

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**  
*Département de Génie de l'Environnement*



**Projet de fin d'études**

Présenté par

Mr N.BERKOUKI

Pour l'obtention du titre  
**d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement**

**THEME :**

**CARACTERISATION DES DECHETS DE CABLES  
ELECTRIQUES EN VUE DE LEUR RECYCLAGE  
MATIERE**

Soutenu publiquement le 22 Juin 2004 devant le jury suivant :

Président :	<b>R.KERBACHI</b>	Professeur	ENP
Rapporteur :	<b>N.BELHANECHÉ</b>	Professeur	ENP
Examineurs :	<b>J.ARRAR</b>	Chargée de cours	ENP
	<b>M.NAKIB</b>	Chargé de cours	ENP

Ecole Nationale Polytechnique  
10, Avenue Hacén Badi, El-Harrach, Alger.

**Résumé :**

Cette étude est une contribution à la valorisation matière des déchets de câbles électriques à base de polychlorure de vinyle PVC issus de la production de l'Entreprise Nationale des Industries des Câbles (CABEL) de Gué-de-Constantine. Il s'agit de déchets propres de gaines d'isolation, de protection et de bourrage à base de PVC.

Pour cela, il a été procédé, tout d'abord, à la caractérisation du PVC brut et des déchets séparément. Les essais de caractérisation ont porté sur les propriétés physique (densité), thermique (stabilité thermique résiduelle à 200°C) et mécaniques ( test de traction et dureté Shore D) ainsi que sur la structure chimique ( spectroscopies UV-visible et infrarouge à transformée de Fourier).

L'influence du taux de PVC vierge (dry-blend) sur ces mêmes propriétés physiques et mécaniques a été ensuite considérée dans le cas des mélanges PVC vierge-déchets.

**Mots clés :** Déchets, câbles électriques, PVC, valorisation matière, mélanges.

**Abstract:**

This study is a contribution to matter valorization of electric cables wastes containing PVC resulting from the production of the National Company of Industries of Cables (CABEL) of Gué-de-Constantine. It is about clean waste of sheaths of insulation, protection and stuffing containing PVC.

For that purpose, it was proceeded, first of all, with the characterization of rough PVC and waste, separately. The tests of characterization are related to the physical (density), (residual thermal stability at 200°C) and mechanical properties (test of traction and Shore D hardness ) and the chemical structure ( UV-visible and Fourier transform infrared spectroscopy ).

The influence of the virgin PVC rate (dry-blend) on these same physical and mechanical properties was then considered in the case of blends of virgin PVC -wastes.

**Key words:** wastes, electrical cables, PVC, matter valorization, blends.

# SOMMAIRE

Dédicaces .....	I
Remerciements .....	II
Liste des abréviations .....	III
Liste des tableaux .....	IV
Liste des figures .....	V

Introduction générale .....	01
-----------------------------	----

## Chapitre I : Généralités sur le polychlorure de vinyle

I-1-Historique.....	03
I-2-Préparation de polychlorure de vinyle.....	03
I-2-1-Monomère.....	04
I-2-2-Polymérisation.....	04
I-3-Adjuvants.....	05
I-3-1-Stabilisants.....	05
I-3-2- Plastifiants.....	07
I-3-3- Colorants pigments.....	08
I-3-4- Antichocs.....	08
I-3-5- Antistatiques.....	08
I-3-6- Ignifugeants.....	08
I-3-7- Lubrifiants.....	08
I-3-8-Charge.....	08
I-4-Propriétés d'usage.....	09
I-4-1-Propriétés physiques.....	09
I-4-2-Propriétés mécaniques.....	09
I-4-3-Propriétés chimiques- corrosion.....	10
I-4-4-Propriétés électriques.....	10
I-4-5-Propriétés thermiques.....	10
I-5-Techniques de mise en œuvre.....	11
I-6-Applications.....	12

## Chapitre II : Généralités sur le recyclage des déchets de matières plastiques

II-1-Introduction.....	14
II-2-Techniques de recyclage.....	14
II-2-1-Processus de collecte et de tri.....	14
II-2-2-Recyclage matière (mécanique).....	18
II-2-3- Recyclage chimique.....	20
II-2-4-Recyclage thermique( incinération).....	22
II-3-Propriétés des matières recyclées.....	24
II-4-Utilisation du PVC recyclé.....	25
II-5-Stratégies industrielles.....	26
II-5-1-Repérer, définir et limiter les déchets.....	26
II-5-2-Soutenir la recherche scientifique dans le domaine du recyclage.....	27

II-5-3- S'organiser pour éliminer les déchets.....	27
II-6-Conclusion.....	28

### **Chapitre III : Description des méthodes d'analyse utilisées**

III-1-Introduction.....	29
III-2-Méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques.....	29
III-2-1-Mesure de la densité ( masse volumique).....	29
III-2-2- Mesure de la stabilité thermique résiduelle du PVC par pH-métrie.....	29
III-2-3-Spectroscopie ultraviolette-visible.....	30
III-2-4-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	31
III-3-Méthodes de caractérisation des propriétés mécaniques.....	33
III-3-1-Essai de traction.....	33
III-3-2-Dureté shore .....	37

### **Chapitre IV : Méthodologie expérimentale**

IV-1-Présentation de l'entreprise CABEL.....	38
IV-2-Présentation des produits utilisés.....	40
IV-2-1- La résine de PVC.....	40
IV-2-2- La charge.....	41
IV-2-3- Les Plastifiants.....	41
IV-2-4- Le stabilisant.....	43
IV-2-5- Le colorant.....	43
IV-2-6- Les déchets.....	43
IV- Méthodes de préparation des échantillons et appareils d'analyses.....	44
IV-3-1-Purification des échantillons et préparation des films .....	44
IV-3-2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	45
IV-3-3-Spectroscopie UV-Visible.....	46
IV-3-4- Préparation des plaques.....	46
IV-3-5-Découpage des éprouvettes.....	46
IV-3-6-Détermination de la densité.....	47
IV-3-7-Stabilité thermique des échantillons par pH- mètre.....	47
IV-3-8-Détermination des propriétés mécaniques en traction.....	47
IV-3-9-Détermination de la dureté Shore D.....	48

### **Chapitre V : Résultats et interprétations**

V-1-Caractérisation préliminaire des déchets.....	49
V-1-1-Densité.....	49
V-1-2-Stabilité thermique résiduelle.....	49
V-1-3-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	50
V-1-4-Spectroscopie UV-visible.....	58
V-1-5-Essai de traction.....	59
V-1-6-Dureté Shore D.....	60
V-2-Caractérisation des mélanges déchets/ PVC vierges.....	60
V-2-1- Densité.....	60
V-2-2-Stabilité thermique résiduelle.....	61
V-2-3-Essai de traction.....	62
V-2-4-Dureté Shore D.....	64

<b>Conclusion générale</b> .....	65
<b>Références bibliographiques</b> .....	67
<b>Annexes</b> .....	70

## *Dédicaces*

### *Je dédie ce travail :*

A ma très chère mère ;

A ma grand mère ;

A mon frère Ryad ;

A toute ma famille ;

A tous mes ami(e)s ;

A une seule Lamia.

## ***Remerciements***

Ce travail s'est effectué dans le laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement sous la direction de Madame *N.Belhaneche*, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique. Je tiens à la remercier vivement en lui exprimant ici toute ma reconnaissance et qu'elle veuille accepter l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude pour son aide, son soutien, ses directives et conseils judicieux et son suivi régulier, ce qui a permis l'accomplissement de ce modeste travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement, Monsieur *R.Kerbachi*, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, d'avoir accepté de présider le jury de mon mémoire.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Mademoiselle *J.Arrar*, chargée de cours à l'Ecole Nationale Polytechnique et Monsieur *M.Nakib*, chargé de cours à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

Ce travail a été réalisé avec la précieuse collaboration de l'Entreprise Nationale des Industries des Câbles Electriques (CABEL) de Gué-de-Constantine et de la Police Scientifique de château neuf. Qu'il me soit permis d'adresser mes plus vifs remerciements à Madame *Lassas*, responsable du laboratoire de chimie à CABEL pour son aide et sa compréhension, à Monsieur *H.Benziada* technicien au laboratoire de chimie à CABEL pour son aide et ses encouragements, à *Sofiane* technicien supérieur au laboratoire de chimie à CABEL pour son aide et ses précieux conseils, à Messieurs *Benïssa* , *belaiat* et *Nawa* de la Police Scientifique pour leur aide.

Mes remerciements vont à toutes les étudiantes en post graduation du département de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique, particulièrement Mademoiselle *D.Atek*, pour leur aide et encouragements.

Enfin, tous mes remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail. Je leurs suis très reconnaissant.

\*\*\*\*\*

\*\*\*\*\*

## LISTE DES ABREVIATIONS

DIDP	di-iso-decyl-phthalate
DOP	di-octyl-phthalate
MBS	méthacrylate-butadiène, styrène
PA	polyamide
PE	polyéthylène
PET	polyéthylène téréphtalate
PP	polypropylène
PS	polystyrène
PVC	polychlorure de vinyle



## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I-1</b> : Liste des plastifiants les plus courants.....	7
<b>Tableau I-2</b> : Propriétés et taux d'incorporation des principales charges dans le PVC.....	9
<b>Tableau I-3</b> : Propriétés mécaniques du PVC.....	10
<b>Tableau I-4</b> : Propriétés électriques du PVC.....	10
<b>Tableau I-5</b> : Propriétés thermiques du PVC.....	11
<b>Tableau I-6</b> : Comportement au feu du PVC.....	11
<b>Tableau I-7</b> : Les marchés de PVC dans le monde en 1998.....	13
<b>Tableau II-1</b> : Composition du liquide issu de la pyrolyse du PVC (T=340°C).....	21
<b>Tableau III-1</b> : Longueurs d'onde d'absorption des maximums ( $\lambda$ ) et coefficients d'absorption molaire ( $\epsilon_n$ ) pour les polyènes conjugués.....	30
<b>Tableau III-2</b> : les principaux produits d'oxydation du PVC.....	32
<b>Tableau III-3</b> : Dimensions en (mm) de l'éprouvette hatère utilisé.....	33
<b>Tableau IV-1</b> : Caractéristiques de la résine de PVC utilisée.....	41
<b>Tableau IV-2</b> : Caractéristiques de la charge.....	41
<b>Tableau IV-3</b> : Caractéristiques du plastifiant (DOP).....	42
<b>Tableau IV-4</b> : Caractéristiques du plastifiant (DIDP).....	42
<b>Tableau IV-5</b> : Caractéristiques du stabilisant.....	43
<b>Tableau IV-6</b> : La formulation de PVC A et PVC ST 2.....	44
<b>Tableau IV-7</b> : Mélanges réalisés.....	46
<b>Tableau V-1</b> : Densité du PVC et de ses déchets.....	49
<b>Tableau V-2</b> : Stabilité thermique résiduelle du PVC et de ses déchets.....	50
<b>Tableau V-3</b> : Bandes caractéristiques de la résine de PVC.....	51
<b>Tableau V-4</b> : Bandes caractéristiques du di-octyl-phtalate.....	52
<b>Tableau V-5</b> : Bandes caractéristiques du di-iso-decyl-phtalate.....	53
<b>Tableau V-6</b> : Bandes caractéristiques de la charge.....	54
<b>Tableau V-7</b> : Bandes caractéristiques du stabilisant.....	55
<b>Tableau V-8</b> : Bandes caractéristiques du colorant.....	56
<b>Tableau V-9</b> : Rapports d'absorbance des déchets et de PVC vierge.....	57
<b>Tableau V-10</b> : Caractéristiques mécaniques en traction des PVC initiaux et de leurs déchets.....	59
<b>Tableau V-11</b> : Dureté des PVC initiaux et leurs déchets.....	60

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I-1</b> : Quelques exemples de quelques stabilisants .....	6
<b>Figure I-2</b> : Effet du plastifiant sur le matériau initial.....	7
<b>Figure II-1</b> : Principales techniques de recyclage et d'élimination des déchets plastiques....	15
<b>Figure II-2</b> : Tri des matières plastiques (bouteilles) collectées spécifiquement.....	16
<b>Figure II-3</b> : Comparaison des possibilités de séparation par densité et par charge.....	17
<b>Figure II-4</b> : Procédé de séparation électrostatique.....	18
<b>Figure II-5</b> : Principales étapes de recyclage matière des déchets plastiques.....	19
<b>Figure III-1</b> : Diagramme de spectromètre modèle simple faisceau à transformée de Fourier .....	31
<b>Figure III-2</b> : Schéma d'une éprouvette haltère.....	33
<b>Figure III-3</b> : Graphes descriptifs du phénomène de traction.....	36
<b>Figure III-4</b> : Types de pénétrateur pour l'essai de dureté Shore.....	37
<b>Figure IV-1</b> : Etapes de fabrication d'un câble électrique à CABEL.....	40
<b>Figure IV-2</b> : Constitution d'un câble électrique.....	44
<b>Figure V-1</b> : Spectre infrarouge du PVC brut.....	50
<b>Figure V-2</b> : Spectre infrarouge du DOP.....	51
<b>Figure V-3</b> : Spectre infrarouge du DIDP.....	52
<b>Figure V-4</b> : Spectre infrarouge de la charge.....	53
<b>Figure V-5</b> : Spectre infrarouge du stabilisant.....	54
<b>Figure V-6</b> : Spectre infrarouge du colorant.....	55
<b>Figure V-7</b> : Spectres du PVC vierge et des déchets de PVC purifiés.....	57
<b>Figure V-8</b> : Spectres UV-Visible de la résine de PVC et des différents déchets de câbles électrique purifiés.....	58
<b>Figure V-9</b> : Variation de la densité en fonction du taux de PVC vierge.....	61
<b>Figure V-10</b> : Variation de la stabilité thermique résiduelle en fonction du taux de PVC vierge.....	62
<b>Figure V-11</b> : Variation de l'allongement à la rupture en fonction du taux de PVC vierge.....	63
<b>Figure V-12</b> : Variation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de PVC vierge.....	63
<b>Figure V-13</b> : Variation de la dureté Shore D en fonction du taux PVC vierge.....	64

## INTRODUCTION GENERALE

La production et le transport de l'électricité ainsi que de signaux de communication sont d'une très grande importance économique. L'électricité est véhiculée par des conducteurs de formes et de dimensions différentes. Les fils et câbles sont donc fabriqués en énormes quantités. Ils doivent posséder une bonne conductibilité électrique, de bonnes propriétés mécaniques et une durée de vie élevée. Un fil électrique est essentiellement composé d'un conducteur, généralement de cuivre presque pur, et d'une **gaine isolante et protectrice**, le plus souvent en polyéthylène (PE) ou en polychlorure de vinyle (PVC) [1].

L'exigence de plus en plus grande des utilisateurs quant à la qualité et à la fiabilité de ces matériaux d'une part et les menaces liées à la nocivité des déchets électriques de PVC, dans toutes ses formes, pour l'environnement d'autre part, donne à l'étude de leurs caractéristiques mécaniques et physico-chimiques une grande importance en vue de leur recyclage [2,3].

Les recherches concernant la récupération et le recyclage des déchets de matières plastiques se sont considérablement accrues ces dernières années [2].

Plusieurs modes de valorisation ont été déjà envisagés [4] :

- le recyclage mécanique ou recyclage matière qui consiste à refondre les déchets pour obtenir un matériau utilisable dans de nouvelles pièces.
- le recyclage thermique qui récupère l'énergie contenue dans la matière.
- le recyclage chimique qui consiste à transformer les déchets en des fractions réutilisables.

Le retraitement des plastiques comme le PVC pose une série de problèmes techniques, toutefois solubles. Les points cruciaux sont la collecte et le tri des différents type de déchets, mais aussi l'écoulement des produits obtenus par recyclage[4] .

Le présent travail consiste en la valorisation matière de déchets de câbles électriques issus de la production de l'Entreprise Nationale des Industries des Câbles (CABEL) de Gué-de-Constantine. IL s'agit de déchets propres de gaines d'isolation, de protection et de bourrage à base de PVC.

Le travail réalisé se divise en deux parties :

1- Caractérisation des propriétés physico-chimiques (densité, stabilité thermique résiduelle et niveau de dégradation par spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et UV-visible) et mécaniques (essai de traction et dureté Shore D) des trois types de déchets précédents.

2- Réalisation de mélanges de différentes compositions allant de 0 à 100% en poids à partir de ces déchets et de la matière vierge. Les mélanges ainsi obtenus ont été ensuite caractérisés. La variation de la densité, de la stabilité thermique résiduelle ainsi que des propriétés mécaniques en traction (contrainte et allongement à la rupture) et dureté Shore D a été analysée en fonction de la composition du mélange.

Le mémoire se divise en cinq chapitres. Le premier chapitre traite des généralités sur le PVC. Le deuxième présente les différents modes de valorisation des déchets de matières plastiques. Le troisième regroupe les descriptions des différentes méthodes de caractérisation utilisées tandis que le quatrième présente la méthodologie expérimentale suivie. Enfin, le cinquième et le dernier chapitre regroupe les résultats obtenus ainsi que leur discussion.

## I-1-HISTORIQUE

L'existence du chlorure de vinyle monomère ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ) a été connue dès 1838, période à laquelle on a supposé qu'il fut obtenu par synthèse pour la première fois par le chimiste français, *V. Regnault*, à partir du dichloroéthylène. La propriété de ce monomère de se polymériser n'était pas connue à cette époque, bien que *Regnault* ait rapporté qu'une substance blanche s'était formée lorsqu'il mettait le monomère dans un tube bien bouché et qu'il l'exposait à la lumière du soleil [5].

Cet effet de la lumière solaire sur le chlorure de vinyle fut étudié plus tard, en 1872, par *Baumann* qui remarqua qu'une substance blanche et dure s'était formée. Très peu de progrès significatifs ont été réalisés dans ce domaine jusqu'en 1912, lorsque le chimiste russe, *Ostromislensky*, rapporta que la lumière solaire catalysait la polymérisation des halogénures de vinyle pour donner naissance à des produits résineux. A peu près à la même époque, un brevet fut délivré en Allemagne pour la fabrication du chlorure de vinyle par réaction de l'acide chlorhydrique sur l'acétylène à  $180^\circ\text{C}$  en présence de chlorures métalliques comme catalyseurs. Cette période est considérée comme celle de la naissance du polychlorure de vinyle de formule chimique «  $-(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n$  », bien que ce dernier n'a commencé à être un produit techniquement utilisable qu'à partir des brevets déposés par *Semon*, de la société *B.F. Goodrich* en 1933, et par *Reid* de la « carbide and carbon chemicals » en 1934 [5].

## I-2-PREPARATION DE POLYCHLORURE DE VINYLE

### I-2-1-Monomère

On peut obtenir le chlorure de vinyle par deux méthodes principales qui sont [6] :

#### A/ Obtention à partir d'acétylène

Le monomère se prépare par la réaction de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'acétylène. L'acétylène et l'acide chlorhydrique, après purification, sont envoyés sur un catalyseur, constitué souvent par du charbon actif imprégné de bichlorure de mercure.



#### B/ Obtention à partir d'éthylène

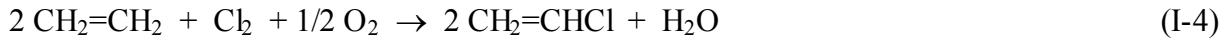
##### B-1- Chloration de l'éthylène



Par cracking, le dichloroéthane donne le monomère et de l'acide chlorhydrique :



### **B-2- Oxydation de l'éthylène**



### **I-2-2-Polymérisation**

La polymérisation du chlorure de vinyle est aujourd'hui effectuée selon les trois types de procédés suivants [7] :

- ✓ Procédé en masse,
- ✓ Procédé en émulsion,
- ✓ Procédé en suspension ( et microsuspension).

#### **A/ Procédé en masse**

Cette méthode consiste à liquéfier le monomère, puis à dissoudre l'initiateur dans le monomère et finalement à polymériser [5].

Le monomère est introduit dans un autoclave en présence de catalyseur puis il est porté à une certaine température pour déclencher la réaction qui dure de 16 à 18 heures pour avoir un rendement qui varie entre 80 et 85% [6].

Le procédé en masse permet d'obtenir des résines de granulométrie de l'ordre de 130  $\mu\text{m}$ .

#### **B/ Procédé en émulsion**

Le principe de ce procédé est de polymériser le monomère au sein d'un milieu dispersif et peu onéreux : l'eau, ceci afin de contrôler la chaleur dégagée pendant la réaction, en présence d'agents émulsifiants [7].

L'émulsion est séchée par atomisation, c'est à dire pulvérisation dans un courant d'air chaud [8].

#### **C/ Procédé en suspension**

Pour faciliter le maintien d'une température définie, on recourt souvent à la polymérisation en suspension.

Le monomère, dans lequel le catalyseur est soluble, est dispersé dans l'eau sous forme de gouttelettes à l'aide d'un tensioactif et d'une forte agitation [8].

Cette méthode permet d'obtenir des résines de granulométrie de l'ordre de 130  $\mu\text{m}$ .

### **I-3-ADJUVANTS**

Les adjuvants sont des produits organiques en général, que l'on mélange aux polymères pour modifier leurs propriétés physiques ( par exemple plastifiants ) ou chimiques ( par exemple stabilisants) [9].

On distingue les adjuvants technologiques qui facilitent la mise en œuvre dans les machines de transformation tels que les lubrifiants et les adjuvants spécifiques qui protègent les polymères contre les facteurs de vieillissement ou modifient certaines de leurs propriétés physiques [8]. Il est connu que le PVC est un polymère qui possède une stabilité thermique limitée. Ainsi, un dégagement d'acide chlorhydrique se produit dès qu'on chauffe le PVC à 80°C alors que sa température de transformation est de l'ordre de 180 à 200°C (réaction I-5).



