*. Bruxelles. 2016 (cf. p. 13).
- [Kalitko2008] V. A. KALITKO. « [Steam-thermal recycling of tire shreds: Calculation of the rate of explosion-proof feed of steam](#) ». In : *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* 81.4 (2008), p. 781–786 (cf. p. 23).
- [Kalitko2010] V. A. KALITKO. « [Steam feed and effect of steam-thermal seal in thermolysis of tire shreds in a screw-type reactor](#) ». In : *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* 83.2 (mai 2010), p. 324–329 (cf. p. 159).
- [Kalitko2012] V. A. KALITKO. « [Waste Tire Pyrolysis Recycling with Steaming: Heat-Mass Balances & Engineering Solutions for By-Products Quality](#) ». In : *Materials Recycling - Trends and Perspectives*. Sous la dir. de D. S. ACHILIAS. InTech, 2012. Chap. 9, p. 213–236 (cf. p. 23, 159).
- [Kaminsky+2001] W. KAMINSKY et C. MENNERICH. « [Pyrolysis of synthetic tire rubber in a fluidised-bed reactor to yield 1,3-butadiene, styrene and carbon black](#) ». In : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58-59.Supplement C (2001), p. 803–811 (cf. p. 23, 25, 31, 120).
- [Kaminsky+2009] W. KAMINSKY, C. MENNERICH et Z. ZHANG. « [Feedstock recycling of synthetic and natural rubber by pyrolysis in a fluidized bed](#) ». In : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85.1 (2009). Pyrolysis 2008, p. 334–337 (cf. p. 31).
- [Karabork+2016] F. KARABORK et S. T. TIPIRDAMAZ. « [Influence of pyrolytic carbon black and pyrolytic oil made from used tires on the curing and \(dynamic\) mechanical properties of natural rubber \(NR\)/styrene-butadiene rubber \(SBR\) blends](#) ». In : *eXPRESS Polymer Letters* 10.1 (2016), p. 72–82 (cf. p. 72, 74, 192).
- [Karl2015] F. KARL. « [Adventures in Carbon Black](#) ». In : *Modern Microscopy - The McCrone group* (2015). Sample Preparation - Tools and techniques for isolating, characterizing and preparing micrometer particles for further analysis (cf. p. 48, 53).
- [Kartout2016] C. KARTOUT. « [Thermo-oxidative ageing and fracture behavior of an EPDM](#) ». Thèse de doct. Mar. 2016 (cf. p. 194).
- [Keown+2008] D. M. KEOWN, J.-I. HAYASHI et C.-Z. LI. « [Drastic changes in biomass char structure and reactivity upon contact with steam](#) ». In : *Fuel* 87.7 (2008), p. 1127–1132 (cf. p. 141).
- [Kluppel+1997] M. KLÜPPEL, R. H. SCHUSTER et G. HEINRICH. « [Structure and Properties of Reinforcing Fractal Filler Networks in Elastomers](#) ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 70.2 (1997), p. 243–255 (cf. p. 70).

- [Kraus1977] G. KRAUS. « [Reinforcement of elastomers by carbon black](#) ». In : *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 60.1 (1977), p. 215–248 (cf. p. 67, 70, 197).
- [Kraus1984] G. KRAUS. « Mechanical losses in carbon-black-filled rubbers ». In : (jan. 1984), p. 75–92 (cf. p. 197).
- [Kühner+1993] G. KÜHNER et M. VOLL. « Manufacture of Carbon Black ». In : *Carbon Black, Science and Technology*. Sous la dir. de J.-B. DONNET, R. C. BANSAL et M. J. WANG. Second edition, Revised and Expanded. New York : Taylor & Francis, 1993, p. 1–66 (cf. p. 13).
- [Kwon+2009] E. KWON et M. J. CASTALDI. « Fundamental understanding of the thermal degradation mechanisms of waste tires and their air pollutant generation in a N₂ atmosphere ». In : *Environmental Science and Technology* 43.15 (2009), p. 5996–6002 (cf. p. 22).
- [Ladd+1945] W. A. LADD et W. B. WIEGAND. In : *Rubber Age* 68 (1945), p. 299 (cf. p. 39).
- [Langmuir1916] I. LANGMUIR. « [The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids.](#) » In : *Journal of the American Chemical Society* 38.11 (1916), p. 2221–2295 (cf. p. 89).
- [Lanteigne+2015] J.-R. LANTEIGNE, J.-P. LAVIOLETTE et J. CHAOUKI. « [Behavior of Sulfur during the Pyrolysis of Tires](#) ». In : *Energy & Fuels* 29.2 (2015), p. 763–774 (cf. p. 116, 123).
- [Lapra+2004] A. LAPRA, E. CUSTODERO et N. SIMON. « Characterization of surface organization of carbon blacks by nitrogen adsorption ». In : *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 57 (2004), p. 52–54 (cf. p. 57).
- [Larouche2010] N. LAROUCHE. « Étude de la synthèse et de la fonctionnalisation à l’azote du noir de carbone assistée par plasma pour des applications dans le domaine des piles à combustible. » Thèse de doct. 2010 (cf. p. 140).
- [Le Bras+1978] J. LE BRAS et E. PAPIRER. « [The filler–elastomer chemical link and the reinforcement of rubber](#) ». In : *Journal of Applied Polymer Science* 22.2 (1978), p. 525–531 (cf. p. 66).
- [Leblanc2002] J.-L. LEBLANC. « [Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds](#) ». In : *Progress in Polymer Science* 27.4 (2002), p. 627–687 (cf. p. 16, 57, 66, 67).
- [Lee+1999] W.H. LEE, J.Y. KIM, Y.K. KO, P.J. REUCROFT et J.W. ZONDLO. « [Surface analysis of carbon black waste materials from tire residues](#) ». In : *Applied Surface Science* 141.1 (1999), p. 107–113 (cf. p. 59, 126).
- [Li+2004] S.-Q. LI, Q. YAO, Y. CHI, J.-H. YAN et K.-F. CEN. « [Pilot-Scale Pyrolysis of Scrap Tires in a Continuous Rotary Kiln Reactor](#) ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43.17 (2004), p. 5133–5145 (cf. p. 30).
- [Li+2006] X. LI, J.-I. HAYASHI et C.-Z. LI. « [FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal](#) ». In : *Fuel* 85.12 (2006), p. 1700–1707 (cf. p. 45, 46).
- [Li+2007] Z.Q. LI, C.J. LU, Z.P. XIA, Y. ZHOU et Z. LUO. « [X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon](#) ». In : *Carbon* 45.8 (2007), p. 1686–1695 (cf. p. 140).
- [Li+2016] S. LI, C. WAN, X. WU et S. WANG. « [Core-shell structured carbon nanoparticles derived from light pyrolysis of waste tires](#) ». In : *Polymer Degradation and Stability* 129 (2016), p. 192–198 (cf. p. 59, 62).
- [Liang2004] L. LIANG. « Recovery and evaluation of the solid products produced by thermocatalytic decomposition of the rubber compounds ». Thèse de doct. Texas A&M University, 2004 (cf. p. 62, 63).
- [Lippens+1965] B.C. LIPPENS et J.H. de BOER. « [Studies on pore systems in catalysts: V. The t method](#) ». In : *Journal of Catalysis* 4.3 (1965), p. 319–323 (cf. p. 89, 90).
- [Ljutskanov+2002] L. A. LJUTSKANOV, A. L. ATANASOV, R. B. LJUTSAKOVA et D. L. DUSHANOV. *Method for the treatment of carbon containing materials*. BG Patent 63594 (B1). 2002 (cf. p. 23, 72).

