

Revue de littérature - Caoutchouc

Réalisée par l'équipe étudiante:

Elisabeth Fournier, Daphné Gagnon-Fee, Ariane Nadeau et Cynthia Wong

**Université de Sherbrooke - Centre universitaire de formation en
environnement et développement durable (CUFE)**

15 avril 2024

Table des matières

CAOUTCHOUC	1
PROCÉDÉ CHIMIQUE DE VULCANISATION	2
LES DIFFÉRENTES TECHNIQUES DE DÉVULCANISATION	4
PROCÉDÉ MÉCANIQUE DU RECYCLAGE DU CAOUTCHOUC : LE BROYAGE.....	6
CRÉATION DE BÉTON À PARTIR DE CAOUTCHOUC RECYCLÉ.....	8
CRÉATION D'ÉLASTOMÈRE THERMOPLASTIQUE	10
CRÉATION DE CIMENT.....	12
INCORPORATION DE CAOUTCHOUC RECYCLÉ DANS LES ENROBÉS BITUMINEUX	14

CAOUTCHOUC

Il existe deux catégories de caoutchouc : les caoutchoucs naturels et les caoutchoucs synthétiques. Le caoutchouc naturel est principalement constitué de polyisoprène, un polymère naturel que l'on trouve dans l'hévéa (caoutchouc) et le guayule. Quant au caoutchouc synthétique, il est élaboré à partir de divers polymères, monomères et stratifiés, et est fabriqué à partir de dérivés du pétrole, notamment le carbone noir.

Le caoutchouc présente une polyvalence remarquable grâce à ses propriétés physiques uniques, telles que son élasticité, sa résistance à l'abrasion et sa capacité à absorber les chocs. Cette substance est largement utilisée dans des domaines variés, allant de la fabrication de pneus et de semelles de chaussures à celle de câbles électriques et de joints d'étanchéité. Sa résistance aux produits chimiques en fait un choix privilégié dans les industries exposées à des environnements corrosifs, tandis que sa biocompatibilité en fait un matériau sûr pour des applications médicales telles que les gants chirurgicaux.

Le recyclage du caoutchouc est un processus varié qui utilise diverses techniques pour transformer les déchets de caoutchouc en nouveaux produits utiles, réduisant ainsi la dépendance aux matières premières vierges et contribuant à la durabilité environnementale.

Références

Alliance caoutchouc. (2021, 9 novembre). *Les différents types de caoutchouc existant sur le marché.* <https://alliance-caoutchouc.com/les-differents-types-de-caoutchouc-existant/>

AirBoss Rubber Solutions. (2021, 25 octobre). *Principes fondamentaux du caoutchouc : Comprendre les différents types de caoutchouc et de mélanges de caoutchouc.* <https://airbossrubbersolutions.com/fr/rubber-101-understanding-different-types-of-rubber-rubber-compounds/>

PROCÉDÉ CHIMIQUE DE VULCANISATION

Le recyclage dit « chimique » utilise une réaction chimique pour traiter les déchets, par exemple pour séparer certains composants. Le caoutchouc naturel vulcanisé, une fois cuit, est largement reconnu comme un matériau polyvalent en raison de ses propriétés attrayantes, ce qui en fait une option privilégiée et économique dans de nombreuses applications technologiques.

La vulcanisation est un processus qui modifie les polymères de caoutchouc, les rendant réutilisables dans de nouveaux contextes. La chaleur est utilisée pour rendre le caoutchouc plus malléable dans le but d'améliorer ses propriétés élastiques. En effet, le caoutchouc est composé de longues chaînes de polymères qui peuvent se déplacer indépendamment les unes des autres, entraînant des déformations permanentes.

Le processus de vulcanisation vise à établir des liaisons entre ces chaînes de polymères, créant ainsi un réseau tridimensionnel. Ainsi, lorsque des contraintes sont appliquées, le caoutchouc peut se déformer de manière réversible, car les chaînes de polymères sont liées entre elles.