Afin de limiter le départ d'HCl en chaîne, l'incorporation de stabilisant est indispensable à la mise en œuvre.

#### **I-3-1-Stabilisants**

Les stabilisants sont destinés à retarder, ralentir ou inhiber les processus responsables d'altération du PVC lors de la mise en œuvre sous haute température [9].

On peut classer les stabilisants selon deux critères essentiels qui sont :

##### **A/ la composition**

La composition d'un stabilisant diffère de l'un à l'autre, on trouve [5,9] :

- Stabilisants à base de plomb
- Stabilisants à base de sodium
- Stabilisants à base de baryum
- Stabilisants à base de cadmium
- Stabilisants à base de calcium et de zinc
- Stabilisants à base d'étain
- Stabilisants divers.

##### **B/ le rôle**

En fonction du rôle, les stabilisants sont classés en [9] :

### 1-Stabilisants thermiques

Spécifiques des polymères chlorés, ces stabilisants retardent le dégagement d'HCl et la formation de structures conjuguées très colorées.

On les emploie en concentration en poids de 1 à 3% environ. Les systèmes binaires et tertiaires sont très fréquents.

Les stabilisants les plus utilisés sont [9] :

- Les stabilisants au plomb (stéarate de plomb, phosphite dibasique de plomb, ...)
- Les stabilisants à l'étain (dilauréate de dibutyl d'étain, maléates d'étain, ...).
- Les stabilisants mixtes (Ba-Cd, CA-Zn, ...).

### 2-Stabilisants lumière

Les principaux stabilisants lumière appartiennent à quatre familles :

- ✓ Les pigments ( et en particulier le noir de carbone ).
- ✓ Les absorbeurs UV (qui empêchent la pénétration des UV au sein du matériau).
- ✓ Les extincteurs « quenchers » qui désactivent les états excités créés par absorption de photons, et sont particulièrement intéressants dans des objets de faible épaisseur (<100µm) pour lesquels les absorbeurs UV sont inopérants.
- ✓ Les stabilisants polyfonctionnels qui réunissent dans la même molécule plusieurs fonctions stabilisantes.

Les concentrations utilisées sont inférieures à 1% pour les stabilisants « lumière » organiques.

Quelques exemples de structures sont donnés en figures I-1.

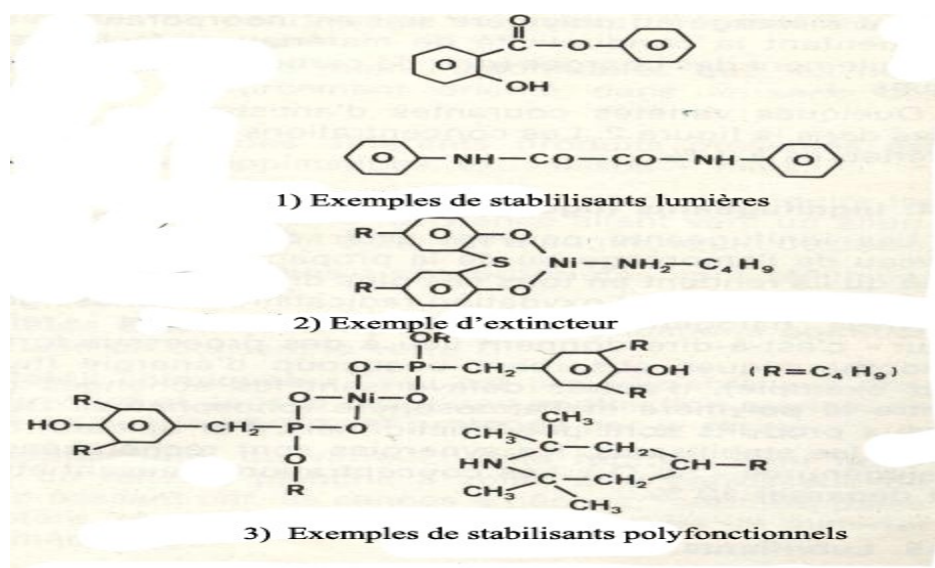


Figure I-1 : Quelques exemples de quelques stabilisants [9].



### I-3-2- Plastifiants

Un plastifiant est un solvant lourd qui, incorporé aux polymères, a pour rôles :

- de détruire partiellement les interactions entre chaînes responsables de la cohésion mécanique (voir Figure I-2) et de transformer un matériau initialement rigide en matériau souple, flexible [9].
- d'abaisser la température de mise en œuvre du polymère au-dessous de la température de décomposition [5].

Les plastifiants sont abondamment utilisés dans le PVC, à des concentrations pouvant aller jusqu'à 70% en poids de la résine.

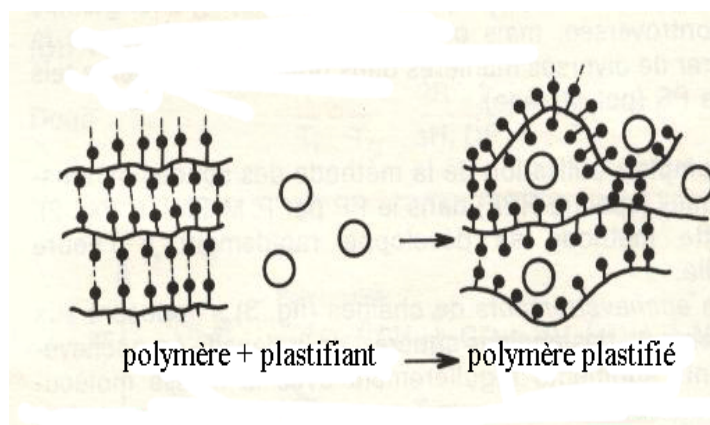


Figure I-2: Effet du plastifiant sur le matériau initial

On trouvera dans le Tableau I-1 quelques plastifiants les plus courants.

Tableau I-1 : Liste des plastifiants les plus courants [9].

Plastifiant	Abréviation
<i>Phtalate dibutyle</i>	<i>DBP</i>
<i>Phtalate dioctyle</i>	<i>DOP</i>
<i>Phtalate didécyle</i>	<i>DIDP</i>
<i>Adipate dioctyle</i>	<i>DIOA</i>
<i>Sebaçate dioctyle</i>	<i>DOS</i>
<i>Phosphate trioctyle</i>	<i>TCP</i>
<i>Polysters aliphatiques</i>	*
<i>Praffines chlorées</i>	*

### **I-3-3- Colorants pigments**

On distingue les colorants solubles et les pigments insolubles, mis en œuvre sous forme de dispersions. Les colorants insolubles sont opaques, alors que les premiers peuvent être utilisés pour la réalisation de formules colorées transparentes [9].

### **I-3-4- Antichocs**

Les antichocs sont des polymères (PE chloré) et surtout des copolymères de type MBS (méthacrylate-butadiène, styrène) qui forment des systèmes multiphasés avec le polymère à renforcer et améliorent de ce fait sa résistance au choc. Dans le PVC on les utilise à la concentration de quelques pour cents [9].

### **I-3-5- Antistatiques**

Les antistatiques permettent de limiter l'accumulation de charges électriques à la surface des polymères et d'éviter ainsi un certain nombre de phénomènes tels que la fixation de poussières ou la production d'étincelles ( importants en présence de vapeurs explosives), ils sont incorporés à des concentrations inférieures à 1%.

### **I-3-6- Ignifugeants**

Les ignifugeants peuvent avoir diverses fonctions au niveau de l'amorçage ou de la propagation de la combustion qu'ils rendent en tous cas plus difficile. Certains ont un effet inhibiteur sur l'oxydation radicalaire en phase gazeuse, d'autres ont un effet « refroidisseur » c'est à dire donnent lieu à des processus fortement endothermiques absorbant beaucoup d'énergie (hydrates par exemple), d'autres défavorisent les échanges gazeux entre le polymère et l'atmosphère (phosphates). Les concentrations peuvent atteindre et dépasser 10%[9].

### **I-3-7- Lubrifiants**

Les lubrifiants évitent aux matériaux de coller aux parois des moules ( lubrifiants externes) ou réduisent le frottement interne ( lubrifiants internes ) [5,6].

### **I-3-8-Charges**

On désigne sous le nom général charge toute substance inerte, minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien, simplement de réduire le prix de revient du matériau transformé [10].

Les charges les plus utilisées dans le cas de PVC sont regroupées dans le tableau I-2.

**Tableau I-2 :** Propriétés et taux d'incorporation des principales charges dans le PVC [10].

<b>Charges</b>	<b>Propriétés</b>	<b>Taux d'incorporation (% en masse)</b>
Oxyde d'aluminium	Améliore la résistance au feu	30 à 40
Quartz	Améliore la résistance à l'humidité et à la fissuration	30 à 50
Talc	Améliore l'écoulement et accroît la rigidité des pièces	30 à 50
Carbonate de calcium	Améliore la résistance mécanique ; facilite l'extrusion	5 à 33
Ferrite de baryum	Accroît la densité et la résistance à la compression	10 à 25
Sulfate de baryum	Confère des propriétés magnétiques	Jusqu'à 90

## **I-4- PROPRIETES D'USAGE**

### **I-4-1-Propriétés physiques**

Le PVC est un polymère amorphe présentant une très faible cristallinité ( de l'ordre de 7% ), dont la masse volumique est de [7] :

- Pour les mélanges non plastifiés :  $1,4 \text{ g/cm}^3$ ,
- Pour les mélanges plastifiés :  $1,2 \text{ à } 1,3 \text{ g/cm}^3$ .

### **I-4-2-Propriétés mécaniques**

Le PVC présente une bonne rigidité à température ambiante ainsi qu'une excellente résistance à l'abrasion. Il présente, par contre, une certaine fragilité pour le froid, notamment une fragilité au choc à température inférieure à  $-10^\circ\text{C}$  [7].

Dans le cas du PVC plastifié, le seuil de température où apparaît cette fragilité peut être abaissé [7]. Le tableau I-3 regroupe les propriétés mécaniques du PVC.

**Tableau I-3** : Propriétés mécaniques du PVC [7].

Propriétés	Unités	PVC rigide	PVC souple
Contrainte à la rupture	MPa	50	10-20
Allongement à la rupture	%	10-50	200 à 500
Résistance à la flexion	MPa	70-80	–
Module de traction	MPa	2400	–
Module de flexion	MPa	2000	–
Dureté shore D	-	70-80	20-40

#### I-4-3-Propriétés chimiques

Le PVC sans plastifiant possède une bonne résistance aux produits chimiques : acides, bases, huiles, alcools, hydrocarbures aliphatiques. Par contre, il est sensible aux hydrocarbures aromatiques et chlorés.

Le PVC souple (plastifié) est beaucoup plus sensible aux agents chimiques [7,9].

#### I-4-4-Propriétés électriques

Le PVC présente de bonnes qualités d'isolement électrique. Les pertes diélectriques restent néanmoins suffisantes pour permettre le soudage par haute fréquence[7,9]. Le tableau I-4 regroupe les propriétés électriques du PVC.

**Tableau I-4** : Propriétés électriques du PVC [7].

Propriétés	Unités	PVC rigide	PVC souple
Résistivité transversale	$\Omega.cm$	$10^{16}$	$10^{11}$
Permittivité relative (de 50Hz à $10^5$ Hz)	–	3,4	3 à 5
Facteur de pertes diélectriques (de 50Hz à $10^4$ Hz)	–	$70 \cdot 10^{-4}$	0,1 à 0,15

#### I-4-5-Propriétés thermiques

Le PVC présente une température de transition vitreuse entre 75 et 80 °C ; à température ambiante, il est donc rigide mais devient caoutchouteux au-delà de 90 °C.

L'addition des plastifiants permet de proposer un PVC souple à température ambiante. Le tableau I-5 regroupe les propriétés thermiques du PVC tandis que le tableau I-6 illustre la

tenue au feu. Le PVC rigide se consume difficilement en libérant de l'acide chlorhydrique gazeux. Les PVC plastifiés brûlent plus facilement [7,9].

**Tableau I-5 :** Propriétés thermiques du PVC [7].

Propriétés	Unités	PVC rigide	PVC souple
Température de fusion	°C	160-170	140-170
Température de transition vitreuse	°C	75-105	-40
Température de fragilisation	°C	–	-30
Température de résistance en continu	°C	10 à 70	35 à 70
Retrait	%	0,1 à 0,5	0,8 à 3
Conductibilité thermique	W/(m.k)	0,16	0,16

**Tableau I-6 :** Comportement au feu du PVC [7].

Essai	PVC rigide	PVC souple
Indice d'oxygène	40 à 80	20 à 40
Pouvoir calorifique (j/gr)	14000 à 21000	4000 à 27 000
Comportement à la flamme	Ne brûle pas après retrait flamme	Brûle après retrait : 10 à 30s

## I-5- TECHNIQUES DE MISE EN ŒUVRE

Toute mise en œuvre du PVC nécessite, au préalable, un mélange du polymère avec les adjuvants nécessaires : stabilisants, lubrifiants, plastifiants, charges... .

L'homogénéisation des mélanges est réalisée par des traitements mécaniques (mélangeage) ou thermomécaniques (mélangeage + chauffage). Cette dernière opération est appelée prégelification, permet d'obtenir des mélanges prêts à l'emploi sous des formes diverses, telles que :

- prémélanges (premix, dry-blends) : poudres sèches,
- compositions,
- pâtes (plastisols) plus ou moins visqueuses,
- poudres destinées aux revêtements par projection.

Le PVC ainsi préparé se présente sous forme de mélanges à sec, agglomérés ou granulés, qui peuvent être mis en œuvre selon les techniques habituelles de transformation telles que l'extrusion, le chauffage ou l'injection [7].

## **I-6-APPLICATIONS**

En ce qui concerne le développement des marchés de PVC, on peut faire les constatations suivantes [7] :

- la consommation totale du PVC a progressé d'environ 3,5% dans le monde ( moins de 1% en Europe) ;
- les profilés rigides augmentent un peu plus sur le marché tandis que les films rigides continuent à croître, surtout dans les emballages et la feuille technique ( ameublement) ;
- le PVC se recycle facilement.

Les marchés décrits ci-dessus se rapportent à la plupart des grands secteurs industriels suivants [7] :

- emballages : pharmaceutiques, blisters ;
- bâtiment : profilés ( gouttières, encadrements, les fenêtres et portes, plinthes, bardages, volets roulants ...).
- automobile : le tableau de bord, revêtements de sièges, accoudoirs ;
- bagagerie, chaussures : valises, sacs, bottes, sandales, talons de chaussures ;
- câblerie : isolation de câble de moyenne et basse tension ;
- loisirs : articles de camping et de plages ;
- plasticulture : films, serres, tuyaux d'irrigation et drainage.

Dans le domaine électrique, ses qualités de tenue au feu en font un matériau très utilisé pour les interrupteurs, les raccords de baguettes électriques, les coffrets électriques, notamment dans la bureautique.

Grâce à sa grande innocuité, on trouve également le PVC dans des petites pièces médicales ( par exemple : les seringues).

Le Tableau I-7 donne quelques chiffres de consommation dans les principaux marchés de PVC rigide et du PVC plastifié.

**Tableau I-7** : Les marchés de PVC dans le monde en 1998 [7].

<b>Secteurs</b>	<b>Proportion (total 100%)</b>	<b>Articles</b>
BTP	60	Tubes, profilés, sols et murs
Emballage	11	Films, feuilles, flacons
Biens de consommation	10	Bagages, chaussures, meubles
Industries électriques	9	Câbles
Agricultures	5	Tubes, films
Autres	5	

## **II-1- INTRODUCTION**

Comme tout producteur sensé et économe, les transformateurs de matières plastiques ont toujours cherché à diminuer la quantité de déchets produits dans leurs usines. Ils ont donc installé des structures de récupération de produits hors normes ou des chutes de fabrication, obligées ou non, de manière à avoir des coûts de revient aussi faibles que possible [11].

Depuis peu, le recyclage des plastiques retient autant d'attention que celui des autres matériaux. Il ressort toutefois d'une étude réalisée en 1991 que les plastiques sont davantage recyclés qu'on ne le croyait jusqu'à présent [12].

Chaque année, quelques 11,4 millions de tonnes de déchets plastiques sont produits uniquement en Europe, qui proviennent non seulement des déchets ménagers, mais aussi des déchets de l'agriculture, de l'automobile, de la construction, de la distribution à grande échelle et de l'industrie. Plus de 7% sont réutilisés dans diverses applications comme la doublure d'anoraks, la production de dalles de sol et de sacs poubelles. Le retraitement de plastiques comme le PVC pose une série de problèmes techniques, toutefois solubles. Les points cruciaux sont la collecte et le tri des différents types de déchets, mais aussi l'écoulement des produits obtenus par recyclage [12].

## **II-2-TECHNIQUES DE RECYCLAGE**

Les industriels, confrontés à l'obligation de gérer leurs déchets, doivent établir une stratégie adaptée, pour ce faire, une connaissance, même sommaire, des principales techniques d'élimination des déchets est souhaitable ( figure II-1) .

### **II-2-1-Processus de collecte et de tri**

Avant de parler du recyclage proprement dit, il est primordial d'avoir une idée sur les opérations qui précèdent le recyclage : le tri et la collecte.

#### **A/Collecte**

La collecte peut être globale ( tous les déchets sont mélangés), sélective (les déchets à valoriser seront sélectionnés durant l'opération) ou très spécifique ; dans ce cas là on doit bien préciser le déchet à valoriser et on ne doit pas le mélanger avec n'importe quels autres déchets [4].

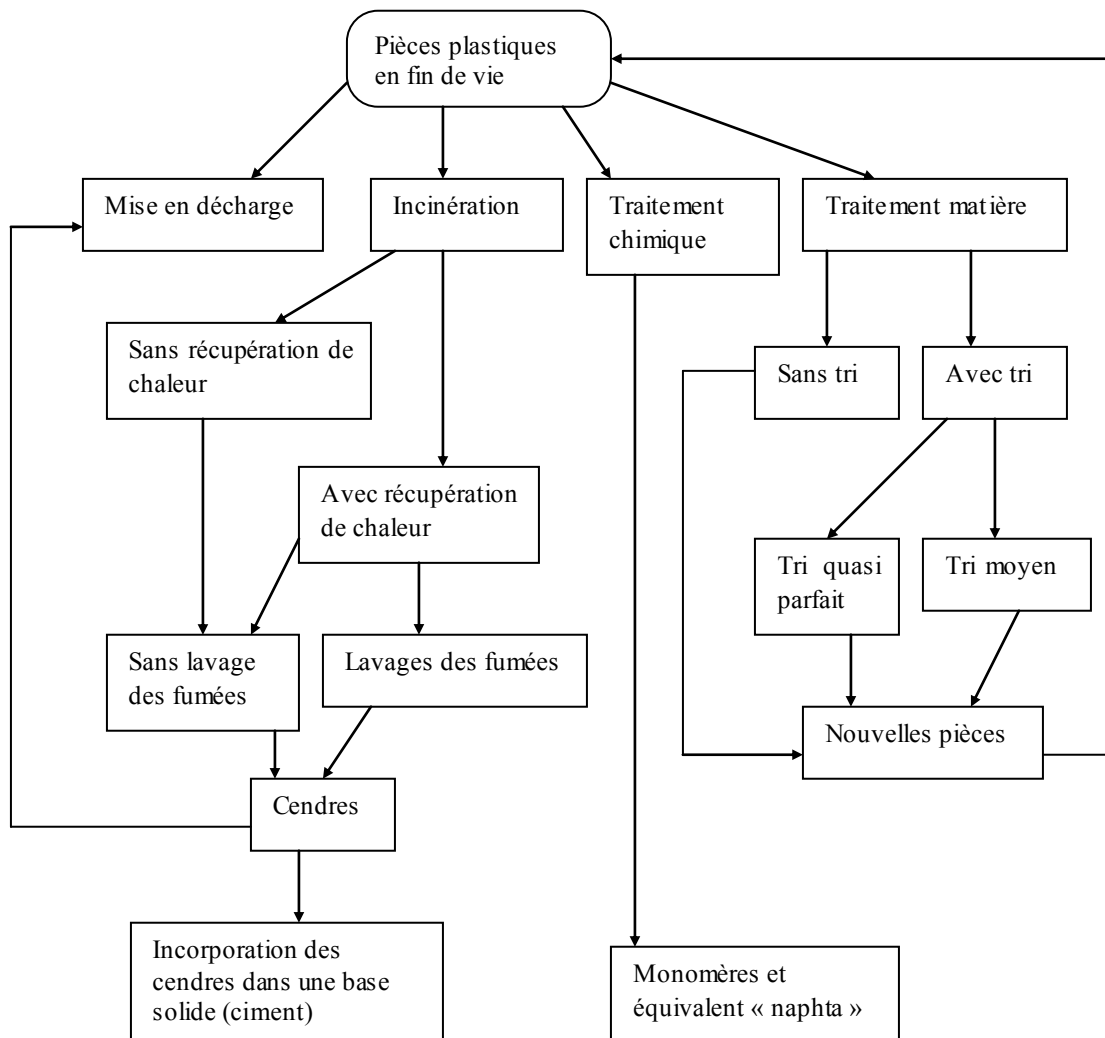
#### **B/ Tri**

Le tri peut être manuel ou automatique et est fonction des systèmes d'identification choisis(figure II-2-a).



