

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie Chimique
Projet de Fin d'Etudes
En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Thème :

«Contribution à l'étude du recyclage des polymères utilisés dans l'emballage alimentaire»

Etudié par :

BOUBEKEUR Bachir

Soutenu le 19 juin 2014 devant le jury suivant :

| | | |
|----------------------|--------------|------------------------------|
| Présidente : | F.MEZIANI | Maitre assistante A, ENP |
| Examineurs : | T.AHMED-ZAID | Professeur, ENP |
| | Y.TCHOULAK | Maitre assistante A, ENP |
| Rapporteurs : | A.MEFTI | Maitre de conférences A, ENP |
| | F.SOUAHI | Professeur, ENP |

Promotion 2014

ملخص :

يرتبط الاهتمام المتزايد في تقييم النفايات البلاستيكية بانخفاض في موارد المواد الخام العالمية والتأثيرات السلبية لهذه المواد, التي تستخدم بشكل متزايد للتغليف, على البيئة. حيث تجرى العديد من الدراسات لتطوير عمليات الرسكلة التي تمثل الحل الأفضل.

يركز هذا العمل على رسكلة المواد البلاستيكية بشكل عام و PET خصوصا : واحد من البوليمرات المستخدمة بكثرة في تغليف المواد الغذائية . بعد تقدير حالة النفايات البلاستيكية وعمليات الرسكلة, حاولنا تقييم عملية الرسكلة المادية كميًا, وتحليل استهلاك الطاقة المرتبطة بها, تقييم الآثار الناتجة وتبسيط الضوء على الحاجة إلى إنشاء وحدات للرسكلة وإبراز الفوائد الناتجة عن هذه العملية.

الكلمات الرئيسية : الرسكلة - PET - قارورة - عملية - الطاقة - الأثر

«*Contribution à l'étude du recyclage des polymères utilisés dans l'emballage alimentaire*»

Résumé :

L'intérêt croissant porté à la valorisation des matières plastiques usagées est lié à la diminution des ressources mondiales en matières premières fossiles et aux impacts négatifs sur l'environnement de ces matériaux qui sont de plus en plus utilisés pour l'emballage. Plusieurs recherches sont menées pour développer les procédés de recyclage, lequel constitue la meilleure solution.

Le présent travail s'intéresse au recyclage des matières plastiques en général et à celui du PET en particulier : l'un des polymères les plus utilisés dans l'emballage alimentaire. Après un état des lieux sur les déchets plastiques et les procédés de recyclage, nous avons tenté d'évaluer quantitativement un procédé de recyclage physique, d'analyser les consommations énergétiques associées, d'évaluer les impacts générés et de mettre en exergue la nécessité de mise en place d'unités de recyclage en soulignant les bénéfices engendrés par cette démarche.

Mots clés : Recyclage - PET - Bouteille - Procédé - Energie - Impact

«*Contribution to the study of recycling polymers used in food packaging*»

Abstract:

The growing interest in the recovery of plastics waste is related to the reduction of the world's fossil fuels and the negative environmental impacts of these materials which are increasingly used for packaging. Several studies are being conducted to develop recycling processes, which is the best solution.

The present work focuses on the recycling of plastics in general and that of PET in particular: one of the most used in food packaging polymers. After an inventory of plastic waste and recycling processes, we attempted to quantify a physical recycling process, analyze the energy consumption associated to assess the impacts generated and highlight the need to establishment of recycling units highlighting the benefits generated by this process.

keywords : Recycling - PET - Bottle - Process - Energy - Impact

Remerciements

J'adresse mes chaleureux remerciements a mes professeurs A.MEFTI et F.SOUAHI pour m' avoir proposé ce sujet intéressant et pour m'avoir guidé pendant ce travail avec leurs conseils et remarques pertinentes.

je remercie plus particulièrement mes enseignants :

Pr. F.MEZIANI de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury.

Pr. T.AHMED-ZAID et Pr Y.TCHOULAK d'avoir accepté d'être membres du jury et de juger mon travail avec leurs colossaux backgrounds.

Enfin, je remercie tous les enseignants et le personnel du Département de Génie Chimique.

Dédicaces

Je dédie ce travail à ma très chère mère et à mon adorable père

A mes sœurs Fatima et Hadjera

A mon frère Abdelkader et sa famille

A mon frère Amine

A toute ma famille

A mes amis

Et à tous ceux qui font partie de ma vie

Table des matières

| | |
|------------------------|--|
| Liste des tableaux | |
| Liste des figures | |
| Liste des abréviations | |

INTRODUCTION GENERALE

Chapitre I : Emballages et polymères

| | |
|--|----|
| I.1 Les emballages alimentaires..... | 4 |
| I.1.1 Les différents types d'emballages alimentaires..... | 4 |
| I.1.2 Caractéristiques des différents types d'emballages alimentaires..... | 5 |
| I.1.3 Les emballages alimentaires plastiques..... | 6 |
| I.1.4 Les additifs usuels des emballages alimentaires plastiques..... | 6 |
| I.1.5 Nomenclature et champs d'applications..... | 7 |
| I.1.6 Avantages et inconvénients des principales matières plastiques..... | 8 |
| I.2 La polymérisation..... | 9 |
| I.3 Classification des polymères..... | 10 |
| I.4 Le polyéthylène..... | 11 |
| I.4.1 Classification..... | 11 |
| I.4.2 Utilisation des films de PE dans les emballages..... | 12 |
| I.4.3 Le polyéthylène basse densité PEbd..... | 13 |
| I.4.5 Le polyéthylène haute densité (PEhd) | 15 |
| I.5 Le polypropylène (PP) | 17 |
| I.6 Le polyéthylène téréphtalate (PET) | 18 |
| I.6.1 Synthèse..... | 18 |
| I.6.2 Comportement mécanique et thermique..... | 20 |
| I.6.3 Propriétés barrières..... | 20 |
| I.6.4 Domaines d'utilisation du PET..... | 21 |

Chapitre II : Valorisation des déchets plastiques

| | |
|---|----|
| II.1 Sources et impacts des déchets plastiques..... | 24 |
| II.2 Types des déchets plastiques..... | 24 |
| II.3 Différentes méthodes de valorisation des déchets plastiques..... | 25 |
| II.3.1 Valorisation énergétique..... | 25 |
| II.3.2 Le recyclage chimique..... | 26 |
| II.3.2.1 La dépolymérisation..... | 26 |
| II.3.2.2 La pyrolyse..... | 27 |
| II.3.3 Le recyclage mécanique..... | 28 |
| II.4 Autres procédés en cours de développement..... | 30 |

Chapitre III : Recyclage du PET

| | |
|---|----|
| III.1 Valorisation du PET par recyclage..... | 32 |
| III.1.1 Recyclage physique du PET..... | 33 |
| III.1.2 Traitement chimique du PET..... | 36 |
| III.1.2.1 La glycolyse..... | 36 |
| III.1.2.2 La méthanolyse | 36 |
| III.1.2.3 L'hydrolyse..... | 36 |
| III.1.3 Avantages et inconvénients des procédés..... | 37 |
| III.2 Valorisation énergétique du PET par incinération..... | 37 |
| III.3 Technologie de recyclage..... | 38 |
| III.3.1 Ligne de recyclage du PET..... | 40 |
| III.3.2 Les applications | 41 |
| III.3.3 Polycondensation à l'état solide..... | 42 |
| III.4 Utilisation du PET recyclé mécaniquement..... | 42 |
| III.4.1 Dans l'emballage alimentaire..... | 43 |
| III.4.2 Dans les matériaux de construction..... | 44 |
| III.4.3 Dans les mélanges..... | 44 |
| III.5 Les contaminants du PET recyclé..... | 45 |
| III.5.1 Effet des acides..... | 46 |
| III.5.2 L'acétaldéhyde..... | 47 |
| III.5.3 L'eau..... | 47 |
| III.6 Dégradation du PET..... | 47 |

Chapitre IV : Etude d'impact économique et environnemental du recyclage du PET

| | |
|---|----|
| IV.1 Etat des lieux | 50 |
| IV.1.1 Eléments d'appréciations sur les DMA..... | 50 |
| IV.1.2 Evolution des DMA..... | 51 |
| IV.2 Contexte actuel du recyclage du PET..... | 52 |
| IV.2.1 Etat du marché du PET..... | 53 |
| IV.2.1.1 Consommation et débouchés..... | 53 |
| IV.2.1.2 Situation actuelle..... | 54 |
| IV.2.1.3 Situation prospective..... | 55 |
| IV.3 Etude d'une ligne de recyclage de bouteilles en PET..... | 56 |
| IV.3.1 Qualité du PET recyclé..... | 56 |
| IV.3.2 Procédés de recyclage..... | 56 |
| IV.3.3 Consommation du recyclage du PET en granulés recristallisés..... | 57 |
| IV.3.4 Calcul de bilan de consommation de la ligne du recyclage du PET..... | 58 |
| IV.4 Impact de la production et du recyclage du PET..... | 59 |
| IV.4.1 Les principaux résultats de l'ACV réalisée par Bio IS..... | 60 |
| IV.4.1.1 Bilan énergie primaire non renouvelable et Consommation d'eau..... | 60 |
| IV.4.1.2 Bilan effet de serre et pollution de l'eau..... | 60 |

| | |
|---|-----------|
| IV.5 Conclusion..... | 60 |
| CONCLUSION GENERALE..... | 61 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 62 |
| ANNEXES..... | 65 |

Liste des tableaux :

| | | |
|------------------------|---|----|
| Tableau I.1 : | Principaux avantages et inconvénients des différents types d'emballage..... | 5 |
| Tableau I.2 : | Différents types d'additifs ajoutés aux matières plastiques..... | 6 |
| Tableau I.3 : | Champs d'applications des matières plastiques utilisées dans les emballages..... | 7 |
| Tableau I.4 : | Avantages et inconvénients des matières plastiques utilisées dans les emballages..... | 9 |
| Tableau I.5 : | Familles de polyéthylènes et copolymères éthylène/ α -oléfinés..... | 12 |
| Tableau I.6 : | Propriétés mécaniques des polyéthylènes..... | 14 |
| Tableau I.7 : | Caractéristiques générales des Polyéthylènes basse densité..... | 14 |
| Tableau I.8 : | L'absorption d'eau..... | 18 |
| Tableau I.9 : | Principales propriétés du PET amorphe et du PET semi-cristallin..... | 20 |
| Tableau I.10 : | Propriétés barrières de PET amorphe et cristallin..... | 21 |
| Tableau I.11 : | Caractéristiques physico-chimiques et applications initiales et après recyclage..... | 22 |
| | | |
| Tableau II.1 : | Pouvoir calorifique de certains polymères et des carburants communs..... | 25 |
| Tableau II.2 : | Rendements des produits gazeux et liquides obtenus par pyrolyse du PEbd/PEhd | 27 |
| Tableau II.3 : | Répartition des produits gazeux obtenus par pyrolyse du PEbd et de PEhd | 28 |
| | | |
| Tableau III.1 : | procédés de recyclage..... | 37 |
| Tableau III.2 : | Propriétés de films PET/LCP (90/10) comparés aux matériaux vierges..... | 45 |
| Tableau III.3 : | Viscosité exigée du PET en fonction de son utilisation..... | 45 |
| Tableau III.4 : | Principales propriétés des paillettes de PET recyclé..... | 48 |
| | | |
| Tableau IV.1 : | Eléments d'appréciations sur les DMA..... | 50 |
| Tableau IV.2 : | Capacité de recyclage..... | 52 |
| Tableau IV.3 : | Offre et demande de PET recyclé pour les différentes applications..... | 54 |
| Tableau IV.4 : | Applications du PET recyclé et matériaux remplacés..... | 55 |
| Tableau IV.5 : | Consommations du recyclage du PET en granulés recristallisés par tonne entrante..... | 58 |
| Tableau IV.6 : | Consommation de la ligne de recyclage du PET..... | 59 |
| Tableau IV.7 : | Consommation énergétique totale..... | 59 |

Liste des figures :

| | | |
|------------------------|--|----|
| Figure I.1 : | Classification des polymères..... | 10 |
| Figure I.2 : | Marché de l’emballage plastique en Europe..... | 13 |
| Figure I.3 : | Les différents procédés de polymérisation..... | 13 |
| Figure I.4 : | Motif de répétition du polyéthylène téréphtalate..... | 18 |
| Figure I.5 : | Réaction d’estérification entre l’acide téréphtalique et l’éthylène glycol..... | 19 |
| Figure I.6 : | Réaction de transestérification entre le diméthyle téréphtalate et l’éthylène glycol.. | 19 |
| Figure II.1 : | Répartition des différents types de plastiques dans les déchets solides ménagers..... | 25 |
| Figure II.2 : | Les étapes du recyclage mécanique..... | 29 |
| Figure III.1 : | Evolution du tonnage de la collecte d’emballages plastiques en France..... | 32 |
| Figure III.2 : | Evolution de la répartition des plastiques dans la fabrication de Flaconnages..... | 33 |
| Figure III.3 : | Tri des matières plastiques collectées et recyclage..... | 34 |
| Figure III.4 : | Valeurs énergétiques de trois sources d’énergie..... | 38 |
| Figure III.5 : | Ligne de recyclage..... | 39 |
| Figure III.6 : | Ligne de recyclage du PET..... | 40 |
| Figure III.7 : | Domaines d’utilisation des paillettes de PET recyclé | 43 |
| Figure III.8 : | Réaction de transestérification du PET et PC | 44 |
| Figure III.9 : | Image d’une bouteille en PET..... | 46 |
| Figure III.10 : | Mécanisme de formation de l’acétaldéhyde..... | 47 |
| Figure IV.1 : | Composition des DMA en Algérie..... | 51 |
| Figure IV.2 : | Evolution des DMA en tonnes à l’horizon 2030 | 52 |
| Figure IV.3 : | Etapes du recyclage en granules..... | 57 |

Liste des abréviations :

| | |
|----------------------|--|
| ACV | Analyse du Cycle de Vie |
| AND | Agence Nationale des déchets |
| AT | Acide téréphtalique |
| BHET | Bishydroxyéthyltéréphtalate |
| CSDU | Centre de stockage des déchets ultimes |
| DMA | Déchets ménagers et assimilés |
| DMT | Diméthyle téréphtalate |
| DSM | Déchets Solides Ménagers |
| EG | Ethylène glycol |
| EVA | Ethyle vinyle acétate |
| EVOH | Ethylène alcool vinylique |
| HCl | Chlorure d'hydrogène |
| FdV | Fin de Vie |
| IV | Indice de viscosité |
| KWh | Kilo Watt heure |
| LCP | Liquid Cristal Polymer |
| MEG | Mono-éthylène glycol |
| MJ | Mégajoule |
| Pa | Pascal |
| PA | Polyamide |
| PC | Polycarbonates |
| PCI | Pouvoir calorifique inférieur |
| PCL | Polymère à cristaux liquide |
| PEbd | Polyéthylène basse densité |
| PEhd | Polyéthylène haute densité |
| PET | Polyéthylène téréphtalate |
| PG | Propylène glycol |
| PMMA | Polyméthyle méthacrylate |
| PP | Polypropylène |
| PS | Polystyrène |
| PTT | Polytriméthylène téréphtalate |
| PU | Polyuréthanes |
| PVC | Polychlorure de vinyle |
| T_c | Température de cristallisation |
| T_d | Température de début de dégradation |
| TEG | Tri éthylène glycol |
| T_f | Température de fusion |
| T_g | Température de transition vitreuse |
| TPE | Elastomères thermoplastiques |
| VI | Viscosité intrinsèque |
| η | Viscosité dynamique |

INTRODUCTION GENERALE

Le développement durable est une notion récente de plus en plus prise en compte dans notre quotidien, elle dépend en grande partie de la réduction des déchets et/ou de leur gestion. Celle-ci passe par leur traitement en vue de leur récupération ou de leur recyclage. Une grande partie des déchets est constituée de matières plastiques utilisées dans des produits de commodité, des appareils électroménagers, du bâtiment, du transport,....

L'industrie du plastique connaît depuis 1960 une croissance remarquable, pour atteindre en 2012, une production mondiale de 280 millions de tonnes (Europlastique). Mais cette forte production, donc, forte consommation, génère ainsi un gros volume de déchets qui s'accumulent dans la nature, notamment les polymères de commodité, tels que le PE, le PP, PET...provoquant ainsi des problèmes écologiques et environnementaux du fait de leur résistance à la biodégradation qui constitue un inconvénient majeur.

Au cours des dernières années, les emballages en matière plastique ont pris un essor considérable. Actuellement, l'industrie de l'emballage plastique opère de manière importante dans les secteurs de la cosmétique, de la pharmacie et de l'agroalimentaire. En effet, plus de 70% des aliments sont conditionnés aujourd'hui dans des contenants en plastique.

Ces matériaux présentent l'avantage d'être peu coûteux (matière première), légers, résistants à la chaleur et aux chocs, et d'être faciles à mettre en œuvre (températures de mise en œuvre inférieures à 300°C). Ils sont également recyclables ou incinérables, ce qui permettra, après développement des filières de recyclage, d'éviter leur amoncellement dans les décharges publiques (Pennarrun P.Y, 2001).

Ces aspects pratiques de l'emballage alimentaire plastique en font le meilleur matériau de ce 21ème siècle. De ce fait, le recyclage est devenu au fil des ans une nécessité écologique et un enjeu économique important, vu que l'utilisation actuelle d'emballages alimentaires (entre autres) est en constante augmentation.

L'intérêt de développer les procédés de recyclage de matériaux de grande consommation comme les bouteilles alimentaires est grand, puisque cela permettra de pallier aux problèmes environnementaux de stockage des déchets et contribuera à augmenter de façon sensible la durée de vie du matériau.

Bien entendu, l'intérêt croissant porté à la valorisation des matières plastiques pour des considérations économiques peut être lié à la diminution des ressources mondiales en matières premières et à la législation concernant la protection de la nature et la préservation de la qualité de l'environnement (pollueur-payeur).

Parmi ces plastiques, le polyéthylène téréphtalate occupe une place importante étant donné son utilisation croissante, en particulier, pour l'emballage des boissons. En effet des millions de tonnes de déchets de polyéthylène téréphtalate sont produits annuellement dans le monde (valorplast). Le recyclage du PET n'est pas aisé à cause de sa dégradation, pendant le retraitement, causée par la température, la présence d'humidité et des contaminants. La dégradation, conduit à la diminution de la masse moléculaire et à la perte de propriétés. Celles-ci peuvent être améliorées de diverses façons : en augmentant la masse moléculaire par des allongeurs de chaînes, en renforçant le PET avec des argiles ou en le mélangeant avec d'autres polymères présentant de bonnes propriétés.

Ce travail a pour but de se pencher sur la question du recyclage des polymères utilisés dans l'emballage alimentaire en particulier le PET et le PEhd utilisés dans les bouteilles plastiques. La première étape consiste à faire une synthèse bibliographique sur le sujet en insistant sur les derniers développements en ce qui concerne les procédés de recyclage et la réutilisation du matériau. Il s'agit aussi de faire un état des lieux sur les déchets plastiques en Algérie. Dans un second temps, nous allons nous efforcer, moyennant une estimation des capacités existantes d'effectuer une étude technique d'une unité de recyclage en analysant les consommations énergétiques avec des perspectives de réutilisation du matériau recyclé.

L'intérêt de ce travail est d'aborder une question épineuse et d'actualité dans un contexte de fort développement économique de notre pays caractérisé par une augmentation spectaculaire de la consommation, avec au premier plan les produits alimentaires, dont les emballages envahissent notre environnement.

Le développement des procédés de recyclage constitue une solution à ce problème, surtout s'il est utilisé de manière systématique, adaptée et rationnelle : Evaluation des capacités, dimensionnement des unités, offrant ainsi des possibilités d'investissement pouvant participer à la création d'emploi. Ce travail pourrait permettre d'y contribuer.

Chapitre I :

Emballages et polymères

Les polymères représentent une classe de matériaux de plus en plus importante dans le domaine de l'emballage. Actuellement, ils concurrencent les métaux et les autres matériaux, grâce à leurs propriétés physiques remarquables et leur caractère recyclable. Les polymères de commodité sont produits industriellement à l'échelle de millions de tonnes annuellement, par le procédé de polymérisation. Ils répondent au nombre de cinq : PE (haute et basse densité), PET, PVC, PP et PS.

I.1 Les emballages alimentaires :

Presque tous les aliments (eau, jus, huile, fromage, pâtes, bonbons, sucre, café, produits en conserve...) ne peuvent être élaborés ou commercialisés que s'ils sont contenus dans un matériau appelé emballage qui a pour principal objectif la conservation et la protection de l'aliment sans risque pour les consommateurs dans un délai acceptable.

L'emballage alimentaire est conçu pour garantir certaines fonctions :

- **Protection et conservation** : Préserver le produit contre les agressivités extrinsèques (choc, poussières, corrosion, moisissures) et prolonger sa durée de vie.
- **Manutention, distribution** : Faciliter le transport, l'agencement et le stockage.
- **Information**: Renseigner les consommateurs sur l'aliment (donnée nutritionnelle, date de péremption).
- **Marketing**: Inciter l'acheteur à acheter le produit (le design joue un rôle attractif).
- **Recyclage** : Valoriser les déchets provenant des emballages pour réduire son impact sur l'environnement.