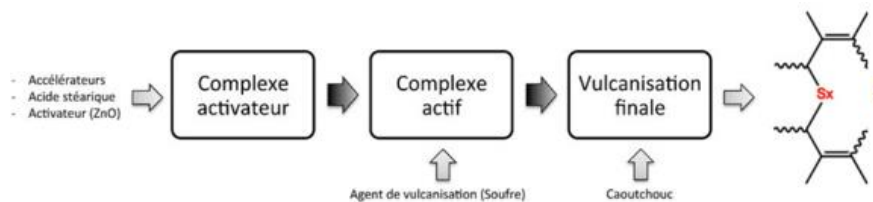


Figure 1 : Étapes de vulcanisation (tiré du : Moulin, 2018)

La vulcanisation est rendue possible par l'ajout d'agents vulcanisants tels que le soufre ou les peroxydes, en des proportions déterminées selon les propriétés désirées. Pour accélérer la réaction, des catalyseurs de vulcanisation tels que l'oxyde de zinc, l'acide stéarique ou le mercaptobenzothiazole peuvent être incorporés.

Pour garantir une vulcanisation efficace, il est crucial de vérifier que toute la quantité de caoutchouc traitée reste à la température appropriée pendant la durée nécessaire. Cette étape est essentielle pour optimiser les performances des produits finis.

En cas de vulcanisation incomplète, une surchauffe peut entraîner la dégradation du produit, accompagnée de l'émission de gaz toxiques tels que le H₂S.

La vulcanisation est un processus de décomposition des polymères de caoutchouc, les rendant ainsi réutilisables dans de nouveaux contextes. Cela implique l'application de chaleur et de pression pour rendre le caoutchouc plus malléable.

Références

Moulin, L. (2018, 14 décembre). *Vapothermolyse des pneus usagés. Valorisation du noir de carbone récupéré, relation procédé-produit* [thèse de doctorat, École nationale des Mines d'Albi-Carmaux]. <https://theses.fr/2018EMAC0015>

Solutions, P. A. R. (2022, 22 décembre). *La vulcanisation et comment elle a changé le caoutchouc à jamais*. AirBoss Rubber Solutions. <https://airbossrubbersolutions.com/fr/vulcanization-and-how-it-changed-rubber-forever/>

Janin, C. (2016, 10 décembre). *Système de vulcanisation*. Techniques de l'Ingénieur. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/caoutchoucs-42615210/matieres-premieres-du-caoutchouc-am8010/systeme-de-vulcanisation-am8010niv10004.html>

LES DIFFÉRENTES TECHNIQUES DE DÉVULCANISATION

Le processus de dévulcanisation du caoutchouc vise à rompre les liaisons carbone-soufre et soufre-soufre dans sa structure sans altérer les liaisons carbone-carbone des chaînes principales. Généralement, la première étape de la dévulcanisation implique de réduire la taille des particules de caoutchouc par broyage selon différentes techniques : à température ambiante, cryogénique ou humide.

- **Dévulcanisation chimique**

La dévulcanisation chimique est couramment utilisée par les industries pour briser les liaisons réticulées du caoutchouc. Elle nécessite l'usage d'agents chimiques, tels que le peroxyde de benzoyle, pour rompre principalement les liaisons carbone-soufre et soufre-soufre. Une étude menée par Sabzekar et al. a montré que des temps de réaction plus longs entraînaient une densité de réticulation, une résistance à la traction et un allongement à la rupture plus faibles. De plus, des températures de réaction plus élevées entraînaient des propriétés de traction inférieures. Cette méthode présente des limites, notamment la génération potentielle de déchets sous forme de boues, et elle est également relativement lente.

- **Dévulcanisation par hyperfréquence**

La dévulcanisation par hyperfréquence utilise des irradiations par micro-ondes pour dévulcaniser le caoutchouc. Ce procédé consiste à augmenter la température du caoutchouc en provoquant le mouvement moléculaire, ce qui peut rompre le réseau de réticulation. L'énergie impliquée doit être contrôlée pour éviter la rupture des liaisons C-C et ne rompre que les liaisons S-S et C-S. Dans ce procédé, le caoutchouc doit être polaire pour transmettre les micro-ondes et augmenter la température de traitement. Des chercheurs, tels que Aoudia et al., ont étudié la dévulcanisation du caoutchouc styrène-butadiène (SBR) par irradiation aux micro-ondes pour son utilisation comme modificateur de polymère.