Après le premier tri sur pièces ou ensembles entiers, les produits doivent subir une réduction de taille, par déchiquetage puis broyage sec ou humide, ce dernier permettant en même temps un lavage intensif (figures II-2-b, c) [7,13].

Les fines particules sont extraites par divers procédés comme le séparateur magnétique ou le séparateur par friction.



**Figure II-1** : Principales techniques de recyclage et d'élimination des déchets plastiques [7].

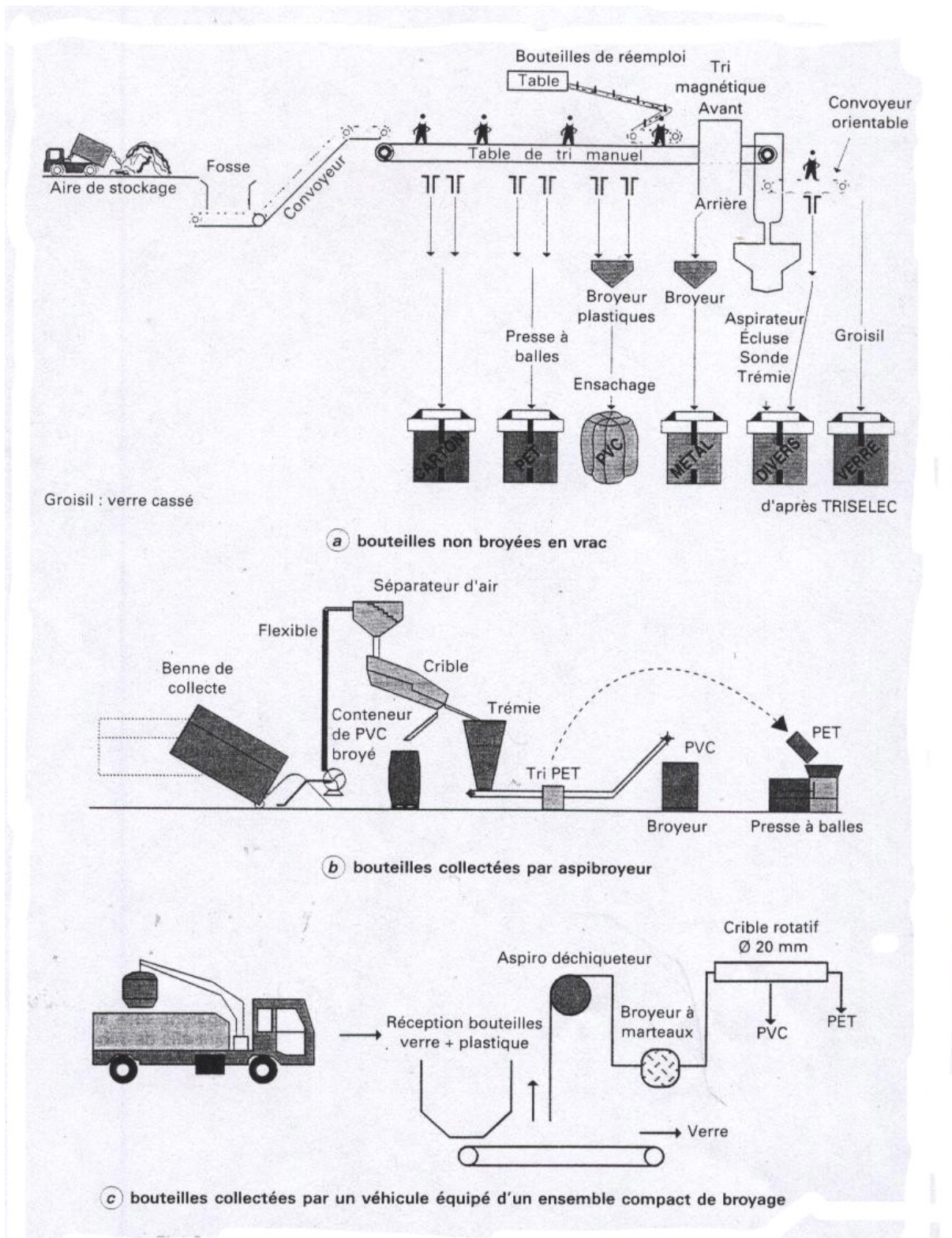
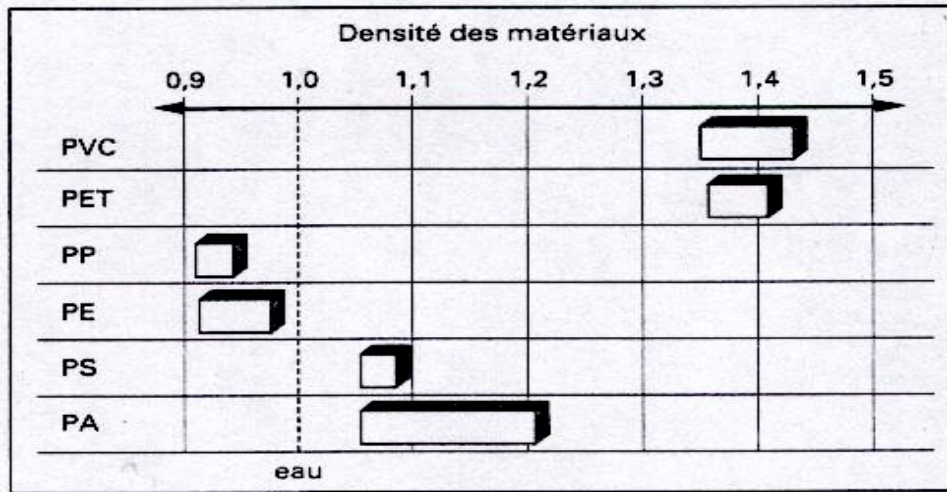


Figure II-2 : Tri des matières plastiques (bouteilles) collectées spécifiquement [4].

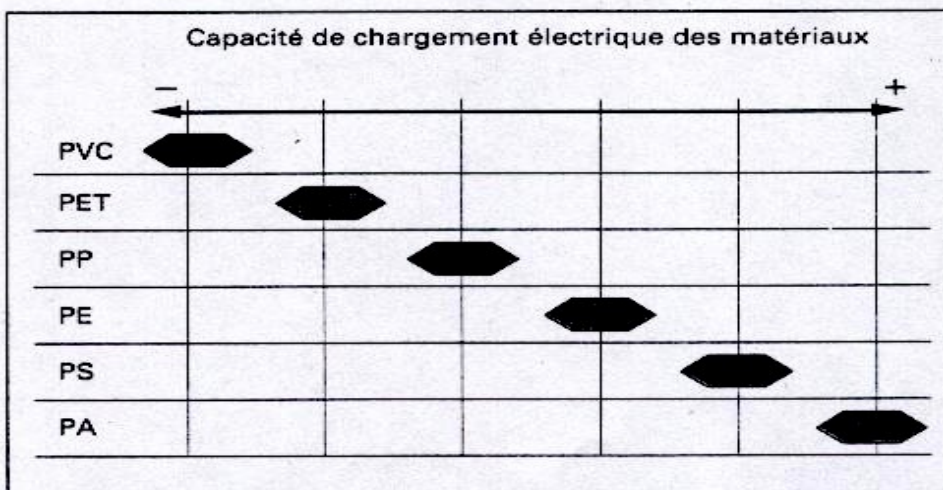
Les plastiques peuvent alors être séparés entre eux [4,13] :

- Par densité, avec des équipements tels que la flottation, l'hydrocyclone, élutriation (tamisage sous courant d'eau) ou autres.

L'eau (densité 1) peut séparer les polymères légers comme le PP, le PE des polymères lourds comme le PS, le PVC, le PET (figure II-3, a). Ces matières peuvent être séparées entre elles par cyclones avec des milieux de densité différente.



a) séparation par densité



b) séparation par charges

Figure II-3 : Comparaison des possibilités de séparation par densité et par charge [4].

- Par séparation électrostatique

Ce procédé (figure II-3,b et figure II-4), basé sur les propriétés électrostatiques des matériaux, est utilisé dans certains cas. Il permet, par exemple, de séparer les écailles de PET et PVC (provenant du broyage des bouteilles) par exemple.

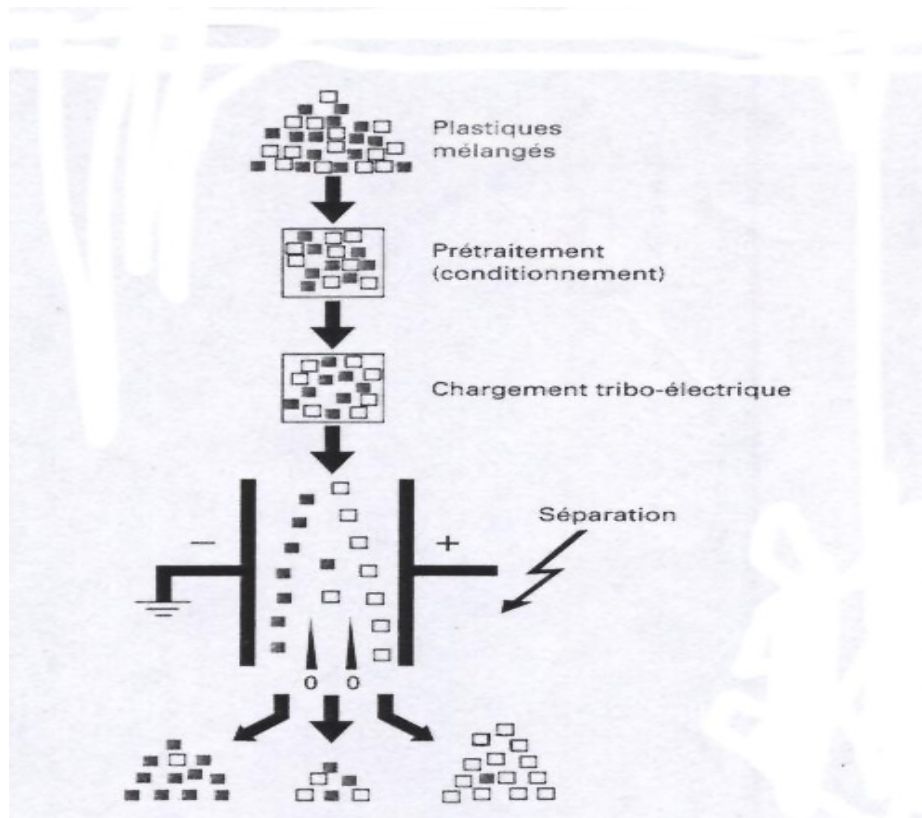


Figure II-4 : Procédé de séparation électrostatique [12].

## II-2-2-Recyclage matière (mécanique)

### A/ Principe

Le recyclage mécanique des plastiques consiste en une réduction dimensionnelle des produits et cela par lavage, broyage et granulation, suivie d'une refusion directe et d'un remoulage comme nouvelle matière, éventuellement après addition de produit vierge et / ou additifs permettant de restaurer ( en partie ) les propriétés initiales (figure II-5). Le produit ainsi obtenu est qualifié de régénéré [4,14,15].

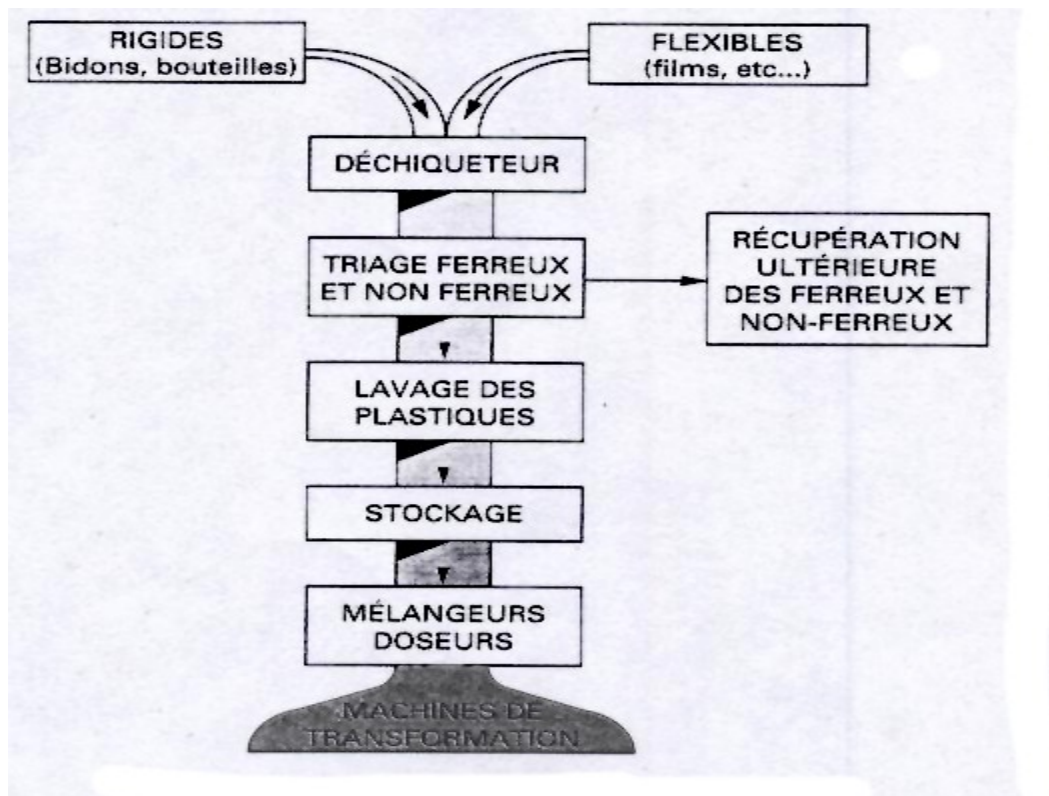
Les régénérateurs utilisent les déchets industriels provenant [15] :

- des producteurs de matières de bases (hors normes, souillures, purges) ;
- des transformateurs de demi-produits ou ne disposant pas de matériel de plastification
- des utilisateurs finaux de produits de grande consommation éventuellement (gainés, bouteilles en PVC essentiellement) .

On distingue deux niveaux de recyclage selon l'usage [7,16] :



- Recyclage de basse qualité appelé « downcycling » ; dans ce cas on cherche des applications pouvant se satisfaire d'un mélange de polymères, voire même d'un mélange de polymères et d'autres matériaux tels le papier et les métaux [7,16] .
- Recyclage de haute qualité ; on essaye d'obtenir une matière la plus pure possible [7,16] .



**Figure II-5** : Principales étapes de recyclage matière des déchets plastiques [4]

### **B/ Freins à l'extension du recyclage matière (mécanique)**

A ce jour, de nombreux cas de recyclage mécanique sont des succès, et des projets de démonstration tournent dans divers secteurs. Mais il reste des limites liées aux contraintes économiques, financières, techniques et systémiques ainsi qu'au comportement des différents acteurs de filières [13].

On peut citer brièvement [8,13] :

- La concurrence des matières vierges, dont les prix sont bas.
- L'existence de paliers techniques, liés à la contamination des matières, leur mélange, leur manque d'identification.
- Une image de marque négative de la part des consommateurs, les produits recyclés étant souvent considérés comme de mauvaise qualité.

- L'application des normes et spécifications de produits parfois défavorables à l'emploi des recyclés.
- Des moyens de collecte insuffisants.
- Un procédé écologiquement limité ; les calculs montrent que, du point de vue de l'énergie, la régénération apporte presque toujours une économie d'énergie. Néanmoins pour les déchets nécessitant des opérations de tri, broyage, lavage (induisant des problèmes de traitement des eaux), des séchages (induisant des pollutions affairantes à une consommation d'énergie), le bilan écologique peut s'avérer négatif par rapport à une incinération avec récupération énergétique selon les normes européennes.

### **C/ Solutions**

Les systèmes de collecte et de tri conditionnent toujours la viabilité des procédés de recyclage mécanique, mais une conception adéquate des produits peut rendre pertinent techniquement et économiquement le choix de ce type de recyclage.

Il s'agit non seulement de minimiser le volume des déchets, mais aussi de les introduire de manière la plus rentable dans un processus de recyclage [13].

Les solutions qui peuvent être envisagées sont [13] :

- Organiser des systèmes de dépôts de déchets pour disposer de lots homogènes en un seul endroit (magasins, fournisseurs...).
- Réduire le nombre de matériaux utilisés, les choisir compatible, standardiser pour minimiser les tris et inclure la problématique du recyclage dès la conception des produits.
- Identifier les matières pour une séparation et un tri facile
- Rendre possible le démantèlement de matériaux complexes.

### **II-2-3- Recyclage chimique**

#### **A/ Principe**

Dans ce procédé, les molécules de polymères sont fragmentées en molécules plus petites : les monomères, sont directement utilisables à nouveau dans les raffineries et la pétrochimie [8,16].

Un certain nombre de techniques sont actuellement à l'étude :

- **Pyrolyse** : consiste en la décomposition des molécules par chauffage sous vide ; ce procédé conduit à des hydrocarbures liquides ou gazeux issus de la décomposition de la partie organique du matériau (Tableau II-1), utilisables ultérieurement dans les raffineries, en revanche la partie inorganique telle que la charge ( $\text{CaCO}_3$ ) reste intacte [17].

**Tableau II-1** : Composition du liquide issu de la pyrolyse du PVC ( $T=340^\circ\text{C}$ ) [17].

Constituants	Fraction %
Benzène	32,55
Toluène	21,77
Naphtalène	12,97
Phénanthrène	22,26
Divers	10,45
Total	100

- **Hydrogénation** : traitement par l'hydrogène et la chaleur des macromolécules qui sont craquées en huiles hydrocarbonées utilisables dans les raffineries et les usines de production chimiques [4] .
- **Gazéification** : les plastiques sont chauffés en présence d'air ou d'oxygène ; le gaz de synthèse résultant est constitué de monoxyde de carbone , de chlore et d'hydrogène qui peut être utilisé dans la production de méthanol ou d'ammoniac ou comme agent réducteur dans la production d'acier [4] .
- **Décomposition chimique proprement dite** : par l'application des procédés tels que l'hydrolyse , l'alcoolyse, la glycolyse, les produits polymères peuvent être décomposés pour obtenir les produits de base correspondants, réutilisable pour une nouvelle polymérisation [4,17].

### **B/ Freins à l'extension du recyclage chimique**

- Du point de vue économique ; les différents processus de recyclage chimique nécessitent un grand apport en énergie ce qui n'est pas rentable économiquement
- Seulement 4 à 5% de la quantité maximale de PVC peut être traitée par les technologies de recyclage chimique [16] .

- Les installations de recyclage chimique spécialement construites pour les produits de PVC sont en concurrence avec les hauts fourneaux et les fours de cimenteries qui accueillent également ce type de déchets [16].
- Pollution générée par la production du chlore et l'utilisation des solvants tels que le méthanol et le tetrahydrofurane durant les procédés de recyclage [16].

### II-2-4-Recyclage thermique( incinération)

#### A/Principe

Les matières plastiques sont, parmi tous les matériaux, ceux qui sont capables de restituer la plus grande part de l'énergie nécessaire à leur fabrication. Dans une incinération avec récupération de chaleur et production de vapeur d'eau chaude ou d'électricité, les matières plastiques sont d'autant plus intéressantes de brûler que leur **pouvoir calorifique** est élevé [4].

#### B/ Effets de l'incinération du PVC sur l'environnement et solutions

Dans l'incinérateur, le PVC est converti en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), eau, chlorure d'hydrogène (HCl) et quelques chlorures métalliques. Etant donné la composition chimique particulière du PVC, la quantité de CO<sub>2</sub> par kg de matériau généré lors de l'incinération du PVC est nettement inférieure à celle résultant de l'incinération d'autres substances comme l'huile, le bois, le charbon ou d'autres plastiques. Lors de l'incinération, le PVC contribue donc dans une moindre mesure à l'effet de serre [12].

#### 1-Acide chlorhydrique (HCl)

En règle générale, environ la moitié du chlorure d'hydrogène formé dans un incinérateur d'ordures ménagères provient de la combustion du PVC. L'autre moitié est générée par le bois, le papier, les déchets végétaux et les denrées alimentaires salines. Le chlorure d'hydrogène entrant en contact avec l'humidité ou l'eau forme de l'acide chlorhydrique. Ce dernier doit être éliminé des gaz de fumées avant d'être libéré dans l'atmosphère.

Les directives de la communauté économique européenne obligent les Etats membres à introduire l'épuration des gaz de fumées. Cette épuration des gaz de fumées est même nécessaire en l'absence de déchets de PVC car il est impossible d'éliminer le sel des incinérateurs [12].

Divers procédés permettent d'éliminer l'HCl, il peut être converti en NaCl. Ce sel n'est pas



suffisamment pur pour être recyclé par électrolyse, mais peut être intégré dans d'autres branches de l'industrie chimique. Il répond en outre aux spécifications du sel d'épandage. Des systèmes de récupération et de purification de l'acide chlorhydrique proprement dit aux fins de le réintégrer dans le cycle PVC sont en cours de développement. De cette manière, quelques 50% en poids peuvent, selon la composition des déchets de PVC, être récupérés, le reste étant transformé en énergie [12].

### **2-Les pluies acides**

Certains groupes accusent les incinérateurs traitant le PVC d'être à l'origine des pluies acides portant atteinte aux forêts et tuant les poissons d'eau douce. Un rapport d'enquête de 1986 démontre que le PVC n'intervient qu'à raison de 3% dans la formation des pluies acides en Europe occidentale. En Belgique, cette proportion s'élève à 0,25% seulement.

Lorsque les incinérateurs seront adaptés conformément aux directives européennes en la matière, le PVC ne jouera plus qu'un rôle insignifiant dans cette problématique [12].