I.1.1 Les différents types d'emballages alimentaires :

Une classification des emballages a été adoptée par Gontard suivant leur finalité. Les emballages sont classés en trois catégories : (Arabi W, Saidi S., 2013)

- Emballage de vente ou emballage **primaire** : Il contient le produit et est en contact direct avec ce dernier. Il constitue un article de vente destiné au consommateur, on citera en exemple : boîte métallique, canette de limonade, bouteille en plastique, pochon de lait.
- Emballage groupé ou emballage **secondaire** : Il contient un produit emballé donc il n'est pas en contact direct avec lui, ce second emballage lui offre une protection afin de ne pas détériorer le produit, cependant il peut contenir un article ou regrouper plusieurs, par ex : des céréales emballées dans un sachet plastique puis dans un carton.
- Emballage de transport ou emballage **tertiaire**, Il est dédié au déplacement, le stockage et la distribution du produit par lot, par exemple : les casiers à bouteilles, des caisses en carton épais, des palettes en bois, etc.

I.1.2 Caractéristiques des différents types d'emballages alimentaires :

Chaque type de matériau présente des caractéristiques qui lui sont propres et qui justifient son utilisation pour une ou plusieurs catégories d'aliments. Ainsi, le tableau I.1 donne une idée sur les avantages et inconvénients de chaque emballage.

Les principaux matériaux utilisés pour la fabrication d'emballages sont (par ordre décroissant selon l'utilisation) : (Arabi W, Saidi S., 2013)

- Le papier, et le carton (boîtes de céréales, fromage, levure).
- Le plastique (jus, eau minérale, beurre).
- Le verre (boissons gazeuses, huile d'olive)
- Le métal (boîtes de conserves, canettes métalliques).

Tableau I.1: Principaux avantages et inconvénients des différents types d'emballages

Source du tableau : (Arabi W, Saidi S., 2013)

| Matériaux d'emballage | Avantages | Inconvénients |
|-----------------------|--|---|
| Papier-carton | -Légers , souples et biodégradables -A caractère recyclable -Faible coût | -Sensibilité à l'humidité (donc utilisables pour produits peu humides ou à durée de vie courte). -Résistance mécanique limitée -Opacité |
| Tous plastiques | -Large gamme de formes et de propriétés -Soudure facile -Légers et imprimables -Faible cout -Stockables dans un volume réduit -A caractère recyclable | -Inertie limitée : migration possible d'éléments nocifs -Résistance à la chaleur limitée -Non biodégradables - parfois perméables à l'eau et aux gaz |
| Verre | -Inertie élevée : sécurité du consommateur -Très bonnes propriétés barrières -Impression possible -Réutilisation et recyclage | -Poids très supérieur aux autres matériaux -Fragile , cassable -Encombrant au stockage et transport -Cout parfois élevé |
| Métal | -Bonnes propriétés barrières -Très bonne résistance mécanique et à la chaleur -Recyclable | -Corrosion possible -Sensible aux chocs au niveau des fermetures -Réutilisation limitée -Opacité |

Par conséquent, le choix d'un emballage se fera sur la base de ses caractéristiques qui ont été pour la grande majorité d'entre elles évaluées précisément et à de nombreuses reprises par divers experts et en adéquation avec le contenu envisagé.

I.1.3 Les emballages alimentaires plastiques : Le plastique est devenu un élément incontournable des emballages alimentaires, ces derniers sont les premiers débouchés de la matière plastique. Il est très répandu et s'impose sur le marché et dans tous les domaines grâce à ses propriétés avantageuses telles que sa légèreté, solidité, son faible coût et peut parfois passer au four à micro-ondes.

I.1.4 Les additifs usuels des emballages alimentaires plastiques : Des additifs et adjuvants sont ajoutés à ces polymères de base pour améliorer ou ajuster leurs propriétés (qualité, stabilité, souplesse, teinte...). On essaie de pallier les défauts inhérents aux matières plastiques par l'incorporation d'**adjuvants** (faibles doses n'influençant pas les propriétés finales) et d'**additifs** (doses plus fortes pouvant changer les caractéristiques). Le tableau suivant rassemble les différents types d'additifs et leurs fonctions.

Tableau I.2 : Différents types d'additifs ajoutés aux matières plastiques

(Reyne M., 2002)

| Additifs | Effet | Nature | Matières plastiques | Taux d'emploi |
|--------------|---|--|-----------------------------|-------------------|
| Plastifiants | Donner de la souplesse et réduire la fragilité. | Phtalates, phosphates, stéarates, glycols, ... | PVC souple Cellulosiques | < 50% 10 à 20% |
| Stabilisants | S'opposer au vieillissement sous l'effet de la chaleur et des UV . | Sels de Pb, stéarates, huiles de soja époxydée, | Vinyliques | < 5% |
| Antioxydants | Lutter contre l'oxydation (UV, O ₂ , O ₃ , autres oxydants) | Amines aromatiques Dérivés phénoliques | Polyoléfines styréniques | <5% |
| Lubrifiants | Faciliter le démoulage, rendre les surfaces lisses et brillantes. | Stéarates de butyles, acides palmitiques et stéariques,... | PVC PS | ~1% |
| Colorants | Conférer un bel aspect | Pigments minéraux (oxyde métallique Cd, Cr, Fe, Mb...) | Toutes | <1% |

I.1.5 Nomenclature et champs d'applications :

Il est inimaginable de concevoir un monde sans plastique. Cette matière fabriquée à partir des dérivés du pétrole a littéralement envahi notre quotidien. Actuellement, tous les plastiques inventés au XX^{ème} siècle ont remplacé petit à petit les matériaux traditionnels comme le bois ou le métal. Les matières thermoplastiques sont devenues irremplaçables et omniprésentes dans les objets de notre vie quotidienne et ce, grâce à toutes leurs qualités (Roberston G.L, 2005).

Les fabricants offrent une très grande diversité de produits thermoplastiques dans le domaine de l'emballage alimentaire. Le tableau I.3 résume les principales matières plastiques utilisées.

Tableau I.3 : Champs d'applications des matières plastiques utilisées dans les emballages

source du tabelau : (Arabi W, Saidi S., 2013)


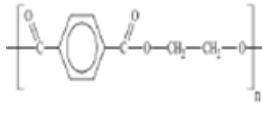

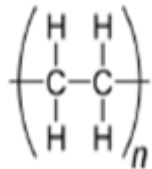

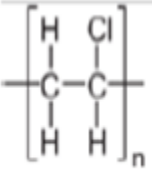

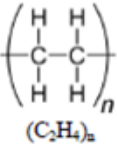

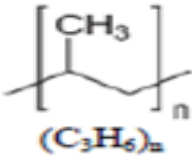

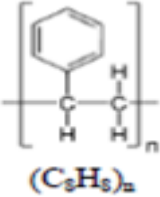

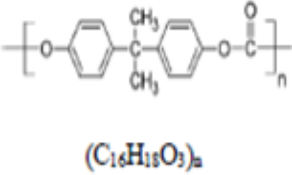
| Nomenclature | Formule | Champ d'applications |
|---|--|---|
|  PET Polyéthylène téréphtalate |  $(C_{10}H_8O_4)_n$ | Plastique très employé notamment dans les bouteilles d'eau, boissons gazeuses, l'huile de cuisine , etc. On le retrouve également dans certaines barquettes alimentaires voire dans certains sacs en plastique de cuisson car il résiste à des températures plus élevées. En film, il est surtout utilisé pour ses propriétés de scellage à n'importe quel autre matériau d'emballage et comme film moulant . C'est actuellement le plastique le plus recyclé . |
|  PEhd Polyéthylène haute densité |  $(C_2H_4)_n$ | Souvent utilisé pour les bouteilles de lait, détergents, jus de fruits, contenants pour congélation chaudière, barils et bouchon . Il représente 50 % du marché des bouteilles en plastique. En film il est souvent utilisé pour des doublures pour barils et boites en industrie alimentaire . Cout bas et bonne barrière à l'oxygène. |
|  PVC Polychlorure de vinyle |  $(C_2H_3Cl)_n$ | C'est le 2eme plastique le plus utilisé dans le monde (20%de l'ensemble des plastiques) après les polyéthylènes (32%), mais il est très peu utilisé comme emballage alimentaire. Cependant, il est utilisé pour des bouteilles et pots de miel, de confiture et de mayonnaise avec une excellente transparence. En film, il est utilisé aussi pour les manchons thermo-rétractables et sceaux de sécurité. N.B : Peut susciter la controverse à cause de sa teneur en chlore. |

Tableau I.3 (suite) : Champs d'applications des matières plastiques utilisées dans les emballages

| | | |
|--|---|--|
|  <p>PEbd Polyéthylène basse densité</p> |  <p>$(C_2H_4)_n$</p> | <p>Généralement utilisé pour certains sacs ou emballages plastiques (sachets, bouteilles comprimables, bouchons ou capsules, aliments congelés) mais également dans les tasses qui sont destinés à accueillir des liquides chauds.</p> <p>En film, il est utilisé pour stabiliser les caisses ou palettes (étirables, ou thermo rétractables). Cout bas et barrière moyenne à l'oxygène.</p> |
|  <p>PP Polypropylène</p> |  <p>$(C_3H_6)_n$</p> | <p>Utilisé pour certaines tasses pour enfants, gourdes souples réutilisables pour sportifs, réipients alimentaires réutilisables, pots de yaourt, de lait et de margarine. Il est surtout le plus utilisé pour le remplissage chaud et les couvercles. Cout bas et barrière à l'humidité.</p> |
|  <p>PS Polystyrène</p> |  <p>$(C_8H_8)_n$</p> | <p>Utilisé principalement pour les gobelets et contenants thermoformés ou par injection. En alimentaire, surtout présent dans les barquettes et contenants en styromousse pour les produits frais et emballage de protection. Le PS expansé est surtout utilisé comme support pour rouleau d'étiquettes. Ne jamais chauffer les aliments dans les récipients en PS (peut représenter des risques pour la santé).</p> |
|  <p>Autres Ex: Polycarbonate</p> |  <p>$(C_{16}H_{14}O_3)_n$</p> | <p>Le symbole 7 regroupe l'ensemble des plastiques qui n'entrent pas dans les catégories précédentes et notamment le polycarbonate. Il est utilisé pour les biberons et certaines tasses pour bébé en polycarbonate translucide et rigide, tout comme les bonbonnes d'eau de 20 litres.</p> |

I.1.6 Avantages et inconvénients des principales matières plastiques :

Le plastique reste une alternative très intéressante aux problèmes d'emballages actuels. Il existe une multitude de matières plastiques utilisées dans l'industrie alimentaire, car cette matière présente de grands avantages mais certains inconvénients. Le tableau I.4 résume

l'ensemble des avantages et inconvénients des plus importantes matières plastiques utilisées dans les emballages.

Tableau I.4 : Avantages et inconvénients des matières plastiques utilisées dans les emballages

source du tableau : (Arabi W, Saidi S., 2013)

| Principales résines plastiques | Avantages | Inconvénients |
|---|--|--|
| PET | <ul style="list-style-type: none"> - Très transparent - Bonne résistance mécanique - Peu perméable aux gaz (bouteille) | <ul style="list-style-type: none"> - Prix élevé |
| PEhd | <ul style="list-style-type: none"> - Le moins cher et le plus produit - Léger - Résiste aux températures de congélation | <ul style="list-style-type: none"> - Forte perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau |
| PVC | <ul style="list-style-type: none"> - Transparent - Bonne résistance à l'humidité - Peu perméable aux gaz | <ul style="list-style-type: none"> - Polluant (de plus en plus remplacé par le PET pour le conditionnement des eaux minérales) |
| PEbd | <ul style="list-style-type: none"> - Bon marché - Souple - Imperméable à l'humidité - Excellent résistant chimique | <ul style="list-style-type: none"> - Faible résistance en UV - Haute perméabilité aux gaz (notamment CO₂) - Basse température maximale d'exploitation - Inflammable |
| PP | <ul style="list-style-type: none"> - Le plus léger des matières plastiques - Transparent | <ul style="list-style-type: none"> - Perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau |
| PS | <ul style="list-style-type: none"> - Economique - Transparent - Peut être coloré - Large gamme d'utilisation | <ul style="list-style-type: none"> - Facilement dégradable - Non renouvelable - Impact sur la santé en cas de chauffage surtout. |
| VOX (copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle hydrolyse) | <ul style="list-style-type: none"> - Bonnes propriétés barrières à l'oxygène | <ul style="list-style-type: none"> - Prix élevé |

I.2 La Polymérisation : La polymérisation désigne la réaction chimique par laquelle des petites molécules réagissent entre elles pour former des molécules de masses molaires plus élevées (pouvant atteindre un million) et ce, à partir de molécules initiales pouvant être des

monomères ou des pré-polymères, en présence de catalyseurs et sous des conditions de température et pression. Les produits de la réaction sont dits «*polymères*» ou «*hauts polymères*», l'adjectif «haut» se référant par ailleurs à leur masse moléculaire très élevée. Certains des produits obtenus sont liquides, mais la plupart sont solides. Ils sont «*thermoplastiques*» s'ils peuvent être ramollis par la chaleur et reprendre leur dureté normale au refroidissement ; ils sont «*thermodurcissables*» si la réaction qui les produit conduit à une masse solide qui ne peut plus être ramollie par la chaleur. Enfin, certains polymères ont les propriétés élastiques du caoutchouc ; ce sont des «*élastomères*». Ces molécules peuvent s'obtenir par **polyaddition** ou par **polycondensation**. (Arnaud P., 2009)

I.3 Classification des polymères :

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermomécaniques. On distingue :

- les polymères thermoplastiques, qui deviennent malléables quand ils sont chauffés, ce qui permet leur mise en forme ;
- les élastomères, qui sont déformables de manière réversible ;
- les élastomères thermoplastiques (TPE) ;
- les polymères thermodurcissables, qui durcissent de façon irréversible, le plus souvent sous l'action de la chaleur en présence de réactifs.

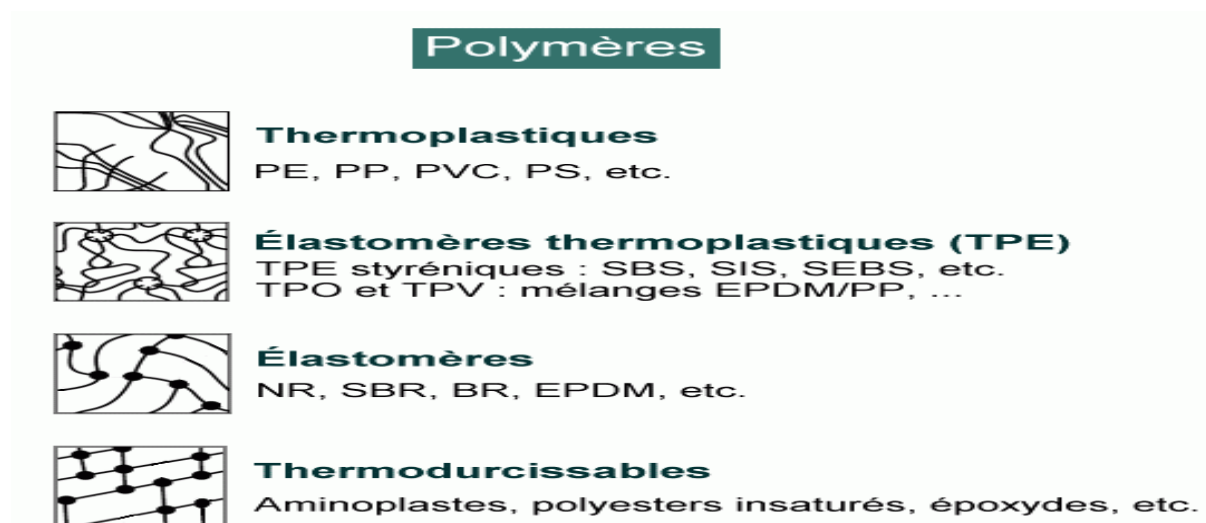


Figure I.1: classification des polymères

Les polymères ont une masse volumique faible, similaire à l'eau (de l'ordre de 1 kg/dm^3). Les masses volumiques de quelques polymères sont indiquées ci-après : (Arnaud P., 2009)

- PP : $0,9 \text{ kg/dm}^3$;
- PE : $0,91 \text{ (PEbd)}$ à $0,96 \text{ kg/dm}^3 \text{ (PEhd)}$;
- PET : $1,34$ à $1,39 \text{ kg/dm}^3$;
- PVC : $1,38 \text{ kg/dm}^3$

Le comportement mécanique des polymères vis-à-vis de la température est très variable :

- à basse température, en dessous d'une température dite de transition fragile-ductile TTFD, le polymère est fragile, cassant ;
- au-dessus de la température de transition vitreuse T_v (ou T_g), le polymère devient caoutchouteux : les parties amorphes ramollissent ;
- au-dessus de la température de fusion T_f , le polymère est liquide ;
- à haute température, le polymère (liquide ou solide) présente une dégradation thermique qui détériore ses propriétés ; il s'agit essentiellement d'une réaction d'oxydation par le dioxygène de l'air ou la vapeur d'eau, qui détruit les liaisons chimiques ;
- au-delà d'une température critique, le polymère brûle ; certains polymères sont auto-extinguibles, en particulier les polyamides aromatiques, on a alors une carbonisation sans flamme.
- On peut estimer que : $0,5 \times T_f < T_v < 0,8 \times T_f$ (T_f, T_v en K)

I.4 Le polyéthylène :

Le **polyéthylène** ou **polyéthène** (PE) est un des polymères les plus simples et les moins chers. C'est un plastique inerte. Il appartient à la famille des polyoléfines. Son nom vient du fait qu'il est obtenu par polymérisation des monomères d'éthylène ($CH_2=CH_2$) en une structure de formule générique : $-(CH_2-CH_2)_n-$. (Carrega M., 2007)

I.4.1 Classification :

Les polyéthylènes sont classés en fonction de leur densité (à 23°C) qui dépend du nombre et de la longueur des ramifications présentes sur les chaînes moléculaires (tableau. I.5), les valeurs extrêmes des masses volumiques sont 0,855 g/cm³ pour un matériau complètement amorphe et 1,003 g/cm³ pour un PE parfaitement cristallin.

Polyéthylène très basse densité linéaire (PEtbdl) :

Ces polymères sont des copolymères de l'éthylène avec des α -oléfines : essentiellement butène, hexène ou octène et, parfois, propylène ou 4-méthyl-1-pentène. Relativement récents (1990-1995), ils sont obtenus par synthèse en solution ou en lit fluidisé.

Polyéthylène basse densité-haute pression (PEbd) :

Ces polymères sont des polymères hétérogènes du point de vue de leur architecture moléculaire, caractérisés par une large distribution de branches longues et courtes. Ils sont fabriqués par amorçage radicalaire sous hautes pressions (120 à 345 MPa) et températures (150 à 300°C), suivant deux procédés, réacteur autoclave ou tubulaire, induisant justement l'apparition *in-situ* de ces branches, sans addition de α -oléfines. Historiquement, ce sont les premiers polyéthylènes, découverts fortuitement en 1933.

Polyéthylène basse densité linéaire (PEbdl) :

La structure de ces polyéthylènes est similaire à celle des PETbdl. Ils sont obtenus de la même manière mais en utilisant une concentration plus faible de comonomère. Leur masse volumique est donc supérieure à celle des PETbdl. En plein essor depuis le début des années 1980, ils supplantent de plus en plus les PEbd.

Polyéthylène haute et moyenne densité (PEhd et PEmd) : ces polyéthylènes sont des homopolymères ou des copolymères formés avec un peu de comonomère. Suivant le type de catalyse utilisée pour leur obtention : complexes de coordination de type Ziegler-Natta, métallocène ou à base d'oxyde de chrome, ils contiennent ou non des branchements longs. Ces PE sont apparus vers 1954-1960 pour ceux obtenus par catalyse Ziegler-Natta et à l'oxyde de chrome (procédé Phillips).

Tableau I.5 : Familles de polyéthylènes et copolymères éthylène/ α -oléfines
(Carrega M et Co., 2007)

| Type de PE | Mode de polymérisation ^a | Comonomère ^b | Masse volumique (g/cm ³) | Taux de cristallinité (%) | Température de fusion (°C) | Module de Young E (MPa) |
|---------------|-------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------|
| PETbdl | (m,ZN,) | ++++ | 0.855-0.91 | 4-41 | 30-100 | 10-150 |
| PEbd | Radicalaire | 0 | 0.915-0.935 | 41-58 | 95-117 | 120-350 |
| PEbdl | (m, ZN) | +++ | 0.91-.93 | 39-55 | 100-125 | 150-350 |
| PEmd | (Cr, ZN, m) | ++ | 0.930-0.945 | 55-65 | 125-130 | 350-800 |
| PEhd | (Cr, ZN, m) | 0/+ | 0.945-0.97 | 65-80 | 130-138 | 800-1300 |
| PE amorphe | | | 0.855 | 0 | | 3 |
| Cristal de PE | | | 1.003 | 100 | 145 | 2.8x10 ³ |

a Les différents modes de polymérisation par complexes de coordination utilisent les catalyseurs de type Ziegler-Natta (ZN), Phillips (Cr) ou métallocène (m). b le nombre de comonomères « + » indique la proportion relative de comonomère vis-à-vis de l'éthylène. « 0 » signifie l'absence de comonomère.