- [Long+2013] C. M. LONG, M. A. NASCARELLA et P. A. VALBERG. « Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions ». In : *Environmental Pollution* 181 (2013), p. 271–286 (cf. p. 11).
- [Lopez+2010a] G. LOPEZ, M. OLAZAR, R. AGUADO et J. BILBAO. « Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor ». In : *Fuel* 89.8 (2010), p. 1946–1952 (cf. p. 28, 30).
- [Lopez+2010b] G. LOPEZ, M. OLAZAR, R. AGUADO, G. ELORDI, M. AMUTIO, M. ARTETXE et J. BILBAO. « Vacuum Pyrolysis of Waste Tires by Continuously Feeding into a Conical Spouted Bed Reactor ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49.19 (2010), p. 8990–8997 (cf. p. 29).
- [Maafa+2011] D. MAAFA, H. BALARD et J.-B. DONNET. « Comparison of the Superficial Properties of Pyrolysis Recycled and Standard Carbon Blacks, Using Inverse Gas Chromatography ». In : *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* 64.4 (2011), p. 24–28 (cf. p. 65).
- [Magee1995] R. W. MAGEE. « Evaluation of the External Surface Area of Carbon Black by Nitrogen Adsorption ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 68.4 (1995), p. 590–600 (cf. p. 39, 90).
- [Maier+1996] P.G. MAIER et D. GÖRITZ. « Molecular interpretation of the Payne effect ». In : *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 49 (1996), p. 18–21 (cf. p. 70, 197).
- [Majesté+2012] J.-C. MAJESTÉ, C. CARROT, B. OLALLA et R. FULCHIRON. « Internal Reorganization of Agglomerates as an Explanation of Energy Dissipation at Very Low Strain for Heterogeneous Polymer Systems ». In : *Macromolecular Theory and Simulations* 21.2 (2012), p. 113–119 (cf. p. 70).
- [Majesté2017] J.-C. MAJESTÉ. « Renforcement des élastomères ». In : ref. article : am8100 (2017) (cf. p. 70, 199).
- [Mallet2014] P. MALLET. « Analyse multiéchelle de carbones pyrolytiques ». Thèse de doct. 2014, p. 305 (cf. p. 41, 43, 145, 146, 173).
- [MalletLadeira+2014] P. MALLET-LADEIRA, P. PUECH, P. WEISBECKER, G. L. VIGNOLES et M. MONTHIOUX. « Behavior of Raman D band for pyrocarbons with crystallite size in the 2–5 nm range ». In : *Applied Physics A* 114.3 (2014), p. 759–763 (cf. p. 46).
- [Marquardt2015] R. MARQUARDT. *How we're improving filler systems for tires*. Evonik R&D Press Conference. Wesseling, 2015 (cf. p. 16).
- [Martinez+2013] J. D. MARTINEZ, N. PUY, R. MURILLO, T. GARCÍA, M. V. NAVARRO et A. M. MASTRAL. « Waste tyre pyrolysis - A review ». In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 23.Supplement C (2013), p. 179–213 (cf. p. 19, 27, 29, 113, 123).
- [Mastral+2000] A. M. MASTRAL, R. MURILLO, M. S. CALLÉN, T. GARCÍA et C. E. SNAPE. « Influence of Process Variables on Oils from Tire Pyrolysis and Hydrolysis in a Swept Fixed Bed Reactor ». In : *Energy & Fuels* 14.4 (2000), p. 739–744 (cf. p. 22, 27).
- [McDonaldWharry+2013] J. McDONALD-WHARRY, M. MANLEY-HARRIS et K. PICKERING. « Carbonisation of biomass-derived chars and the thermal reduction of a graphene oxide sample studied using Raman spectroscopy ». In : *Carbon* 59 (2013), p. 383–405 (cf. p. 144, 173).
- [Medalia+1973] A. I. MEDALIA, E. M. DANNENBERG, F. A. HECKMAN et G. R. COTTEN. « Characterization of New Technology Carbon Blacks ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 46.5 (1973), p. 1239–1255 (cf. p. 36).
- [Medalia1970] A. I. MEDALIA. « Morphology of aggregates: VI. Effective volume of aggregates of carbon black from electron microscopy; Application to vehicle absorption and to die swell of filled rubber ». In : *Journal of Colloid and Interface Science* 32.1 (1970), p. 115–131 (cf. p. 67).
- [Medalia1972] A. I. MEDALIA. « Effective Degree of Immobilization of Rubber Occluded within Carbon Black Aggregates ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 45.5 (1972), p. 1171–1194 (cf. p. 69).

