

Avis de Soutenance

Monsieur Tao ZHANG

Génie Mécanique

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Dévolcanisation thermochimique des déchets de caoutchouc à l'aide d'un agent disulfure en CO₂ supercritique

dirigés par Monsieur Nourredine AIT HOCINE

Ecole doctorale : Energie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers - EMSTU

Unité de recherche : LaMé - Laboratoire de Mécanique Gabriel Lamé

Soutenance prévue le **lundi 07 juillet 2025** à 14h00

Lieu : INSA Centre Val de Loire, 3 rue de la Chocolaterie, 41034 Blois.

Salle : Amphithéâtre ENP Conférence

Composition du jury proposé

M. Nourredine AIT HOCINE	INSA Centre Val de Loire	Directeur de thèse
Mme Lucía ASARO	CONICET, Univ. de Mar del Plata	Co-encadrante de thèse
Mme Isabelle DEZ	ENSICAEN	Examinatrice
M. Michel GRATTON	INSA Centre Val de Loire	Co-encadrant de thèse
Mme Sandrine HOPPE	Université de Lorraine	Rapporteuse
M. Jérémie SOULESTIN	IMT Nord Europe	Rapporteur

Mots-clés : Dévolcanisation, CO₂ supercritique, disulfure, revulcanisation,

Résumé :

La croissance rapide de la production mondiale de caoutchouc, largement stimulée par les avancées en vulcanisation, a entraîné une accumulation considérable de déchets. Le caoutchouc usagé représente un risque environnemental et sanitaire en raison de sa toxicité et de sa résistance à la dégradation. Toutefois, il contient des composants valorisables, compatibles avec les principes de l'économie circulaire. Parmi les stratégies envisagées pour son recyclage, la dévolcanisation s'impose comme une approche prometteuse, permettant de rompre sélectivement les liaisons soufre pour restaurer la transformabilité du caoutchouc. La présente étude explore un procédé de dévolcanisation thermochimique dans le CO₂ supercritique, en présence d'agents disulfures, au sein d'un réacteur à piston innovant. Le processus a été optimisé pour du caoutchouc naturel usagé (NR), en ajustant le dosage en disulfure de diphényle (DD), le temps de réaction et le rapport CO₂/NR. Les conditions optimales identifiées sont: 5 % en masse de DD, 40 minutes de réaction et un rapport CO₂/NR de 10 wt%. L'analyse de Horikx a confirmé que la rupture des ponts disulfures était prédominante dans tous les cas étudiés. Dans un souci d'amélioration de l'efficacité et de réduction de la toxicité, quatre dérivés ortho-substitués du DD — amino, nitro, pyridyle et benzamido — ont été testés. Ces substituants ont significativement modifié les performances de dévolcanisation des agents, et l'augmentation résultante de leur masse moléculaire et de leur polarité a clairement amélioré le caractère respectueux de l'environnement du procédé. Toutefois, un phénomène de réversion a été observé, amplifié par l'augmentation de l'efficacité des agents. Parmi les composés testés, le DD substitué par un groupe benzamido (DBD) s'est révélé le plus prometteur, combinant haute efficacité, faible toxicité et bonne stabilité. L'étude de la revulcanisation a montré que le résidu de DBD n'affectait pas significativement le processus, contrairement au résidu de DD qui l'inhibait fortement. Des analyses MALDI-TOF-MS, XPS et des calculs thermodynamiques ont révélé que les agents disulfures résiduels forment des complexes avec les sels de zinc, limitant leur rôle catalytique dans la réticulation soufrée.