**Science Arts & Métiers (SAM)**

is an open access repository that collects the work of Arts et Métiers Institute of Technology researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: https://sam.ensam.eu
Handle ID: .http://hdl.handle.net/10985/8574

**To cite this version :**

Stéphane POMPIDOU, Marion PRINCAUD, Hery ADRIANKAJA, Guido SONNEMAN, Nicolas PERRY - Viabilisation du recyclage de composites à renfort carbone et matrice thermodurcissable. Premiers éléments d'étude - In: Congrès Français de Mécanique, France, 2014-08-26 - Actes du 21ième congrès de Mécanique - 2013

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository Administrator : scienceouverte@ensam.eu

Arts et Métiers Institute of Technology

# Viabilisation du recyclage de composites à renfort carbone et matrice thermodurcissable. Premiers éléments d'étude

**S. POMPIDOU[a], M. PRINÇAUD[b], H. ANDRIANKAJA[a], G. SONNEMANN[b], N. PERRY[c]**

a. *Univ. Bordeaux, I2M, UMR 5295, F-33400 Talence, France.*
b. *Univ. Bordeaux, ISM, UMR 5255, F-33400 Talence, France.*
c. *Arts et Metiers ParisTech, I2M, UMR 5295, F-33400 Talence, France.*

## Résumé

*À l'origine développés pour des applications hautement techniques, l'usage des composites à renfort carbone et matrice thermodurcissable s'élargit depuis plusieurs années aux industries des sports et loisirs. Ainsi, le choix des constituants (en particulier des fibres) dépend parfois moins de leurs performances techniques, que de critères plus subjectifs. En outre, le renfort carbone est le composant le plus cher, et le plus impactant environnementalement dans la mise en œuvre du composite. Une réponse à ces inadéquations techniques, économiques et environnementales consiste donc à recycler ces constituants (voire uniquement le renfort), tout en répondant aux exigences législatives liées à leur fin de vie. Toutefois, la viabilisation d'une filière de recyclage nécessite de pallier les réticences des utilisateurs en les assurant de son bienfondé. Un premier bilan s'appuyant sur l'analyse de cycle de vie d'un composite, en sera dressé.*

## Abstract

*Originally developed for high-tech applications, carbon fibre/thermoset matrix composites have been increasingly used in leisure and sports industries, for several years. Nevertheless, the choice of constituents (and more specially reinforcement) can actually be due more to subjective criterions, than to their high technical properties. Besides, it is well known that carbon reinforcement is the most expensive constituent, but it is also the most environmentally impacting in the elaboration of a composite part. In this way, recycling end-of-life composites (even restricted to the reinforcement recovery) could lead to reduce these technical, economic and environmental inadequacies, while satisfying legislative requirements for their end of life. However, making viable this recycling sector requires going beyond users' reluctances. This article is the basis for a life cycle analysis, to assess benefits and environmental challenges of this recycling loop.*

**Mots clefs : composite C/époxy, analyse de cycle de vie, fibre de carbone recyclée, solvolyse, filière de recyclage**

## 1 Introduction

À l'origine développés pour des applications hautement techniques dans l'aéronautique et le spatial, l'usage des composites à renfort carbone et matrice thermodurcissable s'élargit depuis plusieurs années aux industries de l'automobile et des sports et loisirs. Toutefois, le choix du composite dépend parfois moins de ses hautes performances techniques, que du seul gain de masse offert ou de critères plus subjectifs. Il en résulte ainsi un surdimensionnement des propriétés des constituants (en particulier, de la fibre de carbone) par rapport à la fonction du produit, et donc un surcoût. En outre du point de vue environnemental, il a été montré que dans la mise en œuvre du composite, c'est la production de la fibre de carbone qui est la plus impactante. Une réponse économique et environnementale à ces inadéquations consiste donc à viabiliser le développement de composites à renfort recyclé.

Ainsi le recyclage du composite en fin de vie pourrait permettre de diminuer certains impacts anthropiques en réduisant les quantités de matières premières nécessaires à sa production. Les concepteurs seraient alors à même d'équilibrer coût et efficacité énergétique par la production de matériaux dits de *seconde génération*.