I.4.2 Utilisation des films de PE dans les emballages :

L'utilisation des polymères dans les emballages connaît de plus en plus un essor particulier, tel que 1/3 des articles sont emballés dans du plastique. L'agroalimentaire est le secteur le

plus utilisateur de ce type d'emballage (65%) (packplast). Par type de matière première, le PE représente 62% du marché de l'emballage plastique en Europe pour l'année 2000 (la répartition a pu évoluer), Comme le montre la fig. I.2 ci-dessous :

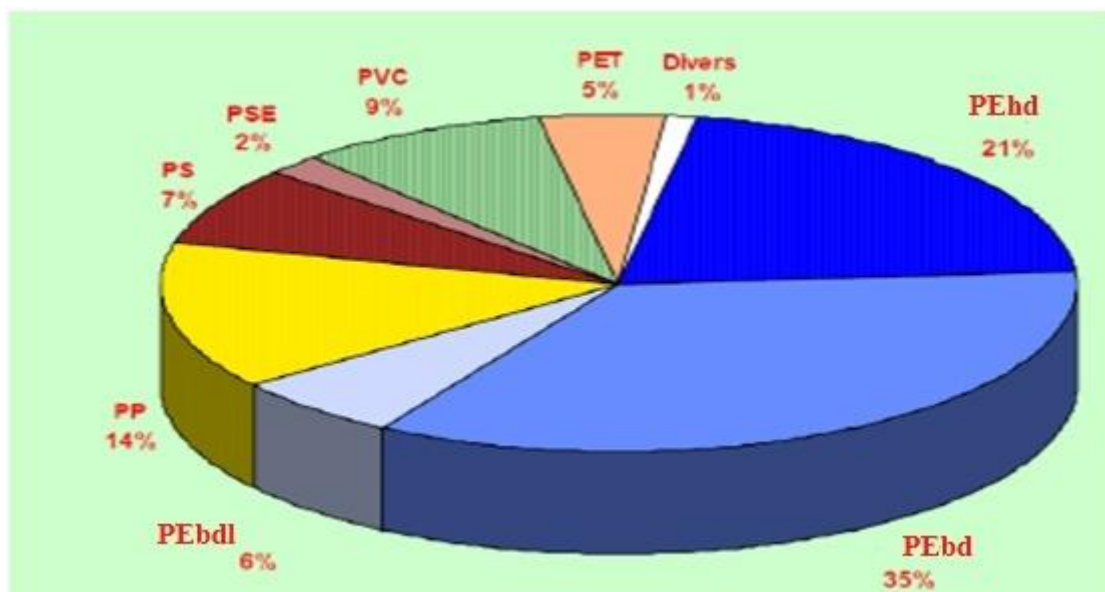


Figure I.2 : Marché de l'emballage plastique en Europe (par type de matière première)

I.4.3 Le polyéthylène basse densité PEbd :

Le polyéthylène basse densité est un polymère qui se compose d'une chaîne interminable d'atomes de carbone et d'hydrogène. C'est une matière thermoplastique semi-cristalline obtenue par polymérisation de l'éthylène.

la polymérisation se fait suivant deux types de procédés : le procédé haute pression conduisant au polyéthylène basse densité radicalaire, et le procédé Basse pression.

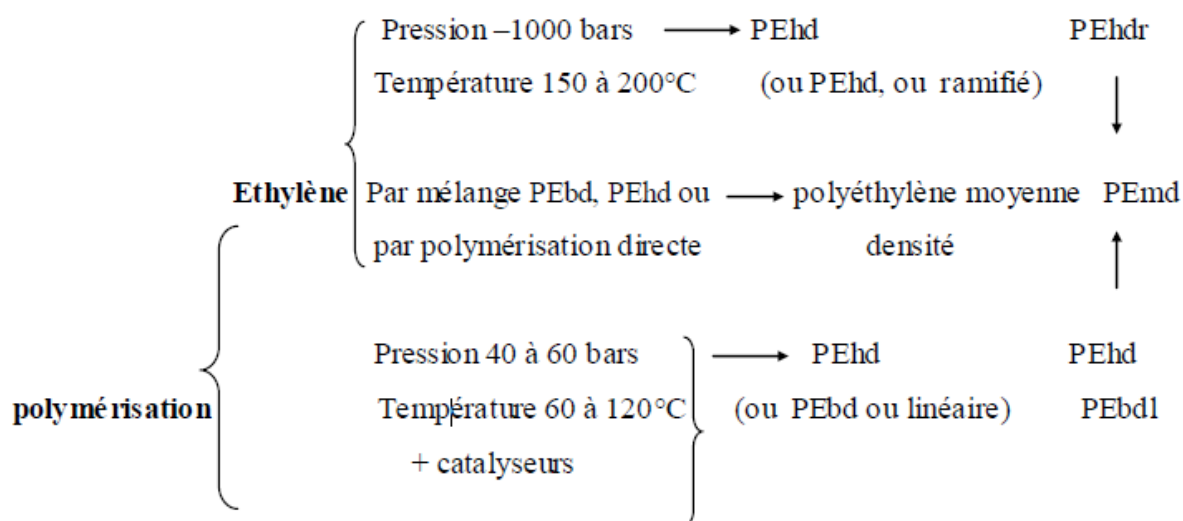


Figure I.3: Les différents procédés de polymérisation (Reyne M., 2004)

Propriétés :

Les polyéthylènes sont des matériaux biphasiques dont l'une des phases est un élastomère amorphe, l'autre étant constituée de cristallites rigides. On distingue les propriétés intrinsèques du PEbd ainsi que les propriétés d'usage des produits finis en PEbd.

En ce qui concerne les propriétés intrinsèques, elles dépendent essentiellement de trois facteurs : la cristallinité, la masse moléculaire, la répartition moléculaire. Dans la pratique courante, le PEbd est caractérisé, d'une part, par sa viscosité à l'état fondu, mesurée par l'indice de fluidité qui donne une idée de la masse moléculaire, et d'autre part, par la masse volumique qui reflète le taux de cristallinité.

Tableau I.6 : Propriétés mécaniques des polyéthylènes (Carrega M., 2002).

| Propriétés | Unités | PEbdr | PEbdl |
|----------------------------|-------------------|-------------|--|
| Masse volumique (190°C) | g/cm ³ | 0.918-0.935 | 0.918-0.927 0.923-0.985 0.915-.1940 |
| Indice de fluidité (190°C) | g/10min | 0.2-6 | 2-70 4-50 0.9-4 |
| Résistance à la rupture | MPa | 9-23 | 8-10 10-13 ^b 20-30 ^a |
| Allongement à la rupture | % | 150-1000 | 300-800 500-700 ^b 600-1200 ^a |
| Module d'élasticité | MPa | 200-500 | 190-280 200-600 |
| Dureté D | - | 40-47 | 40-47 46-63 |

(a) Film 50 microns ; (b) Plaquette injectée

Tableau I.7 : Caractéristiques générales des Polyéthylènes basse densité (Penu C., 2011)

| Avantages | Inconvénients |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> - Souplesse (sans plastifiant) - Tenue aux chocs (presque incassable). - Inertie chimique (en particulier résistance à l'acide fluorhydrique qui attaque verre et métaux). - Imperméabilité à l'eau - Alimentaire. - Coût réduit. - Moulage et extrusion faciles (large intervalle de température). - Isolation électrique | <ul style="list-style-type: none"> - Sensibilité à la fissuration sous contrainte - Faible tenue thermique, inflammable. - Oxydation aux UV (sauf coloration noire). - Perméabilité aux gaz (O₂, CO₂) - Retrait différentiel au moulage. - Nécessité de traitement préalable avant impression. - Collage difficile |

I.4.5 Le polyéthylène haute densité (PEhd) :

En pratique, on emploie le terme **grade de PEhd** pour désigner un type ou une famille de PEhd particulière comme par exemple un grade de PEhd de masse volumique 949 kg/m^3 ou le grade PEhd pour l'application tuyaux pression. Le polyéthylène haute densité est obtenu par des procédés de **polymérisation de l'éthylène à basse pression**, seul ou avec des comonomères. (Penu C., 2011)

- **Propriétés :**

Les propriétés d'un objet en polyéthylène haute densité dépendent :

- de ses paramètres structuraux : cristallinité, masse volumique, distribution des masses molaires, quantité et distribution du comonomère ;
- de la conception de la pièce ;
- des conditions de mise en œuvre ;
- des paramètres d'utilisation comme le type et la durée des contraintes, la température..

Masse molaire : Lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente, la masse molaire augmente : le polymère est plus visqueux à l'état fondu donc plus difficile à mettre en œuvre, mais ses propriétés mécaniques sont meilleures à l'état solide. La longueur des chaînes est généralement comprise entre 2 000 et 50 000 unités monomères. Dans la pratique, la masse molaire du polymère détermine le compromis entre les propriétés de l'objet fini et la facilité de mise en œuvre.

- **Propriétés mécaniques :** (Penu C., 2011)

Rigidité : La rigidité est la capacité d'un corps à s'opposer à des déformations lorsqu'il est soumis à des sollicitations mécaniques. Elle est illustrée par le module d'Young.

La rigidité d'une pièce en polyéthylène haute densité est d'autant plus élevée que la cristallinité du polymère est importante ; l'augmentation de la masse molaire s'accompagnant d'une baisse de la cristallinité, la rigidité baisse quand la masse molaire augmente.

Comportement au choc : La résistance au choc varie en sens inverse de la rigidité. La résistance au choc d'une pièce en polyéthylène haute densité est d'autant meilleure que :

- sa masse molaire est plus élevée (mais sa transformation est plus difficile) ;
- la température est plus élevée (mais la rigidité décroît fortement avec la température) ;
- la distribution des masses molaires est plus étroite (pour les pièces injectées), les tensions internes étant plus faibles.

L'excellent comportement au choc à *froid* du polyéthylène haute densité est lié à sa **température de transition vitreuse de l'ordre de $-110 \text{ }^\circ\text{C}$** .

- **Propriétés thermiques :**

Température de fusion: La température de fusion (comprise entre 125 et 135°C) et l'enthalpie de fusion du polyéthylène haute densité sont mesurées par analyse thermique différentielle : la température de fusion correspond à l'abscisse du sommet du pic de fusion, l'enthalpie est obtenue par intégration de la surface du pic (NF T 51-223). (PENU C., 2011)

Ces caractéristiques ainsi que le point de ramollissement sont d'autant plus élevés que le taux de cristallinité est élevé ; de plus, l'enthalpie de fusion dépend aussi de la structure moléculaire induite par le procédé de polymérisation ainsi que du procédé de mise en forme et plus précisément des conditions de refroidissement/ cristallisation.

Conductivité thermique : La conductivité thermique du polyéthylène haute densité décroît à l'état solide de 0,47 W.m⁻¹.K⁻¹ à 0 ° C à 0,35 W.m⁻¹.K⁻¹ à 100 ° C. Elle est à peu près constante à l'état fondu, de l'ordre de 0,25 W.m⁻¹.K⁻¹. Elle est plus élevée pour les homopolymères que pour les copolymères.

Coefficient de dilatation thermique : Il se situe entre 1,2 et 1,8 × 10⁻⁴ K⁻¹ à 23°C.

- **Propriétés chimiques :** (Penu C., 2011)

Résistance aux produits chimiques : Le polyéthylène haute densité, par sa nature paraffinique non polaire, résiste bien aux acides forts non oxydants et aux bases fortes. Cette bonne résistance chimique est exploitée pour le transport des matières dangereuses dans des fûts extrudés-soufflés en polyéthylène haute densité de masse molaire élevée.

La résistance chimique augmente avec le taux de cristallinité et, dans une moindre mesure, avec la masse molaire ; elle diminue fortement quand la température augmente. En revanche, le PEhd gonfle légèrement dans les solvants aliphatiques et davantage dans les solvants aromatiques dans lesquels il se dissout partiellement à haute température. Il est attaqué par les substances très oxydantes telles que les halogènes et les acides minéraux oxydants concentrés (acides nitrique et perchlorique, oléums...).

Vieillessement à la lumière : Le polyéthylène haute densité est sensible au rayonnement solaire, plus particulièrement dans le domaine ultraviolet (UV).

Après une exposition prolongée, le vieillissement se traduit par une baisse de la résistance au choc et de l'allongement à la rupture ; la teinte peut être altérée. Notons que les effets du vieillissement sur les propriétés mécaniques sont moins sensibles dans le cas d'objets à parois épaisses. Une stabilisation bien étudiée en fonction de la durée d'exposition des objets et de l'intensité du rayonnement permet, par incorporation d'**agents anti-UV** dans le polymère, d'obtenir une importante amélioration de sa résistance à la lumière. L'addition de **noir de carbone** bien dispersé est encore plus efficace et permet d'allonger la durée de vie du PEhd.

Comportement au feu : Le polyéthylène haute densité s'enflamme vers 340 ° C en présence d'une flamme. Sa température d'auto-inflammation est d'environ 350°C. La combustion

s'entretient d'elle-même si la concentration en oxygène de l'air ambiant est supérieure à 17 %. En plus du dioxyde de carbone et de l'eau, le polyéthylène haute densité dégage, dans des conditions de combustion incomplète, de l'oxyde de carbone, des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques et différents produits oxygénés.

Perméabilité : Le polyéthylène haute densité a une perméabilité relativement importante aux gaz tels que le dioxyde de carbone et l'oxygène, aux arômes et à certains liquides ; par contre, par son caractère hydrophobe, il a peu tendance à fixer l'eau et sa **perméabilité à la vapeur d'eau est faible**. La grande perméabilité du PEhd aux vapeurs de certains produits tels que les solvants aliphatiques, aromatiques et chlorés s'explique par la solubilité de ces produits dans le polyéthylène.

Dans le domaine de l'emballage, quand un produit conditionné doit être protégé de l'oxydation, ou pour éviter la diffusion de certains de ses constituants et arômes, les techniques d'enduction ou de coextrusion du PEhd avec des matériaux très imperméables peuvent être envisagées.

La perméabilité du polyéthylène haute densité diminue lorsque le taux de cristallinité augmente et quand la température diminue ..

I.5 Le polypropylène (PP) :

Le polypropylène (PP) est, comme le polyéthylène (PE), le poly(chlorure de vinyle) (PVC) et le polystyrène (PS) un thermoplastique de grande diffusion. Sa production représente plus du cinquième de la production totale des matières plastiques. Le polypropylène est utilisé dans presque tous les secteurs et en particulier dans l'emballage, l'industrie automobile, l'électroménager, le sanitaire et le textile.

- **Propriétés physiques :** (Béchet J.M, 1995)

Masse volumique : La masse volumique du polypropylène $\rho = 904 \text{ kg.m}^{-3}$ en fait le polymère industriel le moins dense. La masse volumique varie légèrement avec le taux de cristallinité qui des conditions de mise en œuvre.

Indice de fluidité : Pour les applications pratiques, on considère l'**indice de fluidité à chaud** (*IF*), mesuré à 230 °C sous une charge de 2,16 ou de 5 kg. Une valeur élevée de *IF* correspond à une faible viscosité à l'état fondu et à une faible masse molaire.

Absorption d'eau : L'absorption d'eau par le PP est très faible

Tableau I.8 : l'absorption d'eau (Béchet J.M, 1995)

| Temps d'immersion | Température | Absorption d'eau |
|-------------------|-------------|------------------|
| 24h | Ambiante | < 0.05% |
| 96h | Ambiante | 0.05% |

- **Propriétés thermiques :**

La température de fusion des homopolymères et des copolymères à blocs est d'environ 165°C. Celle des copolymères statistiques est inférieure et de l'ordre de 145 °C. Ces températures permettent de comprendre que les corps creux soient aptes au remplissage à chaud et que les objets soient stérilisables. Les zones amorphes du polymère ont un comportement qui dépend de la température et en particulier de la **température de la transition vitreuse** T_g . Quelques degrés en dessous de T_g , le matériau devient fragile et cassant.

- **Propriétés « barrière » :**

Le polypropylène offre une bonne barrière à l'eau. La perméabilité aux gaz dépend du taux de cristallinité et de l'orientation des macromolécules des objets fabriqués. La partie cristalline est moins perméable.

Un film en PP est deux fois moins perméable aux gaz. La perméabilité à l'oxygène est trop élevée pour un certain nombre d'applications dans l'emballage alimentaire. Cela conduit à fabriquer des récipients multicouches comportant généralement une couche d'EVOH intermédiaire. (Béchet J.M, 1995)

- **Propriétés mécaniques :**

La dureté du PP est supérieure à celle des polyéthylènes, elle est comparable à celle de l'acétate de cellulose. Les articles en PP ont une surface brillante et leur résistance à la rayure est excellente. La résistance à l'abrasion du PP est également bonne et voisine de celle des polyamides.

I.6 Le polyéthylène téréphtalate (PET) :

I.6.1 Synthèse : Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polyester linéaire dont l'unité de répétition est représentée par la figure suivante.

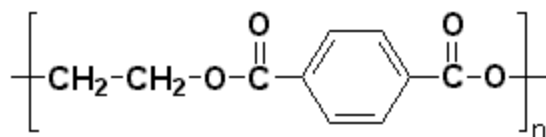


Figure I.4 : Motif de répétition du polyéthylène téréphtalate

La présence d'un groupement rigide dans le squelette de la chaîne a une importance capitale sur la cohésion du polymère. Sa structure chimique lui confère ainsi une grande rigidité. Le PET peut être produit par différentes voies de synthèse. Nous n'en décrivons que les principales utilisées dans l'industrie (Naït-Ali., 2008) :

- l'estérification de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol ;
- la transestérification du diméthyle téréphtalate et de l'éthylène glycol.

Ces deux réactions se déroulent en deux étapes : la pré-polycondensation et la polycondensation. Mais la dernière voie de synthèse est la plus couramment utilisée car la purification du polymère est plus facile.

Estérification : La pré polycondensation de l'acide téréphtalique (TA) et de l'éthylène glycol (EG) ne nécessite pas la présence d'un catalyseur puisque les groupements acides carboxyliques du TA sont réactifs et catalytiques. La réaction se fait néanmoins à haute température (230- 260°C) et sous vide (0,3-0,5 MPa) jusqu'à ce que le rapport [EG]/[TA] soit compris entre 1,3 et 1,5. L'eau et l'EG en excès sont alors éliminés à la fin de cette réaction qui dure entre 3 et 4h. La réaction ne nécessite pas l'utilisation d'un catalyseur métallique.

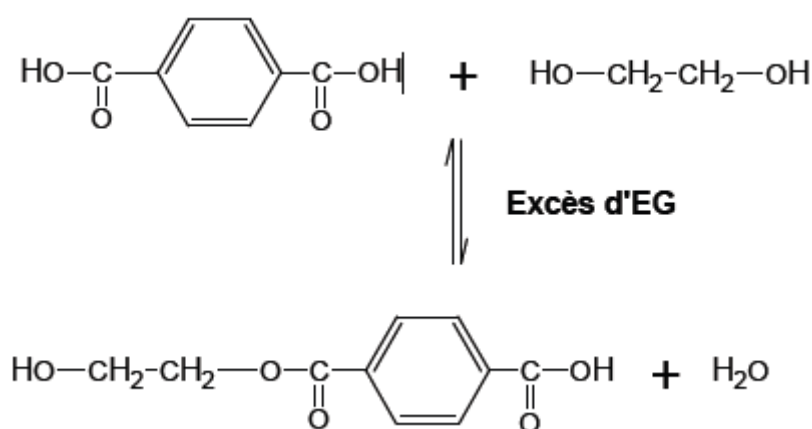


Figure I.5 : Réaction d'estérification entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol

L'étape de polycondensation est commune aux deux voies de synthèse. Elle est catalysée par des sels métalliques, essentiellement par Sb_2O_3 et GeO_2 . La réaction a lieu entre 280 et 300°C, sous vide (10-50 Pa), et par élimination progressive de l'excès en EG. La viscosité du mélange augmente fortement au cours de la polymérisation, ce qui nécessite l'augmentation de la température en cours de réaction. Cela génère des réactions secondaires qui peuvent modifier fortement les propriétés du polymère obtenu.

Transestérification : Quand les réactifs (DMT et EG) sont en présence, le mélange est porté à une température variant entre 160 et 180°C, sous vide. L'addition d'un catalyseur (sel métallique) est nécessaire.

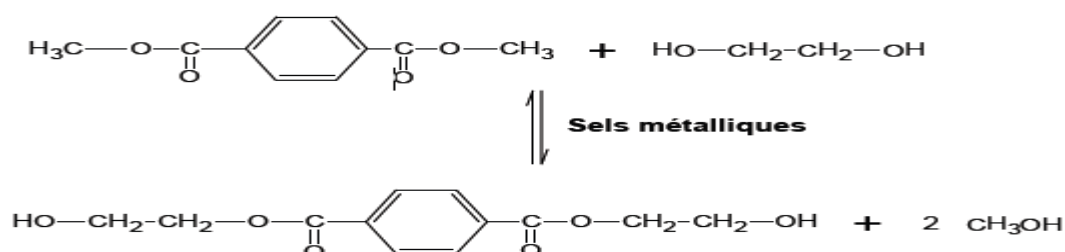


Figure I.6 : Réaction de transestérification entre le diméthyle téréphtalate et l'éthylène glycol

L'étape de polycondensation se différencie de l'étape de transestérification par ses produits de réaction. La première étape est caractérisée par la formation de méthanol alors que la deuxième entraîne la formation d'éthylène glycol.

Polycondensation à l'état solide : La polycondensation à l'état solide permet d'augmenter la masse molaire – en d'autres termes la viscosité – du polymère sans qu'il ne soit soumis à de hautes températures, évitant ainsi les réactions parasites de dégradation des chaînes. Le polymère est porté à une température comprise entre la température de transition vitreuse et la température de fusion, permettant ainsi la mobilité des chaînes et la diffusion de monomères encore présents dans le matériau. La polycondensation à l'état solide se fait en présence d'un catalyseur métallique, souvent de même nature que la polycondensation à l'état fondu (Naït-Ali., 2008).

I.6.2 Comportement mécanique et thermique :

Les propriétés du PET, comme de tout polymère, dépendent énormément des conditions de synthèse et de mise en œuvre. Il est tout de même reconnu que le PET semi-cristallin a un comportement plus fragile que le PET amorphe, les caractéristiques tant physiques qu'organisationnelles de la phase cristalline étant tour à tour évoquées comme cause de cette fragilité. Nous donnerons donc simplement –en qualité d'exemple– les propriétés générales du PET amorphe et du PET semi-cristallin .