- [Melson2003] J. A. MELSON. « Testing Carbon Black ». In : *Basic Rubber Testing: Selecting Methods for a Rubber Test Program*. Sous la dir. de J. S. DICK. ASTM International, 2003, p. 89–102 (cf. p. 38).
- [Merchant+1993] A. A. MERCHANT et M. A. PETRICH. « Pyrolysis of scrap tires and conversion of chars to activated carbon ». In : *AIChE Journal* 39.8 (1993), p. 1370–1376 (cf. p. 35).
- [Mérel+1998] P. MÉREL, M. TABBAL, M. CHAKER, S. MOISA et J. MARGOT. « Direct evaluation of the sp³ content in diamond-like-carbon films by XPS ». In : *Applied Surface Science* 136.1 (1998), p. 105–110 (cf. p. 52).
- [Merlin2012] M. MERLIN. « Structure et propriétés de mélanges d'élastomères chargés de noir de carbone : étude des coupages NR/SBR et BR/SBR ». Thèse de doct. 2012 (cf. p. 8).
- [Michelin2016] MICHELIN. *Tout sur le pneu: le pneu cet inconnu*. Consulté le 16-02-2016. 2016. URL : <http://www.toutsurlepneu.michelin.com/le-pneu-cet-inconnu-l-architecture-du-pneu.fr> (cf. p. 7).
- [Miguel+1998] G. S. MIGUEL, G. D. FOWLER et C. J. SOLLARS. « Pyrolysis of Tire Rubber: Porosity and Adsorption Characteristics of the Pyrolytic Chars ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37.6 (1998), p. 2430–2435 (cf. p. 27).
- [Mikulova+2013] Z. MIKULOVA, I. SEDENKOVA, L. MATEJOVA, M. VECER et V. DOMBEK. « Study of carbon black obtained by pyrolysis of waste scrap tyres ». In : *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 111.2 (2013), p. 1475–1481 (cf. p. 30, 62).
- [MinesAlbi2016] MINESALBI. *Détermination d'une isotherme d'adsorption de vapeur d'eau ou vapeur organique par une technique gravimétrique*. Consulté le : 28-10-2018. 2016. URL : http://nte.mines-albi.fr/STP/co/uc%5C_TechniqueGravimetrique.html (cf. p. 96).
- [MisFernandez+2008] R. MIS-FERNANDEZ et J. A. AZAMAR-BARRIOS. « Characterization of the powder obtained from wasted tires reduced by pyrolysis and thermal shock process ». In : *Journal of applied research and technology* 6 (août 2008), p. 95–104 (cf. p. 59).
- [Monthieux1997] M. MONTHIEUX. « Structure, textures et comportement thermique des solides polyaromatiques ». In : *Le carbone dans tous ses états*. Sous la dir. de Bernier P. et Lefrant S. Amsterdam : Gordon et Breach Science Publishers, 1997, p. 127–182 (cf. p. 147).
- [Morita+1984] K. MORITA, Y. MURATA, A. ISHITANI, K. MURAYAMA, T. ONO et A. NAKAJIMA. « Characterization of Commercially Available PAN (Polyacrylonitrile)-Based Carbon Fibers ». In : *Pure Appl. Chem.* 58.3 (1984), p. 455–468 (cf. p. 126, 127).
- [Moulin+2017] L. MOULIN, S. DA SILVA, A. BOUNACEUR, M. HERBLOT et Y. SOUDAIS. « Assessment of Recovered Carbon Black Obtained by Waste Tires Steam Water Thermolysis: An Industrial Application ». In : *Waste and Biomass Valorization* 8.8 (2017), p. 2757–2770 (cf. p. 2, 81, 120, 124, 138).
- [Mui+2004] E. L.K. MUI, D. C.K. KO et G. MCKAY. « Production of active carbons from waste tyres - a review ». In : *Carbon* 42.14 (2004), p. 2789–2805 (cf. p. 35, 122).
- [Mui+2010] E. L.K. MUI, W.H. CHEUNG et G. MCKAY. « Tyre char preparation from waste tyre rubber for dye removal from effluents ». In : *Journal of Hazardous Materials* 175.1 (2010), p. 151–158 (cf. p. 114).
- [Mulyarchik+1998] V. V. MULYARCHIK, V. N. DROZDOV, A. S. GREBENKOV, G. I. SHZURAVSKY, L. M. VINOGRADOV, V. G. KONSTANTINOV et A. V. KUHAREV. *Processing waste rubber by steam pyrolysis*. US5780518 (A). 1998 (cf. p. 24).
- [Murillo+2005] R. MURILLO, M. V. NAVARRO, T. GARCÍA, J. M. LÓPEZ, M. S. CALLÉN, E. AYLÓN et A. M. MASTRAL. « Production and Application of Activated Carbons Made from Waste Tire ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44.18 (2005), p. 7228–7233 (cf. p. 35).