Toutefois, viabiliser cette filière de recyclage nécessite de pallier les réticences des utilisateurs en les assurant de ses bienfondés technique, économique, environnemental et législatif. Après avoir rappelé ces différents contextes, les alternatives de fin de vie du composite seront présentées. L'analyse du cycle de vie incluant la meilleure option de recyclage sera détaillée. Un premier bilan environnemental et économique de cette filière sera enfin dressé.

# 2 Contextes

## 2.1 Technique

Le choix d'un constituant dépend parfois moins des performances envisagées pour le produit, que de critères plus subjectifs. Il peut aussi en être ainsi des composites à renfort carbone. Leur usage ne se limite en effet plus aux industries de haute technologie comme l'aérospatiale, mais s'élargit depuis plusieurs années aux domaines des sports et loisirs. Dans ce cadre, les potentialités de hautes performances techniques peuvent être moins recherchées que des critères esthétiques, ou que l'image de haute technicité que véhiculent ces matériaux. C'est en particulier vrai pour des *pièces d'aspect*. Il en résulte alors un surdimensionnement des propriétés mécaniques des constituants (en particulier, de la fibre de carbone) par rapport à la fonction du produit.

Il en est de même de l'utilisation envisagée des composites pour certaines pièces non-structurelles (p. ex. structure de sièges ou compartiment à bagages d'avion [1]) dont l'objectif principal est le gain de masse. Les autres intérêts (p. ex. module, résistance, etc.) étant mis au second plan, différentes alternatives doivent être envisagées dans le choix des constituants.

## 2.2 Économique

Par ailleurs d'un point de vue économique, le prix du renfort carbone est généralement élevé (p. ex. prépregs : env. 180 €·kg$^{-1}$), et en particulier bien plus que celui de la matrice. Ceci est justifié par la recherche des hautes propriétés du constituant et les critères de qualité stricts du fournisseur. Toutefois, son choix induit un rapport qualité/prix peu intéressant pour le produit final, au vu des critères pouvant être retenus, comme précédemment évoqué.

En revanche, quand performance technique et aspect ne sont pas des contraintes majeures, l'alternative fibre de verre est souvent préférée pour un coût inférieur. Le renfort carbone recyclé pourrait donc compléter l'offre, avec des intérêts intermédiaires entre fibre de carbone neuve et fibre de verre.

## 2.3 Environnemental

Enfin, les intérêts techniques ou commerciaux du composite doivent être confrontés à son impact environnemental. On peut ainsi rappeler qu'ils sont généralement produits à partir de matériaux non renouvelables (issus essentiellement de produits pétroliers). Les conséquences de ce choix de matériaux peuvent alors être formalisées au travers de l'analyse du cycle de vie (ACV) d'un produit. Il existe toutefois encore peu de données permettant cette évaluation environnementale. Les travaux de Duflou *et al.* [2] présentent cependant quelques informations sur la fabrication de pièces automobiles en composite, comme alternative à l'acier, en vue de l'allègement du véhicule. Ainsi dans une voiture classique, la phase d'utilisation est la plus impactante en raison d'une consommation de carburant élevée (directement liée à la masse du véhicule). Dans sa version alternative plus légère, c'est sa phase de fabrication qui devient prépondérante, et plus particulièrement celle de la fibre de carbone ; l'intérêt d'intégrer de telles pièces reste toutefois confirmé. L'inconvénient environnemental se limitant majoritairement à la mise en œuvre du renfort (cf. analyse Figure 1, basée sur des données issues de Duflou *et al.* [2]), il peut être intéressant de proposer des voies alternatives permettant de limiter l'impact de ces pièces composites.

Une solution intéressante sur le plan environnemental consisterait d'abord à les recycler, et à réintégrer les constituants dans des éléments de *seconde génération*. La diminution des matières premières nécessaires à leur production permettrait ainsi de réduire certains impacts anthropiques, tout en permettant aux concepteurs d'équilibrer les coûts par l'utilisation de matériaux recyclés, et donc moins chers.