Tableau I.9 : Principales propriétés du PET amorphe et du PET semi-cristallin (Naït-Ali., 2008)

| Propriétés | PET amorphe | PET semi-cristallin |
|--------------------------------------|-------------|---------------------|
| Physique | | |
| Masse volumique (g/cm ³) | 1.30-1.34 | 1.47 |
| Absorption d'eau (24H,en%) | 0.16 | 0.1 |
| Mécaniques | | |
| Module de Young (MPa) | 2000-2200 | 2600-2800 |
| Allongement à la rupture (%) | 200-300 | 70-100 |
| Thermiques | | |
| Température de fusion (°C) | - | 255 |
| Transition vitreuse (°C) | 67 | 81 |

I.6.3 Propriétés barrières :

Le PET semi-cristallin est également connu pour sa faible perméabilité aux gaz -comme le dioxyde de carbone présent dans les boissons gazeuses – et à certains solvants. Son utilisation dans l'emballage alimentaire nécessite des analyses complètes en termes de perméabilité

notamment par l'utilisation de solvants comme simulateur d'aliment (eau, éthanol, acide acétique, huile).

Les éléments susceptibles de migrer se retrouvent piégés dans ces solvants puis quantifiés. Cela permet d'éviter toute contamination de l'aliment par l'emballage, susceptible de produire entre autres de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde formés au cours de la mise en œuvre par dégradation thermique et pouvant nuire à la qualité du produit emballé. La perméabilité aux gaz est également importante dans le cadre de la fabrication de bouteilles contenant des sodas, dont il faut préserver le plus longtemps possible la nature gazeuse. Le tableau suivant recense les propriétés barrières du PET en fonction de sa cristallinité.

Tableau I.10 : Propriétés barrières de PET amorphe et cristallin, T = 25°C
D'après (Nait-Ali.;2008)

| | Coefficient de perméabilité ($\text{cm}^3 \times 10^{13}$) | Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \times 10^6$) | Solubilité ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \times 10^6$) |
|------------------------------|---|---|---|
| PET amorphe | | | |
| N ₂ | 0.011 | 0.0019 | 0.55 |
| O ₂ | 0.044 | 0.0045 | 0.98 |
| CO ₂ | 0.227 | 0.0008 | 28 |
| PET semi-cristallin (40%) | | | |
| N ₂ | 0.005 | 0.0013 | 0.45 |
| O ₂ | 0.026 | 0.0035 | 0.72 |
| CO ₂ | 0.118 | 0.0006 | 20 |

I.6.4 Domaines d'utilisation du PET :

La majeure partie de la production de PET est utilisée pour la fabrication de fibres textiles, dont la production mondiale annuelle est de l'ordre de 18 millions de tonnes, ce qui représente les 2/3 de la production de fibres synthétiques (toutes matières confondues). Ces fibres sont utilisées soit seules soit en mélange avec le coton, la laine....

La copolymérisation est aussi utilisée pour donner des fibres dont la température de fusion est fortement abaissée et qui servent pour la fabrication de non-tissés. Le PET est de plus en plus utilisé comme polymère technique. Cependant, en dehors de son utilisation dans le textile, sa principale application réside dans la fabrication de bouteilles et depuis 2006, 80% de bouteilles sont faites en PET (Kerboua N., 2010).

La principale technique de mise en œuvre du PET pour ce type d'application est l'injection soufflage de corps creux. Il peut ainsi permettre le conditionnement de boissons plates et gazeuses, pasteurisées ou non. S'il est mis en œuvre par injection, il trouve des applications dans des pièces techniques utilisées dans la construction mécanique fine ou l'électronique. La mise en œuvre par extrusion de films permet de l'utiliser comme emballage. Les films de PET

trouvent également des applications en électricité en tant que diélectriques pour condensateurs ou pour l'isolement de moteurs ou de câbles de transformateurs (Kerboua N., 2010).

Pour conclure, le PET fait partie aujourd'hui des grands polymères industriels.

Tableau I.11 : Caractéristiques physico-chimiques et applications initiales et après recyclage
(Sciences de l'Ingénieur., 2009)

| Nom | Application initiales | Application après recyclage | Température de fusion | Température de dégradation | Densité |
|------|--|---|-----------------------|----------------------------|---------|
| PET | Bouteilles (Boissons gazeuses, eaux minérales, huiles comestibles..) Pots et flacons cosmétiques Films | Fibres polaires fibres de rembourrage, textiles, Le cerclage plastique, Les feuilles de PET | 260°C | 380°C | 1.34 |
| PEhd | Bouteilles, flacons (lait, lessive..) Bidons (huiles moteurs, phytosanitaires...) Futs et conteneurs Caisses et casiers Films pour routage | Bidons multicouches, Tuyaux, jouets, articles de camping | 200°C | 240°C | 0.94 |
| PEbd | Films rétractables ou étirables Sacs, sachets, boîtages | Sacs poubelles, films d'ensilage, Moulage (articles ménagers, jouets..) | 170°C | 230°C | 0.92 |

Chapitre II :

Valorisation des déchets plastiques

Nous nous proposons de faire un résumé des enjeux concernant la valorisation des déchets plastiques, en commençant par présenter les différents modes de valorisation.

En dehors de la mise en décharge, polluante et de plus en plus réglementée, trois voies principales de valorisation des déchets plastiques sont possibles.

- *Valorisation énergétique* : il s'agit du traitement des déchets plastiques par incinération avec récupération d'énergie.

- *Recyclage chimique* : cette valorisation vise à récupérer la matière première.

- *Valorisation matière* : dans ce cas le matériau plastique est réutilisé tel quel ou après modification chimique.

II.1 Sources et impacts des déchets plastiques :

Il existe deux principales sources de déchets plastiques :

- Les déchets issus des sous produits industriels, faciles à collecter car les stocks sont homogènes, non pollués et facilement identifiables. Ces déchets sont généralement directement recyclés par le producteur.

Le recyclage de ces déchets s'applique très bien aux mélanges pour lesquels un deuxième passage en machine (extrudeuse par exemple) peut avoir un effet favorable, en améliorant la dispersion. Pour toutes ces raisons, ce type de recyclage est bien répandu dans de nombreux secteurs (automobile...). (Massardier V., 2002)

- Les déchets de post-consommation. Ils sont principalement collectés dans les ordures ménagères. Ces matériaux sont généralement pollués, mélangés et incompatibles entre eux, ce qui rend difficile leur simple mélange ou compactage pour en faire de nouveaux produits (Kallel T., 2003).

L'insuffisance de la gestion des déchets, notamment ménagers, est à l'origine de :

- La destruction du paysage ;
- La dégradation de l'hygiène.

II.2 Types des déchets plastiques :

La fig. II.1, représente la répartition des différents types de plastiques dans les déchets solides ménagers (DSM) aux Etats Unis. Cinq principaux polymères dominent ces déchets, le plus grand tonnage est celui de **PEbd à 5 millions tonnes par an, suivi du PEhd à 4,1 millions**

tonnes par an, ensuite le PP à 2,6 millions tonnes par an, le PS à 2 millions tonnes par an et enfin le PET à 1,7 millions tonnes par an (Subramanian P.M., 2000)

Ces cinq types de déchets plastiques ainsi que le PVC, dominent aussi les DSM de la communauté européenne .

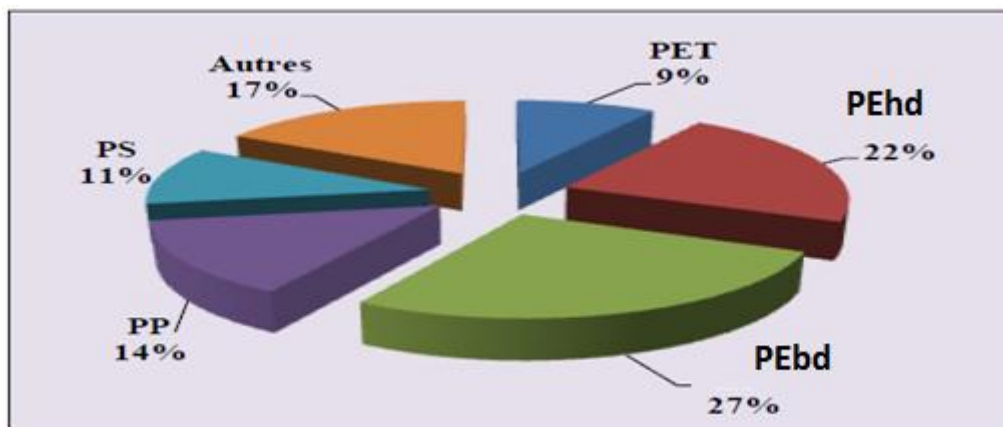


Figure II.1 : Répartition des différents types de plastiques dans les déchets solides ménagers (DSM) aux Etats Unis

Donc, le polyéthylène seul (PEbd et le PEhd) représente près de la moitié des déchets plastiques municipaux.

II.3 Différentes méthodes de valorisation des déchets plastiques :

II.3.1 Valorisation énergétique :

Les matériaux plastiques possèdent un très grand pouvoir calorifique. Le tableau illustre le pouvoir calorifique d'un certain nombre de polymères, comparativement à celui des carburants communs. (Kallel T., 2003)

Tableau II.1 : Pouvoir calorifique de certains polymères et des carburants communs

| Article | Valeurs calorifiques (MJ.kg ⁻¹) |
|--|---|
| Polyéthylène | 43.3-46.5 |
| Polypropylène | 46.50 |
| Polystyrène | 41.90 |
| Kérosène | 46.50 |
| Gazole | 45.20 |
| Pétrole lourd | 42.50 |
| Mélange de déchets plastiques ménagers | 31.80 |

La valorisation énergétique implique l'incinération (combustion totale) des déchets pour la production d'énergie sous forme de chaleur, vapeur et d'électricité.

En général, l'incinération des déchets plastiques permet une réduction de volume de 90 à 99% dans les décharges.

Les déchets sont tout d'abord déchetés, puis acheminés dans une zone de combustion de manière à assurer une alimentation continue et uniforme du foyer. On peut à tout moment régler la quantité d'air nécessaire pour assurer la combustion optimale des déchets solides et pour réaliser une postcombustion efficace au sein des effluents gazeux. La combustion donne naissance d'une part à des gaz chauds dont on va chercher à récupérer l'énergie et d'autre part à des résidus de combustion qu'il faudra traiter pour les éliminer. On récupère de l'électricité et de la vapeur basse pression pour le chauffage. (Guillermina B., 2002)

II.3.2 Le recyclage chimique :

Le recyclage chimique se réfère à la décomposition de la structure macromoléculaire en matière première (monomères d'origine, oligomères ou combustibles), réutilisables dans les raffineries, la pétrochimie et la chimie (Kallel T.,2003).

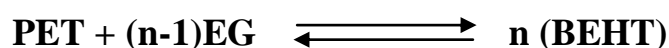
On distingue différentes approches :

II.3.2.1 La dépolymérisation :

Les polymères sont divisés en deux groupes : les polymères de polycondensation et les polymères de polyaddition. Les premiers incluent les polyesters tels que le PET, les polyamides, qui peuvent se dépolymériser en diamines, diacides et diols initiaux, généralement par des réactions d'alkoolyse, de glycolyse et d'hydrolyse qui donnent des rendements de conversion très élevés. Par contre, les polymères de polyaddition tels que les polyoléfines, qui généralement forment de 60 à 70% des déchets plastiques municipaux ne peuvent pas être facilement dépolymérisés en leurs monomères d'origine .

L'exemple de polymères dépolymérisables par hydrolyse est le PET et les polyuréthanes (PU), les polyols produits par cette hydrolyse peuvent être utilisés comme des hydrocarbures effectifs et les produits intermédiaires peuvent être utilisés pour produire des polymères vierges .

La glycolyse peut être décrite comme un processus de dépolymérisation moléculaire par transestérification entre les groupes ester du PET et d'un diol, l'éthylène glycol (EG) en général en excès, pour obtenir le monomère bis (2 - hydroxy éthyl téréphtalat) (BHET), selon le schéma réactionnel (Lopez-Fonseca R.,2010)



Dans ce processus, des liaisons ester sont brisés et remplacés par des terminaux hydroxyles. Le principal avantage de cette stratégie est qu'elle peut être facilement intégrée dans une usine conventionnelle de production de PET et le BHET récupéré peut être mélangé avec du BHET frais.

En outre, les monomères (et oligomères) ainsi obtenus peuvent être utilisés pour la synthèse d'autres polymères avec plus de valeurs économiques, tels que les polyesters insaturés, mousses de polyuréthane, mousses de polyisocyanate, co-polyesters et des résines thermodurcissables à basse température (Kallel T.,2003).

II.3.2.2 La pyrolyse :

C'est une décomposition des macromolécules en atmosphère inerte par chauffage. Les déchets plastiques sont convertis en un gaz, qui convient à une utilisation soit pour les moteurs à gaz, avec une génération d'électricité, soit dans les chaudières sans avoir besoin de traiter le flux gazeux. Les gaz obtenus ont un pouvoir calorifique de 22-30 MJ/m³.

Dans le cas des polyoléfines, la dégradation thermique se déroule par un mécanisme de scission de chaînes qui génère un mélange hétérogène de n-paraffines, α -oléfines et α,ω -diènes, sur une large gamme de poids moléculaire. Les produits obtenus dépendent du type de plastique, de temps de séjour, de la température et du type de réacteur utilisé.

Dans le cas du PE (PEbd, PEhd), les principaux produits de la fraction C₅-C₃₂ sont des hydrocarbures linéaires (n-paraffines, α -oléfines). La présence du catalyseur fait changer la distribution du nombre de carbone, et donne des hydrocarbures C₅-C₂₈. Les produits gazeux obtenus sont des alcanes et des alcènes C₂-C₄ à 20°C. (Ait Cherif G.,2011)

Le rendement des produits gazeux et liquides obtenus par pyrolyse catalytique à 450°C dans un réacteur à lit fixe des déchets de PEbd et de PEhd est donné dans le tableau.

Tableau II.2 : Rendements des produits gazeux et liquides obtenus par pyrolyse du PEbd et de PEhd (Ait Cherif G.,2011)

| | Gaz(%) | Liquides(%) | Résidus(%) |
|-----------------|--------|-------------|------------|
| Déchets de PEbd | 8.5 | 72.1 | 19.4 |
| Déchets de PEhd | 3.3 | 44.2 | 52.5 |

Les produits gazeux obtenus sont du monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO₂), dihydrogène (H₂), méthane (CH₄), éthane (C₂H₆), éthylène (C₂H₄), propane (C₃H₈), propylène (C₃H₆) avec des très faibles teneurs, nC₄, nC₅, iC₅ et C₆ avec des teneurs plus importantes.

Les produits liquides formés appartiennent à la fraction C₆-C₂₀, dont la composition est donnée dans le tableau .

Tableau II.3 : Répartition des produits gazeux obtenus par pyrolyse du PEbd et de PEhd
(Ait Cherif G.,2011)

| | Alcanes(%) | Alcènes(%) | Iso- alcanes(%) | Iso- alcènes(%) | Naphtène(%) | Aromatiques(%) |
|------------------------|------------|------------|--------------------|--------------------|-------------|----------------|
| Déchets de PEbd | 11.0 | 39.9 | 16.9 | 10.1 | 4.6 | 5.7 |
| Déchets de PEhd | 0.7 | 10.7 | 21.4 | 27.1 | 11.8 | 25.8 |

II.3.3 Le recyclage mécanique :

Le recyclage mécanique est un processus de récupération des déchets plastiques pour une réutilisation dans la fabrication de nouveaux produits plastiques. Il a été développé dans le monde entier depuis 1970, et il ne peut être effectué que sur une seule matière plastique (exemples : PE, PS, PP) ; plus le déchet est complexe et contaminé, plus son recyclage mécanique est difficile.

Le recyclage mécanique des déchets plastiques implique un certain nombre de traitements et des étapes de préparation. Généralement la première étape consiste à réduire la taille de ces plastiques (pastilles, poudre ou flocons), ceci est généralement accompli par un broyage et un déchiquetage. (Kallel T.,2003)

Tout d'abord, deux étapes principales sont à considérer, la collecte et le tri.

1. La collecte : La collecte constitue une contrainte majeure, ce qui impose une organisation efficace afin de diminuer le coût de transport.

Les déchets en phase post-consommation sont généralement mélangés et pollués lorsqu'on les récupère dans le flux des déchets municipaux. C'est pour cette raison que des efforts ont été faits pour encourager les consommateurs à séparer les types de déchets de matières plastiques, au moins ceux qui sont faciles à identifier. Il peut s'agir par exemple de bouteilles ou de sacs de supermarché. (Kallel T.,2003)

Il existe plusieurs types de collecte :

-*La collecte globale :* C'est une collecte multi-matériaux où la phase organique des ordures ménagères est mélangée avec l'ensemble des autres déchets.

-*La collecte sélective :* Elle a pour objectif de trier, au départ des ménages, un ou plusieurs types de matériaux afin de faciliter leur valorisation ou leur élimination ultérieure.

-*La collecte spécifique :* Exemple : bouteilles PET transparentes.

2. **Le tri** : la récupération des matières plastiques dans les déchets municipaux mélangés, demande beaucoup de main d'œuvre et il faudra se concentrer sur la mise au point de systèmes automatisés économiques. La capacité à séparer les matières plastiques pour un coût raisonnable est un facteur clef dans le développement éventuel d'une technologie de recyclage. Il s'agit de séparer la fraction plastique des autres fractions à savoir : les papiers, les textiles, les métaux et les verres et de séparer ensuite les différents types de matières plastiques (Kallel T.,2003).

Le schéma le plus général du recyclage mécanique est décrit dans la fig. II.2 ci-dessous, dont les étapes sont les suivantes :

- Découpage/ déchiquetage : Les grandes parties du plastique sont découpées par des scies pour former des petits flocons pour un usage ultérieur.
- Séparation des contaminants : papier, poussière et tout autre type d'impuretés sont éliminés dans un cyclone.
- Flottation : Les différents types de flocons plastiques sont séparés selon leur densité dans une cuve de flottage.
- Broyage : Les flocons en plastique séparés, sont broyés ensemble. Cette étape est généralement prise comme première étape chez plusieurs recycleurs dans le monde.

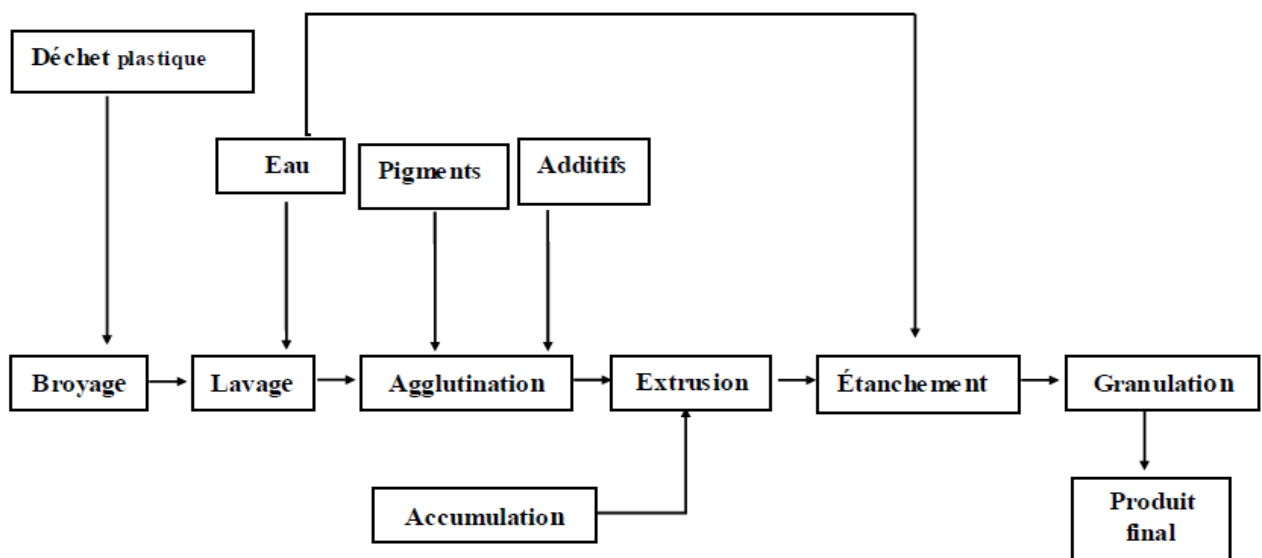


Figure II.2 Les étapes du recyclage mécanique.

Les étapes qui suivent l'étape de broyage sont :

Lavage et séchage : cette étape se réfère au stade de pré-lavage (début de la ligne de lavage). Le lavage réel des plastiques se fait après, si un traitement ultérieur est exigé. Les deux étapes

de lavage se font avec de l'eau. Un lavage chimique où la soude caustique et des tensio-actifs sont employés.

Agglutination : Le produit est assemblé soit pour être emmagasiné et vendu après ajout de pigment et d'additifs, ou bien envoyé pour d'autres processus.

Extrusion : Le plastique est extrudé en brins ensuite coupés en granulés pour produire un plastique composé d'une seule matière polymère.