### **3-Les chlorures métalliques et métaux lourds**

Les emballages en PVC ne contiennent pas de métaux lourds toxiques. L'incinération de ce matériau ne génère que des chlorures métalliques à base de calcium, de zinc ou d'étain. De petites quantités de déchets de construction peuvent cependant aussi aboutir dans les déchets ménagers. Certains contiennent encore d'infimes quantités de métaux lourds également transformés en chlorures. Lors de l'épuration des gaz de fumées, ces derniers sont rejetés dans les effluents (eau de lavage) et peuvent être précipités. Le précipité est acheminé sous forme de boue vers une décharge pour déchets industriels [12].

### **4-Les dioxines**

La "dioxine" ou les "dioxines" est un terme générique qui désigne un groupe de 210 substances appartenant aux dibenzoparadioxines et dibenzofurannes. Seules quelques-unes d'entre elles sont officiellement considérées comme toxiques avec, en tête, le 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-tétrachlorodibenzoparadioxine) [4,12].

Des études expérimentales relatives à l'influence du PVC sur la formation de dioxines dans l'incinération d'ordures ménagères ont démontré que la présence de PVC dans les déchets ménagers n'exerçait aucun impact significatif sur la quantité de dioxines produites. Ces résultats étaient à prévoir, étant donné que seule une infime quantité de chlore est liée aux dioxines. En d'autres termes, la quantité de chlore présente dans les dioxines des incinérateurs ne représente qu'une très petite fraction de la quantité totale de chlore dans les déchets. Aussi, la présence ou non de PVC dans les déchets est-elle pratiquement sans influence sur la formation de dioxines [12].

### II-3-PROPRIETES DES MATIERES RECYCLEES

En avril 1996, l'Agence française de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, estimait qu'environ un tiers des plastiques contenus dans les déchets industriels banals étaient valorisés par recyclage matière. D'après la même source, près de 95% des métaux étaient valorisés de cette manière [7].

Ce retard concernant les plastiques est dû à plusieurs causes dont la taille de nombreux emballages et leur densité apparente très faible qui induit de nombreux problèmes logistiques et économiques, mais il est dû aussi aux caractéristiques propres des plastiques qui ne se prêtent pas facilement à une telle valorisation [7].

#### ■ Dégradation des propriétés

Le PVC est un polymère thermoplastique qui est fusible sous l'effet de la chaleur. De ce fait, donc on peut envisager sa mise en œuvre répétée par les procédés classiques (injection, extrusion...). Toutefois, ce qui peut limiter son réemploi est également une inévitable dégradation de certaines propriétés [7,18].

Cette dégradation peut concerner les macromolécules ou les additifs et se produire à diverses étapes de la vie du matériau : lors de la mise en œuvre, durant l'usage de la pièce ou lors du recyclage. Les phénomènes qui peuvent se produire sont principalement [7,18] :

- la rupture des chaînes par augmentation excessive de la température ou un rebroyage mal maîtrisé,
- l'arrachement d'atomes,
- une grande fragilité mécanique due à la présence d'impuretés dans les déchets à recycler.

En phase d'utilisation, certains produits peuvent être soumis à des agressions parmi lesquelles on notera :

- ✓ les rayonnements ultraviolets,
- ✓ les actions chimiques ou physico-chimiques de substances ayant été contenues ou issues de l'environnement,
- ✓ les contraintes mécaniques.

Ces agressions peuvent, elles aussi, contribuer à des ruptures de chaînes et provoquer le vieillissement du matériau.

Les extrémités de chaînes rompues deviennent réactives. De même, si des atomes ont été arrachés, il se forme des radicaux réactifs. D'autres réactions chimiques vont donc suivre : fixation d'oxygène et réticulation par exemple. Toutes ces réactions vont altérer sensiblement les propriétés initiales du PVC [7,13].

### II-4-UTILISATION DU PVC RECYCLE

#### ■ Contraintes

Il n'est pas question de donner des règles générales d'utilisation des matières recyclées. Toute la difficulté consiste à détecter les **utilisations potentielles** du PVC recyclé. Une fois l'application choisie, on sera éventuellement amené à rajouter les adjuvants les plus adaptés comme les plastifiants ou stabilisants qui ont pour rôle d'améliorer les propriétés du PVC lors du recyclage ou la qualité des pièces et des objets fabriqués avec le PVC recyclé [19].

Par ailleurs, le coût du recyclé peut être le seul avantage dans certains cas et il ne doit pas être alourdi par des transports sur de longues distances. L'idéal est alors de trouver un utilisateur proche des sources de production des déchets [7].

C'est en tenant compte de toutes ces contraintes que des solutions réellement industrialisables peuvent être mises au point. Quelques exemples permettront de mieux apprécier les diverses utilisations possibles de PVC recyclé [7].

#### ■ Applications de PVC triés

- Goulottes,
- Gaines de protection électriques,
- Peintures anti-dérapage,
- Sous couches de dalles de sol,
- Semelles de chaussures,
- Sacs poubelles,
- Tuyaux d'arrosage.

#### ■ Applications de PVC en mélange

- Equipements routiers : il s'agit de remplacer le béton en jouant sur la légèreté des structures en polymères recyclés, on a ainsi réalisé, des éléments de signalisation routières, des plots pour matérialiser la circulation ... [6].

## **II-5- STRATEGIES INDUSTRIELLES**

### **II-5-1-Repérer, définir et limiter les déchets**

#### **■ Les obligations**

Les entreprises sont soumises à des contraintes réglementaires, notamment en ce qui concerne les déchets d'emballages. Les difficultés d'application des textes réglementaires sont indéniables, mais ce serait une erreur pour les entreprises d'en profiter pour ne rien faire .

En dehors de l'aspect réglementaire, il faut, en effet, tenir compte également de l'image de marque de l'entreprise. De même que les certifications ISO 9000 concernant la qualité et ISO 14001 qui garantira que l'entreprise met en place un management de l'environnement en conformité avec la réglementation, deviennent incontournables parce qu'exigées par les donneurs d'ordre [7].

#### **■ Elaboration du diagnostic et définition des objectifs**

La première démarche consiste à réaliser un bilan le plus complet possible des déchets dans l'entreprise comprenant [7] :

- Leur identification,
- Leur volume estimé,
- Leur origine clairement établie,
- Les solutions actuelles pour les éliminer qui doivent être reconnues et éventuellement critiquées.

Ce travail préliminaire permet de définir des objectifs :

- Limitation de la quantité de déchets ;
- Eventuelle réutilisation au sein de l'entreprise ;
- Amélioration de leur cheminement pour réduire le coût des transports et des manutentions ;
- Définition de méthodes de tri et de collecte pour permettre une valorisation ultérieure plus aisée.

#### **■ Eviter les mélanges et les pollutions**

Il est impératif de séparer les différents flux de déchets .

### **II-5-2-Soutenir la recherche scientifique dans le domaine du recyclage**

La recherche dans le domaine du traitement et du recyclage des matières plastiques et en particulier le PVC, se concentre sur les matières suivantes :

- développement des techniques , méthodes et instrumentation d'extraction du PVC,
- étude des possibilités de mélangeage du PVC avec d'autres plastiques ,
- études des nouvelles techniques d'usage et de mise en œuvre du PVC pour de nouvelles applications .

### **II-5-3- S'organiser pour éliminer les déchets**

#### **■ Les difficultés**

Se défaire des déchets tout en assurant leur valorisation peut présenter bien des difficultés pour certaines entreprises. Cette tâche dépend pour une large part des activités de l'entreprise : certaines ont des déchets très spécialisés en grande quantité, d'autres ont une multitude de petites quantités de déchets très diversifiés. Une des solutions réside dans la gestion collective des déchets [7].

#### **■ La gestion collective des déchets**

La gestion collective recouvre l'ensemble des opérations mises en œuvre pour assurer l'élimination conjointe des déchets issus de plusieurs entreprises. Elle doit permettre essentiellement d'optimiser les coûts d'investissement et de fonctionnement. Dans ce cas, les structures qui peuvent être mises en place sont les déchetteries, les centres de tri, les plates-formes de regroupement des déchets [7].

#### **A/ Déchetterie**

La déchetterie est conçue sur un modèle proche de celui des déchetteries ouvertes aux particuliers avec des zones de circulation séparées pour l'apport et la collecte .

#### **B/ Centre de tri**

Lorsqu'on a affaire à des gros tonnages de déchets et qu'on veut limiter les contraintes de tri à la source, on peut mettre en place un centre de tri.

#### **C/ Plate-forme de regroupement**

La plate-forme de regroupement des déchets est un équipement plus léger qui peut être nécessaire pour permettre d'abaisser les frais de transport entre les sources de déchets et les installations de tri et de traitement. Cette structure est particulièrement adaptée aux zones

rurales quand les tonnages concernés ne permettent pas l'implantation de centre de tri ou même de déchetteries [7].

### II-6-CONCLUSION

En conclusion de ce chapitre , nous mettons en évidence les points suivants [11] :

- Il existe de nombreuse possibilité technique de recyclage des matières plastiques, le choix de l'une ou plusieurs d'entre elles à appliquer dans un cas donné dépendra de la pureté de la masse de déchets à traiter ; en outre, l'économie des diverses solutions possibles doit être envisagée ;
- Il est certainement possible de faire des analyses de cycles de vie des matériaux, toutefois leurs résultats doivent être considérés avec la plus grande prudence étant donné l'imprécision des données à entrer dans les différents intitulés de cycles. Cette imprécision résulte principalement de la diversité des cas de figure à prendre en compte si l'on veut faire un travail complet, ceci entraînant l'emploi de valeurs moyennes associées à des écarts importants. Cependant, ces analyses peuvent avoir de l'intérêt en mettant en évidence les étapes à coût énergétique ou environnemental élevé et aider ainsi à les améliorer de ce point de vue.

### **III-1-INTRODUCTION**

Afin de caractériser les déchets utilisés ainsi que les mélanges réalisés, différentes techniques ont été appliquées. Leur description est donnée dans ce chapitre.

### **III-2-METHODES DE CARACTERISATION DES PROPRIETES**

#### **PHYSICO-CHIMIQUES**

##### **III-2-1-Mesure de la densité (masse volumique)**

La masse volumique  $\rho$  est la masse par unité de volume d'une matière à une température donnée  $T(^{\circ}\text{C})$ .

La masse volumique d'un plastique prise dans un état physico-chimique donné est fréquemment utilisée pour suivre les variations de la structure physique de différents lots d'un même plastique, ainsi que pour le calcul de la quantité de matière nécessaire pour obtenir un objet de volume donné.

Dans notre étude, nous avons mesuré la masse volumique à l'état compact en utilisant la méthode dite par immersion, qui est basée sur le principe d'Archimède utilisant une poussée hydrostatique dans un liquide de masse volumique connue à la température de la mesure [20].

##### **III-2-2- Mesure de la stabilité thermique résiduelle du PVC par pH-métrie**

Elle consiste à déterminer le temps de stabilité  $t_s$  qui est défini comme le temps nécessaire au dégagement d'une certaine quantité de chlorure d'hydrogène (HCl), lorsqu'une masse prescrite d'une composition ou produit de PVC est maintenue à une température élevée [21].

La méthode est utilisée dans diverses situations :

- Pour la caractérisation des compositions des produits de PVC, spécialement à l'égard de l'efficacité des systèmes de la stabilisation à la chaleur.
- Elle est également applicable aux produits de PVC colorés, lorsqu'un essai de changement de couleur sous l'action de la chaleur peut être insuffisant.

Il est à noter que la méthode est recommandée seulement pour les matériaux sous forme de compositions (compounds) ou de produits ; elle peut être appliquée toutefois, le cas échéant, pour des polymères sous forme de poudre dans des conditions appropriées [21].

### III-2-3-Spectroscopie ultraviolette-visible

La spectroscopie ultraviolette-visible est une technique d'analyse utilisée pour mettre en évidence certains composés présents dans le polymère étudié ( cétones, aldéhydes, composés aromatiques) ainsi que pour le dosage d'additifs [22].

Les spectres UV donnent souvent moins de renseignements structuraux que les spectres infrarouges. Si tous les composés organiques possèdent une absorption caractéristique dans l'IR, beaucoup d'entre eux sont par contre transparents dans le proche ultraviolet. Donc le spectre UV servira à confirmer une structure qui aura été proposée en examinant ces autres types de résultats [22].

L'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étend du proche ultraviolet au très proche infrarouge, soit entre 180 et 1100 nm [23].

La spectroscopie UV se base sur l'absorption de radiations UV qui produit des variations d'énergie électronique des molécules associées à l'excitation d'un électron d'une double orbitale stable à une orbitale instable. Les bandes d'absorption UV dues à la transition électronique sont généralement larges. La présence de systèmes conjugués dans une molécule ou macromolécule va déplacer les bandes d'absorption caractéristiques vers les grandes longueurs d'onde [22]. Ainsi lors de la dégradation thermique du PVC, des séquences de doubles liaisons conjuguées sont formées, leur caractérisation se fait par spectroscopie UV-visible [24,25,26]. Chaque polyène de rang n est caractérisé par un maximum d'absorption (tableau III-1).

**Tableau III-1 :** Longueurs d'onde d'absorption des maximums ( $\lambda$ ) et coefficients d'absorption molaire ( $\epsilon_n$ ) pour les polyènes conjugués [27].

<b>Nombres de doubles liaisons conjuguées ( n )</b>	<b>Longueur d'onde d'absorption maximale (nm)</b>	<b>Coefficient d'extinction molaire <math>\epsilon_n \cdot 10^{-3}</math> (l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)</b>
3	268	33,6
4	304	73,0
5	334	121,0
6	364	138,0
7	390	174,0
8	410	203,5
9	428	233,0
10	447	261,0



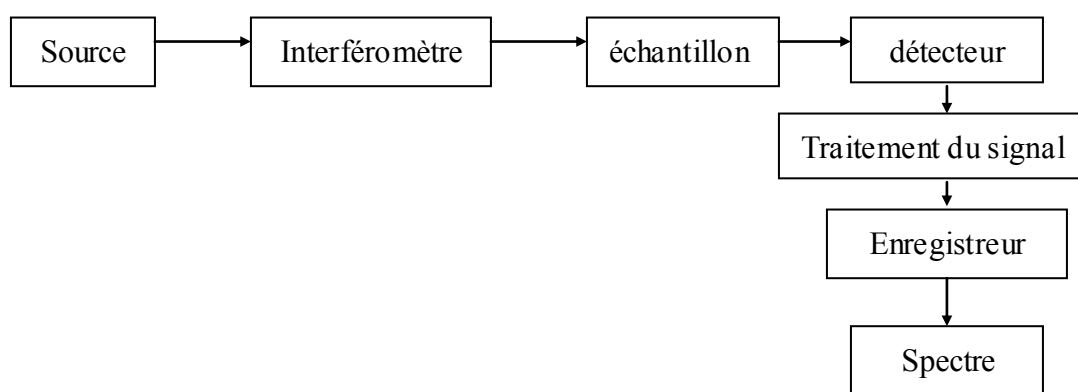
### III-2-4-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est un développement ultérieur de la spectroscopie IR grâce aux possibilités des techniques informatiques modernes d'enregistrement et de traitement de grandes quantités de données. Elle s'est imposée comme méthode standard et a totalement supplanté sur le marché les appareils IR conventionnels [22].

Le principe fonctionnel du spectromètre (IRTF) est le suivant : une source de lumière IR émet un rayonnement qui est affaibli en fonction des fréquences ( correspondant aux vibrations moléculaires excitées) par la traversée de l'échantillon. Le rayonnement résultant est enregistré dans le détecteur et transformé électroniquement en un spectre (Figure III- 1) par le processus suivant :

Une saisie simultanée de toutes les fréquences du spectre IR dans le détecteur qui rend superflu le scan des longueurs d'onde qui nécessitait du temps. Cela est possible en transformant, grâce à l'interféromètre, le rayon de la source multifréquentielle et d'intensité égale dans le temps en interférogramme, qui n'est pas une fonction de la fréquence mais du temps ( ce qui signifie une transformation dans le domaine des fréquences en domaine du temps). Après traversée par le rayonnement ainsi préparé de l'échantillon, l'interférogramme est à nouveau traduit en un spectre ( donc le domaine des fréquences) par une opération mathématique appelée transformée de Fourier [22].

L'IRTF a été utilisée pour caractériser les produits de dégradation du PVC (tableau III-2) [22].



**Figure III-1-** Diagramme d'un spectromètre modèle simple faisceau à transformée de Fourier [22].

**Tableau III-2** : les principaux produits d'oxydation du PVC [22].

Structure	Nom	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	Aldéhyde	1720-1740
R-OOH	Hydroperoxyde $\alpha$ $\beta$	3200-3600
R-OH	Hydroxyle	3200-3600
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Acide carboxylique	1715-1718
$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{C}- \\    \\ \text{O} \end{array}$	$\alpha$ et $\beta$ Chlorocétone	1725-1740
$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}-\text{OR} \\    \\ \text{O} \end{array}$	Ester	1735
$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{C}-\text{CHCl}-\text{CH}_2- \\    \\ \text{O} \end{array}$	Dichlorocétone	1744-1750
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{OOH} \\    \\ \text{O} \end{array}$	Peracides	1770-1780
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{OOR}' \\    \\ \text{O} \end{array}$	Perester	1770-1780
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Chlorure d'acide	1785

### III-3-METHODES DE CARACTERISATION DES PROPRIETES

#### MECANIQUES

##### III-3-1-Essai de traction

L'essai de traction consiste à étirer l'éprouvette à vitesse constante, jusqu'à la rupture, sur une machine de traction en mesurant simultanément la force et l'allongement à la rupture [9]. Cet essai s'effectue sur des éprouvettes sous forme haltère normalisées (Figure III-2) dont les extrémités sont fixées dans les mors (mâchoires) d'un dynamomètre (machine de traction) .

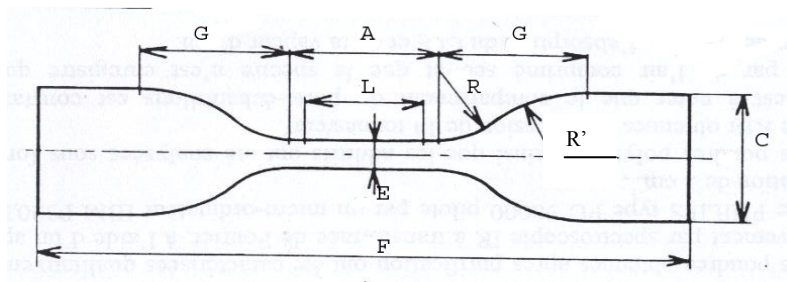


Figure III-2 : Schéma d'une éprouvette haltère [28].

Tableau III-3 : Dimensions en (mm) de l'éprouvette hatère utilisé [28]

F	C	L	G	A	E	R	R'	Epaisseur
75	12,5	20	12,5	25	4	8	12,5	2

Ces éprouvettes peuvent être [9] :

- Usinées, mais ce mode d'obtention peut laisser des traces d'outils préjudiciables à l'essai (amorces de rupture) ;
- Découpées à l'emporte-pièce par exemple dans une pièce avant et après formage, un profilé... ;
- Moulées par compression, cette technique évite l'orientation macromoléculaire de l'injection, mais elle est peu représentative ( peu de pièces sont moulées par compression) ;
- Moulées par injection, généralement injection d'un bout de l'échantillon .

A partir de la courbe de traction ( contrainte-déformation) (figure III-2), on détermine [9] :

- La contrainte de rupture  $\sigma$  : quotient de la force appliquée au moment du bris par la section initiale .

$$\sigma = F/S_0 \quad \text{où :}$$

$\sigma$  est la contrainte à la rupture (MPa) ;

F est la force de traction à la rupture ( N ) ;

$S_0$  est la section transversale de l'éprouvette ( $m^2$ ).

- La contrainte au seuil haut de l'écoulement  $\sigma_{sh}$  : quotient de la force appliquée au début de la striction de l'échantillon par la section initiale ( $S_0$ ). On se sert généralement de cette contrainte comme limite d'élasticité ce qui n'est pas rigoureux mais simplement pratique.

- Module d'élasticité : il constitue un critère de rigidité. Il n'y a pas souvent, comme pour les métaux, une partie linéaire au début de la courbe ; nous sommes alors conduits à définir deux sortes de modules ( Figure III-3).

- module tangent déterminé à partir de la tangente à l'origine de la courbe contrainte-déformation. Pente de la tangente  $E_t = \sigma_1/\varepsilon_1$  ;

- module secant déterminé pour une déformation conventionnelle  $E_s = \sigma_2/\varepsilon_2$  ( $\varepsilon_2$  fixé).

- L'allongement à la rupture  $\varepsilon$

$$\varepsilon (\%) = (\Delta L/L_0)*100$$

avec :  $\Delta L = L - L_0$  et L : longueur finale de la partie calibrée de l'éprouvette.

$L_0$  : longueur initiale de la partie calibrée de l'éprouvette.