Enfin, l'analyse d'impact présentée à la Figure 1 montre à quel point la production du renfort est prépondérante quelle qu'en soit la catégorie (p. ex. épuisement des ressources, changements climatiques, etc.). Ainsi, le recyclage de la pièce composite en fin de vie (ou plus généralement de tout déchet de

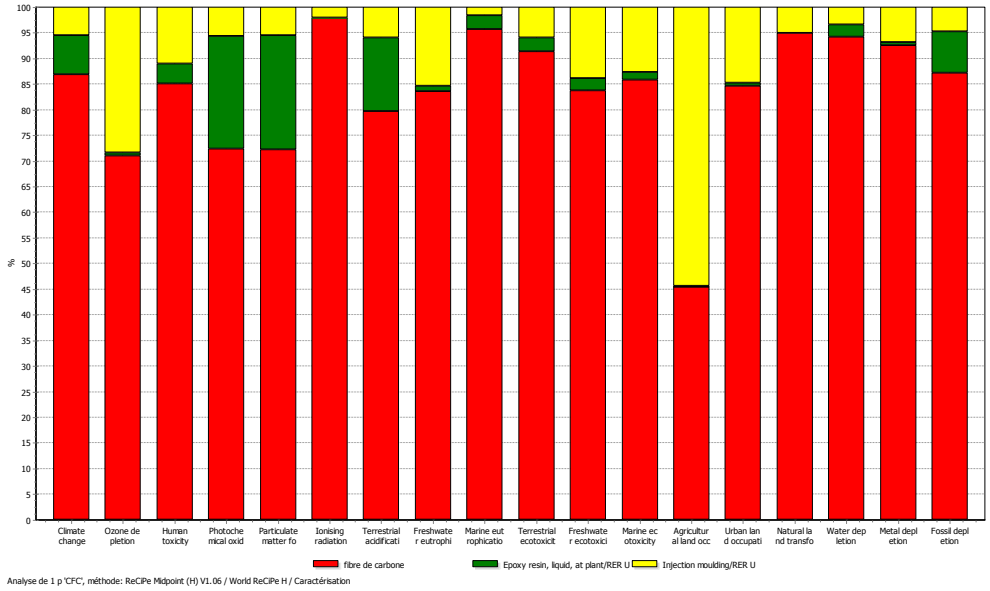


***Figure 1.*** *Analyse de l'impact de la fabrication de 1 kg de composite à renfort carbone (CFC), selon la méthode de calcul d'impact ReCiPe Midpoint (H) basée sur les données de Duflou et al. [2] (rouge = renfort carbone, vert = matrice époxy, jaune = procédé de mise en œuvre)*

production comme fibres ou prépregs inutilisés, chutes de pièces, etc.) qui éviterait un nouveau cycle de production de ses constituants, *voire même limité à la seule récupération des fibres*, devient une option incontournable.

## 2.4 Législatif

La réponse à ces inadéquations techniques, économiques et environnementales consiste donc à viabiliser le développement de composites à renfort recyclé. En ce sens, les directives européennes obligent d'ores et déjà les industries à améliorer le taux de recyclabilité de leurs produits (et donc des composites), c.-à-d. le pourcentage massique réellement recyclé dans les filières de traitement existantes. En effet, l'Union européenne impose d'importantes restrictions sur l'enfouissement [3] ou la valorisation énergétique (incinération [4]) de ces matériaux. Nous ne les détaillerons pas ici car ces options de fin de vie sont en effet considérées comme non durables ; elles doivent en effet s'effacer au profit d'un réel *recyclage*. La directive européenne sur la gestion des déchets le définit comme étant « toute opération de valorisation par laquelle les déchets sont retraités en produits, matières ou substances aux fins de leur fonction initiale ou à d'autres fins. Cela inclut le retraitement des matières organiques, mais n'inclut pas la valorisation énergétique, la conversion pour l'utilisation comme combustible ou pour des opérations de remblayage » [4]. Toutefois, le recyclage des composites à proprement parler reste encore peu mentionné dans la législation. Il est indirectement évoqué dans les directives fixant les taux de recyclage et de valorisation des constituants d'un produit. Par exemple, la directive européenne relative aux véhicules hors d'usage (VHU) [5] détaille les contraintes de démantèlement, réutilisation, recyclage et valorisation des composants/matériaux des véhicules en fin de vie. Elle impose ainsi qu'à partir de 2015, 85 % en masse des nouveaux véhicules soit réutilisé ou recyclé, 10 % valorisé énergétiquement, et 5 % mis en décharge.