II.4 Autres procédés en cours de développement :

i) Biodégradation :

Bien que les polymères de synthèse soient prévus dans leur grande majorité pour avoir les meilleures résistances possibles à l'eau et aux micro-organismes et pour garder leurs propriétés mécaniques et leur stabilité dans l'environnement, on a essayé de développer des plastiques susceptibles de biodégradation. Ce type de matériaux est déjà agréé en Allemagne pour la fabrication d'articles à usage alimentaire (gobelets, assiettes et couverts jetables). ces Bioplastiques peuvent être : a base de polymères biologiques ou monomère et même a base de pétrole brut ou encore provenant de micro-organismes.(Kabdi S.A., 2005)

ii) Photo-dégradation :

Par exposition aux radiations solaires, les matières plastiques (en général des films) dans lesquelles on a incorporé des agents sensibilisateurs photodégradants deviennent fragiles et se fragmentent. On arrive à régler ainsi la durée de vie du film en fonction de la durée et de l'intensité de l'ensoleillement. (Kabdi S.A., 2005)

Chapitre III :

Recyclage du PET

L'intérêt porté à la valorisation des matières plastiques est lié aussi bien à la diminution des ressources mondiales en matières premières qu'au souci de préserver la qualité de l'environnement car les déchets de plastiques ne sont pas biodégradables. En effet, des mesures réglementaires sont prises au niveau mondial pour encourager un développement durable. Le recyclage des matières plastiques, dont le PET, issues de la pétrochimie contribue à ralentir l'épuisement des ressources fossiles et avoir des retombées favorables sur le plan économique et social.

En Algérie, la loi n°01-19 du 12/12/2001 a été promulguée pour la gestion, le contrôle et l'élimination des déchets. Chaque année 200 000 tonnes de déchets d'emballages sont rejetées en Algérie dont les 95% sont des plastiques. Le PET représente une grande proportion de ceux-ci depuis l'interdiction de l'utilisation du PVC dans les emballages alimentaires. (Guide des techniciens., 2007).

III.1 Valorisation du PET par recyclage :

Le Polyéthylène téréphtalate (PET) est une matière synthétique de la famille des polyesters. En plus de son utilisation dans divers domaines tels que le textile, l'automobile,... on le retrouve dans les emballages des eaux de boisson et des jus. En 1996, 2,4 millions de tonnes de granules de PET ont été utilisés pour la fabrication d'emballages dans le monde. La production actuelle est estimée à environ 120 milliards de bouteilles de boissons de PET dans le monde. Le succès de l'utilisation en bouteilles est dû au fait qu'elles sont légères et résistent aux chocs, au froid et à la chaleur.

Le recyclage de déchets de plastique connaît un grand intérêt dans le monde. En France à titre d'exemple, et grâce aux nouveaux décrets et à l'attraction économique du recyclage, le tonnage issu de la collecte des bouteilles plastiques a suivi une évolution quasi exponentielle depuis 1993 pour arriver, en 2008, à un tonnage supérieur à 220 000 tonnes (valorplast) comme le montre la figure III.1:



Figure III.1 : Evolution du tonnage de la collecte d'emballages plastiques en France

Il est nécessaire et intéressant de récupérer les bouteilles en PET parce que contrairement à d'autres matériaux qui perdent de leur valeur à chaque recyclage, la chimie des plastiques permet de conserver, voire d'améliorer la qualité du PET. D'un point de vue écologique, le recyclage du PET est profitable puisqu'il permet d'une part de réduire le tonnage des ordures ménagères et que, d'autre part, il permet de ménager certaines ressources. Il faut en effet, 1,9 kg de pétrole pour produire 1 kg de PET. La consommation d'énergie nécessaire à cet effet est de 84 MJ (23kWh). Enfin par rapport à la production de PET neuf, le recyclage du PET usagé représente une économie d'énergie de 60%. (Kerboua N., 2010)

III.1.1 Recyclage physique du PET :

Le principe de ce type de valorisation des déchets est plus ou moins complexe et est envisagé depuis de nombreuses années. Il apparaît de loin comme la meilleure solution pour le traitement des déchets solides puisque les autres méthodes comme le traitement chimique sont de nature destructive. Ainsi le recyclage mécanique consiste à la réintégration du déchet plastique sans destruction de sa structure chimique dans la production d'un nouvel objet (Ait Cherif G., 2011).

La régénération :

Une fois la collecte effectuée au niveau local, les déchets sont acheminés vers des centres de tri où différents types de plastiques sont séparés : PE, PVC et PET. Comme le montre la figure III.2. On remarque que le PVC a pratiquement disparu dans la fabrication des flaconnages alors que le PET est devenu la matière principale. (Kerboua N., 2010)

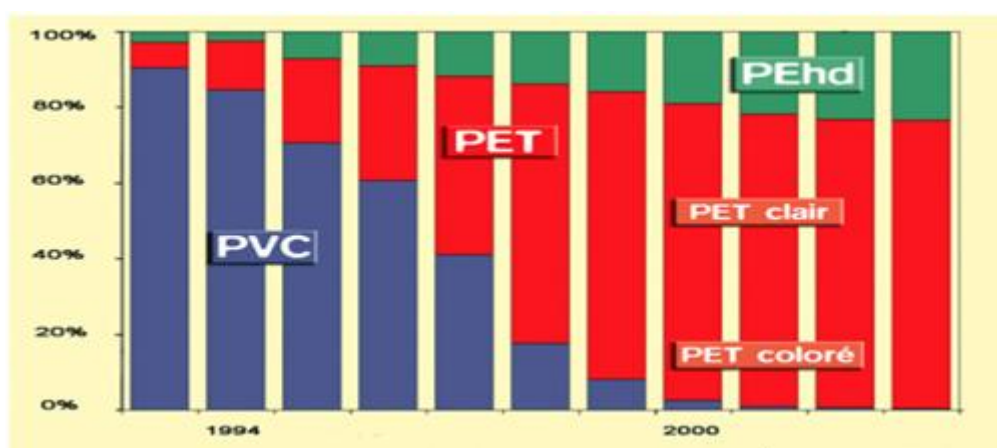


Figure III.2: Evolution de la répartition des différents plastiques dans la fabrication de Flaconnages

Les différentes matières plastiques sont conditionnées pour être ensuite envoyées aux usines de régénération et de recyclage où les matières plastiques sont traitées comme le montre le schéma de la figure. III.3 :

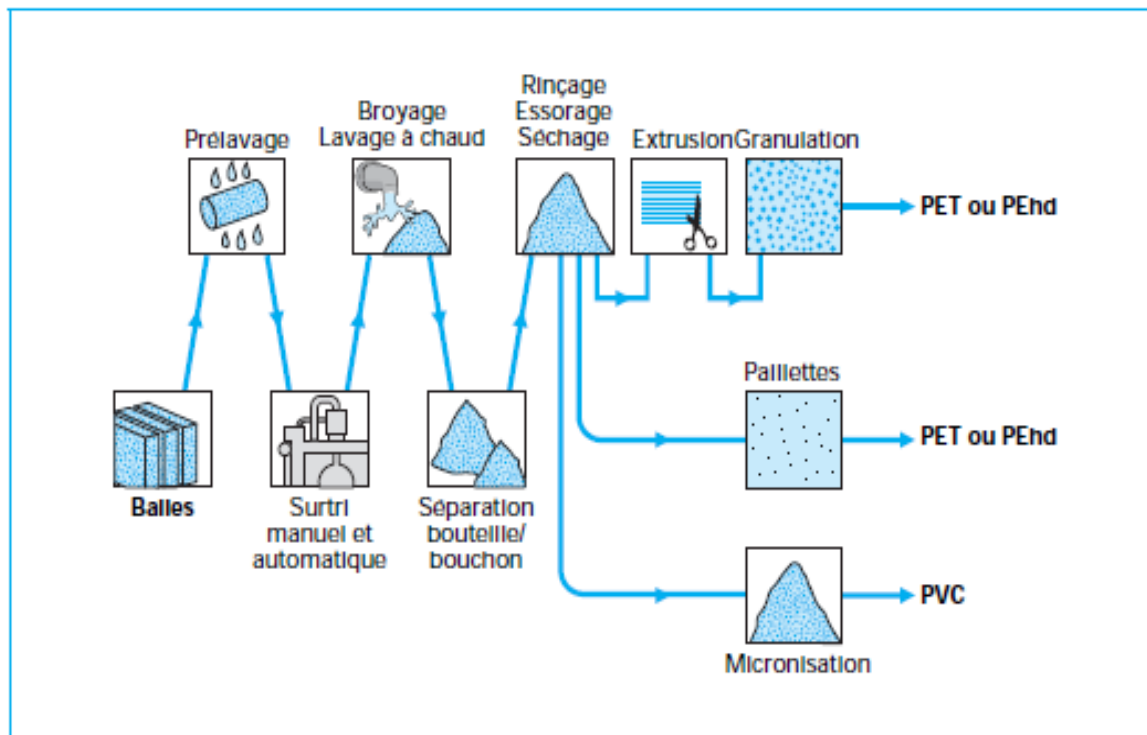


Figure III.3 : Tri des matières plastiques collectées et recyclage

Dans le cas du PET, le procédé peut être résumé comme suit :

Après la collecte vient le broyage, mais avant cela il faut une séparation d'abord (courant d'air) pour enlever les étiquettes, lavage pour la dissolution des adhésifs puis une séparation gravimétrique ou par hydro-cyclone, séchage et enfin séparation électrostatique afin d'éliminer les métaux, en particulier l'aluminium.

Ces différentes étapes du processus de recyclage ont pour but de produire un PET recyclé sans impuretés. Cependant il reste toujours des traces d'impuretés qui proviennent essentiellement : (Kerboua N., 2010)

- Des bouchons qui peuvent être en EVA, PEhd, ou PP
- Des étiquettes (papier, PS ou PE).
- Des adhésifs utilisés pour coller les étiquettes et qui produisent souvent de l'acide abiétique ($C_{20}H_{30}O_2$) ou l'acide Rosine.
- Des catalyseurs de polymérisation et les pigments

Il est important de noter que le PVC est aussi utilisé pour la fabrication de bouteilles. Ce polymère est un des polluants les plus problématiques pour le recyclage du PET surtout que sa densité est proche de celle du PET et donc une séparation gravimétrique (différence de densité) n'est pas applicable.

La valorisation :

Une fois que la matière a été régénérée, il reste à la valoriser. En effet, il faut trouver une utilité à cette matière régénérée. Si celle-ci est pure et de bonne qualité, elle peut être utilisée dans les mêmes conditions et pour les mêmes applications que la matière vierge. Cependant, la matière régénérée possède souvent des impuretés de type charges ou autres et donc elle est utilisée dans des applications autres que celles utilisant la matière vierge et ne nécessitant pas forcément les propriétés optimales de celle-ci. De plus, on remarque au niveau des polyesters une dégradation des propriétés lors de la remise en forme du fait du phénomène d'hydrolyse.

Vu que l'on ne modifie pas la structure chimique du composé, il s'agit donc de recyclage physique. Cependant pour différentes raisons, on peut aussi utiliser ce déchet régénéré dans la synthèse de nouveaux produits chimiques. Il s'agit cette fois de recyclage chimique car il s'accompagne d'une modification chimique du déchet. (Nait Ali K. L., 2008)

- Cas des bouteilles en PET :

Les bouteilles en PET sont produites à partir de dérivés du pétrole. Au niveau mondial, la fabrication de bouteilles en PET requiert chaque année 2,7 millions de tonnes de ce polymère. La nécessité de recycler cette matière est devenue une priorité à cause du coût élevé de la matière première. Mais aussi de plus en plus à cause des quantités énormes de déchets que génère l'utilisation de cette matière non biodégradable, sans oublier les impacts sur l'environnement : accumulation des déchets, pollution, réchauffement climatique, et l'épuisement des réserves pétrolières. La législation sur la gestion des déchets pour la protection de l'environnement, impose donc des objectifs de recyclage de plus en plus importants.

Parmi les types de recyclage des bouteilles on trouve :

- ✓ Le recyclage mécanique qui offre, comme principaux avantages, sa relative simplicité et un investissement réduit. En revanche, il présente l'inconvénient de conduire à un PET de qualité sensiblement différente de celui du PET vierge (coloration et caractère alimentaire en particulier). Il est nécessaire d'en tenir compte dans le choix de ses applications.

Une solution qui paraît prometteuse (Quentin J.P., 2004), consiste à retransformer en bouteilles le PET qui provient lui-même de la récupération de bouteilles. C'est le recyclage dit *de bouteilles à bouteilles (B to B)*. Le polymère recyclé doit recevoir l'agrément alimentaire. Cette technique est développée, en particulier, par URRC-Krones en Allemagne ainsi que par Bühler qui propose un procédé en 2 étapes : les *flakes* de PET passent d'abord dans une extrudeuse multi-vis où ils sont séchés puis fondus et débarrassés d'une partie de leurs impuretés organiques au cours d'une phase de dégazage. Après filtration et

recristallisation, ils sont soumis à un traitement qui élimine le reste des impuretés volatiles. La société Amcor, en France, développe ce procédé sur le site de Beaune.

III.1.2 Traitement chimique du PET :

Le recyclage chimique, dont le coût reste encore, élevé conduit à des polymères d'un bon niveau de pureté en tolérant au départ des taux de contamination plus élevés que le recyclage mécanique. Plusieurs traitements sont mis en œuvre.

III.1.2.1 La glycolyse :

C'est une dépolymérisation par action du MEG, s'effectue habituellement à 180-220 °C sous pression d'azote. Elle conduit au BHET et à ses oligomères. La purification est réalisée par filtration sous pression de la phase fondue suivie d'un traitement au charbon actif. Le monomère ainsi récupéré peut, ainsi, être, en principe, mélangé au BHET vierge issu des unités de PET. Il est toutefois nécessaire de veiller à la constance de la qualité du produit qui, par suite de sa constitution oligomérique, ne peut pas être purifié par les techniques conventionnelles, distillation ou cristallisation.

Dans le procédé Renew , le BHET obtenu par l'opération de glycolyse est soumis à une hydrolyse. L'acide téréphtalique et le glycol, récupérés même à partir d'un PET contaminé, conduisent, en principe, à un polyester de qualité alimentaire. (Quentin J.P., 2004)

III.1.2.2 La méthanolyse :

La méthanolyse conduit, par action du méthanol, au DMT et au MEG. Le PET, d'abord partiellement glycolysé, est ensuite traité par le méthanol vers 200 °C environ et sous pression. Le DMT obtenu est purifié par distillation. Son degré de pureté est comparable au DMT commercial mais son coût reste plus élevé. L'avantage de la méthanolyse est de tolérer des niveaux de contamination plus importants que la glycolyse, mais son inconvénient est de conduire au DMT qui oblige à reprendre l'étape de polycondensation. (Quentin J.P., 2004)

III.1.2.3 L'hydrolyse:

L'hydrolyse alcaline s'effectue à des températures et sous des pressions plus basses que la méthanolyse, avec une soude diluée dans le cas du procédé Tredi ou une solution de carbonate de sodium dans le procédé Corepla. L'acide téréphtalique reprécipité par acidification est purifié par recristallisation.

Il est possible également d'effectuer l'hydrolyse, avec des cinétiques acceptables, en opérant en milieu neutre, à des températures supérieures à la température de fusion du PET et, éventuellement, en présence de catalyseurs métalliques (acétate de zinc ou de sodium).

Le principal avantage du recyclage par hydrolyse est de tolérer, au départ, des niveaux de contamination très élevés (40 %).(Quentin J.P., 2004)

III.1.3 Avantages et inconvénients des procédés

Le tableau III.1 présente les principaux avantages et inconvénients des différents procédés de recyclage du PET.

Tableau III.1 : Procédés de recyclage

| Procédé | Avantages | Inconvénients |
|----------------------------|---|---|
| Recyclage mécanique | simplicité et un investissement réduit | conduit à un PET de qualité sensiblement différente de celui du PET vierge |
| Recyclage chimique | bon niveau de pureté en tolérant au départ des taux de contamination plus élevés que le recyclage mécanique | coût reste encore élevé |
| Glycolyse | conduit, en principe, à un polyester de qualité alimentaire. | Le produit ne peut pas être purifié par les techniques conventionnelles, distillation ou cristallisation. |
| Méthanolyse | tolère des niveaux de contamination plus importants que la glycolyse degré de pureté comparable au DMT commercial | son coût reste plus élevé. conduit au DMT ce qui nécessite une étape de polycondensation. |
| Hydrolyse | températures et pressions plus basses que la méthanolyse - tolère, au départ, des niveaux de contamination très élevés (40 %). | |

III.2 Valorisation énergétique du PET par incinération :

La revalorisation énergétique par incinération consiste à la combustion sous haute température entre 800 et 1000°C afin de récupérer l'énergie ainsi produite. L'incinération se déroule dans une unité composée d'une fosse de stockage, un four, un système de

refroidissement des gaz de combustion, un équipement de traitement des fumées et des mâchefers et enfin une cheminée.

Cette opération concerne surtout les petits emballages plastiques légers et souillés pour lesquels le tri est techniquement et/ou économiquement inadapté.

Les matières plastiques permettent un gain calorifique, ce qui les rend aptes à la valorisation énergétique à titre d'exemple celui du PET ($PCI=33 \text{ MJ.kg}^{-1}$) qui est supérieur à celui du charbon 29 MJ.kg^{-1} . L'énergie récupérée peut être réutilisée pour le chauffage urbain comme c'est le cas pour la ville de Göteborg en Suède chauffée à 75% par la valorisation énergétique des déchets ménagers à laquelle les plastiques apportent une forte contribution. L'énergie récupérée peut aussi contribuer à la production d'électricité. La figure III.4 présente un comparatif des valeurs énergétiques de trois sources d'énergie.

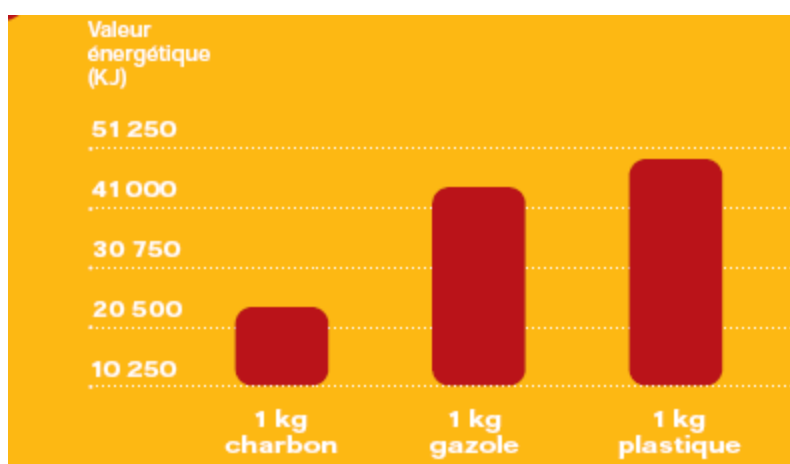


Figure III.4 : Valeurs énergétiques de trois sources d'énergie

L'inconvénient de cette méthode est l'émission de gaz toxiques et des fumées contribuant à l'effet de serre en plus des résidus solides (mâchefers) et les cendres tel que : monoxyde et dioxyde de carbone, aldéhydes, bromure d'hydrogène contenus dans les fumées dans le cas de l'incinération du PET doivent être traités et stockés. Le traitement peut se faire par voie humide, sèche ou semi humide/semi sèche. (Mairesse M.,1999)

III.3 Technologie de recyclage

La ligne schématisée sur la Figure III.5, est conçue pour le traitement des films et fibres ainsi que des déchets de post-consommation lavés en matières telles que le PE, PP, PET, PA et PS. pour recycler tous types de polyoléfine et de matières plastiques techniques, cette ligne assure un traitement excellent des matières humides et/ou déjà broyées.

La ligne de recyclage est équipée d'un agglomérateur monté de façon tangentielle au-dessus de l'extrudeuse. L'agglomérateur sert à accumuler, broyer, sécher et densifier thermiquement la matière. Le fond de l'agglomérateur est doté d'un disque à couteaux, tournant à haute vitesse et broyant ainsi la matière. Celle-ci est séchée par la friction et la chaleur produite par

la coupe, étant amenée ainsi près de son point de fusion. L'alimentation automatique est réglée par la charge du moteur de l'agglomérateur. Ensuite, la matière densifiée est transportée dans l'extrudeuse de façon continue. La conception de la machine permet d'éviter toute alimentation excessive ou insuffisante.