- [Murillo+2006] R. MURILLO, E. AYLÓN, M.V. NAVARRO, M.S. CALLÉN, A. ARANDA et A.M. MASTRAL. « [The application of thermal processes to valorise waste tyre](#) ». In : *Fuel Processing Technology* 87.2 (2006). International Congress on Energy and Environment Engineering and Management, p. 143–147 (cf. p. 26).
- [Naskar+2014] A. K. NASKAR, Z. BI, Y. LI, S. K. AKATO, D. SAHA, M. CHI, C. A. BRIDGES et M. P. PARANTHAMAN. « [Tailored recovery of carbons from waste tires for enhanced performance as anodes in lithium-ion batteries](#) ». In : *RSC Adv.* 4 (72 2014), p. 38213–38221 (cf. p. 35).
- [Nishimiya+1998] K. NISHIMIYA, T. HATA, Y. IMAMURA et S. ISHIHARA. « [Analysis of chemical structure of wood charcoal by X-ray photoelectron spectroscopy](#) ». In : *Journal of Wood Science* 44.1 (1998), p. 56–61 (cf. p. 52).
- [Norris+2014] C. J. NORRIS, M. HALE et M. BENNETT. « [Pyrolytic carbon: factors controlling in-rubber performance](#) ». In : *Plastics, Rubber and Composites* 43.8 (2014), p. 245–256 (cf. p. 34, 73, 74, 114, 200).
- [Norris+2016] C. NORRIS et M. BENNETT. *Factors Controlling the In-Rubber Performance of Pyrolysis Carbon Black*. Artis (UK), Pyrolysis Carbon Black Crosscheck Summary, Consulté le 07-04-2016. 2016 (cf. p. 34, 151).
- [Oberlin+1984] A. OBERLIN, J. GOMA et J.N. ROUZAUD. « [Techniques d'étude des structures et textures \(microtextures\) des matériaux carbonés](#) ». In : *J. Chim. Phys.* 81 (1984), p. 701–710 (cf. p. 43, 147, 225, 226).
- [Ogasawara+1987] S. OGASAWARA, M. KURODA et N. WAKAO. « [Preparation of activated carbon by thermal decomposition of used automotive tires](#) ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 26.12 (1987), p. 2552–2556 (cf. p. 31).
- [Oliveira Nunes2015] A. OLIVEIRA NUNES. « Composites renforcés à fibres de carbone : récupération des fibres par vapo-thermolyse, optimisation du procédé ». Thèse de doct. 2015 (cf. p. 23, 209).
- [Orion2015] ORION. *What is Carbon Black ?* Document commercial Orion Engineered Carbons. 2015 (cf. p. 14).
- [Otto+2005] S OTTO, O RANDL, O GONCALVES et B CANTALOUBE. « [New reference value for the description of filler dispersion with the dispergrader 1000 NT](#) ». In : 58 (juil. 2005), p. 390–393 (cf. p. 104, 203).
- [Pakdel+1991] H. PAKDEL, C. ROY, H. AUBIN, G. JEAN et S. COULOMBE. « [Formation of dl-limonene in used tire vacuum pyrolysis oils](#) ». In : *Environmental Science & Technology* 25.9 (1991), p. 1646–1649 (cf. p. 33).
- [Pakdel+2001] H. PAKDEL, D. M. PANTEA et C. ROY. « [Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used tires](#) ». In : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 57.1 (2001), p. 91–107 (cf. p. 22).
- [Papirer+1969] E. PAPIRER, A. VOET et P. H. GIVEN. « [Transfer of Labeled Hydrogen between Elastomers and Carbon Black](#) ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 42.4 (1969), p. 1200–1208 (cf. p. 52).
- [Papirer+1978] E. PAPIRER, E. GUYON et N. PEROL. « [Contribution to the study of the surface groups on carbons - II: Spectroscopic methods](#) ». In : *Carbon* 16.2 (1978), p. 133–140 (cf. p. 54).
- [Papirer+1991] E. PAPIRER, S. LI, H. BALARD et J. JAGIELLO. « [Surface energy and adsorption energy distribution measurements on some carbon blacks](#) ». In : *Carbon* 29.8 (1991), p. 1135–1143 (cf. p. 55).
- [Papirer+1994] E. PAPIRER, R. LACROIX, J.-B. DONNET, G. NANSE et P. FIOUX. « [XPS Study of the halogenation of carbon black-part 1. Bromination](#) ». In : *Carbon* 32.7 (1994), p. 1341–1358 (cf. p. 131).
- [Papirer+1999] E. PAPIRER, E. BRENDLE, F. OZIL et H. BALARD. « [Comparison of the surface properties of graphite, carbon black and fullerene samples, measured by inverse gas chromatography](#) ». In : *Carbon* 37.8 (1999), p. 1265–1274 (cf. p. 57).