Toutefois, l'évolution constante de ces directives impose d'ores et déjà de s'assurer de la recyclabilité des constituants du composite avant de les intégrer en masse dans le produit.

# 3 Fin de vie des composites à renfort carbone et matrice thermodurcissable

La fin de vie d'un matériau composite se décompose en différentes opérations : (i) la dépollution, (ii) la découpe ou le démontage des pièces de la structure initiale, (iii) idéalement, une étape de tri et d'identification de la nature des renforts présents dans le produit à traiter, basée principalement sur un suivi des données techniques du produit, (iv) si possible, l'élimination d'éléments pouvant parasiter la qualité du procédé de recyclage (p. ex. rivets, inserts, protections thermiques, etc.), (v) une mise aux dimensions du composite à celles du dispositif retenu (taille du réacteur, four ou broyeur utilisé), (vi) la phase de recyclage à proprement parler, et enfin (vii) le reconditionnement du matériau recyclé.

Chacune de ces étapes influe sur la qualité du matériau recyclé, c'est-à-dire ses propriétés physico-chimiques et mécaniques. Détaillons tout d'abord les techniques de recyclage envisageables.

## 3.1 Techniques de recyclage

Il existe plusieurs techniques de recyclage des composites à renfort carbone et matrice organique [7], [8] [9], [10]. Tout d'abord, le recyclage mécanique consiste à broyer intégralement le composite. C'est un procédé bon marché, mais très agressif pour les constituants (en particulier le renfort), et qui se réduit donc à une simple valorisation matière. Un réel recyclage passe donc par la séparation du renfort de la matrice. Le recyclage thermique (p. ex. par pyrolyse) induit cependant une déstructuration de l'architecture fibreuse ou une dégradation des propriétés du renfort [11]. Seul le recyclage chimique semble offrir les perspectives les plus prometteuses. Basé sur la solvolyse organique ou aqueuse de la matrice, il inclut toutes les méthodes de recyclage à froid, avec [11] ou sans [12] adjonction de produits chimiques. Ce procédé permet de récupérer des fibres de carbone assez longues (en fonction toutefois des dimensions de la pièce à recycler et de celles du réacteur), en préservant leurs propriétés mécaniques (p. ex. 90 %, voire plus de celles de fibres neuves) [12], [13], et ne se limite donc pas à une simple valorisation matière.

## 3.2 Choix d'un recyclage partiel des composites à renfort carbone

Puisque dans la mise en œuvre d'une pièce composite, la fibre est la plus impactante des points de vue environnemental et économique, le recyclage du composite, même limité à celui du seul renfort, peut donc être avantageux au vu des propriétés physiques (conservation d'une certaine longueur de fibre) et mécanique (p. ex. contrainte à rupture) que recouvre le constituant de seconde génération. Le procédé de solvolyse aqueuse mise en œuvre à l'ICMCB (température de l'ordre de 400 °C et pression de 250 bars) est le seul qui permette ce *recyclage*, même *partiel* (la matrice est dégradée). Enfin, O. Mantaux et A. Gillet du département MPI de l'I2M - Bordeaux ont développé par ailleurs un prototype permettant le conditionnement de semi-produits carbonés de seconde génération (bandes de renfort unidirectionnel), dans une forme attractive pour les utilisateurs (c.-à-d. les concepteurs).

# 4 Cycle de vie de la fibre

Pour étudier la viabilité du recyclage d'un composite à renfort carbone et matrice époxy, il faut prendre en compte l'ensemble des étapes de son cycle de vie, de sa fabrication jusqu'au traitement de fin de vie (cf. § 3). L'ACV qui a été réalisée suit les étapes classiques définies par les normes ISO 14040 [14].