Selon les dimensions, la capacité de traitement va de **150 à 1400 kg/h**. Chaque machine peut être équipée de dégazage, vide poussé, filtre de rétro-lavage et d'un des trois systèmes de granulation. (Starlinger & Co., 2014)

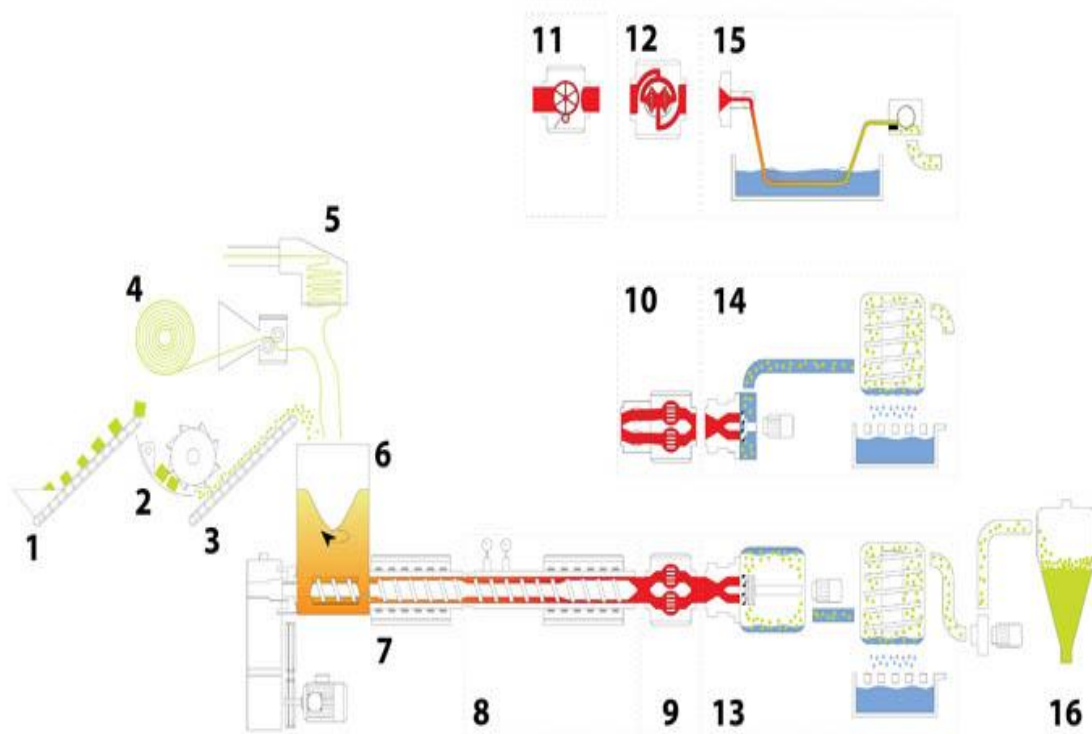


Figure III.5 : Ligne de recyclage

Les étapes du processus de la ligne de recyclage sont les suivantes :

1. Transport de la matière par l'intermédiaire d'une bande transporteuse avec/sans détecteur de métaux.
2. Pré-broyage dans le broyeur à arbre unique
3. Bande transporteuse pour acheminer la matière depuis le broyeur à arbre unique jusqu'à la machine
4. Alimentation de la machine par l'intermédiaire de rouleaux
5. Alimentation à partir d'un réservoir des chutes de rognage
6. Broyage, séchage et densification de la matière dans l'agglomérateur
7. Extrudeuse monovis

- 8. Dégazage pour débarrasser la fonte de toute contamination volatile
- 9-12. Systèmes de filtration
- 13-15. Systèmes de Granulation
- 16. Silo de stockage

III.3.1 Ligne de recyclage du PET :

Le critère décisif pour le traitement du PET est que l'utilisation de la matière recyclée n'influence ni le processus d'extrusion et les processus de traitement suivants ni la qualité du produit fini. Avec un pré-séchage des flocons de PET et au post-traitement dans le réacteur de polycondensation, la ligne peut remplir les deux critères, constituant ainsi la solution idéale pour le traitement du PET.

Selon les dimensions, on a une plage de débit de **150 à 3600 kg/h** et un nombre de réacteurs variable en fonction du besoin, le concept de machine doit satisfaire à toutes les exigences en ce qui concerne la viscosité intrinsèque et le contact alimentaire (Starlinger & Co., 2014).

A la différence de la ligne précédente conçue pour le traitement des films et fibres telles que le PE, PP, et PS, la ligne ci-dessous traite seulement le PET.

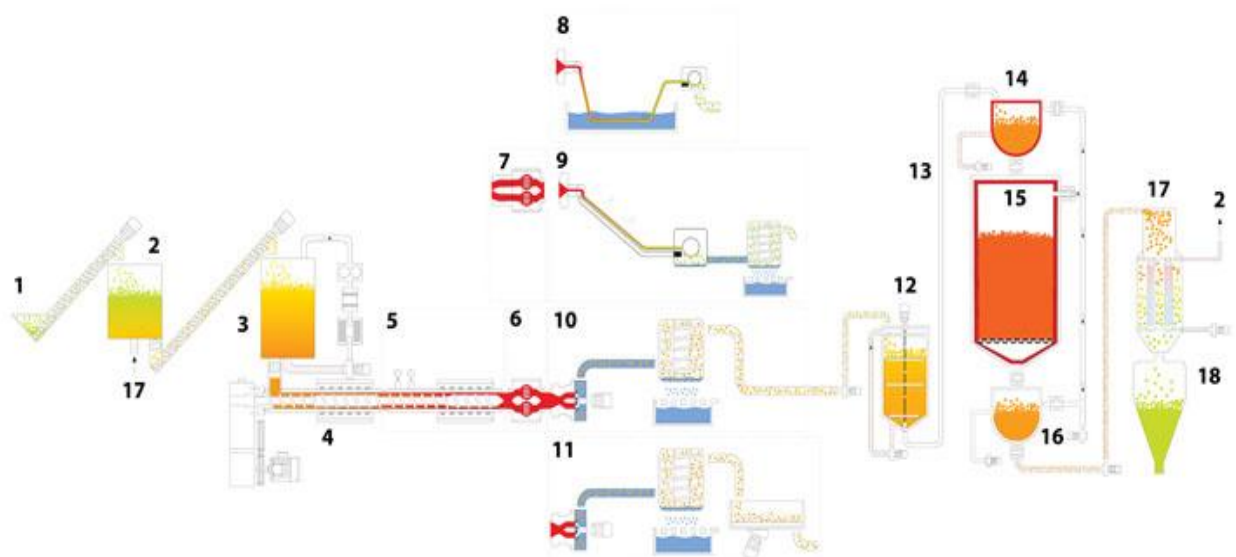


Figure III.6 : Ligne de recyclage du PET

Les étapes du processus de la ligne de recyclage du PET sont les suivantes :

1. Vis sans fin
2. Unité de séchage à air chaud
3. Unité de pré-séchage
4. Extrudeuse
5. Extrudeuse à dégazage sous vide poussé

- 6 -7. Systèmes de filtration
- 8-11. Systèmes de granulation

Cristallisation et polycondensation à l'état solide (12-18).

12. Cristallisateur / unité de post-cristallisation
13. Transport sous vide
14. Unité de préchauffage
15. Réacteur SSP
16. Unité de refroidissement
17. Unité de récupération d'énergie
18. Silo de stockage

III.3 .2 les applications

- Des rejets issus de la production de préformes de PET peuvent être floconnés, recyclés et ajoutés à la matière vierge dans une quantité allant jusqu'à 30 % – sans aucun effet sur la transparence, le contenu en acétaldéhyde etc.
- Pour la production de films et fibres, il est possible d'utiliser jusqu'à 100 % de flocons de préformes et de flocons de bouteilles de PET lavées.
- Des déchets de production de films en PET peuvent être recyclés directement en ligne et réutilisés en tant que granulé dans la production de film.

Dans le cas d'un traitement optimal de la matière, il est également possible de recycler et réutiliser des fibres en PET.

III.3.3 Polycondensation à l'état solide :

Le PET a un avantage économique important : sa qualité peut être améliorée après le recyclage. Grâce à un post-traitement, la qualité du PET recyclé est augmentée de sorte qu'il présente les mêmes valeurs que la matière avant recyclage. Afin que le PET recyclé remplisse

les critères de qualité élevés requis pour les applications telles que bouteilles de boissons ou bandes de cerclage, il est soumis à la polycondensation à l'état solide, processus permettant non seulement d'augmenter la viscosité intrinsèque (VI), mais aussi de nettoyer la matière d'une manière efficace lui permettant d'être apte au contact alimentaire direct.

Pendant le processus d'extrusion, le PET connaît une diminution de viscosité. Cependant, dans une étape suivante, à savoir la polycondensation, la viscosité est augmentée et le granulé est rendu apte au contact alimentaire.

Amorphe après l'extrusion, le granulé est d'abord soumis à un processus de cristallisation thermique afin d'éviter la formation de grumeaux. Ensuite, la matière séjourne pour une période définissable dans le réacteur de polycondensation (SSP) où elle est traitée thermiquement sous vide. La température et le temps sont les deux facteurs décisifs pour la polycondensation, processus provoquant la séparation de H₂O et du glycol, la prolongation des chaînes moléculaires et l'augmentation de la viscosité du granulé. (Starlinger & Co., 2014)

Deux principaux avantages sont à noter pour cette ligne :

- **Economie d'énergie** : Le système entier (extrusion et SSP en ligne) consiste en un processus entièrement ou partiellement continu, et permet de considérables économies d'énergie grâce à l'exploitation de la chaleur résiduelle pour l'étape suivante du processus.
- **Contact alimentaire** : En juin 2004, la FDA, Food and drug administration, (Administration américaine des denrées alimentaires et des médicaments) a attesté dans sa lettre de non-objection (Letter of non-objection) l'aptitude au contact alimentaire du PET recyclé sur ces lignes.

III.4 Utilisation du PET recyclé mécaniquement :

Le recyclage mécanique des bouteilles en PET conduit à une régénération de celui-ci sous forme de paillettes. Ces paillettes peuvent être alors réutilisées pour l'élaboration d'un objet.

Les différents domaines d'utilisation de ces paillettes sont présentés sur la figure III.7 :

- Bouteilles
- Paniers et pièces d'automobile
- Fibres
- Feuilles
- Cerclage

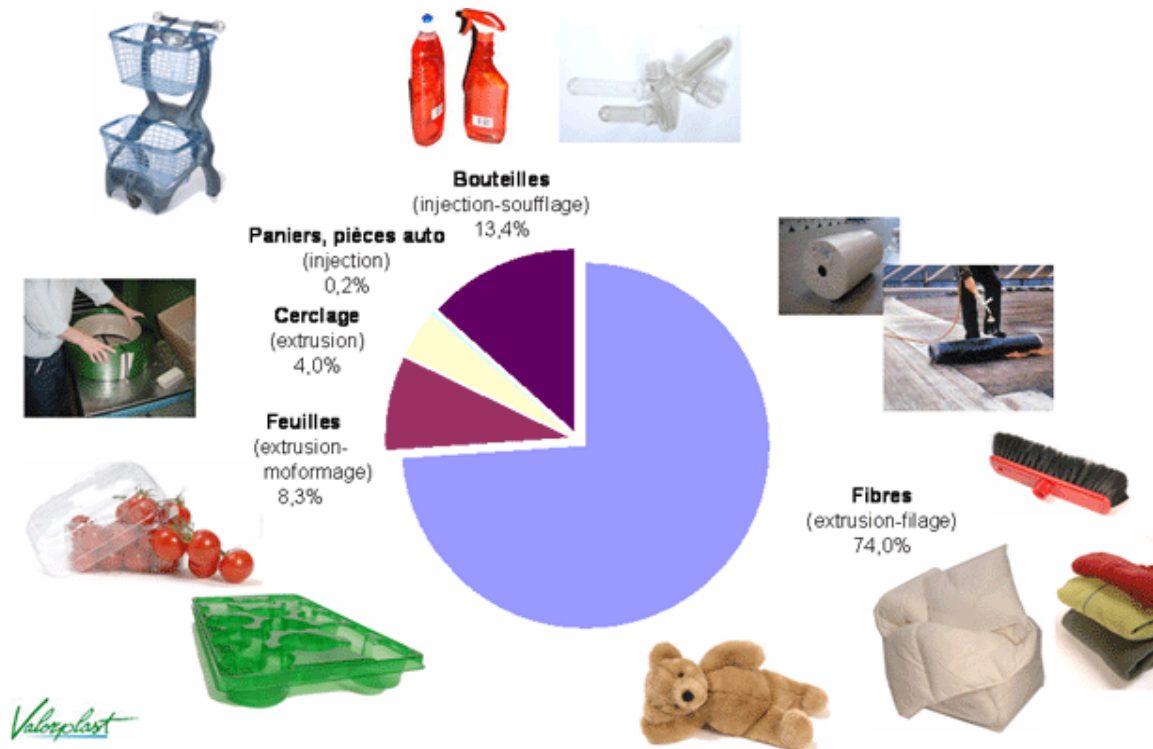


Figure III.7 : Domaines d'utilisation des paillettes de PET recyclé (valorplast)

On constate que la majeure partie des paillettes de PET est réutilisée pour la fabrication de fibres (74%) ceci est dû aux propriétés requises pour la fabrication de fibres qui sont largement inférieures à celles nécessaires pour la fabrication de bouteilles. Pour cette dernière application l'utilisation de PET recyclé reste limitée (12%).

III.4.1 Dans l'emballage alimentaire :

La première utilisation du PET recyclé dans l'emballage alimentaire a été pour la fabrication d'un clapet multicouche permettant de refermer les bricks de jus de fruit ou les bouteilles de ketchup aux Etats-Unis. Le matériau était obtenu par superposition de cinq couches, le film de PET recyclé étant encapsulé par une double barrière constituée de PET vierge et d'un copolymère qui est l'éthylène alcool vinylique (EVOH) afin que le matériau puisse résister plusieurs mois à température ambiante sans que ses propriétés barrières ne soient modifiées.

K.L. Nait Ali et al ont réalisé un certain nombre d'essais sur des films contenant soit du PET recyclé externe (nécessite l'agrément alimentaire), soit du PET recyclé interne (autorisé). Ils ont ainsi pu conclure que l'utilisation du PET recyclé externe permet d'obtenir des films de propriétés physico-chimiques (viscosité, structure cristalline, quantité de fins de chaînes acide carboxyliques, etc.) équivalentes à ceux contenant du PET recyclé interne, même après trois cycles d'extrusion. Mais ces propriétés sont bien évidemment moins intéressantes que celles du PET vierge ou que celles du système multicouche.

III.4.2 Dans les matériaux de construction :

Dans le cadre de développement de nouvelles applications des matériaux polymères recyclés **O. Dumitrescu et al** ont étudié la possibilité d'utiliser le PET recyclé dans les matériaux de construction. Les différentes formulations ont été préparées en utilisant des déchets PET fondus comme matrice et du sable issus de moule de coulée comme renfort avec les rapports volumiques différents, et des températures de fusion comprise entre 175 et 225°C. Les résultats obtenus montrent que la résistance mécanique en flexion en trois points est maximale lorsque la température de fusion est de l'ordre de 185 à 195 °C et le rapport volumique PET/sable est compris entre 0,62 et 1, 22.

III.4.3 Dans les mélanges :

PET/PC :

Les mélanges réalisés avec du polycarbonate ont donné des résultats très satisfaisants, ce polymère étant proche chimiquement du PET. La compatibilisation du mélange se fait par transestérification au cours de la mise en œuvre, un échange entre les groupements carbonates du PC et téréphtalates du PET. (Kheloufi S., 2012)

La réaction de transestérification entre le PET/PC est donnée par la réaction suivante sur la Figure III.8 :

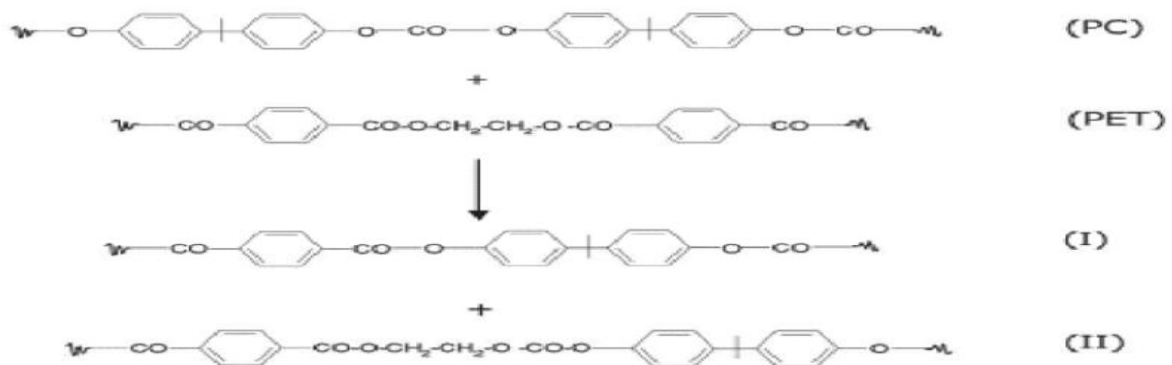


Figure III.8: Réaction de transestérification du PET et PC

PET/LCP :

Le mélange du PET avec un LCP (polymère à cristaux liquide) est très intéressant sur le plan technique (facilité de la mise en œuvre) et économique (diminution du coût de production). L'application actuelle de ce mélange est l'industrie textile (fibres) et celle de l'emballage alimentaire. Le mélange compatibilisé présente un intérêt sur le plan technique à la fois pour ces propriétés mécaniques deux fois plus supérieures à celle du PET vierge mais aussi ses propriétés barrières très intéressantes notamment pour des applications alimentaires. (Kheloufi S., 2012) (détermination des propriétés barrières : Annexe C).

Tableau III.2 : Propriétés de films PET/LCP (90/10) compatibilisés ou non, comparés aux matériaux vierges (Kheloufi S.,2012)

| Films | Contraintes au seuil (MPa) | Module d'Young (MPa) | Allongement à la rupture(%) | Barrière a l'O ₂ *10 ³ (cm ³) | Perméabilité à l'humidité*10 ³ (cm ³) |
|---------------------------|----------------------------|----------------------|-----------------------------|---|--|
| PET/LCP compatibilisé | 102 | 9515 | 2 | 102 | 5.10 |
| PET/LCP non compatibilisé | 41 | 2068 | 3 | 210 à 240 | - |
| PET commercial | 40 | 1379 | 25 | 240 | 10.79 |
| LCP commercial | 193 | 10342 | 3.6 | 0.24 | 1.02 |

La présence d'impuretés dans le PET recyclé fait chuter la masse molaire lors des étapes de mise en œuvre. Ce qui implique des changements de viscosité, le tableau III.3 présente les valeurs de viscosité exigées selon l'utilisation.

Tableau III.3 : Viscosité exigée du PET en fonction de son utilisation

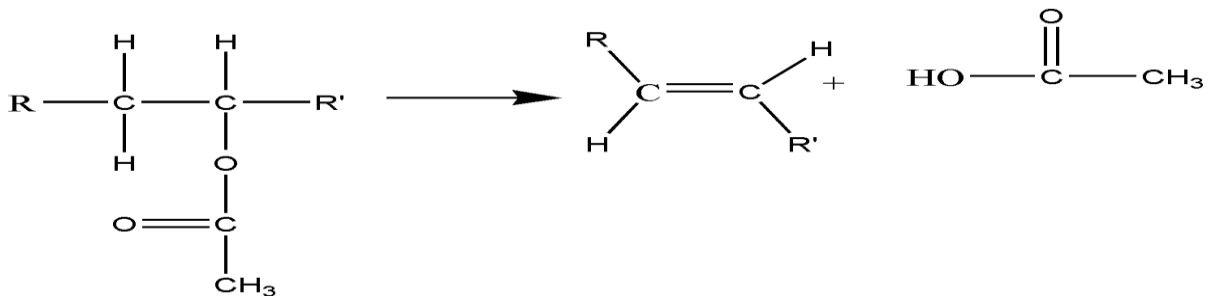
| | η (dL/g) PET |
|-----------------------------------|--------------|
| Fibres textiles | 0.40-0.70 |
| Films pour thermoformage | 0.7-1.00 |
| Bouteilles pour eau | 0.70-0.78 |
| Bouteilles pour boissons gazeuses | 0.70-0.85 |

III.5 Les contaminants du PET recyclé :

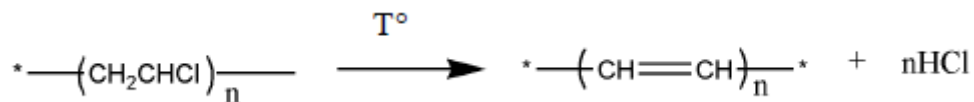
La purification du PET récupéré est un enjeu majeur de la recyclabilité de ce polymère. En effet certaines contaminations pourront créer une dégradation du PET lors de sa mise en forme, donc de son recyclage. Les principaux facteurs qui affectent la possibilité de recyclage des bouteilles en PET sont le degré et la nature des contaminants présents dans ces dernières. La contamination des bouteilles est la cause principale de la détérioration des propriétés physiques et chimiques de leurs déchets pendant le traitement. Réduire au minimum la quantité de ces contaminants, mène à améliorer la qualité du PET recyclé. En effet le PET est contaminé avec beaucoup de substances comme des acides, l'eau, des colorants, acétaldéhyde,...etc.

III.5.1 Effet des acides :

Les acides agissent en tant que catalyseurs pour les réactions de scission de chaînes pendant le procédé de traitement des déchets de PET (dégradation hydrolytique de la fonction ester du PET lors de sa mise en œuvre). Ces acides sont les produits de dégradation de L'EVA selon le mécanisme : (KERBOUA N., 2010)



Aussi celle du PVC selon le mécanisme :



La figure III.9 montre les différentes sources d'acides

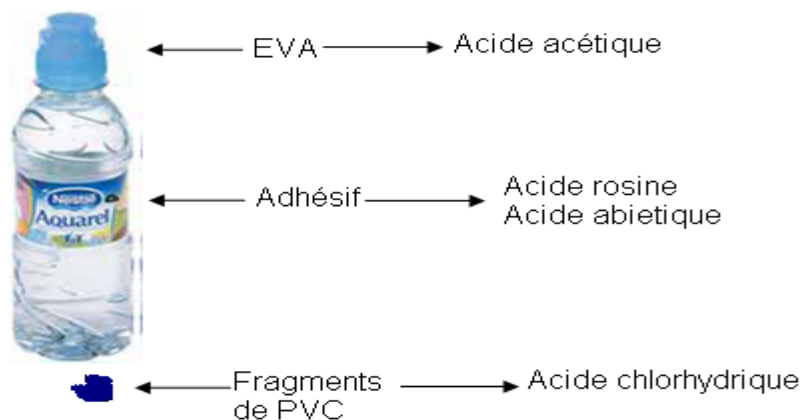


Figure III.9 : Image d'une bouteille en PET

De même l'influence d'une petite quantité de PVC sur le procédé de dépolymérisation de déchets de PET, des études montrent que la présence de 100 ppm de PVC augmente la scission de chaînes du PET. Ceci est dû à l'effet catalytique du chlorure d'hydrogène (HCl) formé pendant la dégradation du PVC. Plusieurs études montrent que le taux de PVC présent dans le PET ne doit pas dépasser 50 ppm pour avoir une dégradation hydrolytique négligeable.