Les courbes de traction peuvent être de quatre types ( figure III-3) [9,29] :

- Courbes de type I ( matériaux fragiles) : ce type de courbe caractéristique du comportement fragile est toujours obtenu avec les matières thermodurcissables, les thermoplastiques ne présentent ce comportement qu'à basse température et (ou) à vitesse élevée de la sollicitation. La contrainte et l'allongement à la rupture sont alors calculés.
- Courbes de type II (matériaux plastiques) : un grand nombre de matières thermoplastiques présentent ce type de comportement au voisinage de la température ambiante : le maximum ou seuil d'écoulement haut ( $S_h$ ) correspond à l'apparition du phénomène de striction . Une réduction de section pouvant aller jusqu'à 1/3 pour les

matériaux semi-cristallins s'amorce et se propage ensuite, au seuil d'écoulement bas ( $S_b$ ) à charge quasi-constante, jusque dans les têtes d'éprouvettes, avant d'atteindre la rupture pour des allongements pouvant dépasser les 1000 %. Cet étirage se traduit par une très forte orientation moléculaire. La limite élastique ou mieux, limite de linéarité, correspond au point de décalage de la tangente à l'origine de la courbe.

- Courbes de type III ( matériaux plastiques) : certains polymères cristallins présentent ce comportement plastique sans seuil très marqué.
- Courbes de type IV ( matériaux caoutchoutiques) : ce type de comportement caractéristique des élastomères est obtenu avec les polymères amorphes au-dessus de leur transition\_vitreuse.

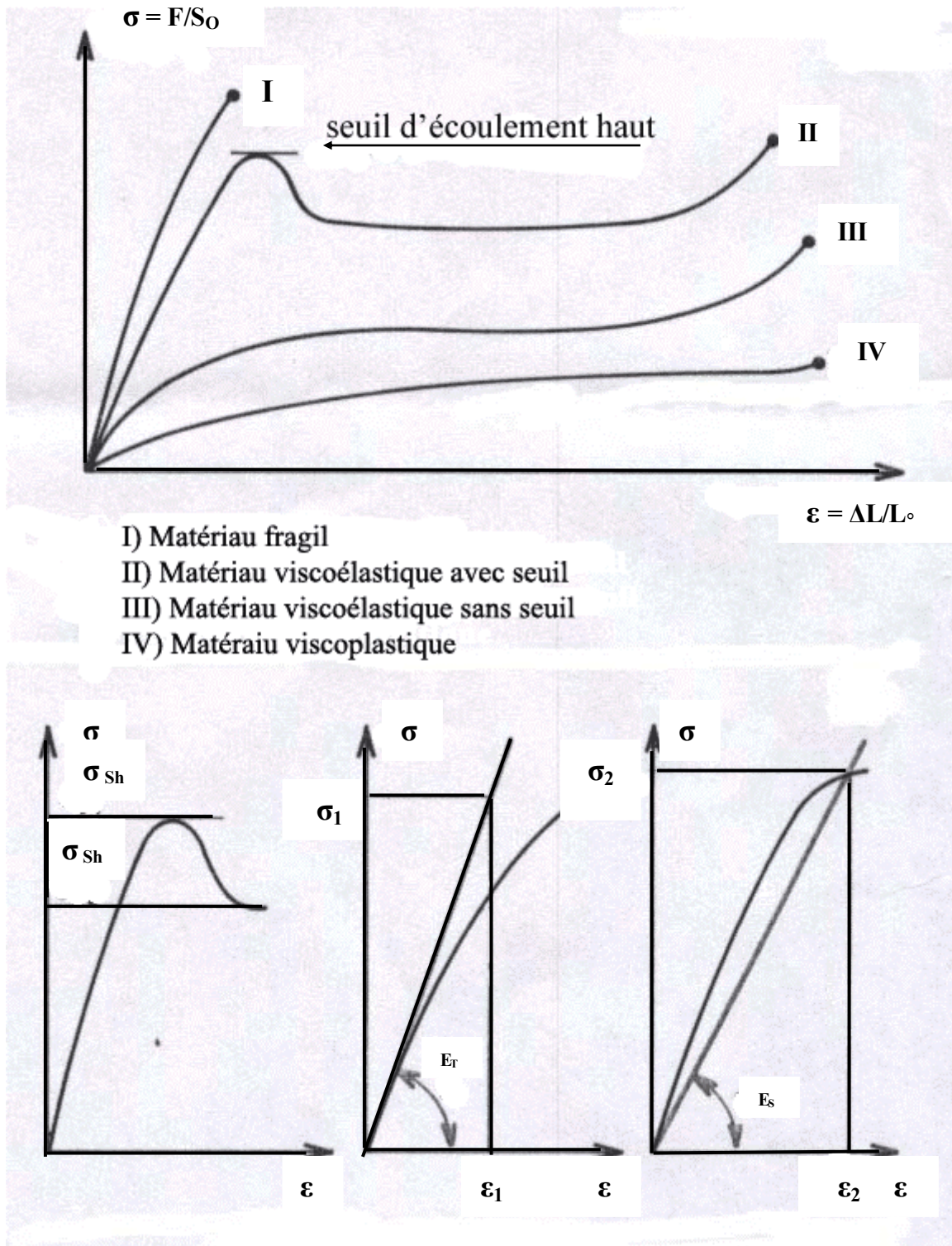


Figure III-3 : Graphes descriptifs du phénomène de traction [9].

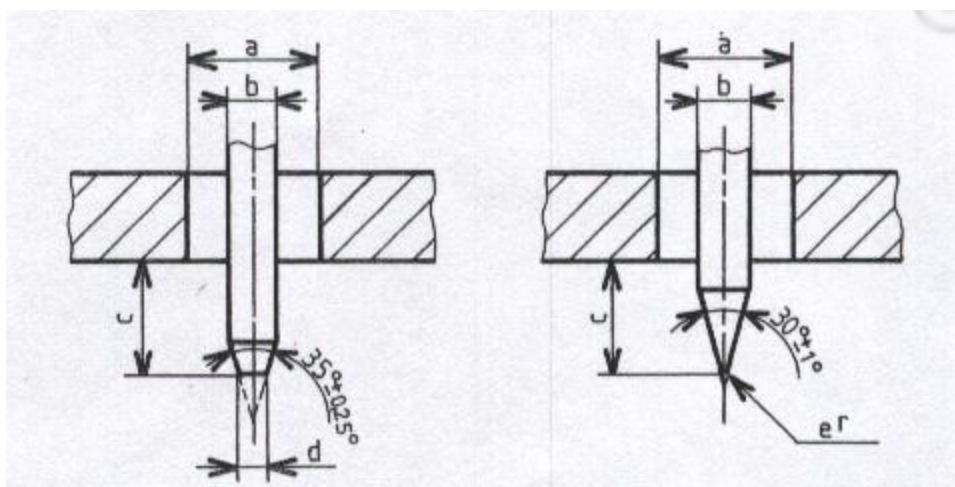
### III-3-2-Dureté shore

Cette méthode est un essai empirique essentiellement conçu dans un but de contrôle. L'essai consiste à appliquer, par l'intermédiaire d'un ressort étalonné, un effort tendant à enfoncez un pénétrateur de forme définie dans le matériau à analyser .

La mesure sur le cadran se fait entre 0 et 100 (100 dureté maximale donc pénétration nulle, 0 pénétration maximale) [9]

Deux gammes de dureté existent, suivant la forme du pénétrateur (Figure III-4) [9] :

- La dureté Shore A pour les produits souples.
- La dureté Shore D pour les produits rigides.



Pénétrateur pour le duromètre du type A

Pénétrateur pour le duromètre du type D

a (mm)	b (mm)	c (mm)	d (mm)	e <sup>r</sup> (mm)
3±0,5	1,25±0,15	2,50±0,04	0,79±0,03	0,1±0,012

Figure III-4 : Types de pénétrateur pour l'essai de dureté Shore [9].

## **IV-I- PRESENTATION DE L'ENTREPRISE CABEL**

En 1942 fut construite, à Gué de Constantine la première usine d'Algérie de fabrication de fils et câbles nus, qui s'est transformée ensuite pour fabriquer des câbles électriques entiers [30]. La production annuelle est de 22000 tonnes environ, la quantité de déchets à l'issue de la production, en 2003, est de 27 tonnes pour le PVC et 12 tonnes pour le PE. L'entreprise compte environ 700 personnes dont 62 cadres expérimentés, car le métier de câblier assez spécifique, exige un grand capital d'expérience [30].

La société CABEL dispose, sur un site de 11 hectares, d'infrastructures et moyens de production suffisants pour satisfaire l'ensemble des demandes qui sont soumises, au plan quantitatif et qualitatif [30].

Equipements principaux de production : tréfileuses ébaucheuses (cuivre, aluminium, alliage d'aluminium), tréfileuses moyennes, tréfileuses fils fins, câbleuses (61 fils, 37 fils, 19 fils, 7 fils), moulineuses, tordonneuses, fours (revenu, recuit), lignes de vulcanisation, extrudeuses (120, 100, 80, 60, 45), ligne extrusion plomb, assembleuses, paireuses, armeuses, batteries de tresseuses, couronneuses, station de compoundage, station mélange élastomère et machines à essayer à sec.

Ateliers de production [30] :

- Atelier de câblage
- Ateliers d'extrusion
- Ateliers de fabrication d'isolants
- Ateliers de tréfilerie

Services autres et annexes :

- Laboratoires de contrôle et de développement
- Ateliers de mécanique, chaudronnerie, bobinage, électricité et menuiserie
- Parcs de stockage et magasin produits finis
- Magasins matières premières et pièces de rechange
- Immeubles de bureaux
- Flotte de camions et chariots élévateurs

Le procédé de fabrication se subdivise en :

- Fabrication d'isolants



- Fabrication de fils nus
- Fabrication de fils et câbles isolés

### **A/Fabrication des isolants**

Les matériaux d'isolation relatifs aux divers câbles isolés sont réalisés dans deux ateliers distincts :

- Atelier des élastomères où sont étudiés et fabriqués tous les types d'isolants y compris les cas spécifiques.
- Atelier des PVC où sont fabriqués les isolants primaires et les gaines de fils et câbles isolés au PVC.

### **B/ Fabrication de fils et câbles nus**

Les ateliers de tréfileries et de câbleries sont équipés de :

- Tréfileuses réalisant l'étirage de l'ébauche cuivre et aluminium, pour produire tous diamètres de fils entrant dans la composition des câbles.
- Câbleuses à torsion et sans torsion pour la production de câbles de diverses sections allant jusqu'à 1000 mm<sup>2</sup>.

### **C/ Fabrication des fils et câbles isolés**

Le secteur de production réalise l'isolation des éléments de câbles nus à l'aide des matières plastiques et d'élastomères. Dotés de ligne d'extrusion, d'assembleuses et de graineuses, les ateliers ont les moyens de réalisation de la majorité des fils et câbles isolés, entrant dans la normalisation nationale et internationale. La figure IV-1 illustre les différentes étapes de fabrication d'un câble électrique au niveau de la société CABEL.

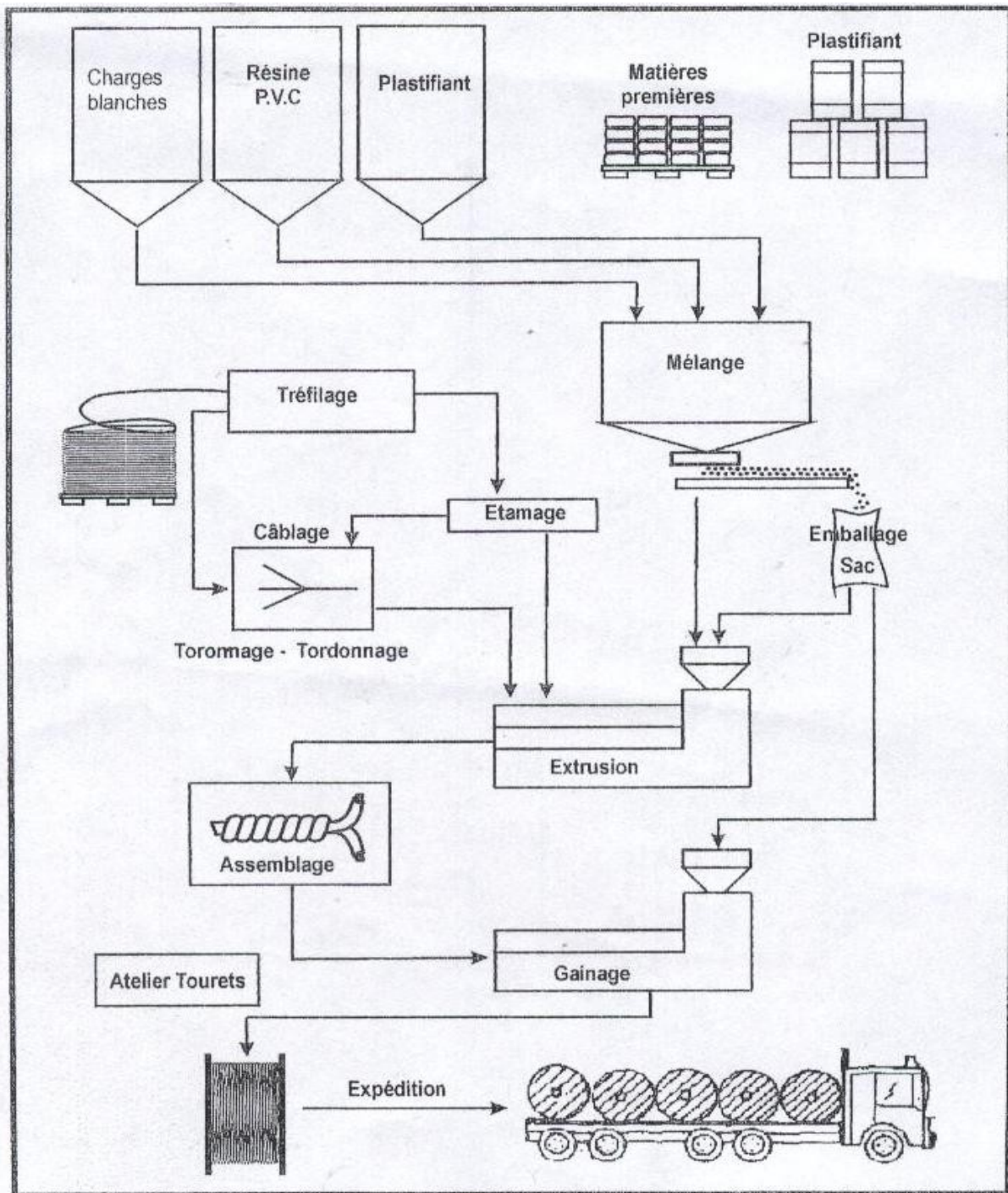


Figure IV-1 : Etapes de fabrication d'un câble électrique à CABEL [30].

## IV-2-PRESENTATION DES PRODUITS UTILISES

### IV-2-1- La résine de PVC

SHINTECH SE 1200 est une résine de PVC produite par la société SHINTECH (USA), dont les principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau IV-1.

**Tableau IV-1** : Caractéristiques de la résine de PVC utilisée [31].

Caractéristiques	Méthode	unité	Valeur
Aspect	-	-	Poudre blanche
Viscosité	ASTM D 1243	-	1,01-1,012
Densité	ASTM D 1895	g/cm <sup>3</sup>	0,509-0,52
Valeur de K-wert	DIN 53726	-	71,1
Teneur en matières volatiles	ASTM D 3030	%	0,06-0,1
Corps étranger	QAWT 1008 (SHINTEC method )	mm	0,5 maximum

#### IV-2-2- La charge

La charge utilisée produite par la société turque OMYA porte le nom commercial OMYACARB 2XT-KA. Elle est blanche de couleur, très fine, et elle a plusieurs applications notamment dans le domaine de la câblerie. Les principales caractéristiques de cette charge sont données dans le tableau IV-2.

**Tableau IV-2** : Caractéristiques de la charge [32].

Caractéristiques		Unité	valeur
Composition chimique	CaCO <sub>3</sub>	%	> 98
	MgCO <sub>3</sub>		< 2
	FeO <sub>3</sub>		< 0,05
	Quantité d' HCl insoluble		< 0,2
Propriétés physiques	Densité (ISO 787/10)	-	2,7
	Indice de réfraction	-	1,59
	Absorption de DOP (ISO 787/11)	g/100g	19
	Valeur de pH (ISO 787/5)	-	9,5

#### IV-2-3- Les Plastifiants

##### A/ Le di-octyl-phtalate

Le di-octyl-phtalate (DOP) utilisé est produit par la Société Générale des Plastifiants de Tunisie ( SGP). Ses principales caractéristiques sont résumées dans le tableau IV-3.

**Tableau IV-3** : Caractéristiques du plastifiant (DOP) [33].

Caractéristiques	Méthode	unité	valeur
Aspect	-	-	Liquide huileux limpide
Masse moléculaire	-	g/mol	390,6
Densité à 20 °C	ASTM D 1045-86	g/ml	0,983 - 0,987
Acidité	ASTM D 1045-86	mg/KOH/g	< 0,1
Couleur	ASTM D 1045-86	APHA	Max 40
Viscosité à 20 °C	ASTM D 445-88	Cst	80-85
Teneur en ester	Chromatographie	%	99,5 - 99,8
Point d'inflammabilité	D 939-90	°C	≥ 190
Teneur en eau	ASTM E 203-90 Karl Fischer	%	< 0,1

#### B/ Le di-iso-decyl-phtalate

Le di-iso-decyl-phtalate (DIDP) utilisé est produit par la Société Générale des Plastifiants de Tunisie (SGP). Les principales caractéristiques du DIDP utilisé sont résumées dans le tableau IV-4.

**Tableau IV-4** : Caractéristiques du plastifiant (DIDP) [34].

Caractéristiques	méthode	unité	valeur
Aspect	-	-	Liquide huileux limpide
Masse moléculaire	-	g/mol	446,7
Densité à 20 °C	ASTM D 1045-86	g/ml	0,965 - 0,969
Acidité	ASTM D 1045-86	mg/KOH/g	< 0,1
Couleur	ASTM D 1045-86	APHA	Max 50
Viscosité à 20 °C	ASTM D 445-88	Cst	120-130
Teneur en ester	Chromatographie	%	99 - 99,8
Point d'inflammabilité	D 939-90	°C	≥ 215
Teneur en eau	ASTM E 203-90 Karl Fischer	%	< 0,1

#### IV-2-4- Le stabilisant

Le nom commercial du stabilisant utilisé est le INTERSTAB LFD 6051, produit par l'Italie, dont les principales propriétés sont données dans le tableau IV-5.

**Tableau IV-5** : Caractéristiques du stabilisant [35].

<b>Application</b>	Câbles	
<b>Description</b>	Petites plaquettes minces, blanches à base de sulfate de plomb	
<b>Autres propriétés</b>	Quantité de plomb	58 %
	Densité à 20°C	2,2 g/ml

#### IV-2-5- Le colorant

Le colorant utilisé est le noir de carbone (BK 30) produit par la société WILSON ( USA), il est sous forme de granulés de coloration noire.

#### IV-2-6- Les déchets

Les déchets analysés et utilisés sont des déchets des gaines de câbles électriques (figure IV-2). Il s'agit de :

##### **A/ Déchets de la gaine d'isolation**

Le PVC utilisé dans la fabrication de la gaine d'isolation d'un câble électrique de basse tension est le PVC A (tableau IV-6) sous forme de granulés. Lors de sa mise en œuvre on récolte des déchets au démarrage et à l'arrêt de l'extrudeuse.

##### **B/ Déchet de la gaine de protection**

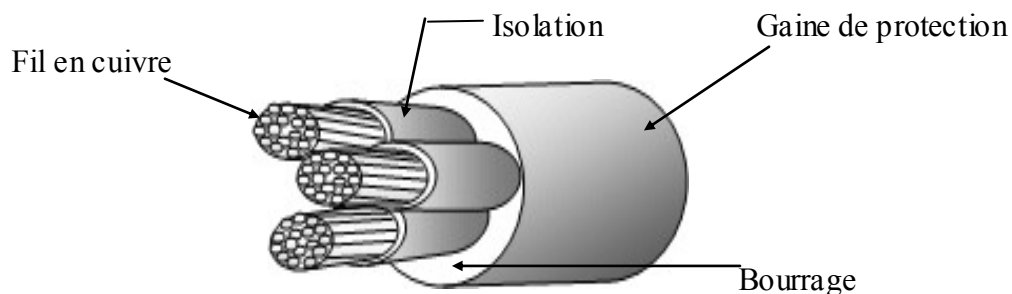
La principale source de déchets dans ce cas est l'extrusion, réalisée au niveau de CABEL, des gaines de protection de PVC ST2 (tableau IV-6).

##### **C/ Déchets de bourrage**

De façon similaire que les deux premiers déchets, les déchets de bourrage sont issus de l'extrusion du PVC utilisé pour la fabrication du bourrage.

**Tableau IV-6** : La formulation de PVC A et PVC ST 2.

Type	Formulation	Usage
PVC A	-résine de PVC (tableau IV-1) -charge (tableau IV-2) -plastifiant (DOP) (tableau IV-3) -stabilisant (tableau IV-5) -colorant : noir de carbone	Gaine d'isolation
PVC ST 2	-résine de PVC (tableau IV-1) -charge (tableau IV-2) -plastifiant (DIDP) (tableau IV-4) -stabilisant (tableau IV-5) -colorant : noir de carbone	Gaine de protection



**Figure IV-2** : Constitution d'un câble électrique [36]

## IV-3-METHODES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS ET

### APPAREILS D'ANALYSE

#### IV-3-1-Purification des échantillons et préparation des films

Des échantillons de 0,2 gr de chaque type de déchet considéré ont été dissouts dans 10 ml de tetrahydrofuranne (THF) et centrifugés. Le PVC est ensuite précipité au méthanol, filtré et séché à l'air ambiant pendant 72h [14].

Le précipité ainsi obtenu est à nouveau dissout dans le THF pour obtenir une solution qui est étalée sur un support en verre et laissée à l'air ambiant. Au bout de 30 minutes environ un film mince et transparent est décollé en utilisant de l'eau distillée. Un nouveau séchage à l'air libre est opéré.