- [Payne1962] A. R. PAYNE. « [The dynamic properties of carbon black loaded natural rubber vulcanizates. Part II](#) ». In : *Journal of Applied Polymer Science* 6.21 (1962), p. 368–372 (cf. p. 70).
- [Pech2014] J.-L. PECH. *Method for treating carbonaceous materials by vapor thermolysis*. WO2014135754 (A1). 2014 (cf. p. 24).
- [Pimenta+2007] M. A. PIMENTA, G. DRESSELHAUS, M. S. DRESSELHAUS, L. G. CANCELO, A. JORIO et R. SAITO. « [Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy](#) ». In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (11 2007), p. 1276–1290 (cf. p. 45).
- [Poleunis+2000] C. POLEUNIS, X. VANDEN EYNDE, E. GRIVEI, H. SMET, N. PROBST et P. BERTRAND. « [ToF-SIMS and XPS study of sulphur on carbon black surface](#) ». In : *Surface and Interface Analysis* 30.1 (2000), p. 420–424 (cf. p. 54).
- [Pontier Johnson1998] M. A. PONTIER JOHNSON. « Noirs de carbone au four : mécanismes de formation des particules ». Thèse de doct. 1998, p. 183 (cf. p. 147).
- [Probst+2011] *Pyrolysis carbon black, an opportunity for the rubber industry*. 108th Technical Meeting of the Rubber Division of the American Chemical Society, Inc. American Chemical Society Inc., 2011 (cf. p. 34, 151).
- [Ramier2004] J. RAMIER. « Comportement mécanique d'élastomères chargés, influence de l'adhésion charge-polymère, influence de la morphologie ». Thèse de doct. 2004 (cf. p. 9, 68, 192, 193, 197).
- [Rivin+1968] D. RIVIN, J. ARON et A. I. MEDALIA. « [Bonding of Rubber to Carbon Black by Sulfur Vulcanization](#) ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 41.2 (1968), p. 330–343 (cf. p. 66).
- [Rivin1971] D. RIVIN. « [Surface Properties of Carbon](#) ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 44.2 (1971), p. 307–343 (cf. p. 50, 117).
- [Rodriguez+2001] I. De Marco RODRIGUEZ, M.F LARESGOITI, M.A CABRERO, A TORRES, M.J CHOMÓN et B CABALLERO. « [Pyrolysis of scrap tyres](#) ». In : *Fuel Processing Technology* 72.1 (2001), p. 9–22 (cf. p. 26, 27).
- [Rosell2007] N. T. ROSELL. « Plasma Modification of Carbon Black Surface: From Reactor Design to Final Applications ». Thèse de doct. 2007 (cf. p. 54).
- [Rouquerol+1999] F. ROUQUEROL, J. ROUQUEROL et K. SING. « [Chapter 3 - Methodology of Adsorption at the Gas-Solid Interface](#) ». In : *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Sous la dir. de F. ROUQUEROL, J. ROUQUEROL et K. SING. London : Academic Press, 1999, p. 51–92 (cf. p. 117).
- [Rouquerol+2017] F. ROUQUEROL, J. ROUQUEROL, I. BEURROIES, P. LLEWELLYN et R. DENOYEL. « Texture des matériaux divisés Aire spécifique des matériaux pulvérulents ou nanoporeux ». In : *Techniques de l'ingénieur Surfaces et structures fonctionnelles* ref. article : p 1050 (2017) (cf. p. 36, 37, 117).
- [Roy+1997] C. ROY, H. DARMSTADT, B. BENALLAL et C. AMEN-CHEN. « [Characterization of naphtha and carbon black obtained by vacuum pyrolysis of polyisoprene rubber](#) ». In : *Fuel Processing Technology* 50.1 (1997), p. 87–103 (cf. p. 29, 31, 120, 127).
- [Roy+1999] C. ROY, A. CHAALA et H. DARMSTADT. « [The vacuum pyrolysis of used tires: End-uses for oil and carbon black products](#) ». In : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 51.1 (1999), p. 201–221 (cf. p. 25, 61, 64, 127).
- [Roy+2005] C. ROY, A. CHAALA, H. DARMSTADT, B. de CAUMIA, H. PAKDEL et J. YANG. « Conversion of used tires to carbon black and oil pyrolysis ». In : *Rubber Recycling*. Sous la dir. de Sadhan K. DE, Avraam ISAYEV et Klementina KHAIT. Taylor & Francis, 2005. Chap. 11, p. 429–467 (cf. p. 25, 35, 60, 127, 144).
- [Roy1993] C. ROY. *Recovery of commercially valuable products from scrap tires*. US5229099 (A). 1993 (cf. p. 29).
- [Sabre2007] R. SABRE. « [Plans d'expériences Méthode de Taguchi](#) ». In : *Techniques de l'ingénieur Génie industriel alimentaire* (2007) (cf. p. 157).

