

À la recherche de traces d'un polluant organique persistant dans du polystyrène recyclé

CONTEXTE

- De nos jours, la stratégie des « 3 R » - Réduire / Réutiliser / Recycler - est communément appliquée afin d'éviter que de grandes quantités de matériaux ne prennent le chemin des dépotoirs.
- Dans l'industrie des plastiques, bien que sept codes de recyclage aient été adoptés par la *Society of Plastic Industries*, ce sont principalement le polytéréphthalate d'éthylène - PET, le polyéthylène haute densité - HDPE et le polyéthylène basse densité - LDPE qui sont régulièrement recyclés.
- Le recyclage du polystyrène expansé (PSE), mieux connu sous le nom de Styrofoam, pose un problème additionnel : son transport. Il est tellement léger que plusieurs camions sont nécessaires pour amener des quantités significatives au centre de recyclage.
- Polystyvert est une PME innovante, qui a développé un nouveau processus de recyclage du PSE. Les clients industriels disposent de récipients remplis d'un solvant approprié pour la dissolution du polymère. Lorsque la solution a atteint le point de saturation, elle contient alors environ 300 kg de PS. Un camion de 53 pieds peut alors acheminer 8 000 kg de polymère dissous vers l'usine de recyclage, alors que seulement 700 kg de PSE solide pourraient être transportés.

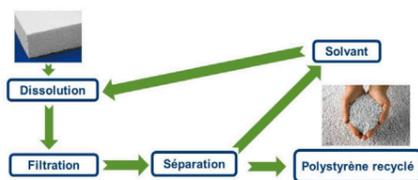


Figure 1. Schéma du procédé de Polystyvert

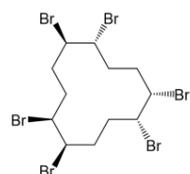


Figure 2. Structure de l' α -HBCD

- L'hexabromocyclodécane, HBCD ($C_{12}H_{18}Br_6$), est un retardateur de flamme qui était couramment utilisé dans les panneaux d'isolation des bâtiments. Seize diastéréoisomères différents peuvent être obtenus avec des atomes de brome répartis en trois paires sur des carbones adjacents, comme le montre la Figure 2, en fonction des positions axiales et équatoriales des atomes d'halogène. Cependant, seuls trois isomères sont présents dans le produit commercial, identifiés α -, β - et γ -HBCD.
- Polystyvert désire s'assurer que leur procédé permet d'éliminer l'hexabromocyclodécane, HBCD, qui est aujourd'hui interdit et classé comme un polluant organique persistant, POP, selon la convention de Stockholm.
- Une méthode analytique a été développée à TransBIOTech pour quantifier les traces de HBCD par chromatographie liquide ultraperformante couplée à la spectrométrie de masse tandem à triple quadripôle pour vérifier l'efficacité de la décontamination du HBCD lors du procédé de recyclage.

RÉSULTATS

Validation de la méthode

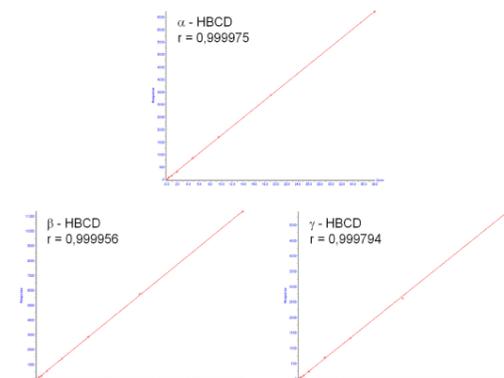


Figure 5. Droites de calibration obtenues pour les trois isomères de HBCDs. Le domaine linéaire va de 0,20 à 40 ng/mL pour α -HBCD et de 0,10 à 20 ng/mL pour β - et γ -HBCD.

Tableau 2. Paramètres de validation pour l'analyse UPLC-QQQ des HBCDs.

Paramètre	α	β	γ
Limite de détection (fg sur colonne)	8	3	5
Limite de quantification (fg sur colonne)	25	10	16
Limite de linéarité (ng/mL)	40	20	20
Récupération (%)	83 \pm 10	100 \pm 11	91 \pm 10
Répliquabilité (%)	4,8	5,7	9,8
Répétabilité (%)	5,8	6,2	11,3

- Une méthode robuste a été développée et validée pour l'analyse de trois isomères de l'hexabromocyclodécane, α -, β - et γ -HBCD.
- Le spectromètre de masse à triple quadripôle *Waters Xevo TQ-S*, couplé au UPLC *Acquity I-Class*, démontre une superbe sensibilité pour la détection de ces polluants organiques persistants, qui sont aujourd'hui bannis en Europe et au Canada selon la Convention de Stockholm et sont en réévaluation par l'EPA américaine.