### **IV-3-2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

#### **A/ matériel utilisé**

Le spectromètre utilisé est de marque JASCO modèle 430 FT-IR relié à un ordinateur grâce auquel les différents traitements informatiques sont effectués à l'aide d'un logiciel pilote de type JASCO Spectra Manager. Les conditions opératoires sont :

- Résolution :  $8 \text{ cm}^{-1}$  ;
- Nombre de scans : 120 ;
- Domaine de fréquence :  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ .

#### **– Analyse des liquides :**

Les étapes sont :

1-On commence par préparer une pastille de bromure de potassium (KBr) comme suit : après avoir pesé 0,3 gr de KBr en poudre qui doit être finement broyé et exempt d'humidité, on verse cette quantité dans un moule à pastillage qui sera placé dans une presse hydraulique sous une charge de 10 tonnes pendant 2-5 minutes. Enfin, on extrait la pastille de KBr qui a la forme d'un disque d'environ 1 cm de diamètre et 1 mm d'épaisseur.

2-On dépose une goutte de liquide sur la pastille de KBr et on procède à l'analyse.

#### **– Analyse des solides :**

La substance solide est mélangée à une quantité de KBr (1 % en poids). Le tout finement broyé et exempt d'humidité est comprimé dans une presse hydraulique sous une charge de 10 tonnes pendant 2 à 5 minutes. Une pastille transparente est ainsi obtenue et analysée.

#### **– Analyse des films :**

Les films transparents (voir IV-3-1) sont mis entre deux disques de KBr selon la technique Bêta Cell (méthode sandwich) afin de les analyser. Il est à noter qu'on a eu recours à cette méthode car les films sont trop minces pour être analysés directement.

### IV-3-3-Spectroscopie UV-Visible

Les échantillons sous forme de films ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de marque UV-mini 1240 (Japon) de 200 à 800 nm.

### IV-3-4- Préparation des plaques

La préparation des plaques a été faite dans le but de déterminer les propriétés des déchets ainsi que celles des mélanges de PVC ( "dry-blends ") (tableau IV-7) destiné à la fabrication des gaines (isolation et protection) avec son déchet correspondant.

**Tableau IV-7 : Mélanges réalisés.**

<b>Produits</b>	<b>% en poids</b>					
Déchets	100	80	60	40	20	0
PVC A ou PVC ST 2 sous forme de "dry-blend "	0	20	40	60	80	100

La préparation des plaques s'est effectuée au laboratoire de chimie de CABEL selon la norme CEI 60811-1-1 (1985) [28], et cela en utilisant deux appareils : un mélangeur à cylindres et une presse de table.

En premier lieu on utilise un mélangeur à cylindres de marque LESCUYER ML 150 (France) et cela dans le but de mélanger les déchets avec le PVC brut. Une quantité de 300gr (déchets +matière vierge) est versée entre les deux cylindres du mélangeur chauffés à une température de 140°C tournant à une vitesse de 20 tours/minute pendant 10 à 15 minutes environ. Le mélange est placé entre les plaques d'une presse de table de marque FONTIJNE (Hollande) sous une charge de 300 KN et une température de 170°C pendant 5 minutes afin d'obtenir des plaques d'épaisseur uniforme de  $(2\pm 0,1)$  mm. Enfin après l'ouverture automatique de la presse, on retire la plaque et on laisse refroidir sur une plaque métallique à température ambiante. Il est à noter qu'on doit laisser reposer les plaques pour une durée de 16h au minimum avant de procéder au découpage des éprouvettes destinées à la caractérisation.

### IV-3-5-Découpage des éprouvettes

Le découpage des éprouvettes haltère, destinées à la caractérisation mécanique (essai de traction), s'est effectué au laboratoire de chimie de CABEL selon la norme CEI 60811-1-1



(1985) [28]. On a utilisé pour le découpage un emporte pièce de marque ADAMEL LHOMARGIE (France). Les éprouvettes destinées à la détermination de la densité sont sous formes de disques de 2 mm d'épaisseur pesant ( $5\pm 0,01$ ) gr. Elles ont été découpées à l'aide de ciseaux. Les éprouvettes utilisées pour la mesure de la stabilité résiduelle ont été découpées à l'aide de ciseaux. Elles ont une forme de disque de 2 mm d'épaisseur et un poids de ( $0,5\pm 0,01$ ) gr.

### **IV-3-6-Détermination de la densité**

Cet essai a été réalisé au laboratoire de chimie de CABEL selon la méthode DSM, à température ambiante, et cela en utilisant un densimètre de marque LHOMARGY (France).

Après avoir étalonné le densimètre, on pique l'échantillon sur une aiguille en nickel qui se trouve suspendue sur la partie mobile de l'appareil, ensuite on trempe l'éprouvette dans un becher contenant de l'eau distillée. Une fois l'échantillon immergé, on doit amener la pointe repère qui est fixée sur l'aiguille en contact avec l'eau à l'aide d'un bouton de commande. Enfin, on lit la densité, qui est donnée par un fil indicateur, sur une échelle graduée entre 0,9 et 2,2.

### **IV-3-7-Stabilité thermique des échantillons par pH-métrie**

La méthode, selon la norme ISO 182-2 [21], consiste à mettre une masse de 0,5 gr d'échantillon avec du papier indicateur de pH dans un tube à essai fermé. L'ensemble est plongé dans un bain d'huile chauffée au préalable à 200°C. La température est maintenue constante. On mesure le temps pris pour l'apparition de la couleur rouge sur le papier pH. La couleur rouge est une indication de dégagement de l'acide chlorhydrique et représente le début de dégradation thermique du PVC.

### **IV-3-8-Détermination des propriétés mécaniques en traction**

Les échantillons destinés à l'essai de traction sont des éprouvettes sous forme haltère de type H2 dont les dimensions sont normalisées.

L'essai de traction a été réalisé au niveau du laboratoire de chimie de CABEL selon la norme CEI 60811-1-1 (1985) [28].

Il a été effectué à l'aide d'une machine de traction de marque ADAMEL LHOMARGY (France) à la température ambiante. La vitesse de traction (ou de déformation), maintenue

constante pour tous les essais, est égale à 200 mm/min jusqu'à la rupture de l'éprouvette. La force nominale de cette machine de traction est de 500 daN.

Chaque caractéristique déterminée est la moyenne des valeurs obtenues avec cinq éprouvettes.

### **IV-3-9-Détermination de la dureté Shore D**

Les échantillons destinés à la mesure de la dureté Shore D sont les mêmes que ceux utilisés pour la détermination des propriétés en traction.

L'essai de dureté a été réalisé au niveau du laboratoire de chimie de l'entreprise CABEL selon la norme ISO R 868 à l'aide d'un duromètre de marque BAREISS (Allemagne).

La lecture se fait directement sur le cadran du duromètre après cinq secondes de l'application du poids (manuel). La valeur de la dureté est la moyenne des valeurs en cinq points différents sur la même éprouvette.

## V-1-CARACTERISATION PRELIMINAIRE DES DECHETS

### V-1-1-Densité

Les densités des échantillons de PVC vierges mentionnées dans le tableau V-1 sont conformes à la littérature [29,37,38]. Les densités des produits initiaux de PVC A et PVC ST2 sont pratiquement du même ordre de grandeur que celles des déchets correspondants. On peut noter aussi que la densité du PVC ST2 est légèrement supérieure à celle du PVC A, ce qui est probablement dû à une différence dans les pourcentages d'additifs présents dans les deux formulations.

**Tableau V-1** : Densités du PVC et de ses déchets

Désignation	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
PVC A	1,39
Déchet de PVC A	1,42
PVC ST2	1,46
Déchet de PVC ST2	1,48
Déchets de Bourrage	-

### V-1-2-Stabilité thermique résiduelle

Lors de la transformation du PVC, sous haute température, une partie du stabilisant thermique incorporé dans le mélange est consommée. Ainsi, la stabilité thermique résiduelle renseigne sur la quantité de stabilisant encore actif dans le mélange [39].

La détermination de la stabilité thermique résiduelle des produits initiaux : PVC A, PVC ST2 et des déchets correspondants (tableau V-2) permet de faire les remarques suivantes :

- 1) Le PVC A est plus stable thermiquement que le PVC ST2 ; ceci doit être lié directement à la quantité de stabilisant qui doit être supérieure, pour une raison ou une autre, dans le PVC A par rapport au PVC ST2. Il est à noter que les formulations correspondantes sont confidentielles.
- 2) Les déchets de PVC ont présenté des stabilités thermiques résiduelles inférieures à celles des produits initiaux correspondants. Comme les déchets utilisés sont ceux de la production ( pas d'agression par les facteurs climatiques), les résultats obtenus peuvent être expliqués par la consommation d'une certaine quantité de stabilisant thermique lors du processus de fabrication. Le fait que la stabilité thermique résiduelle

chute de 40 à 20 minutes alors que celle du PVC ST2 chute de 31 à 20 minutes indique que le niveau de dégradation du PVC A est plus élevé que celui de PVC ST2.

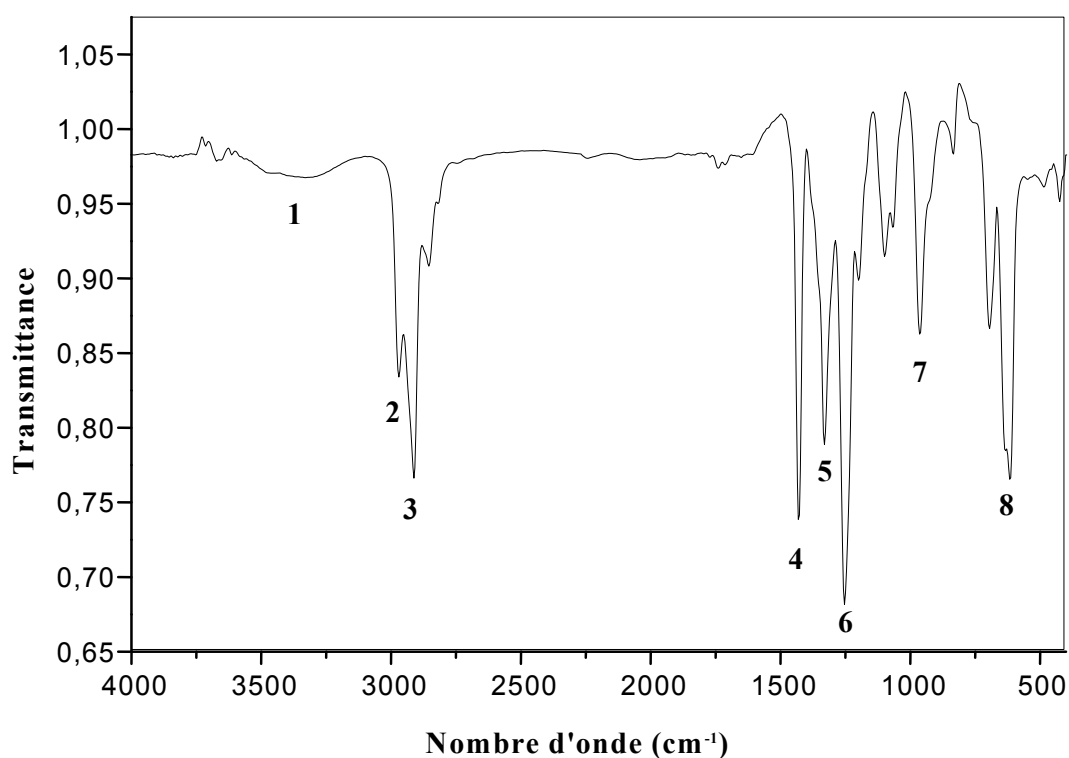
**Tableau V-2 : Stabilité thermique résiduelle du PVC et de ses déchets.**

Désignation	Stabilité thermique résiduelle à 200°C (min)
PVC A	40
Déchet de PVC A	20
PVC ST2	31
Déchet de PVC ST2	20
Déchet de Bourrage	20

### V-1-3-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

#### a/ La résine de polychlorure de vinyle

La figure V-1 représente le spectre infrarouge du PVC et le tableau V-3 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier d'après la littérature [40].



**Figure V-1 : Spectre infrarouge du PVC brut.**

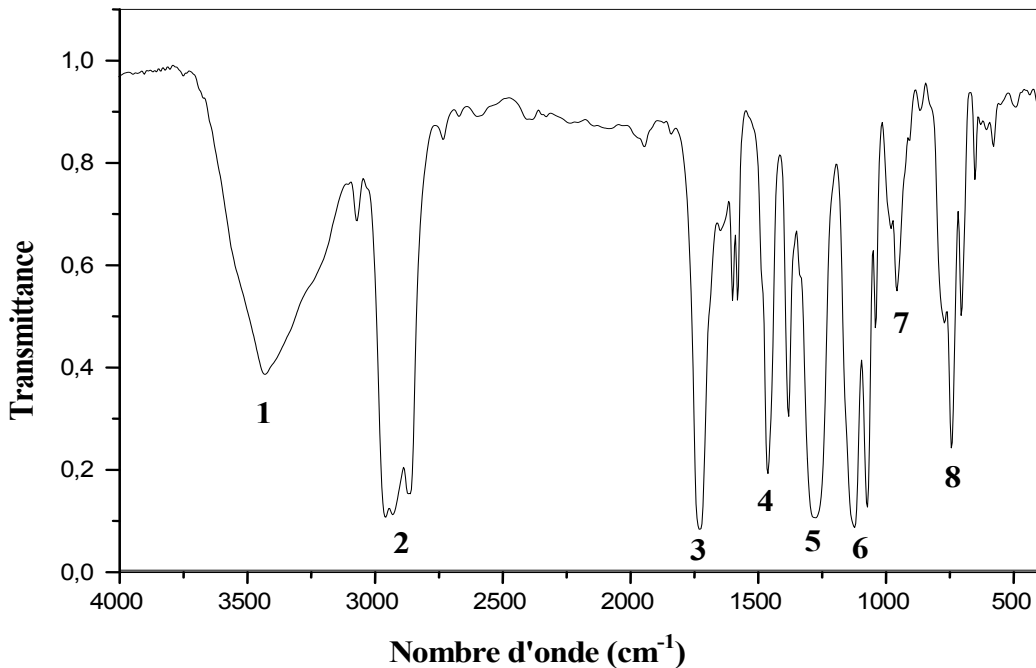
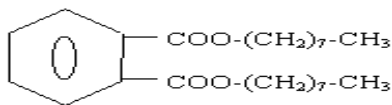
**Tableau V-3** : Bandes caractéristiques de la résine de PVC [40]

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration et attribution
1	3641-3141	Elongation de (O-H)
2	2968-2911	Elongation de (C-H) dans les groupements CH <sub>3</sub> et CH <sub>2</sub>
3	2843-2819	Elongation de (CH <sub>2</sub> )
4	1432	Déformation de (CH <sub>2</sub> )
5	1399-1287	Déformation symétrique de (C-H) dans CH <sub>3</sub> et CH <sub>2</sub>
6	1284-1146	Déformation de (C-H)
7	807-662	Rotation de (CH <sub>2</sub> )
8	620	Elongation de (C-Cl)

**b/ Les plastifiants**

**b-1- Le di-octyl-phtalate**

La figure V-2 représente le spectre infrarouge du plastifiant (di-octyl-phtalate : DOP) et le tableau V-4 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier. La formule chimique semi-développée est la suivante :



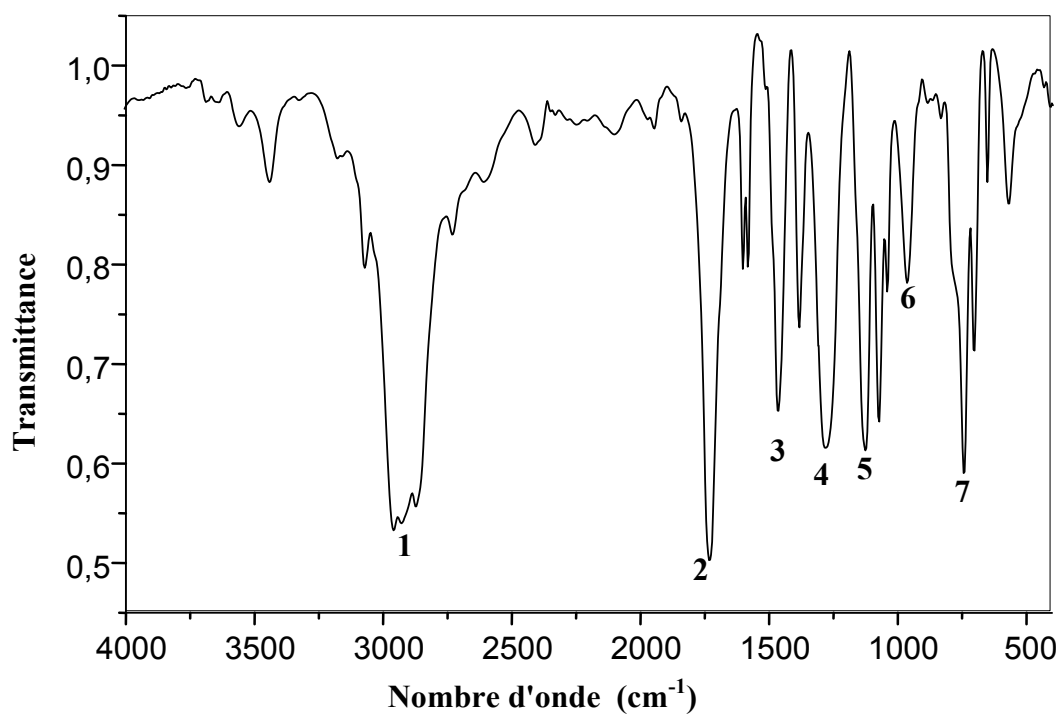
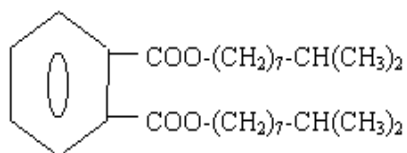
**Figure V-2** : Spectre infrarouge du DOP.

**Tableau V-4** : Bandes caractéristiques du di-octyl-phtalate [22,41].

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration et attribution
1	3430	Vibration d'élongation O-H (humidité)
2	2946-2865	Vibration d'élongation de -C-H de (CH <sub>3</sub> )
3	1730	C=O (ester insaturé)
4	1461-1380	Vibration de déformation -C-H (CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> ) ; C=C (aromatique)
5	1275	Vibration d'élongation -C-O
6	1125	Vibration d'élongation -C-O
7	952	Vibration de déformation -CH=CH- ; -CH (aromatique)
8	743	Vibration de déformation (CH <sub>2</sub> ) <sub>n&gt;4</sub>

### b-2- Le di-iso-decyl-phtalate

Le spectre infrarouge du di-iso-decyl-phtalate (DIDP) est représenté dans la figure V-3 et les principales bandes caractéristiques de ce dernier sont regroupées dans le tableau V-5. la formule semi-développée du DIDP est la suivante :



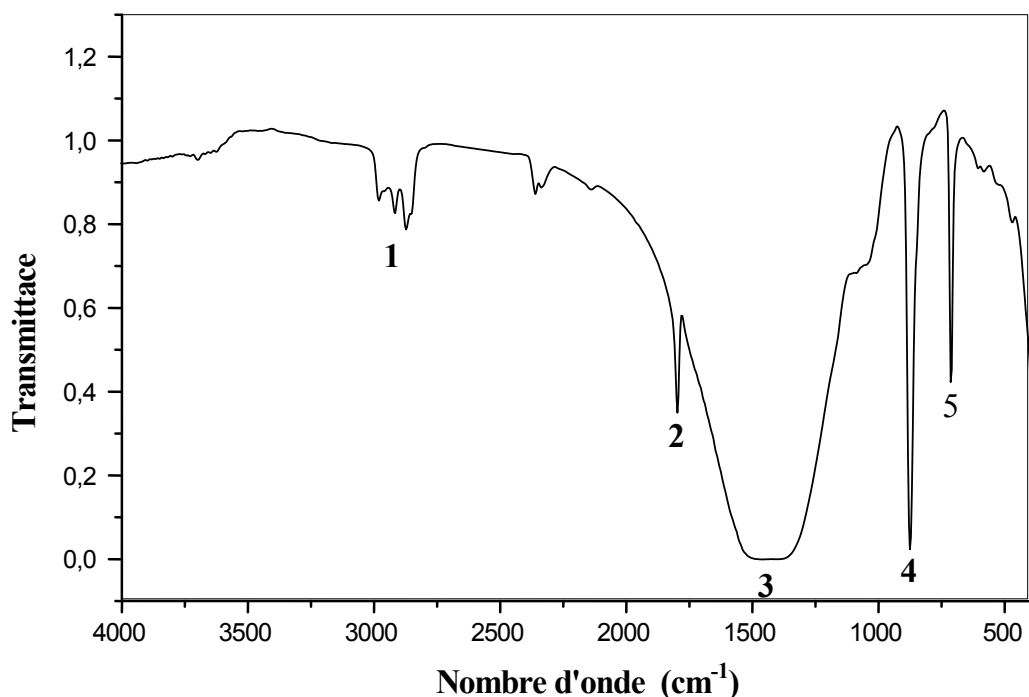
**Figure V-3** : Spectre infrarouge de DIDP.