- **Dévulcanisation biologique**

La dévulcanisation biologique utilise des micro-organismes tels que *Gordonia desulfuricans* DSM 44462 et *Rhodococcus sp.* AF21875 pour provoquer une dégradation ciblée des liaisons soufre dans le caoutchouc vulcanisé. Cependant, cette méthode ne concerne que la surface du caoutchouc et le taux de dévulcanisation est très faible et très lent. En raison de la longueur du processus et d'autres limitations, comme les risques de contamination, cette méthode est principalement applicable en laboratoire.

Clinique en environnement

Ainsi, des analyses ont montré qu'entre 60 et 80 % des matériaux dévulcanisés peuvent être récupérés. Ce caoutchouc dévulcanisé peut être réutilisé dans les mêmes applications que le caoutchouc vierge, mélangé à ce dernier jusqu'à 50 % tout en conservant les propriétés mécaniques requises. Pour certains usages, il est même possible d'aller au-delà de ce seuil de mélange.

Références

Evorec Rubber. (s. d.). *Dévulcanisation thermo-mécanique du caoutchouc*. <https://www.mariscorp.com/fr/evorec-rubber>

Shaker, R. (2020). *Rotomoulage d'élastomères thermoplastiques à base de polyéthylène de basse densité et de caoutchouc naturel recyclé* (Doctoral dissertation, Université Laval]

Sabzekar, M., Chenar, M. P., Mortazavi, S. M., Kariminejad, M., Asadi, S. et Zohuri, G. (2015). Influence of process variables on chemical devulcanization of sulfur-cured natural rubber. *Polymer Degradation and Stability*, 118, 88-95. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.013>

PROCÉDÉ MÉCANIQUE DU RECYCLAGE DU CAOUTCHOUC : LE BROYAGE

Les procédés mécaniques de recyclage du caoutchouc impliquent la transformation des déchets à l'aide de machines. — Broyage et granulation : Le déchiquetage consiste à réduire le caoutchouc en petits morceaux à l'aide de machines spécialisées. Le caoutchouc déchiqueté est ensuite traité par granulation, se transformant en granulés ou en caoutchouc. Cette matière peut créer des produits prêts à être réemployés et dépourvus à 99 % de tout contaminant fibreux et ferreux.

Il existe deux types de procédés de broyage.

- **Le broyage successif**

Le broyage successif est effectué à température ambiante à l'aide d'un système de lames rotatives successives. Cette méthode permet d'obtenir diverses tailles de granulats. Une fois la taille désirée atteinte, les morceaux de caoutchouc sont séparés des fils métalliques grâce à des aimants, tandis que les fibres textiles sont éliminées par aspiration.

- **Le broyage par cryogénie**

La méthode de broyage par cryogénie consiste à utiliser de l'azote liquide pour refroidir le caoutchouc à des températures comprises entre -87°C et -198°C . Cette méthode rend les caoutchoucs plus cassants et plus faciles à broyer en particules plus petites.

D'après la littérature, les granulats de caoutchouc obtenus par broyage successif présentent une surface précise élevée et une texture rugueuse, tandis que ceux produits par broyage cryogénique ont une surface précise plus faible et une texture plus lisse.

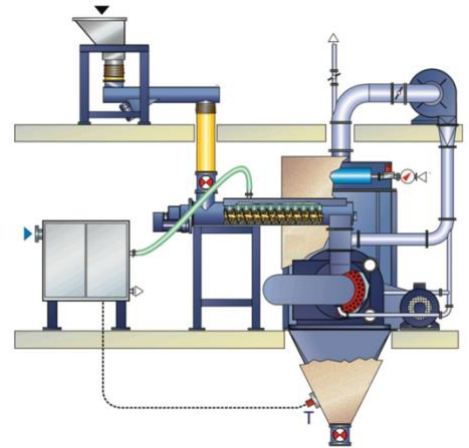


Figure 2 : Machinerie pour le broyage par cryogénie (tiré du 3R)

Les broyeurs mécaniques consomment de 25 à 30 litres de carburant par heure et la machinerie n'émet pas de contaminants atmosphériques

De plus, il existe plusieurs modèles de machinerie en chenilles ou semi-remorque qui permettent un transfert stratégique de la machinerie pour éviter les coûts excessifs de transport du caoutchouc hors d'usage. Cela permet de diminuer les coûts des frais de transport et une consommation optimale de l'énergie.