- [Sadezky+2005] A. SADEZKY, H. MUCKENHUBER, H. GROTHE, R. NIESSNER et U. POSCHL. « Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information ». In : *Carbon* 43.8 (2005), p. 1731–1742 (cf. p. 45, 46, 145).
- [Sahouli+1996] B. SAHOULI, S. BLACHER, F. BROUERS, H. DARMSTADT, C. ROY et S. KALIAGUINE. « Surface morphology and chemistry of commercial carbon black and carbon black from vacuum pyrolysis of used tyres ». In : *Fuel* 75.10 (1996), p. 1244–1250 (cf. p. 59–61).
- [Saito+2011] R. SAITO, M. HOFMANN, G. DRESSELHAUS, A. JORIO et M. S. DRESSELHAUS. « Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes ». In : *Advances in Physics* 60.3 (2011), p. 413–550 (cf. p. 144).
- [Sales+2018] K. SALES, P. KUCH, O. KERN et F. MACCARDIO. « Rapport annuel de l'observatoire des pneumatiques usagés : données 2017 ». In : *ADEME* (2018), p. 91 (cf. p. 17, 209).
- [Scherrer1918] P. SCHERRER. « Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen ». In : *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* 1918 (1918), p. 98–100 (cf. p. 42).
- [Schröder+2002] A. SCHRÖDER, M. KLÜPPEL, R. H. SCHUSTER et J. HEIDBERG. « Surface energy distribution of carbon black measured by static gas adsorption ». In : *Carbon* 40.2 (2002), p. 207–210 (cf. p. 57).
- [Schröder+2007] A. SCHRÖDER, M. KLÜPPEL et R. H. SCHUSTER. « Characterisation of Surface Activity of Carbon Black and its Relation to Polymer-Filler Interaction ». In : *Macromolecular Materials and Engineering* 292.8 (2007), p. 885–916 (cf. p. 49, 57).
- [Senneca+1999] O. SENNECA, P. SALATINO et R. CHIRONE. « A fast heating-rate thermogravimetric study of the pyrolysis of scrap tyres ». In : *Fuel* 78.13 (1999), p. 1575–1581 (cf. p. 21, 28, 34).
- [Sfyris+2017] D. SFYRIS, G.I. SFYRIS et C. GALIOTIS. « Stress interpretation of graphene E-2g and A-1g vibrational modes: theoretical analysis ». In : *ArXiv e-prints* (2017) (cf. p. 145).
- [Shirley1972] D. A. SHIRLEY. « High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold ». In : *Phys. Rev. B* 5 (12 juin 1972), p. 4709–4714 (cf. p. 94).
- [Shulman2018] V. SHULMAN. *Introduction to tyre recycling*. Bruxelles. 2018 (cf. p. 17).
- [Sienkiewicz+2012] M. SIENKIEWICZ, J. KUCINSKA-LIPKA, H. JANIK et A. BALAS. « Progress in used tyres management in the European Union : A review ». In : *Waste Management* 32.10 (2012), p. 1742–1751 (cf. p. 33).
- [Sing+1985] K. S. W. SING, D. H. EVERETT, R. A. W. HAUL, L. MOSCOU, R. A. PIEROTTI, J. ROUQUÉROL et T. SIEMIENIEWSKA. « Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity ». In : *IUPAC Standards Online*. T. 57. De Gruyter, 1985, p. 603–619 (cf. p. 36).
- [Sing+2004] K. S.W. SING et R. T. WILLIAMS. « Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials ». In : *Adsorption Science & Technology* 22.10 (2004), p. 773–782 (cf. p. 119).
- [Sircar+1972] A. K. SIRCAR et T. G. LAMOND. « Identification of Elastomers by Thermal Analysis ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 45.1 (1972), p. 329–345 (cf. p. 109).
- [Sircar+1975] A. K. SIRCAR et T. G. LAMOND. « Identification of Elastomers in Tire Sections by Total Thermal Analysis. I. Tread and Black Sidewall ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 48.2 (1975), p. 301–309 (cf. p. 27, 109).
- [Smith+2016a] M. W. SMITH, I. DALLMEYER, T. I. JOHNSON, C. S. BRAUER, J.-S. MCEWEN, J. F. ESPINAL et M. GARCIA-PEREZ. « Structural analysis of char by Raman spectroscopy: Improving band assignments through computational calculations from first principles ». In : *Carbon* 100 (2016), p. 678–692 (cf. p. 52, 144, 173).