**Tableau V-5 :** Bandes caractéristiques du di-iso-decyl-phthalate [22,41,42].

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration et attribution
1	2946-2865	Vibration d'élongation de -C-H de CH <sub>3</sub>
2	1730	C=O (ester insaturé)
3	1461-1380	Vibration de déformation de -C-H (CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> ); C=C (aromatique)
4	1275	Vibration d'élongation de -C-O
5	1125	Vibration d'élongation de -C-O
6	952	Vibration de déformation de -CH=CH- ; C-H (aromatique)
7	743	Vibration de déformation (CH <sub>2</sub> ) <sub>n&gt;4</sub>

**c/ La charge**

La figure V-4 représente le spectre infrarouge de la charge (carbonate de calcium) et le tableau V-6 regroupe les principales bandes caractéristiques de cette dernière.



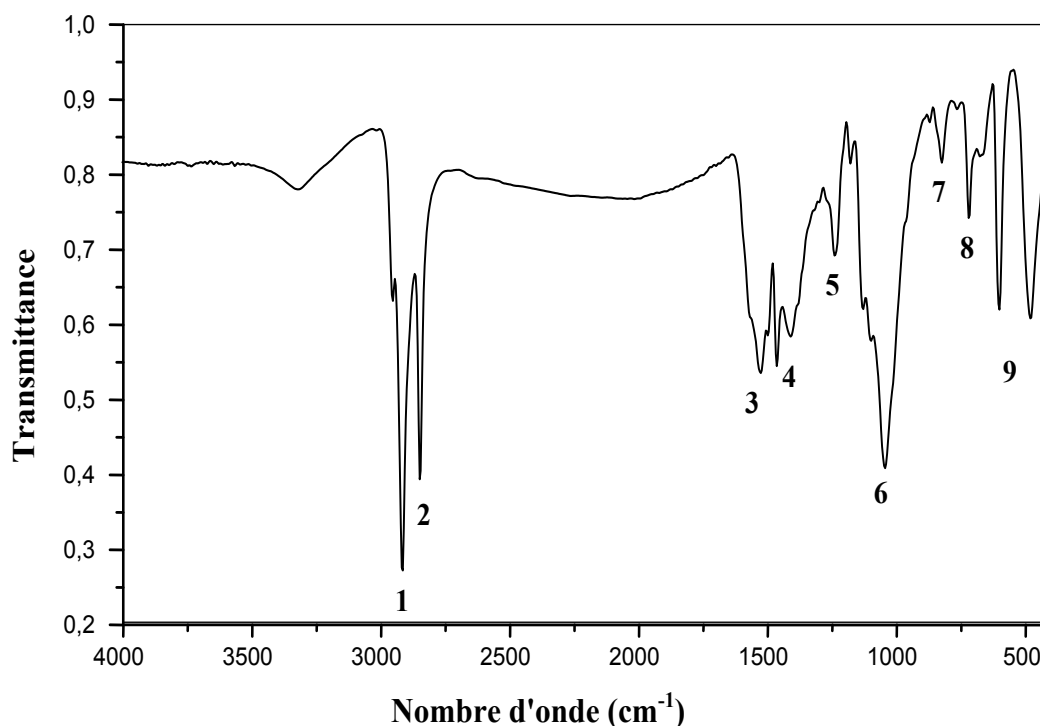
**Figure V-4 :** Spectre infrarouge de la charge.

**Tableau V-6 : Bandes caractéristiques de la charge [22,41,42]**

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration et attribution
1	2871	Vibration d'élongation de C-O
2	1796	Vibration d'élongation de C=O
3	1439	Vibration de l'ion carbonate (CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> )
4	872	Vibration de l'ion (CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> )
5	710	Vibration de l'ion (CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> )

**d/ Le stabilisant thermique**

Le spectre infrarouge du stabilisant thermique (sulfate du plomb) est représenté dans la figure V-5 et les principales bandes caractéristiques de ce dernier sont regroupées dans le tableau V-7. La présence de bandes liées aux groupements CH, CH<sub>2</sub> et C-O montre que le sulfate de plomb n'est pas le seul constituant de ce stabilisant commercial.



**Figure V-5 : Spectre infrarouge du stabilisant**

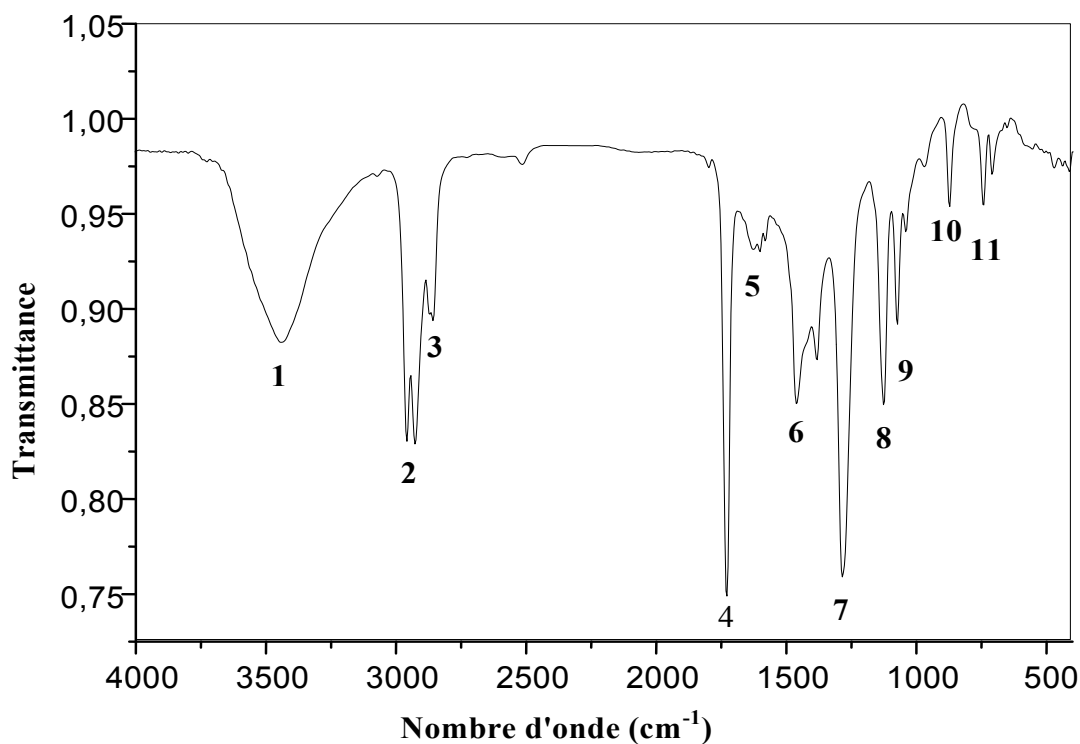
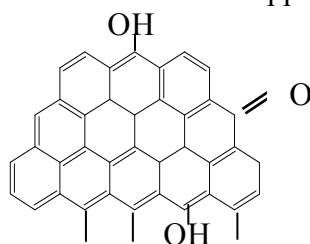


**Tableau V-7** : Bandes caractéristiques du stabilisant [22,42].

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration et attribution
1	2916	Vibration d'élongation C-H (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )
2	2849	Vibration d'élongation C-O
3	1528	Vibration d'élongation de C=O (ester insaturé)
4	1461	Vibration de déformation C-H
5	1413	Vibration d'élongation S=O du sulfate
6	1237	Vibration de déformation de C-O
7	1044	Vibration S-O de sulfate
8	824	Vibration de déformation S=O
9	716	Vibration de rotation (CH <sub>2</sub> )

**e/ Le colorant**

Le spectre infrarouge du colorant (noir de carbone) est représenté dans la figure V-6 et les principales bandes caractéristiques de ce dernier sont regroupées dans le tableau V-8. La formule semi-développée du noir de carbone est la suivante [43] :



**Figure V-6** : Spectre infrarouge du colorant

**Tableau V-8** : Bandes caractéristiques du colorant [22,41,42]

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupe ment caractéristique
1	3441	Vibration d'élongation O-H
2	2953-2927	Vibration d'élongation C-H
3	2857	Vibration d'élongation C-O
4	1730	Vibration d'élongation C=O
5	1621-1595	Vibration d'élongation C=C (conjuguée)
6	1457	Vibration de déformation de C-H voisin de C=O et de O-H
7	1280	Vibration de déformation C-O
8	1122	Vibration de C-H aromatique p-substitué
9	1066	Vibration de C-O-C
10	873	Vibration de déformation C-H
11	742-705	Cycles aromatiques monosubstitués (5 H adjacents)

#### f/ Comparaison des spectres infrarouges des déchets par rapport à celui de la résine brute

Les spectres des déchets de PVC, après purification, ont montré des différences par rapport au spectre du PVC témoin (figure V-7). Ainsi, l'apparition d'une fine bande d'intensité moyenne dont le maximum d'absorption se situe à 1720 cm<sup>-1</sup> ainsi qu'une petite bande de faible intensité, dont le maximum d'absorption se situe à 1595 cm<sup>-1</sup>, peut être notée. L'absence des bandes caractéristiques des additifs utilisés montre que le processus de purification adopté est satisfaisant.

Les groupements carbonyles absorbant à 1720 cm<sup>-1</sup> et les polyènes à 1595 cm<sup>-1</sup> sont les principaux produits de dégradation thermo-oxydante générés lors du processus de transformation du PVC. Leur concentration est généralement utilisée pour connaître le niveau de dégradation [44].

Afin d'avoir une idée sur le niveau de dégradation des déchets de PVC étudiés, les rapports d'absorbances suivants ont été déterminés à partir des spectres infrarouges des échantillons purifiés (tableau V-9) [44] :

$$A_{C=O}/A_{CH_2} \quad , \quad A_{C=C}/A_{CH_2} \quad .$$

Avec :  $A_{C=O}$  : absorbance des groupes carbonyles à 1720 cm<sup>-1</sup>.

$A_{C=C}$  : absorbance des groupes polyènes à 1595 cm<sup>-1</sup>.

$A_{CH_2}$  : absorbance des groupes méthylènes à 1432 cm<sup>-1</sup>.

Il est à noter que le choix de la bande à  $1432\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de déformation des  $-\text{CH}_2-$  comme référence est justifié par le fait que l'absorption de cette bande ne varie pas au cours de la dégradation [44].

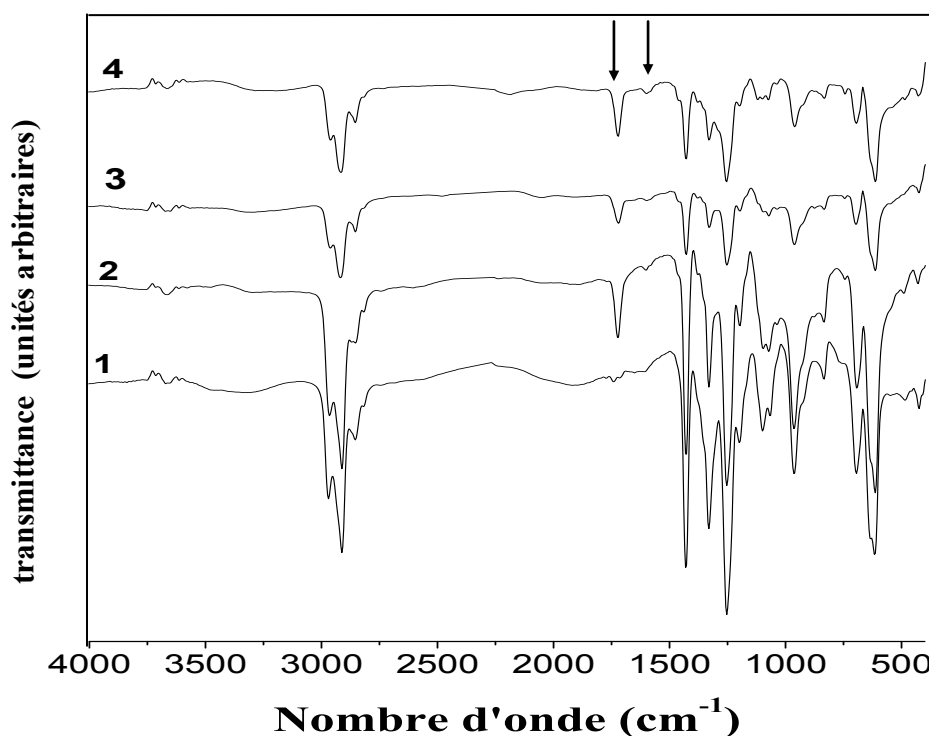


Figure V-7 : Spectres du PVC vierge et des déchets de PVC purifiés.

- 1) résine brute
- 2) gaine de protection
- 3) gaine d'isolation
- 4) bourrage.

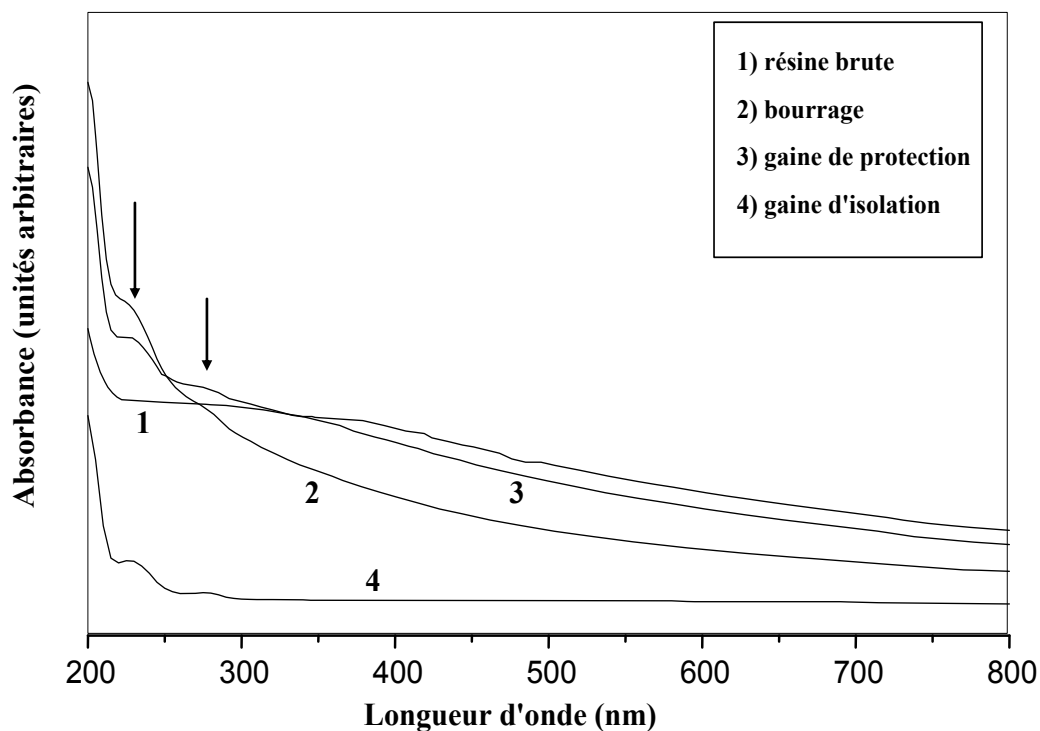
Tableau V-9 : Rapports d'absorbances des déchets et du PVC vierge.

Désignation des échantillons	$A_{\text{C=C}} / A_{\text{CH}_2}$	$A_{\text{C=O}} / A_{\text{CH}_2}$
PVC vierge	0	0
Gaine de protection	0,94	0,96
Gaine d'isolation	0,98	0,99
Bourrage	0,98	0,99

On remarque que les deux rapports d'absorbances des déchets considérés sont du même ordre de grandeur, ce qui signifie un même niveau de dégradation dans les conditions où les spectres ont été analysés.

#### V-1-4-Spectroscopie UV-visible

Les déchets purifiés ainsi que la résine brute, préparés sous forme de films minces, ont été analysés par la spectroscopie UV-Visible (figure V-8). L'analyse des spectres obtenus a permis de mettre en évidence la présence de faibles bandes d'absorption dont les maximums se situent à 230 et 270 nm ( gaine d'isolation, gaine de protection et le bourrage). Ces bandes sont dues à l'absorption des séquences polyinsaturées (polyènes) de type  $H-(CH=CH)_n-H$  avec ( $n < 4$ ) [4,25,26] et dont la formation est liée à la thermo-dégradation du PVC lors de sa transformation et plus particulièrement lors de l'extrusion où le polymère est soumis à des températures élevées de l'ordre de 180–200°C. La dégradation thermique qui s'en suit entraîne le dégagement de l'acide chlorhydrique qui s'accompagne de la formation des polyènes [18]. Les résultats sont en accord avec les stabilités thermiques résiduelles des déchets qui étaient inférieures à celles des produits initiaux, ce qui signifie qu'à la suite de la dégradation thermique une certaine quantité de stabilisant a été consommée.



**Figure V-8 :** Spectres UV-Visible de la résine de PVC et des différents déchets de câbles électriques purifiés.

Afin de calculer le nombre de doubles liaisons formées dans chaque séquence polyènique, la formule empirique suivante a été utilisée [4] :

$$\lambda^2 = 15800 + 17400n ; \text{ où :}$$

$\lambda$  est la longueur d'onde au maximum d'absorption et n est le nombre de doubles liaisons formées dans chaque séquence polyènique.

L'application de cette relation dans le cas des maximums d'absorption déterminés sur les spectres de la figure V-8 (230 et 270 nm) a permis de trouver n=2 et 3, respectivement. Ainsi, ce sont essentiellement des polyènes courts qui sont formés dans le cas des trois déchets utilisés.

### V-1-5-Essai de traction

Le test de traction d'un matériau est très utilisé pour déterminer son état de détérioration, plus particulièrement, l'allongement à la rupture qui est très sensible même à des changements infimes [9,29,44].

Les résultats de l'essai de traction (tableau V- 10) ont montré que les produits initiaux PVC A et PVC ST2 ont des allongements à la rupture relativement meilleurs que ceux des déchets correspondants. De plus, l'allongement à la rupture du PVC A, destiné à la fabrication de la gaine isolante, est supérieur à celui du PVC ST2, destiné à la fabrication de la gaine de protection.

Ces résultats montrent que l'allongement à la rupture est sensible à la fois au niveau de dégradation atteint par les déchets lors du processus de transformation, ainsi qu'à la formulation de PVC utilisée ( additifs ajoutés à la résine brute).

Par ailleurs, la contrainte à la rupture dans le cas des déchets considérés est supérieure à celle des PVC initiaux correspondants. Ces faits pourraient s'expliquer par la dégradation thermo-oxydante qui a eu lieu lors du processus de transformation qui a généré ces déchets.

**Tableau V-10** : Caractéristiques mécaniques en traction des PVC initiaux et leurs déchets.

Echantillon	Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)
PVC A	325,00	15,630
Déchet de PVC A	300,00	16,840
PVC ST2	275,00	14,240
Déchet de PVC ST2	250,00	15,600

### V-1-6-Dureté Shore D

Les mesures de dureté effectuées sur les échantillons considérés (Tableau V-11) ont montré que le déchet de PVC A a une dureté légèrement supérieure à celle du produit initial correspondant. Cela pourrait s'expliquer par le niveau de dégradation atteint par ce déchet qui influe sur sa rigidité et par conséquent, sa dureté.

En revanche, la dureté du déchet de PVC ST2 n'a pas changé. De plus, la dureté du PVC ST2 est supérieure à celle du PVC A, ceci est lié directement aux pourcentages et aux types d'additifs ajoutés à la résine brute de PVC et plus particulièrement le plastifiant qui diffère dans les deux formulations (DIDP pour le PVC ST2 et DOP pour le PVC A). Une quantité de plastifiant supérieure induit une augmentation de souplesse du produit et, par conséquent, une diminution de la dureté.

**Tableau V-11** : Dureté des PVC initiaux et leurs déchets.

<b>Echantillon</b>	<b>Dureté Shore D</b>
PVC A	51
Déchets de PVC A	52
PVC ST2	56
Déchets de PVC ST2	56

## V-2-CARACTERISATION DES MELANGES DECHETS/ PVC VIERGES

### V-2-1- Densité

La figure V-9 illustre l'influence de la teneur en PVC vierge sur la densité des mélanges déchets/PVC vierges. Les résultats obtenus permettent de noter que l'incorporation de taux croissants des PVC vierges, dans les mélanges avec les déchets correspondants, permet de se rapprocher de la densité des produits vierges et ceci apparaît surtout pour un pourcentage supérieur ou égal à 60 % en poids.