Références

CTP- Centre Terre et Pierre. (s. d.). *Cryogénie*. <https://www.ctp.be/fr/expertises/mineral-processing/fragmentation/cryogenie/>

Katoch, C. (2023, 17 juillet). *Progrès dans le recyclage du caoutchouc : voie durable vers la réduction des déchets et la conservation des ressources*. Chemwatch. <https://chemwatch.net/fr/blog/avancements-in-rubber-recycling-sustainable-pathway-towards-waste-reduction-resource-conservation/>

Rousseau, M. (2023, 15 juin). *Étude de circularité des résidus post-industriels de fabrication d'élastomères et de caoutchoucs au Québec*. quebeccirculaire.org. <https://www.quebeccirculaire.org/initiative/h/etude-de-circularite-des-residus-post-industriels-de-fabrication-d-elastomeres-et-de-caoutchoucs-au-quebec.html>

3R. (s. d.). *Procès de production*. <https://www.3rubberrecycling.eu/production-le-dechet-de-caoutchouc-est-transforme-en-granulats/>

CRÉATION DE BÉTON À PARTIR DE CAOUTCHOUC RECYCLÉ

Une étude de l'université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou a démontré la possibilité d'incorporer des granulats en caoutchouc recyclé au béton. L'utilisation de caoutchouc dans la construction a pour but d'améliorer la résistance au poinçonnement par flexion du béton. Les résultats de l'étude révèlent que l'utilisation de granulats en caoutchouc dans le béton entraîne des bétons plus légers et légèrement moins résistants en compression, mais avec une résistance à la rupture qui augmente avec le pourcentage de granulats en caoutchouc.

Voici les étapes de fabrication de béton :

- 1) Humidifier le malaxeur
- 2) Introduire les granulats naturels (sable + gravier)
- 3) Mélanger uniformément et ajouter l'eau du préhumidificateur (25 % de l'eau)
- 4) Laisser reposer 2 minutes
- 5) Ajouter le ciment et les granulats de caoutchouc recyclé d'une taille qui varie entre 2 et 3,5 mm
- 6) Verser l'eau restant (75 % de l'eau)

Les bétons contenant moins de 15 % de granulats courants ont démontré des performances résistantes satisfaisantes par rapport au béton standard. L'incorporation de granulats courants entraîne une diminution de la masse volumique du béton ; plus le pourcentage de granulats courants est élevé, plus le béton est léger.

Cette réduction est attribuée à la masse volumique des granulats courants, inférieure à celle de granulats naturels. Pour le béton B20GC, cette diminution de masse volumique est d'environ 7,2 %. L'avantage de l'utilisation du caoutchouc recyclé dans le béton augmente la capacité de déformabilité du béton, limite le risque de fissuration et a une absorption de bonne vibration mécanique.

La valorisation de ces granulats issus du recyclage présente un intérêt d'ordre économique, technique et environnemental. Le réemploi de ces matériaux dans la fabrication des bétons contribuerait à la prolongation de la durée de vie des carrières existantes et en même temps à l'élimination des déchets dans les décharges.

Les billes de caoutchouc, du fait de leur finesse, offrent une grande liberté créative à l'architecte. Leur utilisation dans la construction d'écrans acoustiques garantit une durabilité exceptionnelle, étant donné leur résistance aux intempéries et leur caractère imputrescible.

Références

Rekai, S. (2018). *Comportement en flexion par poinçonnement des dalles de béton composé de granulats en caoutchouc* [thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou]

Tahar, L. et Zeggaoui, B. (2023). *Formulation d'un béton ordinaire à base des granulats de caoutchouc* [thèse de master, Université Ibn Khaldoun]. DSpace de l'université Ibn khaldoun de Tiaret. <http://dspace.univ-tiaret.dz:80/handle/123456789/13315>

CRÉATION D'ÉLASTOMÈRE THERMOPLASTIQUE

Dans le cadre de ce processus, le caoutchouc est régénéré et mélangé à un polymère thermoplastique, tel que le polyéthylène de basse densité (LDPE), pour produire des élastomères thermoplastiques (TPE) par rotomoulage. La production de TPE utilise moins d'énergie que d'autres matériaux et est souvent recyclable par moulage ou extrusion. Les matériaux élastomères thermoplastiques ne nécessitent peu ou pas de mélange et ne nécessitent aucun agent de renforcement, stabilisateurs, ou systèmes de durcissement.