III.5.2 L'acétaldéhyde :

L'acétaldéhyde est l'un des principaux produits de la dégradation du PET lors de sa mise en oeuvre (recyclage). Le mécanisme de formation de l'acétaldéhyde est illustré sur la figure III.10.

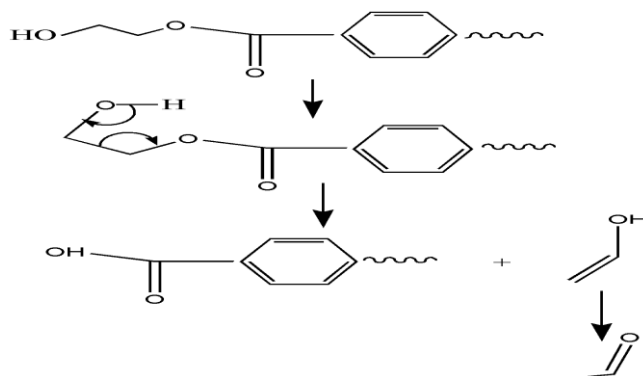


Figure III.10 : Mécanisme de formation de l'acétaldéhyde

III.5.3 L'eau :

La présence d'eau dans la matrice PET lors de sa mise en oeuvre peut causer des dégradations hydrolytiques très importantes. Le taux d'humidité présent dans la résine PET avant sa transformation à chaud doit donc être minimal. D'après les études menées sur l'effet de la dégradation hydrolytique du PET, le taux résiduel d'eau dans la résine avant transformation doit être inférieur à 100 ppm. (Kerboua N., 2010)

Pour obtenir un taux résiduel d'eau limité dans la résine, il est indispensable de sécher efficacement le PET avant son utilisation.

III.6 Dégradation du PET :

Les techniques de séparation et de purification du PET permettent d'obtenir des lots de paillettes homogènes et pratiquement purs. Malgré tous les efforts de purification qui limitent les dégradations du PET, des changements structuraux irréversibles apparaissent pendant sa mise en forme. (Nait Ali K.L., 2008).

Ces changements structuraux prouvent que :

- Le recyclage du PET est limité en nombre de cycles
- En cas de recyclages successifs, la structure des chaînes macromoléculaires ne peut plus être contrôlée.

Le PET dit « régénéré » est constitué de paillettes de bouteilles d'eau ou de boisson, qui ont été triées, lavées, séchées et broyées avant conditionnement. La qualité du PET recyclé présente les caractéristiques suivantes :

Tableau III.4 : Principales propriétés des paillettes de PET recyclé

| Propriétés | Valeurs |
|------------------------------|-----------------|
| η (dl/g) | 0.76 ± 0.02 |
| Température de fusion (°C) | 245 ± 5 |
| Quantité de PVC (ppm) | <65 |
| Quantité de métaux (ppm) | <5 |
| Quantité de papier (ppm) | <5 |
| Taux humidité (%) | 0.9-1.3 |
| Granulométrie (mm) | 8 |
| Densité (kg/m ³) | >1350 |
| Couleur | Cristal bleuté |

Chapitre IV :

Etude d'impact économique et environnemental du recyclage du PET

Une étude technique d'une unité de recyclage de PET passe tout d'abord par un aperçu de la situation du recyclage en Algérie, en précisant la composition des déchets ménagers et le potentiel en matière des matières à récupérer. Nous présentons par la suite l'impact environnemental de la production et du recyclage du PET moyennant les résultats d'une ACV des emballages plastiques.

IV.1 Etat des lieux :

La production de déchets solides en Algérie a connu une augmentation durant ces dernières années, et le ratio par habitant en zone urbaine est estimé à 0.8 kg/j/h, soit près de 10 millions de tonnes par an. La plupart de ces déchets sont acheminés vers des décharges ou des centres d'enfouissement. **Plus de 10% de ces déchets éliminés sont du plastique** (Sweep-Net, 2010). Pour ce type de déchet le recyclage de matières utilisées ou des emballages est le mode préconisé dans les pays développés. En Algérie, cette option reste très peu développée et peu organisée vu que le secteur informel est l'acteur principal en matière de récupération.

En 2001, le gouvernement algérien a adopté une nouvelle politique en matière de gestion des déchets municipaux à travers le programme de la gestion intégrée des déchets municipaux le PROGDEM. Parmi ces actions, la promotion des activités de recyclage et de valorisation des déchets.

IV.1.1 Eléments d'appréciation sur les DMA :

Le tableau IV.1 présente quelques données sur les déchets ménagers fournies par l'AND

Tableau IV.1 : Eléments d'appréciation sur les DMA

| | |
|------------------------------------|---|
| Génération de DMA (2012) | ~10.3 Millions de tonnes |
| Composition des DMA par générateur | Domestique et commercial : 85 % Industriel (banals) : 15% |
| Génération des DMA | Rural : ~0.5 à 0.6 kg/j/h Urbain : ~ 0.7 à 0.8kg/j/h Capitale : ~ 1 à 1.2 kg/j/h |
| Couverture de la collecte des DMA | Rural : ~ 65 à 70% Urbain : 85 à 90% |
| Traitement de déchets (%) | Compostage : ~ 1% Recyclage : ~7% Enfouissement (CET): ~30-35% Déversement (Décharges brutes):~60-65% Autre (brulage...) : ~5-10% |
| Croissance annuelle des DMA | ~ 3% |
| Déchets de soins (DAS) | 30 000 Tonnes/an (2012) |
| Déchets industriels | 2 547 000 Tonnes/an (y compris déchets banals) |
| Déchets dangereux | 330 000 Tonnes/an (2012) |

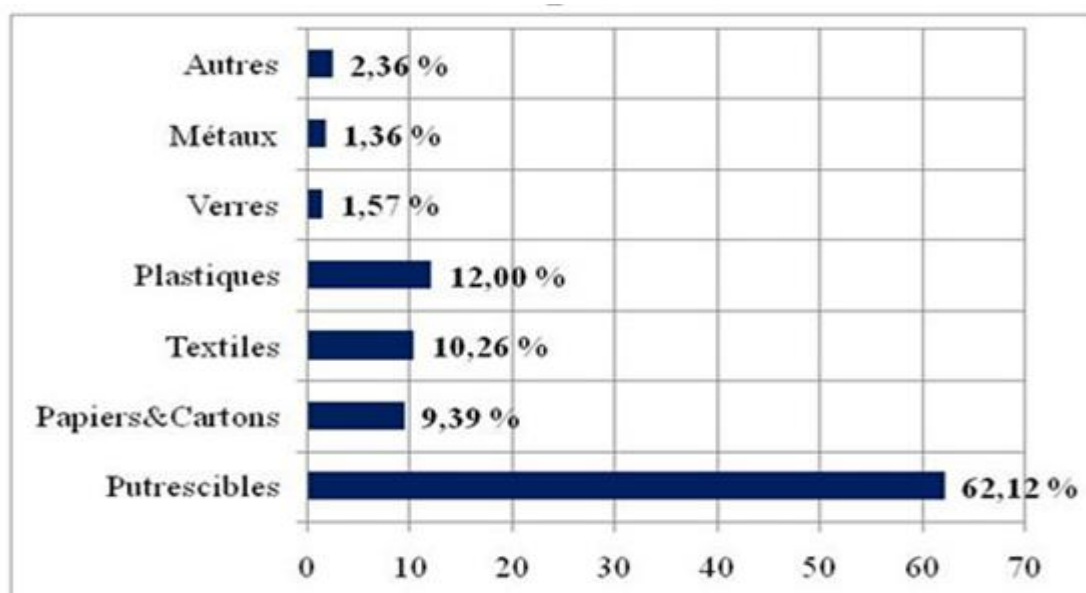


Figure IV.1 : Composition des DMA en Algérie (2011)

La composition des déchets solides produits en Algérie (Figure IV.1) se caractérise par une part très significative des produits organiques avec un taux moyen de 70%. Quant au plastique, il ne représente que 12% de ces déchets et 9.3 % pour le papier/carton, 10.26% pour les textiles et autres, 1.36% pour les métaux et 1.57% pour le verre (AND). La consommation des produits alimentaires frais (fruits et légumes) explique cette répartition. Le passage des entreprises productrices des boissons et d'eau minérale à l'utilisation des bouteilles en plastique au lieu des bouteilles en verre a augmenté le taux des matériaux à recycler. Les principaux produits contenus dans des emballages en plastique sont : l'huile, les boissons, l'eau, les produits d'entretien et les produits cosmétiques. Plus de 2 millions de tonnes d'emballages plastiques sont produits en Algérie par 192 unités dont seules **4000 tonnes sont récupérées** (soit 0,2%). Sauf que la capacité de recyclage du plastique (tableau IV.2) n'est que de 160 000 tonnes par an. (Djemaci B.,2012)

IV.1.2 Evolution des DMA :

La quantité de déchets ménagers et assimilés a connu une augmentation substantielle au cours des dernières décennies en raison d'une croissance démographique galopante conjuguée à une urbanisation non maîtrisée. Elle est estimée à environ 10,3 MT en 2013. Cette production dépassera 12 MT en 2020 et approchera les 17 MT en 2030 (Figure IV.2).

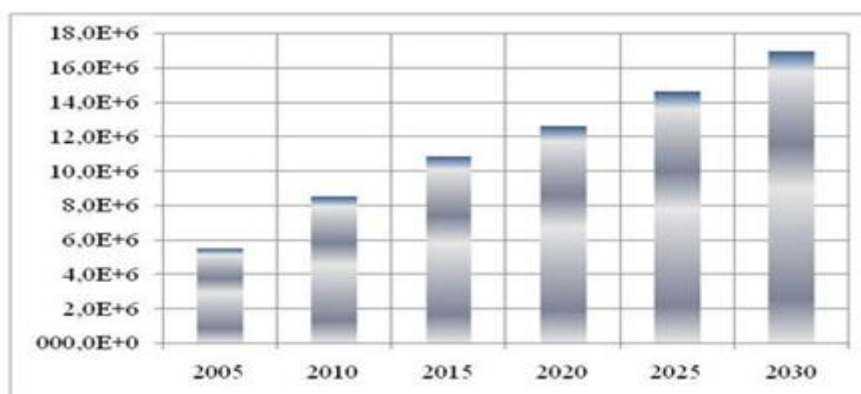


Figure IV.2 : Evolution des DMA en tonnes à l'horizon 2030 (AND)

Tableau IV.2 : Capacités de recyclage

| Nature des déchets | Quantité en tonne/an |
|--------------------|----------------------|
| Papier | 385 000 |
| Plastiques | 160 000 |
| Métaux | 100 000 |
| Verre | 50 000 |
| Matière diverses | 95 000 |

IV.2 Contexte actuel du recyclage du PET :

En Algérie a titre d'exemple le plastique récupéré au niveau de la décharge d'Oued Smar est vendu à 10 DA le kilogramme auprès des collecteurs et peut atteindre les 40DA chez les récupérateurs. En outre, le secteur informel reste le premier générateur d'emploi en matière de recyclage (20 000 emplois par an). Le recyclage du plastique est l'activité qui domine ce secteur notamment les bouteilles en plastique avec un surcroît exploité pour 1 à 1.5 DA la bouteille. **Cependant, seulement sept entreprises se spécialisent dans le recyclage du plastique, alors que l'Algérie produit 1.7 milliard de bouteilles par an.** (Djemaci B., 2012)

En France, la collecte sélective et le recyclage du PET d'emballages ménagers se sont développés depuis le lancement du tri et des collectes sélectives au milieu des années 1990.

En 2008, le gisement des bouteilles et flacons en PET représentait 390 kilotonnes. Leur collecte sélective (définie en poids de balle) représente 217 kilotonnes, soit 55,8%.

Les flux de PET sont collectés en mélange dans ces collectes sélectives multi-matériaux dans lesquels le PET est mélangé notamment avec le PEhd. Ils sont ensuite triés par couleur (vert, bleu, incolore) après séparation du PEhd et des autres matériaux (cannettes). La répartition des bouteilles PET par couleur, variable selon les pays, est estimée en moyenne européenne à 40-45 % pour le PET incolore, 30-35 % pour le bleu et 20-25 % pour les autres couleurs. (ADEME., 2008)

IV. 2.1 État du marché du PET :**IV. 2.1.1 Consommation et débouchés :**

La consommation annuelle totale de PET (vierge + recyclé) en Europe est de 3 millions de tonnes (11 à 12 millions de tonnes dans le monde).

La source principale de PET recyclé est la bouteille en PET. Le gisement actuel de bouteilles usagées en PET représente 3,2 millions de tonnes par an en Europe. Le tonnage collecté sélectivement était de 0,92 million de tonnes en 2007, soit un peu moins de 30 %.

(ADEME., 2008).

La première phase du recyclage (broyage + lavage + flottation) permet d'obtenir des paillettes (flakes) utilisables pour la plupart des applications sans contact alimentaire (rembourrage,...). A partir des paillettes, plusieurs procédés permettent de fabriquer des granulés aptes aux applications avec contact alimentaire (barquettes alimentaires, bouteilles, voire cerclage) : extrusion/réaction à 200°C.

Ensuite, une étape supplémentaire de polycondensation en phase solide (ou recristallisation) permet d'obtenir des granules de qualité supérieure. Ces granulés sont d'une grande pureté et leurs qualités sont quasiment identiques à celles de la matière vierge.

- Différents débouchés existent pour le PET recyclé :

- ✓ Les fibres

Ce débouché constitue le débouché historique des bouteilles usagées en PET. Les applications sont diversifiées : fibres de rembourrage, textiles (les fibres les plus fines sont tissées en vêtements polaires), accessoires (PET encollé au filage ou au non-tissé), tapis... Les fibres de rembourrage en particulier constituent le plus gros marché. Cette application utilise des paillettes.

- ✓ Le cerclage plastique (strapping)

Ce débouché est en croissance actuellement. Cette application utilise généralement des granules, voire des granules de qualité supérieure.

- ✓ Les feuilles de PET

- les feuilles épaisses : préformes de bacs plastiques (ex : bacs à fruits, boîtes d'œufs)
- les feuilles fines (300-500 microns) pour thermoformage Le marché des feuilles fines constitue un débouché en développement.

- ✓ Les bouteilles en PET

Le marché des bouteilles en PET recyclé devrait se développer suite à une clarification réglementaire (directive 282-2008/EC) qui a, au niveau européen, permis d'élargir l'utilisation de PET recyclé dans les usages alimentaires. L'usage du PET recyclé était jusqu'alors limité à des applications de flaconnage de produits non alimentaires. En France notamment, certains conditionneurs d'eau minérale ont fait connaître leur intention

d'introduire 25 % de PET recyclé dans leurs bouteilles. Le recyclage en boucle fermée devrait donc se développer également. Ce marché impose le respect de conditions très strictes sur l'origine et la qualité du gisement de PET. (Maurel F., 2011)

Le tableau IV.3 récapitule la demande en PET recyclé dans les différentes applications décrites :

Tableau IV.3 : Offre et demande de PET recyclé pour les différentes applications
(RDC Environment., 2012)

| Produis | | Fibre | Bouteilles (alimentaire) | Flacons à usage non alimentaire, Strapping,... | Feuilles pour thermoformage | Divers (arrosiers, poubelles,..) |
|---|----------|---|---|---|---|--|
| Principaux déchets utilisés | | | Bouteilles PET Gisement européen : 3200 k tonnes Gisement collecté sélectivement : 916 k tonnes | | | |
| Type de boucle | | Ouverte | Fermée | Ouverte | Ouverte | Ouverte |
| Part (%) du recyclé dans les produits | Actuelle | Jusqu'a 100 % | Monocouche 25% Multicouches 40% | 25 à 40% | 80 à 90% | 100% |
| | Max | 100% | 70 à 100% | Non précisé | 100% (procédé SSP) | 100% |
| Demande totale actuelle de produits | Vierge | 100 kT | 1700 kT | Non précisée | Non précisée | Non précisée |
| | Recyclé | 500 kT | 70 kT | 140 kT | 120 kT | Faible |
| Evolution probable de la demande de produits | Vierge | Stagnation | Forte croissance | | | |
| | Recyclé | En diminution du fait de concurrence des autres applications | Forte croissance. La part du PET recyclé dans les bouteilles (alim ou non alim) recyclées pourrait atteindre 8-10% rapidement | Forte croissance | Produits a faible valeur ajoutée- croissance faible tant que les prix du PET R sont élevés | Le marché est en croissance car il s'agit de produits a forte valeur ajoutée |

IV. 2.1.2 Situation actuelle : Le tableau indique que les plus gros tonnages actuels de PET recyclé sont absorbés par les applications des fibres de rembourrage. Le marché du PET recyclé pour cette application représente 500 à 600 kT. Les autres applications qui utilisent le PET recyclé en quantité non négligeable sont le strapping et les feuilles de PET (pour bouteilles à usage non alimentaire et pour cagettes).

IV.2.1.3 Situation prospective : En Europe, bien que l'offre de PET recyclé continue d'augmenter significativement suite au développement des collectes sélectives, la demande du marché en PET recyclé reste supérieure à l'offre. La tension est même de plus en plus forte dans les pays industrialisés. Il n'y a donc pas d'excédent d'offre sur le marché et il est peu probable que la situation se retourne à moyen terme car un nombre croissant d'applications se développe.

Dès lors, on peut considérer que tout apport d'une tonne supplémentaire de PET recyclé trouvera des débouchés dans des applications à haute valeur ajoutée comme les bouteilles. (RDC Environnement., 2012)

En Algérie la situation devrait être tout aussi favorable au développement de filières de recyclage du PET avec **1.7 milliard de bouteilles produites par an**, dans un contexte de fort développement de la consommation, poussée par une démographie ascendante.

Ce qui nous amène à l'hypothèse suivante : Il y aura toujours une demande forte pour le PET recyclé. L'élément limitant le recyclage est donc l'offre en PET recyclé et non pas la possibilité de l'intégrer dans des produits neufs. Les bénéfices du recyclage sont donc alloués à en totalité au système amont (qui fournit le PET recyclé).

Au plan européen, si le prix du PET recyclé a été tiré vers le haut du fait de la demande des pays d'Asie pour le rembourrage, la tension sur le prix du PET vierge est également importante du fait d'une offre insuffisante en PET vierge. Dans un tel contexte, le PET recyclé sera probablement préférentiellement utilisé pour remplacer du PET vierge (si la qualité du recyclé le permet). Donc on considère une application remplaçant le PET vierge... L'approche prospective indique en outre que la part du recyclage en fibres textiles tend à diminuer au profit d'autres applications (recyclage **botte-to-bottle**, strapping, feuilles de PET...). Les différentes applications pour le PET recyclé, ainsi que les matières auxquelles se substitue le PET recyclé pour chacune de ces applications sont présentées dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Applications du PET recyclé et matériaux remplacés

| Application possibles | Matériaux en concurrence avec la résine recyclée |
|---|--|
| Fibre de rembourrage | Coton et PET vierge |
| Bouteilles à usage alimentaire | PET vierge |
| Flacons à usage non alimentaire, strapping,... | PET vierge, PP |
| Feuilles pour thermoformage | PET vierge, PS, PVC, PVC/PE |
| Divers (arrosiers, poubelles,..) | PEbd, PEhd |
| Produits moulés (pots ,plateaux , automobile,...) | ABS, PET vierge |

IV.3 Etude d'une ligne de recyclage de bouteilles en PET :

Nous nous proposons de faire un bilan de la consommation énergétique d'une ligne de recyclage du PET provenant de bouteilles et de la comparer avec la consommation énergétique pour la production de bouteilles avec du PET vierge.

les données utilisées sont les suivantes :

IV.3.1 Qualité du PET recyclé : (RDC Environment., 2012)

La qualité du PET recyclé est définie par son taux d'impuretés et sa résistance mécanique. Le taux d'impuretés toléré dans les paillettes est de 20 à 100 ppm selon les applications.

Le procédé de polycondensation permet d'atteindre une pureté et des propriétés mécaniques équivalentes au PET vierge. Mais le risque de défaut restera toujours plus élevé pour du PET recyclé que pour du vierge. Ce procédé est utilisé pour la production de PET-R à destination des applications bouteilles.

IV.3.2 Procédé de recyclage :

L'unité utilise un procédé de recyclage qui va jusqu'à la recondensation du PET recyclé. Ce recyclage s'effectue d'après (RDC Environment) en 3 étapes :

1°) La fabrication de paillettes (flakes)

C'est le résultat du broyage des bouteilles en PET (procédé mécanique uniquement).

La chaîne de recyclage aboutissant à la production de paillettes est relativement simple; elle comporte les étapes suivantes :

- Broyage, concassage
- Flottation
- Lavage, séchage

2°) Les granules

Pour produire des granules, on ajoute une extrudeuse à une chaîne produisant les paillettes. Les paillettes produites sont stockées dans des silos qui assurent ensuite l'approvisionnement de l'extrudeuse, comme le montre la figure IV.3.