## 4.1 Périmètre d'étude et inventaire

Pour l'étude du cycle de vie, nous avons choisi en premier lieu de nous référer aux données de Duflou *et al.* [2] concernant la phase de fabrication. Les quantités sont toutefois rapportées à la mise en œuvre de 1 kg de composite.

En revanche dans les résultats présentés, nous avons choisi de mettre hors champ d'étude la phase d'utilisation. En effet, le seul entrant à renseigner concernerait éventuellement le transport en utilisation. Or comme assez classiquement, il s'avère après simulation, que ce facteur ne contribue que très peu aux impacts globaux (inférieur à 5 %).

Enfin concernant la phase de fin de vie, deux scénarios ont été modélisés. Le premier correspond à ce qui est actuellement fait : les pièces composites à fibre de carbone sont enfouies. Le second scénario consiste à recycler les fibres de carbone et à dégrader la matrice époxy. Ce procédé de recyclage tel qu'il a été développé en laboratoire (ICMCB) consiste en (i) la solvolyse de la résine à proprement parler, et (ii) l'oxydation hydrothermale de l'effluent qui permet de purifier l'eau utilisée pour le procédé, alors chargée des composants matriciels. Ainsi, le dispositif utilise énergie, eau et oxygène, et n'émet que de l'eau et du dioxyde de carbone (Figure 2).

## 4.2 Analyse du cycle de vie de la fibre

L'analyse de cycle de vie a été réalisée grâce au logiciel SimaPro. La méthode de calcul d'impact choisie est *ReCiPe Midpoint (H)*. La modélisation a été faite de telle sorte que le *matériau évité* soit la fibre de carbone. En d'autres termes, recycler les fibres permet d'éviter la production de nouveaux renforts à partir de ressources non renouvelables (Figure 3).

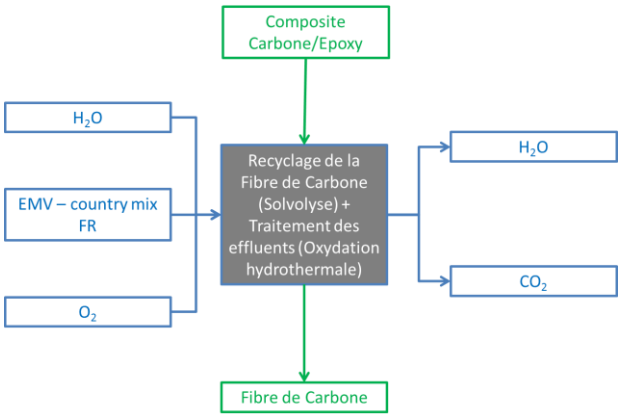


***Figure 2.*** *Inventaires des entrants et sortants du procédé de recyclage des fibres de carbone*

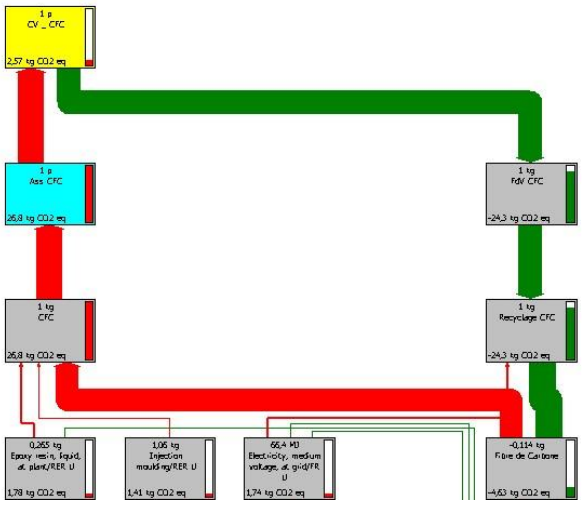


***Figure 3.*** *Détail de la visualisation en réseau des impacts du cycle de vie d'une pièce composite de 1 kg avec recyclage des fibres de carbone, sur le potentiel de réchauffement climatique (en kg $CO_2$ éq.)*

### 4.2.1 Validation environnementale

L'analyse de cycle de vie d'une pièce composite de 1 kg prenant en compte le recyclage du renfort montre tout l'intérêt de cette option de fin de vie. En effet, elle permet presque de contrebalancer la totalité des impacts environnementaux liés à la production du composite (cf. Figure 4). Ceci permet par exemple de diviser par 10 les émissions de gaz à effets de serre par rapport à l'alternative d'enfouissement des composites (cf. Figure 5), et ce malgré un procédé de recyclage très consommateur en électricité. Le gain environnemental est alors en moyenne de 70 % selon la méthode de calcul d'impact ReCiPe Midpoint (H).