Méthode 1 : Mélange à l'état fondu

- 1) Utilisation de poudre de caoutchouc d'un diamètre inférieur à 1 mm.
- 2) Mélange d'un polymère thermoplastique, tel que le polyéthylène de basse densité.
- 3) Le mélange à l'état fondu a été réalisé dans une extrudeuse à double vis co-rotative Leistritz ZSE-27 avec un rapport L/D de 40.
- 4) Les composés ont été trempés dans un bain-marie puis granulés par un pelletiseur modèle 304.
- 5) Les pellets ont été séchés dans un four à convection (air pulsé) pendant 4 h à 75 °C avant d'être pulvérisés par un pulvérisateur modèle PKA18 (Powder King, É.-U.) et tamisés pour conserver une taille moyenne de particules d'environ 500 microns.
- 6) Création des TPE par rotomoulage.

Méthode 1 : Mélange à sec

- 1) Mélange des matériaux (polymère thermoplastique et caoutchouc) sous forme de poudre dans un mélangeur à grande vitesse LAR-15LMB (Skyfood, É.-U.) à 3 320 tr/min avec des intervalles fixes de 1 min de temps de mélange et 1 min de refroidissement.
- 2) Répéter 4 à 5 fois.

Ce matériau peut être incorporé en tant que charge (agent de remplissage actif ou passif) dans les résines thermoplastiques pour la production de TPE. De plus, ces composés gagnent en popularité en raison de leur composition ajustable sur une large plage, ce qui conduit à de bonnes propriétés physico-mécaniques. Les élastomères thermoplastiques sont d'excellents matériaux pour le moulage par injection et l'extrusion à grande échelle.

Dans cette étude menée à l'Université Laval, il a été démontré que l'incorporation de caoutchouc dans du polyéthylène basse densité pour produire des mélanges d'élastomères thermoplastiques donnait des composés de haute qualité présentant des propriétés physiques et mécaniques élevées. Ces mélanges peuvent répondre aux exigences de production de diverses applications

Clinique en environnement UDS

industrielles. Ces matériaux polyvalents peuvent être utilisés pour fabriquer des gobelets et des articles de santé tels que des tubes médicaux, ainsi que des matériaux non allergènes.

Références

Shaker, R. (2020). *Rotomoulage d'élastomères thermoplastiques à base de polyéthylène de basse densité et de caoutchouc naturel recyclé* (Doctoral dissertation, Université Laval]

CRÉATION DE CIMENT

Le mortier est obtenu par le mélange de sable, d'un liant (ciment ou chaux) et d'eau dans des proportions spécifiques.

Selon l'étude, les matériaux cimentaires incorporant du caoutchouc recyclé présentent une meilleure résistance aux chocs, une plus grande ténacité, ainsi que des propriétés d'isolation thermique et phonique améliorées par rapport aux matériaux cimentaires classiques. Cependant, des baisses de résistance mécanique ont été observées, attribuées à une faible adhérence entre les granulats de caoutchouc et la pâte de ciment.

Cette étude a également révélé qu'un traitement avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) peut améliorer les performances mécaniques et la durabilité du mortier de caoutchouc par rapport au mortier contenant des granulats de caoutchouc non traités. Les granulats de caoutchouc sont immergés dans une solution alcaline (préparée en dissolvant 10 g de pastilles d'hydroxyde de sodium NaOH dans 90 cm³ d'eau distillée) pendant 30 minutes, en agitant périodiquement.

Voici les étapes de fabrication du ciment à base de caoutchouc recyclé :

- 1) Récupération des caoutchoucs.
- 2) Traitement des granulats avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH).
- 3) Immerger les granulats pendant 30 minutes dans la solution,
- 4) Rincer avec de l'eau distillée pour éliminer toute la soude adsorbée sur la surface des granulats de caoutchouc.
- 5) Sécher les granulats de caoutchouc à l'air libre avant leur utilisation.
- 6) Introduire les composants secs (ciment, sable et granulats en caoutchouc) dans le malaxeur puis malaxés pendant 3 minutes à vitesse lente afin d'assurer une bonne dispersion des granulats de caoutchouc.
- 7) Ajouter une solution contenant 80 % d'eau et de la totalité du super plastifiant
- 8) Malaxer à vitesse lente pendant 2 minutes, puis ajouter les 20 % restants de l'eau et malaxer encore pendant 2 minutes à vitesse lente
- 9) Incorporer le caoutchouc recyclé dans les enrobés bitumineux