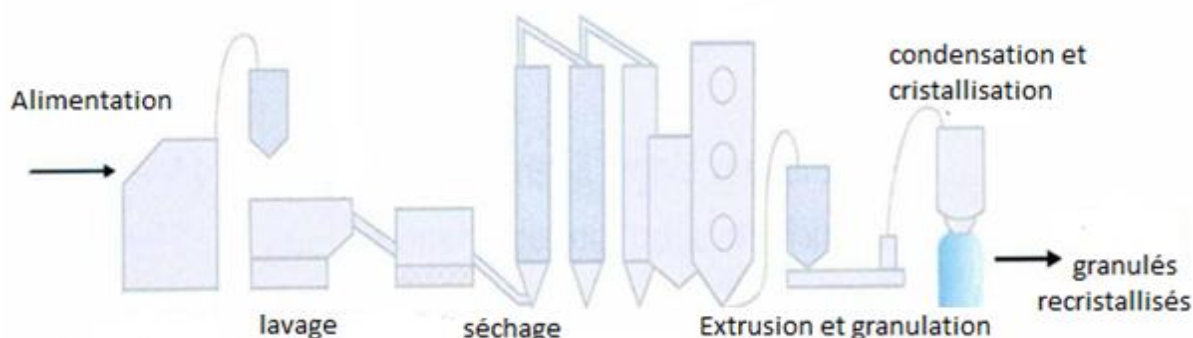


Figure IV.3 : Etapes du recyclage en granules

Pour extruder le PET, on alimente en paillettes un fourreau cylindrique thermo-régulé à l'intérieur duquel tourne une vis sans fin (extrudeuse). Cette vis malaxe et transporte les paillettes qui fondent sous l'effet de la chaleur et des frottements, permettant d'obtenir un mélange homogène similaire à une pâte. Le PET fondu est injecté dans une buse, puis coupé en granules lorsqu'il a refroidi.

3°) Granules condensés cristallisés

Après l'étape d'extrusion, les granules passent dans un cristalliseur où ils sont chauffés à 200°C (leur température de fusion est de 270°C). Le PET cristallisé est ensuite envoyé dans un réacteur colonne de post-condensation, où il reste 10 à 15 h. Ce réacteur permet d'éliminer l'eau ainsi que les impuretés.

Les granules cristallisés présentent une meilleure viscosité et un taux d'impureté très faible qui leur permettent d'être utilisés pour des applications alimentaires, telles que la fabrication de bouteilles (bottle-to-bottle).

IV.3.3 Consommation du recyclage du PET en granules recristallisés :

Le rendement d'une chaîne de recyclage en granules cristallisés varie de 89 à 95% donc une moyenne de 92 %.

Chaque étape du procédé implique des consommations (tableau IV.5):

- d'électricité,
- de chaleur (gaz ou fuel)
- d'eau
- de détergents

Tableau IV.5 : Consommations du recyclage du PET en granulés recristallisés (par tonne entrante)

Source : d'après des visites de différents recycleurs en Europe, 2008, RDC Environnement.

| | Electricité | Chaleur(gaz) | Chaleur(Fuel) | Eau | Détergents |
|--------------------------------------|-------------|------------------------|----------------------|--------|------------|
| Etapes flakes | 250 kWh | 60 kWh soit 2412 MJ | | 3500 L | 20 kg |
| Etapes granules | 280 kWh | 20 kWh soit 72 MJ | | - | - |
| Etapes condensation /cristallisation | 100 kWh | 50kwh soit 180 MJ | 50 kWh soit 180MJ | - | - |
| Total | 630 kWh | 740 kWh | 50 kWh | 3500 L | 20 kg |

De plus pour l'étape d'injection-soufflage des bouteilles, la consommation d'électricité varie de 1630 à 1900 kWh/t donc une moyenne de 1800 kWh par tonne (packplast).

IV.3.4 Calcul de bilan de consommation de la ligne du recyclage du PET :

Pour faire le calcul nous allons supposer (scénario optimiste) que 50 % des bouteilles usagées sont récupérées soit : 50% des 1.7 milliards de bouteilles, avec un poids moyen de 32 g la bouteille.

$$1,7 \cdot 10^9 \times 0,032 = 54400 \cdot 10^3 \text{ kg, ce qui donne } \mathbf{27200 \text{ tonnes récupérées.}}$$

Les technologies existantes pour une ligne de recyclage du PET permettent de traiter un débit allant de **150 à 3600 kg/h**. Prenons un débit intermédiaire de **1500 kg/h**.

Nous pouvons émettre les hypothèses suivantes :

L'unité est fonctionnelle 24h/24, avec 4 jours d'arrêt par mois pour maintenance (vidange, lavage,...). Ce qui implique que l'unité est fonctionnelle 317 jours/an.

$$\text{Chaque unité pourrait traiter : } 1500 \cdot 10^{-3} \times 24 \times 317 = \mathbf{11412 \text{ tonnes/an}}$$

Pour traiter les 27200 tonnes récupérées, 3 unités suffiraient pour traiter la totalité des bouteilles récupérées.

Pour le calcul : la consommation annuelle = (la consommation horaire x 24) x 317

Si on alimente l'unité par les 11412 tonnes annuellement, Ceci conduit à la consommation suivante (tableau IV.6) :

Tableau IV.6 : Consommation de la ligne de recyclage du PET

| Consommation | Horaire | Annuelle |
|----------------|----------|--------------------------|
| Electricité | 945 kWh | $7189,56 \cdot 10^3$ kWh |
| Chaleur (gaz) | 1110 kWh | $8444,88 \cdot 10^3$ kWh |
| Chaleur (Fuel) | 75 kWh | $570,6 \cdot 10^3$ kWh |
| Eau | 5250 L | $39942 \cdot 10^3$ L |
| Détergent | 30 kg | 228240 kg |

- l'étape d'injection-soufflage des bouteilles consomme (1,8 kWh/kg), qui donne annuellement :

$$1,8 \times 11412 \cdot 10^3 = 20542 \cdot 10^3 \text{ kWh}$$

Sachant que 1 kWh = 3,6 MJ et que 1 Tep = 41868 MJ, Le total de la consommation énergétique annuelle donne, en prenant en compte l'étape d'injection soufflage, les valeurs suivantes (tableau IV.7) :

Tableau IV.7 : Consommation énergétique totale

| Consommations d'énergie Unités | Procédé de recyclage | Injection-soufflage des bouteilles | Total |
|-----------------------------------|----------------------|------------------------------------|---------------------|
| kWh | $16205 \cdot 10^3$ | $20542 \cdot 10^3$ | $36747 \cdot 10^3$ |
| MJ | $58338 \cdot 10^3$ | $73951 \cdot 10^3$ | $132289 \cdot 10^3$ |
| Tep | 1393 | 1767 | 3160 |

1. La production du PET vierge consomme 23 kWh/kg, ce qui donne pour 11412 tonnes de PET vierge produites : $262476 \cdot 10^3$ kWh, équivalente à **22569 Tep**.

Donc en optant pour le recyclage, on réalise une économie d'énergie de : 85 %

$$\left(\frac{22569 - 3160}{22569} \right) = 0,85$$

IV.4 Impacts de la production et du recyclage du PET :

Afin de mettre en évidence les impacts négatifs de la production des emballages en PET et les bénéfiques du recyclage. On s'est appuyé sur les résultats des études ACV réalisées par Bio Intelligence service (études réalisée avec le soutien financier de l'ADEME). Celles-ci ont été validées par un comité scientifique de revue critique.

L'objectif de ces études est d'établir le bilan environnemental d'emballages plastiques en PET en s'appuyant sur la méthodologie la plus reconnue : l'Analyse de Cycle de Vie. méthode qui permet d'évaluer les impacts potentiels sur l'environnement d'un système comprenant

l'ensemble des activités associées à un produit ou un service, depuis l'extraction des matières premières jusqu'à l'élimination des déchets afin de réaliser des bilans exhaustifs de consommation de ressources naturelles et d'énergie et d'émissions dans l'environnement.

Les résultats de l'étude sont présentés sous la forme de plusieurs indicateurs d'impacts environnementaux : Consommation de ressources (bilan énergétique, consommation d'eau), bilan effet de serre, pollution de l'air, pollution de l'eau (eutrophisation).

IV.4.1 les principaux résultats de l'ACV réalisée par Bio Intelligence service :

IV.4.1.1 Bilan énergie primaire non renouvelable et Consommation d'eau :

L'étape de production des bouteilles ressort comme l'étape consommant le plus d'énergie primaire non renouvelable (dû principalement à la production de la résine). Les transports n'ont pas de contribution significative. Par ailleurs la fin de vie des bouteilles en PET améliore sensiblement le bilan énergétique. Ceci est lié à la proportion de bouteilles allant vers une filière de recyclage mais également à la proportion de bouteilles allant vers une filière de valorisation énergétique. La production ressort également comme l'étape la plus consommatrice d'eau.

IV.4.1.2 Bilan effet de serre et pollution de l'eau :

L'impact sur l'effet de serre est majoritairement lié à l'étape de production des bouteilles d'eau. La fin de vie a également une contribution du fait des émissions de CO₂ fossile associées à la proportion de bouteilles suivant une filière de valorisation énergétique.

Les émissions atmosphériques de NO_x ainsi que les émissions eutrophisantes à l'étape de production sont les principaux facteurs d'impacts pour ces indicateurs. Seul Le recyclage permet de les éviter.

IV.5 Conclusion :

L'étape de production de l'emballage et notamment de la résine ressort comme prédominante en termes d'impacts générés. **Le recyclage est de loin l'option la plus favorable, d'après tout ce que nous avons constaté en termes de bilans et d'impacts.** C'est donc sur cette étape du cycle qu'il faudra agir en conséquence.

La solution qui semble évidente d'après ces résultats consiste à favoriser le recyclage du PET, mais aussi d'envisager pour ce PET recyclé une application de substitution au PET vierge, ce mode de valorisation permettra à la fois de pallier le problème d'épuisement des ressources non renouvelables qui s'affiche comme l'impact le plus important, l'amoncellement des déchets et d'éviter les différentes émissions atmosphériques.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail a été d'aborder la question du recyclage des emballages plastiques en PET, utilisés dans les bouteilles et de faire l'inventaire des procédés, en insistant sur les derniers développements des technologies dans ce domaine avec les perspectives de réutilisation du PET recyclé.

En dehors du mode de valorisation énergétique, qui présente l'inconvénient d'émissions de gaz toxiques et des fumées contribuant à l'effet de serre, deux voies principales de valorisation sont possibles, à savoir le recyclage chimique et la valorisation matière. Cependant le recyclage du PET n'est pas aisé à cause de sa dégradation, pendant le retraitement, causée par la température, la présence d'humidité et des contaminants.

Le recyclage chimique, bien qu'il conduise à des polymères d'un bon niveau de pureté en tolérant au départ des taux de contamination plus élevés, ce qui est le cas des trois procédés de solvolysse, à savoir la glycolyse la méthanolyse et l'hydrolyse, s'avère complexes et son coût d'investissement reste encore très élevé, ce qui n'a pas permis à ces procédés de se développer à l'échelle industrielle.

Le recyclage physique apparaît de loin comme la meilleure solution pour le traitement du PET, les dernières technologies comme IV+ dans les lignes de recyclage, permettent grâce à la polycondensation à l'état solide, non seulement d'augmenter la viscosité intrinsèque (VI), mais aussi de nettoyer la matière d'une manière tellement efficace qu'elle soit apte au contact alimentaire direct.

Afin de répondre à la question du bien-fondé de l'investissement dans ce dernier procédé de recyclage, nous avons conclu, moyennant un calcul de bilan d'une ligne de recyclage en granulés, que ce mode de valorisation permet une économie d'énergie très importante, qui peut atteindre les 85% si on substitue le PET recyclé au PET vierge. D'après nos estimations, le **recyclage** des matières plastiques, en particulier le PET est devenu **incontournable**, et les chiffres démontrent que quelques unités pourraient suffire à traiter la quasi-totalité des déchets de ce type. A vrai dire, ce qui limite grandement cette démarche est la collecte de la matière usagée avec, en amont, le tri des déchets qui demeure le véritable problème de leur gestion.

Enfin, nous avons mis en évidence les autres impacts négatifs de la production des emballages en PET pour savoir dans quelle mesure les bénéfices environnementaux du recyclage justifient des investissements (créateurs d'emploi), qui constitue une question fondamentale pour le décideur public, en nous appuyant sur les résultats d'une étude ACV. L'avantage de cette approche est qu'elle permet de comparer des situations afin d'évaluer les impacts potentiels sur l'environnement comprenant l'ensemble des activités associées à ce produit. L'étude des impacts environnementaux a été réalisée au travers de la lecture de 4 indicateurs : bilan énergétique, consommation d'eau, bilan effet de serre et pollution de l'eau. On a pu en conclure que la production de la résine est l'étape la plus génératrice d'impact, et que seul le recyclage permet de réduire ces impacts afin de ralentir l'épuisement des ressources non renouvelables et éviter les différentes émissions.

Références bibliographiques :

- **ADEME, 2008** : «Bilan environnemental sur les filières de recyclage : l'état des connaissances ACV».
- **ADEME, 2008** : «Bilan des connaissances économiques et environnementales sur la consigne des emballages boissons et le recyclage des emballages plastiques».
- **Ait Cherif G, 2011** : «Recyclage de déchets de polyéthylène utilisé en emballage du lait dans des nanocomposites», Mémoire Magister, Université de Bejaia.
- **Arabi L.W, Saidi S, juin 2013** : «Etude des interactions contenants-contenus : Cas des emballages destinés aux corps gras» Mémoire de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.
- **Arnaud P, 2009** : «Chapitre complémentaire de la 18ème édition du cours de chimie organique».
- **Béchet J.M, 1995** : «Polypropylènes» Techniques de l'ingénieur j6545.
- **BIO IS, 2007** : BIO Intelligence Service «Analyse du Cycle de Vie d'emballages en plastique de différentes origines».
- **Carrega M, 2002** : «Matériaux polymères, matériaux industriels» Dunod, Paris.
- **Carrega M. et Co, 2007** : «Matériaux polymères», 2eme édition Dunod, Paris,
- **Djemaci B, 2012** : «Recyclage des déchets à travers un système de consigne : Cas des bouteilles en plastique en Algérie»
- **Dimitrescu O, Ropota L, 2007** : «Matériaux composites pour la construction obtenus à partir de déchets de PET et du sable», Université Polytechnique de Bucarest, Roumanie.
- **Eco-Emballages, 2007** : «Analyse du Cycle de Vie d'emballages en plastique de différentes origines Rapport final».
- **Eduscol, 2009** : «Concours général des lycées », sujets du Baccalauréat S option Sciences de L'ingénieur, France.
- **Maurel F, 2011** : «Commissariat général au développement durable»
- **Guide des techniciens communaux** : «La gestion des déchets ménagers et assimilés»
- **Guillermina B , Roger L , Tibor C, Olgun G, 2002** : «Polymer recycling: potential application of radiation technology», Radiation Physics and Chemistry, 64, 41–51.
- **Kabdi S A, 2005** : « Etude du Recyclage matière du Polyéthylène basse densité régénéré en présence de Polychlorure de vinyle et d'agent compatibilisant», Mémoire de Magister en Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

- **Kallel T, 2003** : «Etude des mélanges PE/PS contribution au recyclage», Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France .
- **Kerboua N, 2010** : «Etude du recyclage de déchets de polyéthylène téréphtalate (PET) utilise pour la fabrication de bouteilles (eaux minérales)», thèse de doctorat université de Bejaia .
- **Kheloufi S, 2012** : «Etude de possibilités de recyclage de déchets plastiques de la wilaya de Bejaia» Mémoire de Magister Université Bejaia.
- **Lopez-Fonseca R, Duque-Ingunza I, Rivasa B, Arnaiz B, Gutiérrez-Ortiz G.L, 2010** : «Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts», *Polymer Degradation and Stability*, 95, 1022-1028,
- **Mairesse M, 1999** : «produits de dégradation thermique des matières plastiques» service risque chimique et protection individuelle.
- **Massardier V, 2002** : «Le recyclage des mélanges de polymères thermoplastiques. Aspects thermodynamiques, chimiques et applications industrielles», UMR CNRS 5627, INSA de Lyon. Éditions Scientifiques et Médicales Elsevier SAS.
- **Nait-Ali K.L, Avril 2008** : «Le PET recyclé en emballages alimentaires : approche expérimentale et modélisation», Thèse de doctorat en Science des matériaux- Université de Montpellier.
- **Pennarun P.Y, 2001** : «Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles», Thèse de doctorat en chimie, Université de Reims Champagne – Ardenne.
- **Penu C., 2011** : «Polyéthylène haute densité PE-HD» Techniques de l'ingénieur am3315
- **Quentin J.P, 2004** : «PET ou polyéthylène téréphtalate : aspects économique» Techniques de l'ingénieur j6489
- **Quentin J.P, 2004** : «PET ou polyéthylène téréphtalate», Techniques de l'ingénieur j6488
- **RDC Environment, 2012** : «Monétarisation des impacts environnementaux liés au recyclage Le cas des papiers/cartons et des plastiques».
- **Reyne M, 2004** : «Les plastiques dans l'emballage, polymères, technologie, mise en forme»
- **Roberston G.L, 2005** : l'encyclopédie libre, «La Polymérisation».
- **SWEEP NET Kehila, 2010** : «Rapport pays sur la gestion des déchets solides en Algérie»,
- **Starlinger & Co, 2014** : «Entreprise spécialisée dans la construction de machines de recyclage de matières plastiques», Autriche.
- **Subramanian PM, 2000** : «Plastics recycling and waste management in the US». *Resource, Conservation and Recycling*, 28, 253–263.

Sites Internet :

- AND : Agence Nationale des déchets, **www.and.dz**
- Chambre Syndicale de l'Emballage en Matière Plastique, **www.packplast.org**
- Emballages plastiques, **www.europlastiques.com**
- European Plastic Converters, **www.packplast.org**
- Entreprise de production de machines de recyclage, **www.starlinger.com**
- Syndicat Français des Films Plastiques, **www.fimplastique.org**
- Valorplast : **<http://www.valorplast.com>**
- **www.developpement-durable.gouv.fr**

A. Définitions sur le recyclage :

- **Taux de recyclage :** Rapport entre les quantités de déchets collectés puis recyclés et les quantités totales de déchets générés, sur une période et une zone géographique données.
- **Taux de substitution :** Quantité (en kg) de matière vierge remplacée par 1 kg de matière recyclée dans un produit fini, permettant d'obtenir les mêmes caractéristiques d'usage.
- **Taux d'utilisation de matière secondaire :** Rapport entre la production réalisée à partir de matière secondaire et la production totale réalisée à partir de matière vierge et secondaire.

- **Recyclage en résine Supercycle :**

la nouvelle technologie appelée Supercycle permet de produire du PET recyclé pouvant être destiné à l'emballage alimentaire. Les étapes préparatoires restent des opérations de régénération classiques mais la phase Supercycle consiste à faire subir aux granulés régénérés de PET une dernière réaction chimique de polycondensation. Cette réaction purifie la matière de façon intrinsèque, expulsant littéralement tous les indésirables encore présents. Equivalente à du PET vierge, cette matière peut être utilisée dans toutes les applications, sans exception.

B. Définitions des indicateurs :

- **Énergie non renouvelable :** elle inclut toutes les sources d'énergies primaires fossiles et minérales, comme par exemple, le pétrole, le gaz naturel, le charbon et l'énergie nucléaire.
- **Énergie renouvelable :** elle inclut toutes les autres sources d'énergies primaires, majoritairement l'énergie hydraulique, le solaire et la biomasse.
- **L'effet de serre :** On appelle «effet de serre» l'augmentation de la température moyenne de l'atmosphère induite par l'augmentation de la concentration atmosphérique moyenne de diverses substances d'origine anthropique.
- **Eutrophisation des eaux :** L'eutrophisation d'un milieu aqueux se caractérise par l'introduction de nutriments, sous la forme de composés azotés et phosphatés par exemple, qui conduit à la prolifération d'algues et par suite dans un premier temps à une forte consommation de CO₂ dissous en présence de lumière (par photosynthèse) et donc à une alcalinisation des eaux, puis dans un second temps à une décomposition bactérienne qui entraîne une diminution de la teneur en oxygène dissous dans l'eau ; ceci peut conduire à la

mort de la faune et de la flore du milieu aquatique considéré. La contribution des rejets au phénomène d'eutrophisation est d'une part déduite de la composition élémentaire moyenne des algues, d'autre part de la demande biologique en oxygène d'autres substances, qui induisent également par leur décomposition une réduction du taux d'oxygène dissous.

C. Méthodes de caractérisations physico-chimiques

- **Détermination de la viscosité intrinsèque** : La viscosité en solution du PET est déterminée grâce à l'appareil UBBELOHDE, à température ambiante. Plusieurs solvants peuvent être utilisés afin d'obtenir une dissolution totale du matériau, sans précipitation à la température d'analyse.
- **Analyses rhéologiques dynamiques** : Les analyses rhéologiques des PET sont effectuées grâce au rhéomètre ARES. Ce type d'étude permet entre autres de mesurer l'évolution de la viscosité du polymère à l'état fondu en fonction du cisaillement imposé. Nous pouvons ainsi mesurer la viscosité newtonienne du matériau ainsi que son domaine de transformation en extrudeuse.
- **Dosage de l'eau** : La quantité d'eau présente dans le matériau est déterminée par la méthode KARL FISHER, méthode potentiométrique basée sur une réaction d'oxydoréduction entre un complexe d'iode I_2 en solution et l'eau. Le dosage de l'eau contenue dans les paillettes de PET est réalisé avec un appareil de titrage volumétrique METROHM TITRINO, équipé d'un four permettant l'analyse de composés solides en évitant l'étape de solubilisation du matériau dans la cellule de titrage
- **Détermination des propriétés barrières** : le test de migration se déroule de la façon suivante : le film est exposé au simulateur d'aliment à une température et un temps donnés, qui dépendent des conditions d'utilisation de l'emballage. La perte de masse du matériau au cours de ces tests caractérise la proportion de migrants susceptibles d'entrer en contact avec le produit emballé.