- [Smith+2016b] M. SMITH, L. SCUDIERO, J. ESPINAL, J.-S. MCEWEN et M. GARCIA-PEREZ. « [Improving the deconvolution and interpretation of XPS spectra from chars by ab initio calculations](#) ». In : *Carbon* 110 (2016), p. 155–171 (cf. p. 94, 95, 127, 130, 131).
- [Somnier2006] Rodolphe SONNIER. « Recyclage des pneus : incorporation de poudrette de pneus usagés dans une matrice polyéthylène ». Thèse de doct. 2006, 1 vol. (283 p.) (Cf. p. 19).
- [Soulé2015] S. SOULÉ. « Synthèse et caractérisation de nanomatériaux hybrides de type Au@SiO₂ : potentialités dans le domaine de la nanomédecine ». Thèse de doct. 2015 (cf. p. 93).
- [Strzemiescka+2014] B. STRZEMIECKA, A. VOELKEL, J. DONATE-ROBLES et J. M. MARTÍN-MARTINEZ. « [Assessment of the surface chemistry of carbon blacks by TGA-MS, XPS and inverse gas chromatography using statistical chemometric analysis](#) ». In : *Applied Surface Science* 316 (2014), p. 315–323 (cf. p. 54).
- [Sweitzer+1956] C. W. SWEITZER et G. L. HELLER. In : *Rubber World* 134.855 (1956) (cf. p. 43).
- [Takahagi+1984] T. TAKAHAGI et A. ISHITANI. « [XPS studies by use of the digital difference spectrum technique of functional groups on the surface of carbon fiber](#) ». In : *Carbon* 22.1 (1984), p. 43–46 (cf. p. 126).
- [Taki+1998] Y. TAKI et O. TAKAI. « [XPS structural characterization of hydrogenated amorphous carbon thin films prepared by shielded arc ion plating](#) ». In : *Thin Solid Films* 316.1 (1998), p. 45–50 (cf. p. 52).
- [Thommes+2015] M. THOMMES, K. KANEKO et et al. A. V. NEIMARK. « [Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution](#) ». In : *Pure and Applied Chemistry* 87.9-10 (2015). IUPAC Technical Report, p. 1051–1069 (cf. p. 119).
- [Tricàs Rosell2007] N. TRICÀS ROSELL. « Plasma modification on carbon black surface: From reactor design to final applications ». Thèse de doct. 2007 (cf. p. 126).
- [Tuinstra+1970] F. TUINSTRÀ et J. L. KOENIG. « [Raman Spectrum of Graphite](#) ». In : *The Journal of Chemical Physics* 53.3 (1970), p. 1126–1130 (cf. p. 46).
- [Ungár+2002] T. UNGÁR, J. GUBICZA, G. RIBÁRIK, c. PANTEA et T. W. ZERDA. « [Microstructure of carbon blacks determined by X-ray diffraction profile analysis](#) ». In : *Carbon* 40.6 (2002), p. 929–937 (cf. p. 138).
- [Vignoles+2015] G. L. VIGNOLES, P. WEISBECKER, J.-M. LEYSSALE, S. JOUANNIGOT et G. CHOLLON. « [Carbones pyrolytiques ou pyrocarbones : des matériaux multiéchelles et multiperformances](#) ». In : *Techniques de l'ingénieur Nanomatériaux : propriétés* (2015) (cf. p. 147, 226).
- [Vivier2002] Stéphane VIVIER. « Optimisation strategies using the Experimental Design Method and Application to electrotechnical devices modelled by finite elements ». Thèse de doct. 2002 (cf. p. 160).
- [Voet1958] A. VOET. In : *Rubber World* 139.1 (1958), p. 63–67 (cf. p. 39).
- [Walker+1962] P. L. WALKER et W. V. KOTLENSKY. « [Apparent densities and internal surface areas of selected carbon blacks](#) ». In : *Canadian Journal of Chemistry* 40.2 (1962), p. 184–188 (cf. p. 39).
- [Wampler+1997] W. A. WAMPLER, M. GERSPACHER et C. P. O'FARRELL. In : *The Carbon Aggregate* 4.3 (1997) (cf. p. 38).
- [Wampler+2016] W. A. WAMPLER, L. NIKIEL et E. N. EVANS. « Carbon Black ». In : *Rubber Compounding, Chemistry and Applications*. Sous la dir. de B. RODGERS. Second edition. Boca Raton : Taylor & Francis, 2016, p. 209–250 (cf. p. 50).
- [Wang+1991] M.-J. WANG, S. WOLFF et J.-B. DONNET. « [Filler - Elastomer Interactions. Part III. Carbon-Black-Surface Energies and Interactions with Elastomer Analogs](#) ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 64.5 (1991), p. 714–736 (cf. p. 55, 56, 201).

- [Wang+2000] M.-J. WANG, C. A. GRAY, S. A. REZNEK, K. MAHMUD et Y. KUTSOVSKY. « Carbon Black ». In : *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Inc., 2000 (cf. p. 10, 11, 13, 44, 52).
- [Wang1998] M.-J. WANG. « Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 71.3 (1998), p. 520–589 (cf. p. 201, 204).
- [Warren1934] B. E. WARREN. « X-Ray Diffraction Study of Carbon Black ». In : *The Journal of Chemical Physics* 2.9 (1934), p. 551–555 (cf. p. 42).
- [Warren1941] B. E. WARREN. « X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices ». In : *Phys. Rev.* 59 (9 mai 1941), p. 693–698 (cf. p. 42, 43, 226).
- [Wheeler1907] O.A. WHEELER. *Art or process of reclaiming scrap or waste vulcanized rubber*. US Patent 866,758. 1907 (cf. p. 23).
- [Williams+1990] P. T. WILLIAMS, S. BESLER et D. T. TAYLOR. « The pyrolysis of scrap automotive tyres: The influence of temperature and heating rate on product composition ». In : *Fuel* 69.12 (1990), p. 1474–1482 (cf. p. 29, 30).
- [Williams+1995] P. T. WILLIAMS et S. BESLER. « Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components ». In : *Fuel* 74.9 (1995), p. 1277–1283 (cf. p. 27, 29, 34, 109, 151).
- [Williams2013] P. T. WILLIAMS. « Pyrolysis of waste tyres: A review ». In : *Waste Management* 33.8 (2013), p. 1714–1728 (cf. p. 19, 34, 114, 123).
- [Wolff+1993a] S. WOLFF et M.-J. WANG. « Carbon black reinforcement of elastomers ». In : *Carbon Black, Science and Technology*. Sous la dir. de J.-B. DONNET, R. C. BANSAL et M.-J. WANG. Second edition, Revised and Expanded. New York : Taylor & Francis, 1993, p. 289–355 (cf. p. 65, 66, 68, 71, 201).
- [Wolff+1993b] S. WOLFF, M.-J. WANG et E.-H. TAN. « Filler-Elastomer Interactions. Part VII. Study on Bound Rubber ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 66.2 (1993), p. 163–177 (cf. p. 67).
- [Xu+1996] W. XU, T.W. ZERDA, H. YANG et M. GERSPACHER. « Surface fractal dimension of graphitized carbon black particles ». In : *Carbon* 34.2 (1996), p. 165–171 (cf. p. 49).
- [Yang+1996] J. YANG et C. ROY. « A new method for DTA measurement of enthalpy change during the pyrolysis of rubbers ». In : *Thermochimica Acta* 288.1 (1996), p. 155–168 (cf. p. 109).
- [Ye+2013] S. Y. YE, A. BOUNACEUR, Y. SOUDAIS et R. BARNA. « Parameter Optimization of the Steam Thermolysis: A Process to Recover Carbon Fibers from Polymer-Matrix Composites ». In : *Waste and Biomass Valorization* 4.1 (2013), p. 73–86 (cf. p. 23).
- [Ye2012] S. Y. YE. « Valorisation de déchets composites à matrices polymériques renforcées de fibres de carbone par un procédé de vapo-thermolyse ». Thèse de doct. 2012 (cf. p. 209).
- [Zabaniotou+2003] A. ZABANIOTOU et G. STAVROPOULOS. « Pyrolysis of used automobile tires and residual char utilization ». In : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 70.2 (2003), p. 711–722 (cf. p. 31).
- [Zabaniotou+2004] A. ZABANIOTOU, P. MADAU, P.D. OUDENNE, C.G. JUNG, M.-P. DELPLANCKE et A. FONTANA. « Active carbon production from used tire in two-stage procedure: industrial pyrolysis and bench scale activation with H₂O-CO₂ mixture ». In : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72.2 (2004), p. 289–297 (cf. p. 35).
- [Zerda+2000] T. W. ZERDA, J. QIAN, C. PANTEA et T. UNGAR. « Structure of Carbon Blacks ». In : *MRS Proceedings* 661 (2000), KK6.4 (cf. p. 139).
- [Zhang+2008] X. ZHANG, T. WANG, L. MA et J. CHANG. « Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives ». In : *Waste Management* 28.11 (2008), p. 2301–2310 (cf. p. 31, 34, 113).
- [Zhang2014] W. ZHANG. « Etude des interfaces de batteries lithium-ion : application aux anodes de conversion ». Thèse de doct. 2014 (cf. p. 92).