Amélioration des performances et de la durabilité des composites cimentaires, c'est-à-dire qu'ils ont une meilleure durabilité en conditions climatiques sévères, notamment les cycles de gel/dégel

Références

Bouchelaghem, K. (2021). *Caractérisation des matériaux cimentaires à base de granulats de caoutchouc* [mémoire de master, Université 08 Mai 1945 de Guelma]. Université 8 Mai 1945 – Guelma. <http://dspace.univ-guelma.dz/jspui/handle/123456789/11626>

Benazzouk, A. (2002, 1 janvier). *Contribution à la valorisation de déchets de caoutchouc : composites cimentaires à base de caoutchouc compact et cellulaire* [thèse de doctorat, Amiens]. <https://theses.fr/2002AMIE0214>

INCORPORATION DE CAOUTCHOUC RECYCLÉ DANS LES ENROBÉS BITUMINEUX

L'étude démontre que l'utilisation de granulats de caoutchouc dans le bitume peut améliorer les propriétés thermomécaniques des enrobés, notamment en augmentant la résistance à la traction et à la fissuration à basse température. Les premières expériences d'incorporation de caoutchouc naturel dans les enrobés bitumineux ont commencé dans les années 1960.

- **Techniques d'incorporation par voie sèche**

La méthode sèche implique de remplacer une partie des granulats minéraux par des granulats de caoutchouc, tout en limitant les interactions entre le bitume et le caoutchouc. L'objectif est que les granulats de caoutchouc agissent comme des granulats traditionnels dans la structure granulaire, en apportant leurs propriétés spécifiques pour améliorer les performances des revêtements bitumineux. Ainsi, les granulats de caoutchouc sont préalablement mélangés aux granulats minéraux avant l'ajout du bitume. L'un des principaux avantages de la méthode sèche par rapport à la méthode humide est qu'elle ne nécessite pas d'équipement spécifique et a tendance à utiliser plus de caoutchouc.

- **Techniques d'incorporation par voie humide**

Dans le "Batch wet process" (processus McDonald), le bitume et le caoutchouc sont mélangés dans un malaxeur, puis transférés dans une cuve chauffée où les réactions se poursuivent pendant 46 à 60 minutes. Le "Continuous wet process" est une modification du précédent, où les étapes sont réalisées simultanément dans une seule cuve au lieu d'être séquencées. Le "Terminal Blend" est une variante du processus continu humide, où le mélange est poussé jusqu'à ce que le caoutchouc se dissolve totalement dans le bitume.

Un des inconvénients significatifs de la méthode humide, comparée à la méthode sèche par exemple, est le risque de sédimentation des granulats de caoutchouc si le mélange n'est pas continuellement agité, en fonction de la technique utilisée. Ce phénomène résulte principalement des diverses phases présentes dans le mélange bitume-caoutchouc, notamment la présence de granulats de caoutchouc gonflés.

L'ajout de poudre de caoutchouc diminue le module des enrobés à haute fréquence ou basse température, ce qui présente l'avantage de réduire la susceptibilité aux fissurations thermiques. De plus, on note une augmentation du module à basse fréquence ou haute température, ce qui est bénéfique, car cela renforce la rigidité à des températures élevées, généralement associée à une meilleure résistance aux déformations permanentes.

Clinique en environnement

L'intégration de poudrette de caoutchouc recyclé offre deux avantages significatifs : d'une part, elle permet aux entrepreneurs de réduire leurs coûts en bitume, et d'autre part, elle contribue à atténuer l'impact environnemental en diminuant la quantité de bitume nécessaire.

Références

Mahmoudi, Y. *Comportement thermomécanique d'enrobés bitumineux contenant des granulats de caoutchouc, issus de pneumatiques usagés, ajoutés par voie sèche*. [Mémoire de doctorat, Université de Lyon]. Université de Lyon <https://theses.hal.science/tel-04155514/>

Meziani, F. et Amar, K. (2013). Amélioration de la résistance mécanique des chaussées souples par ajout de granulats de pneus recyclés. *Communication science et technologie*, 11(1), 60-66. <https://www.asjp.cerist.dz/en/article/182864>