### 4.2.2 Validation économique

L'étude de marché réalisée par ALCIMED en 2010 [15] a montré qu'il y aura toujours des usages pertinents des fibres recyclées ou semi-produits de deuxième génération, quelles que soient leurs performances mécaniques, sous réserve toutefois que leur prix soit adapté. L'intégration des fibres de carbone recyclées n'est en effet intéressante que si le rapport prix/performances mécaniques est meilleur que celui de la fibre de verre. Par conséquent au vu de ses propriétés (cf. § 3.1), ce rapport devrait même être bien inférieur à celui de la fibre de carbone neuve, pour le renfort recyclé. Ainsi, la viabilité de la filière de recyclage sera assurée si le prix semi-produit de deuxième génération n'excède pas 70 à 80 % de celui de première génération.

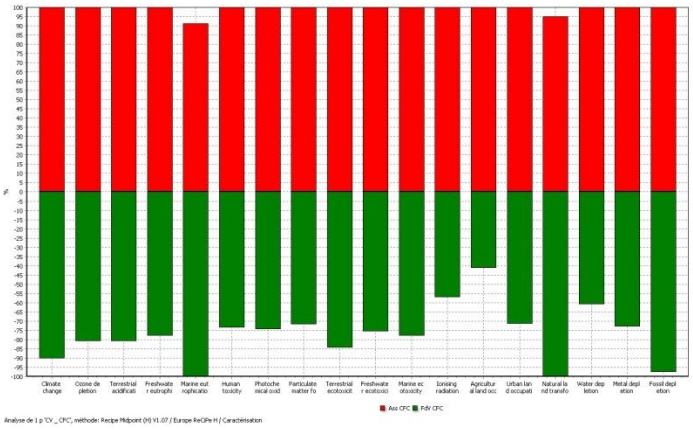

***Figure 4.*** *Résultats de l'ACV de 1 kg de composite avec recyclage des fibres de carbone. Recycler les fibres de carbone permet de contrebalancer les impacts environnementaux liés à la fabrication (rouge = mise en œuvre, vert = fin de vie)*

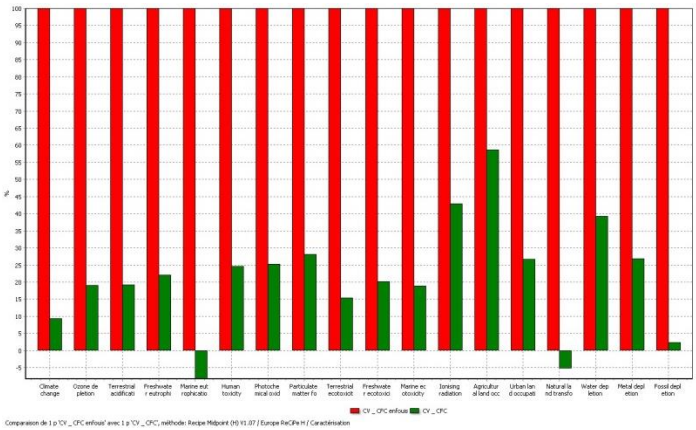

***Figure 5.*** *Comparaison des impacts de deux options de fin de vie : ACV de 1 kg de composite avec enfouissement (en rouge) et recyclage du renfort carbone (en vert)*

# 5 Conclusions et perspectives

Dans le contexte d'usage croissant des composites à fibre de carbone et matrice époxy, et sachant que ces matériaux seront bientôt directement ou indirectement (p. ex. VHU [5]) soumis à réglementation, il est essentiel de démontrer qu'ils peuvent être recyclables, et que la filière qui en dépendrait soit viable, aussi bien du point de vue économique qu'environnemental.