- [Zickler+2006] G. A. ZICKLER, B. SMARSLY, N. GIERLINGER, H. PETERLIK et O. PARIS. « [A reconsideration of the relationship between the crystallite size \$L_a\$ of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy](#) ». In : *Carbon* 44.15 (2006), p. 3239–3246 (cf. p. 45, 145).

Résumé

Vapothermolyse des pneus usagés. Valorisation du noir de carbone récupéré, relation procédé-produit.

Selon la *European Tyre Recycling Association* (ETRA), plus de 3 millions de tonnes de pneus en fin de vie sont à traiter en Europe chaque année et sont directement concernés par les mesures législatives visant le réemploi et la valorisation de 95 % de la masse totale des véhicules hors d'usage. Malgré les différentes possibilités de valorisation des pneus usagés (applications dans le secteur du bâtiment et travaux publics, valorisation matière, valorisation énergétique), une partie du gisement français n'est pas répertorié, ni valorisé, et aucune des voies citées auparavant ne s'intéresse à la récupération du noir de carbone, qui est un constituant essentiel du pneu. Ce produit, à forte valeur ajoutée, est principalement utilisé comme charge de renfort dans l'industrie du caoutchouc et des plastiques. Il existe deux types de procédés thermiques industrialisés permettant de récupérer le noir de carbone d'un pneumatique en fin de vie : la pyrolyse et la vapo-thermolyse. La vapo-thermolyse, actuellement industrialisée par Alpha Recyclage Franche Comté (ARFC), est une variante innovante de la pyrolyse, qui utilise la vapeur d'eau surchauffée à pression atmosphérique. La solution qui consiste à substituer un noir de carbone issu d'un procédé de fabrication conventionnel par un noir de carbone issu de vapo-thermolyse de pneus repose sur la qualité du noir de carbone récupéré et, en particulier, sur ses propriétés physico-chimiques intrinsèques et de surface. L'objectif de ce travail de thèse est de proposer et mettre en place une méthodologie adéquate afin de récupérer et caractériser les propriétés physico-chimiques du noir de carbone récupéré (rCB) par vapo-thermolyse à partir d'une formulation de pneu, d'évaluer l'impact des conditions de fonctionnement du procédé sur les propriétés du rCB, et enfin de valoriser le rCB en tant que charge de renfort alternative pour l'élaboration d'un produit final.

MOTS-CLÉS : Vapo-thermolyse, Noir de carbone récupéré, Recyclage, Pneus usagés, Valorisation déchets, Pyrolyse.

Abstract

Steam water thermolysis of used tires. Valorization of recovered carbon black, process-product relationship.

According to the *European Tyre Recycling Association* (ETRA), more than 3 millions tonnes of waste tires are to be treated in Europe each year and are subject to legislation and regulation policies for the re-use and recycling of 95 % of the total mass of end-of-life vehicles. Despite the various opportunities for recycling used tires (civil engineering applications, material recovery, energy recovery), a part of the French available resource remains unvalued and none of the applications just mentioned focuses specifically on the recovery of carbon black, which is one of the main component of a tire. This high added value product is mainly used as reinforcing filler in the rubber and plastics industries. There are two types of industrialized thermal processes for recovering the carbon black from an end-of-life tire : pyrolysis and steam thermolysis. Steam thermolysis, currently industrialized by Alpha Recyclage Franche Comté (ARFC), is an efficient pyrolysis alternative which uses superheated steam at atmospheric pressure. The substitution of carbon blacks produced from a conventional manufacturing process by carbon blacks recovered from the steam thermolysis treatment is based upon the quality of the recycled product, especially regarding its physicochemical properties (intrinsic and surface). The objective of this work is to propose and implement an adequate methodology to recover and characterize the physicochemical properties of recovered carbon black (rCB) from steam thermolysis of a tire, to assess the impact of the process operating conditions on the properties of the rCB, and finally to valorize the rCB as an alternative reinforcing filler for the elaboration of a final product.

KEYWORDS: Steam thermolysis, Recovered carbon black, Recycling, Waste tires, Waste recovery, Pyrolysis.