MÉTHODOLOGIE

Préparation de l'échantillon

- Une masse de 100 mg de polystyrène est placée dans 2 mL de solvant et le mélange est mis au bain à ultrasons jusqu'à la dissolution complète du polymère. Le polymère est ensuite précipité à l'aide d'un autre solvant. Après centrifugation, le surnageant est recueilli puis évaporé à sec.
- L'échantillon est reconstitué dans 3 mL de solvant et est ensuite purifié sur une cartouche SPE. L'éluat est évaporé à sec et repris dans la phase mobile.

Conditions chromatographiques (UPLC-QQQ)

- Le développement et la validation de la méthode analytique pour le dosage des trois isomères de HBCD a été effectuée sur un système de chromatographie en phase liquide *Waters Acquity I-Class* à ultraperformance, UPLC, couplé à un spectromètre de masse à triple quadripôle *Waters Xevo TQ-S*. La séparation a été réalisée sur une colonne *Acquity UPLC* avec des particules inférieures à 2 μ m.
- La séparation des trois isomères et les transitions MRM utilisées pour la quantification sont présentées à la Figure 4 et dans le Tableau 1.



Figure 3. Spectromètre de masse à triple quadripôle *Waters Xevo TQ-S*, couplé au système chromatographique UPLC *Acquity I-Class*.

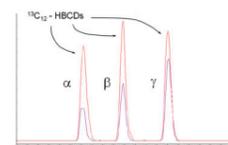


Figure 4. Séparation chromatographique UPLC pour les HBCDs (mauve) et les standards internes $^{13}C_{12}$ -HBCDs (rouge)

Tableau 1. Transitions MRM utilisées pour la quantification des HBCDs et pour standards internes $^{13}C_{12}$

Composé	Parent (m/z)	Fillé (m/z)
HBCDs	641	79
HBCDs	641	81
$^{13}C_{12}$ HBCDs	653	79
$^{13}C_{12}$ HBCDs	653	81

AVANCÉE TECHNOLOGIQUE ET COMPÉTIVITÉ

- Le procédé de recyclage du polystyrène expansé de Polystyvert, dont le concept est unique sur le marché, constitue une percée technologique qui permet de réduire énormément les coûts de transport du PSE vers le site de recyclage.
- La méthodologie analytique du HBCD développée à TransBIOTech durant ce projet permet à l'entreprise de démontrer aux agences réglementaires que leur procédé de recyclage élimine ce polluant organique persistant banni par la convention de Stockholm. Les limites de détection et de quantification pour les trois isomères permettent de démontrer que la résine recyclée de Polystyvert est d'une pureté qui se situe sous les seuils définis par la réglementation.
- Polystyvert est ainsi en mesure de démontrer aux investisseurs que son modèle d'affaires est viable et prometteur.

IMPACT ENVIRONNEMENTAL

- En développant cette technologie d'élimination du HBCD dans le polystyrène, Polystyvert permettra le respect des normes canadiennes environnementales, en plus de participer directement au maintien d'une bonne santé de l'écosystème.
- Ce nouveau procédé pour recycler le polystyrène va permettre de réduire massivement les coûts et les émissions atmosphériques associés au transport du polystyrène.

RETOMBÉES SUR LA FORMATION

Le professeur-chercheur associé projet enseigne au *Département de chimie et techniques de chimie* du *Cégep de Lévis* et dispense des cours dans le programme de *Techniques de laboratoire – Voies Biotechnologies et Chimie analytique*. L'expertise et les habiletés développées dans le cadre du projet sont réinvesties dans ses cours, sous forme d'exemples concrets d'applications. Le projet a permis de former un stagiaire terminant le programme de *Techniques de laboratoire – Chimie analytique* du *Cégep de Lévis-Lauzon*.

PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Le projet est effectué sous le sceau de la confidentialité. Les méthodologies développées et les résultats sont l'entière propriété de Polystyvert.

FINANCEMENT

Ce projet a été financé dans le cadre d'un programme de subvention d'engagement partenarial, SEP, du CRSNG avec participation de Polystyvert.

PARTENAIRES

Polystyvert / Waters

ÉQUIPE DE RÉALISATION

BROCHU, Mylène, chimiste, chercheuse
CHAMPAGNE, Jean-Philippe, technicien
LAFRANCE, Claude-Paul, chimiste, professeur-chercheur
MAHEUX, Aaxim, chimiste, chef du secteur de chimie et biochimie analytique