En choisissant de recycler par une solvolyse aqueuse les fibres de carbone, qui se révèlent être la source majeure des impacts environnementaux lors de la fabrication, on obtient un gain moyen de l'ordre de 70 % sur l'ensemble des éco-indicateurs (selon la méthode de calcul d'impact ReCiPe Midpoint (H)) par rapport à la fin de vie que subissent actuellement ces composites, c'est-à-dire l'enfouissement.

Du point de vue économique, et grâce d'une part au procédé de recyclage qui permet de récupérer des fibres de très bonne qualité, et d'autre part au procédé de remise en forme mis au point par l'I2M - Bordeaux qui permet d'obtenir un semi-produit facilement utilisable, le rapport prix/performances mécaniques de la fibre recyclée devrait être inférieur à celui de la fibre de carbone neuve et de la fibre de verre.

# 6 Remerciements

Les auteurs remercient les acteurs du projet RECCO.

# 7 Références

[1] K. H. Wong, S. J. Pickering, T. A. Turner et N. A. Warrior, «Preliminary feasibility study of reinforcing potential of recycled carbon fibre for flame-retardant grade epoxy composite,» chez *Composites Innovation 2007. European Event on Composites for Improved Sustainability and Environmental Performance*, Barcelona (España), 2007.

[2] J. R. Duflou, J. De Moor, I. Verpoest et W. Dewulf, «Environmental impact analysis of composite use in car manufacturing,» *CIRP Annals - Manufacturing Technology,* vol. 58, n° %11, pp. 9-12, 2009.

[3] Conseil de l'Union européenne, *Directive 1999/31/CE du 26 avril 1999 concernant la mise en décharge des déchets,* 1999, pp. 1-19.

[4] Parlement européen et Conseil de l'Union européenne, «Directive 2008/98/CE du 19 novembre 2008 relative aux déchets et abrogeant certaines directives,» *Journal officiel de l'Union européenne,* n° %1L 312, pp. 3-30, 22 11 2008.

[5] Parlement européen et Conseil de l'Union européenne, «Directive 2000/53/CE du 18 septembre 2000 relative aux véhicules hors d'usage,» *Journal officiel de l'Union européenne,* n° %1L 269, pp. 34-42, 21 10 2000.

[6] S. Pickering, «Recycling technologies for thermoset composite materials—current status,» *Composites: Part A,* vol. 37, n° %18, pp. 1206-1215, 2006.

[7] C. MORIN, A. SERANI, F. CANSELL et C. AYMONIER, *Near Sub- and Supercritical solvolysis of Carbon Fibres Reinforced Polymers (CFRPs) for Recycling Carbon Fibers as a Valuable Resource: State of the Art.,* 2012.

[8] Y. Liu, L. Meng, Y. Huang et J. Du, «Recycling of Carbon/Epoxy Composites,» *Journal of Applied Polymer Science,* vol. 94, n° %15, pp. 1912-1916, 2004.

[9] S. Pimenta et S. T. Pinho, «Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook,» *Waste Management,* vol. 31, n° %12, pp. 378-392, 2011.

[10] P. Krawczak, «Recyclage des composites,» *Techniques de l'Ingénieur ,* n° %1AM 5 895, pp. 1-17.

[11] O. Mantaux, C. Aymonier et M. Antal, «Recycling of Carbon Fibre Reinforced Composite Materials with Supercritical Water Dissolution,» chez *16èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC 16)*, Toulouse, 2009.

[12] N. Perry, F.-X. Kromm, O. Mantaux et A. Pilato, «Composite Eco-Design,» chez *International Conference on Advances in Production Management Systems (APMS 2010)*, Como (Italia), 2010.

[13] ISO, *ISO 14040:2006 Management environnemental. Analyse du cycle de vie. Principes et cadre,* 2006.

[14] Alcimed, *Evaluation du gisement de fibres de carbone à recycler et de leur valorisation pour le consortium RECCO,* 2010.