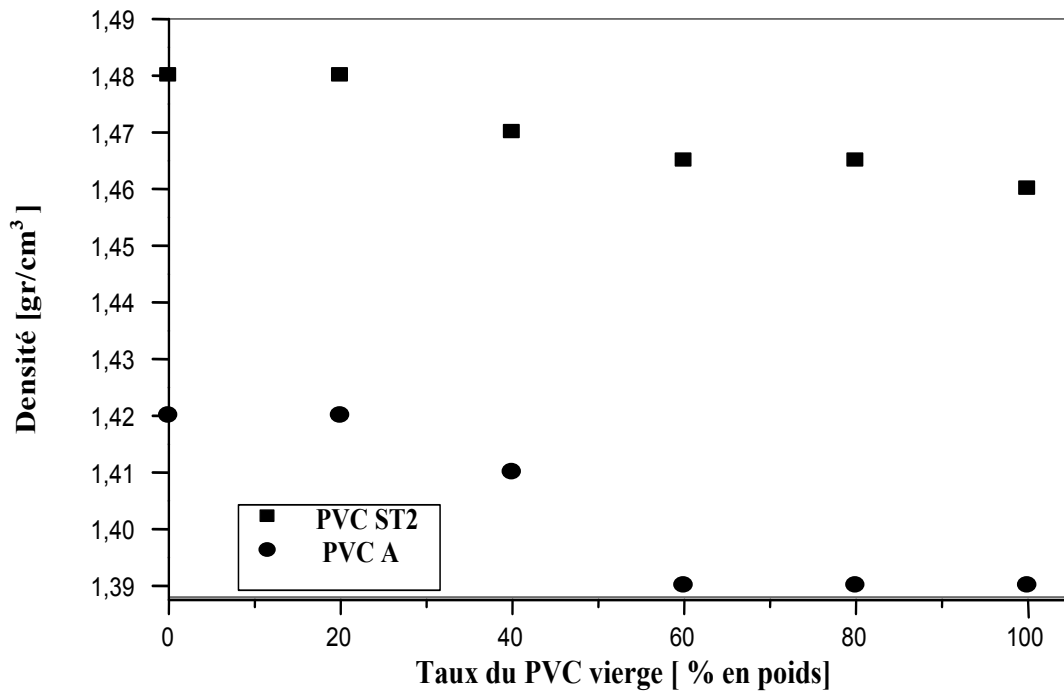
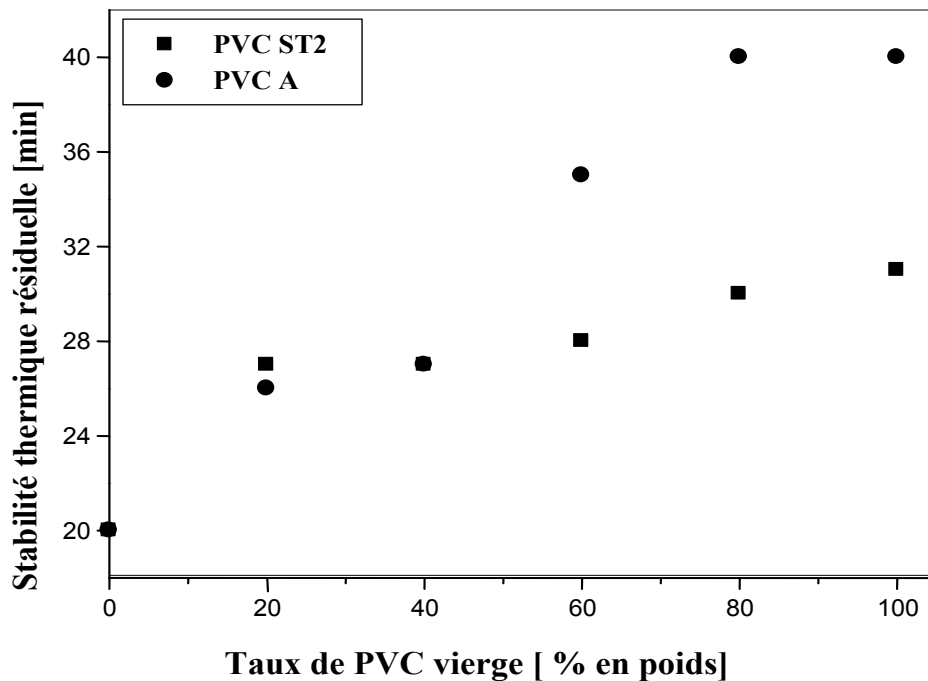


Figure V-9 : Variation de la densité en fonction du taux de PVC vierge.

### V-2-2-Stabilité thermique résiduelle

La figure V-10 illustre l'évolution de la stabilité thermique résiduelle, à 200 °C, des mélanges de PVC vierges avec les déchets correspondants. On note, pour les deux formulations de PVC (A, ST2), que l'incorporation de PVC vierge permet d'augmenter la stabilité thermique résiduelle et de restaurer cette propriété qui a été modifiée à cause de la consommation d'une partie du stabilisant thermique lors de la mise en œuvre du PVC, sous haute température. Ainsi, la stabilité thermique résiduelle peut être recouverte pour des taux d'incorporation de PVC vierge supérieurs ou égaux à 80 % en poids.



**Figure V-10 :** Variation de la stabilité thermique résiduelle en fonction du taux de PVC vierge.

### V-2-3-Essai de traction

Les figures V-11 et V-12 illustrent, respectivement, les courbes de variation de l'allongement et de la contrainte à la rupture en fonction du taux des PVC vierges.

L'examen de la figure V-11 montre que les allongements à la rupture des déchets sont inférieurs à ceux des PVC vierges à cause de la dégradation thermo-oxydante qui a modifié la structure de leurs chaînes moléculaires. Cependant, une incorporation d'un faible taux de PVC vierge (20% de PVC A et 40% de PVC ST2) permet de restaurer cette propriété.

En observant la variation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de PVC vierge incorporé dans le mélange (figure V-12), nous remarquons que cette propriété diminue avec l'augmentation du taux de PVC vierge incorporé et cela est constaté pour les deux types de formulations (PVC A et PVC ST2). Ainsi, l'incorporation de PVC vierge permet de restaurer en partie cette caractéristique. Pour cela, un taux de PVC A supérieur ou égal à 60% en poids et un taux de PVC ST2 supérieur ou égal à 80% sont nécessaires.



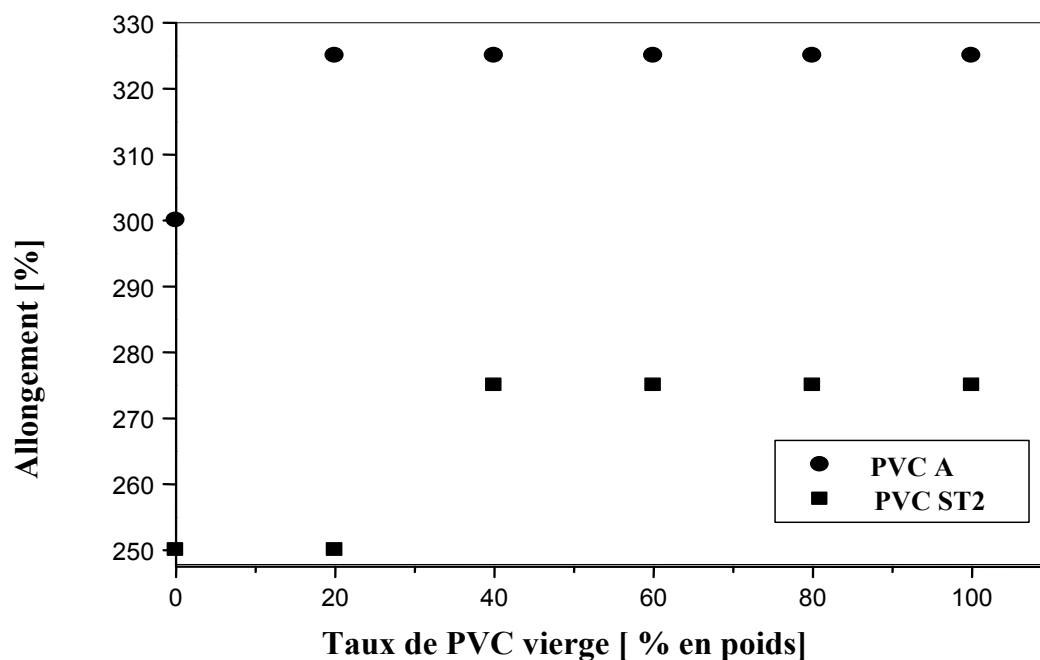


Figure V-11 : Variation de l'allongement à la rupture en fonction du taux de PVC vierge.

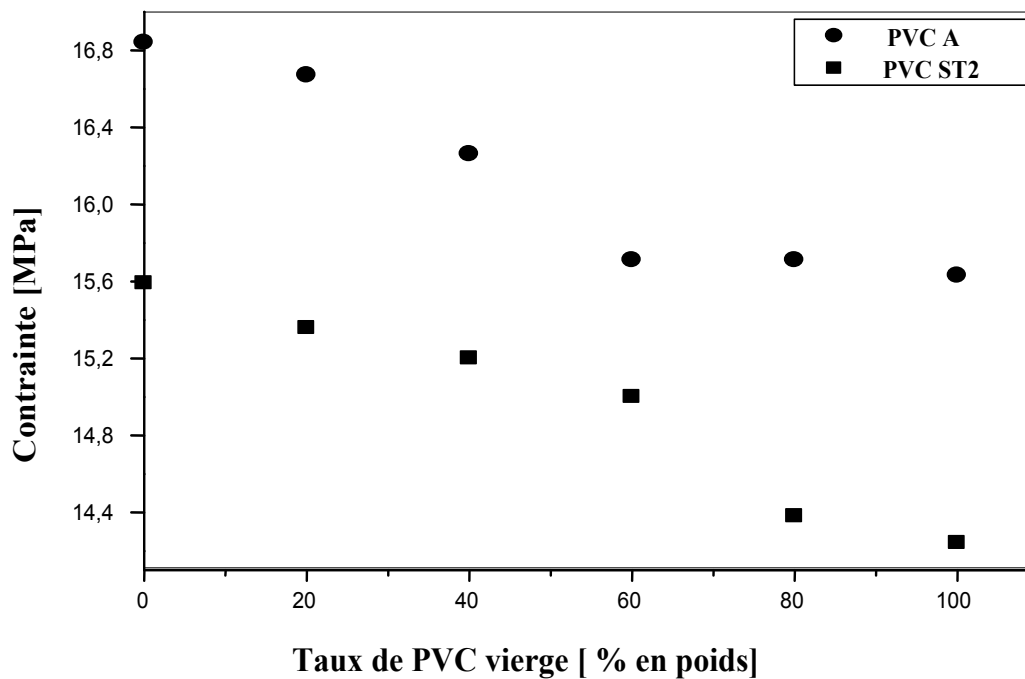
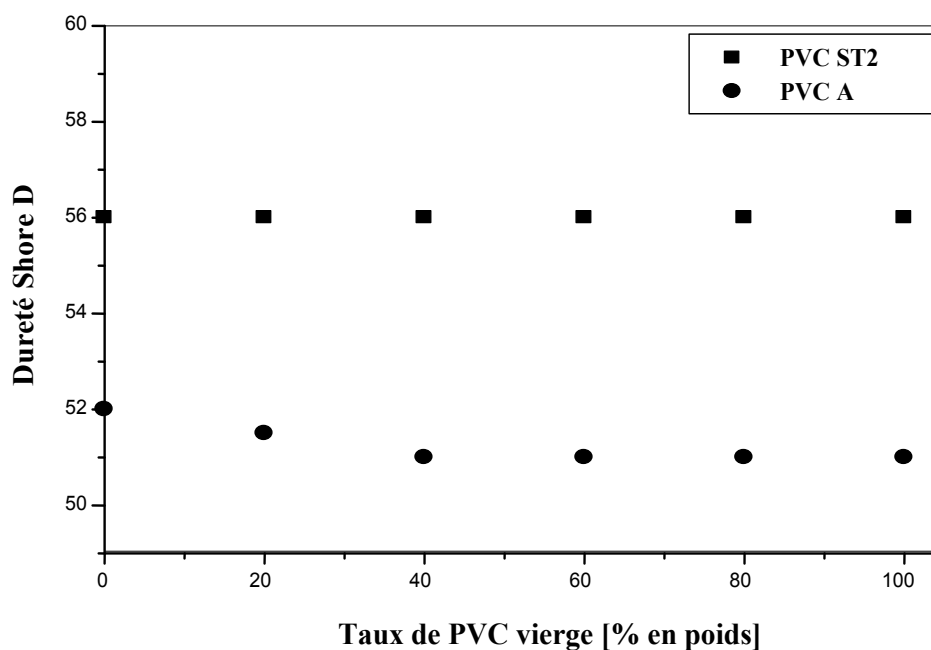


Figure V-12 : Variation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de PVC vierge.

### V-2-4-Dureté Shore D

La figure V-13 illustre l'évolution de la dureté Shore D en fonction du taux de PVC vierge. Une légère modification est remarquée en ce qui concerne la dureté du déchet de PVC A par rapport au produit vierge de la même matière ; l'incorporation d'un taux supérieur ou égal à 40 % de ce dernier permet de restaurer cette propriété. Par contre aucune modification n'a été enregistrée pour le déchet de PVC ST2 par rapport à son produit vierge.



**Figure V-13** : Variation de la dureté Shore D en fonction du taux de PVC vierge

Ainsi, le choix d'un taux d'incorporation de matière vierge optimal doit tenir compte des facteurs suivants :

- ✓ L'application des déchets : gaine extérieure ou isolation
- ✓ Le niveau de dégradation des déchets.

## CONCLUSION GENERALE

La première partie de cette étude a porté sur la caractérisation physico-chimique et mécanique du PVC brut et des déchets considérés provenant de la production des gaines de protection, d'isolation et de bourrage, à base de PVC. Mise à part la dureté Shore D, toutes les autres propriétés mesurées (densité, stabilité thermique résiduelle, caractéristiques mécaniques en traction – contraintes et allongements à la rupture –) dépendent non seulement de la formulation des déchets (PVC A ou ST2) mais aussi, et de façon notable de leur niveau de dégradation.

Ce dernier se traduit par des réactions de réticulation et de coupures de chaînes macromoléculaires qui sont responsable de la détérioration des propriétés physiques et mécaniques.

Le niveau de dégradation des déchets étudiés a été analysé par spectroscopie UV-visible et infrarouge à transformée de Fourier qui ont permis de mettre en évidence :

- la présence de groupes carbonyles associés aux ruptures de chaînes suite à la dégradation thermo-oxydante qui a lieu lors du processus de transformation.
- la présence de groupes polyéniques liés à la thermo-dégradation du PVC qui a eu lieu lors de sa transformation.

La deuxième partie de cette étude a permis de montrer que les propriétés physiques et mécaniques considérées peuvent être restaurée en mélangeant les PVC vierges, à différents taux avec les déchets correspondants. Le choix du taux d'incorporation optimal de matière vierge doit tenir compte des facteurs suivants :

- la formulation des déchets (PVC A, PVC ST2).
- le pourcentage d'additifs présents dans les déchets.
- l'application finale envisagée.
- les caractéristiques qu'on veut restaurer.

Les industriels qui auront à utiliser de tels mélanges devront choisir le taux optimum qui répond aux exigences à la fois qualitatives, économiques et environnementales.

Ce travail peut être approfondi par l'étude des aspects suivants :

- comportement au vieillissement thermo-oxydant et photo-oxydant des mélanges réalisés en les exposant à des facteurs climatiques.

## Conclusion générale

---

- analyse du cycle de vie de ces déchets pour pouvoir quantifier leurs impacts sur l'environnement.
- influence d'additifs sur les taux des produit vierges qui doivent être ajoutés.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Y.Dudal, O.Schoefs, E.Bédard, O.Henry, C.Tofan, D.Kalvana, R.Legros** « Chimie pour ingénieur », Ecole Polytechnique de Montréal, (2001).
- [2] **S.Ulutan**, « A recycling assessment of PVC bottles by means of heat impact evaluation on its reprocessing », *J. Appl.Polym.Sci*, Vol. 69, pp 865-869, (1998).
- [3] **M.Brebu, C.Vasile, S.R.Antonie, M.Chiriac, M.Pecup, J.Yang, C.Roy** « Study of the natural ageing of PVC insulation for electrical cables », *Polym.Degr&Stab*, Vol 67, pp 209-221, (2000).
- [4] **P.Gautron**, « Valorisation et recyclage des déchets », *Techniques de l'ingénieur*, A 3830, pp 1-18, (1995).
- [5] **D.C. Miles, J.H.Briston**, « Technologie des polymères », Edition Dunod, Paris, (1968).
- [6] **J.Bost**, « Matières plastiques : chimie et application », Edition Lavoisier-Tec&Doc, Paris, (1985).
- [7] **M.Carrega, J.F.Agassant, M.Biron, C.Clozza, C.Duval, J.M.Haudin, C.Houdret, J.P.Marchon, J.P.Questel, B.Seguela, G.Villoutrex, R.Wirth** « Matériaux industriels : Matériaux polymères », Edition Dunod, Paris, (2000).
- [8] **G.Chrétien, D.Hatat**, « Initiation aux plastiques et aux composites », Edition Lavoisier, Paris, (1990).
- [9] **J.P.Trotignon, J.Verdu**, « Précis de matières plastiques », AFNOR-Nathan, Paris, (1984).
- [10] **C.A.Naudin, C.Clazza**, « Charges », *Techniques de l'ingénieur*, A 3220, pp 1-14, (1987).
- [11] **H.H.Kausch, C.J.Plummer, N.Heymans, P.Decroly**, « Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (2001).
- [12] [http://www.2.dromadaire.com/Fr/droma\\_page/modeles/standard](http://www.2.dromadaire.com/Fr/droma_page/modeles/standard), Fechiplast : Association française des transformation de matières plastiques, « Le polychlorure de vinyle (PVC) ».
- [13] **I.F.Monfort-Windels**, « Recyclage des produits manufacturés : le recyclage mécanique des polymères », *Eur.J.Mec. Environ. eng*, Vol 42, N° 01, pp 32-40 (1997).

[14] **N.Belhaneche, M.A.Chabou**, « Contribution a la valorisation des déchets de matières plastiques », Célébration de la journée de l'environnement, Ecole Nationale Polytechnique, (2000).

[15] **M.Reyne**, « Utilisation industrielle des plastiques », Edition de l'usine nouvelle, Paris, (1982).

[16] Infos pôle santé, France Nature Environnement, pp 1-6, (2000).

[17] **J.Lu, S.Ma, J.Gao, J.C.C. Freitas, T.J.Bonagamba**, « Study on characterization of pyrolyse and hydrolysis products of poly(vinyl chloride) waste » J.Appl.Polym.Sci, Vol. 90, pp 3252-3259, (2003).

[18] **N.Yarahmadi, I.Jakubowicz, T.Gevert** « Effect of repeated extrusion on the properties and durability of rigid PVC scrap », Polym.Degr & Stab, Vol. 73, pp 93-99, (2001).

[19] **A.Hamidi, L.Sahraoui**, « Contribution au recyclage chimique du polyterephthalate d'éthylène », Mémoire de fin d'étude, Ecole Militaire Polytechnique, (2002).

[20] Norme française NF T 51-561 (1990), « Plastiques :détermination de la masse volumique en fonction de la température. Méthode par immersion ».

[21] Norme Internationale ISO 182-2 (1990), « Détermination de la tendance des compositions à base d'homopolymères et copolymères de chlorure de vinyle à dégager du chlorure d'hydrogène et éventuellement d'autres produits acides à températures élevées ».

[22] **M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh**, « méthodes spectroscopiques pour la chimie organique», Edition Masson, Paris, (1997).

[23] **F.Rouessac, A.Rouessac**, « Analyse chimique : Méthodes et techniques instrumentales modernes », Edition Dunod, Paris, (1998).

[24] **N.Ouazene**, « Etude de l'influence des polluants atmosphériques sur le vieillissement du PVC rigide utilisé dans le domaine du bâtiment », Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique, (1999).

[25] **S.Ulutan**, «Influence of additional thermal stabilizers on the reprocessing of postconsumer of poly(vinyl chloride) bottles», J.Appl.Polym.Sci, Vol. 90, pp 3994-3999, (2003).

[26] **W. Manzoor, S.M.Yousaf, Z.Ahmad**, « Degradation of PVC: Effect of zinc chloride on the concentration of polyenes », Polym.Degr & Stab, Vol 51, pp 295-299, (1998).

[27] **V.D.Daniels, N.H.Rees**, « Analysis of the UV-visible spectrum of degraded polyvinyl chloride to determine polyene concentration », Sci.Poym.Chem.Lett, Vol.12, pp 2115-2123, (1974).

[28] Norme CEI 60811-1-1 (1985), « méthodes d'essais communes pour les matériaux d'isolation et de gainage des câbles électriques », Genève.

- [29] **M.Fontanille, Y.Gnanou**, « Chimie et physico-chimie des polymères », Edition Dunod, Paris, (2002).
- [30] Manuel qualité CABEL, (2002).
- [31] Fiche technique de la résine PVC, « Shintec », (2002).
- [32] Fiche technique de la charge, « Arimeks », Turquie.
- [33] Fiche technique du plastifiant, « Plastimed-DOP », Tunisie, (2003).
- [34] Fiche technique du plastifiant, « PLASTIMED-DIDP », Tunisie, (2003).
- [35] Fiche technique du stabilisant, « ITERSTAB », (2001).
- [36] [http:// www.hexarghara.com/en/products](http://www.hexarghara.com/en/products).
- [37] **D.Ausseur**, « Poly(chlorure de vinyle », techniques de l'ingénieur, A 3325, pp 1-14, (1999).
- [38] **J.Verdu**, « Vieillissement chimique », techniques de l'ingénieur, A 3151, pp 1-14, (2002).
- [39] **N.Yarahmadi, I.Jakubowicz, L.Martinsson**, « PVC floorings as post-consumer products for mechanical recycling and energy recovery », Polym.Degr & Stab, Vol. 79, pp 439-448, (2003).
- [40] **S.Krimm, V.L.Flott, J.J.Shipman, A.R.Berens**, « Infrared spectroscopy and assignments for poly vinyl choride and deuterated analogs », J.Polym.Sci.:Part A, Vol.11, pp 2621-2650, (1967).
- [41] **R.M.Silvestein,G.C.Bassler**, « Spectrometric identification of organic compouds », Edition John Wiley & Sons, New York, (1991).
- [42] **G.Socrates**, « Infrared charactesistic group frequencies », Edition John Wiley & Sons, New York, (1980).
- [43] **A.Dobraczynski, M.Piperaud, J.P.Trotignon, J.Verdu**, « Les matières plastiques », Edition de l'Usine Nouvelle, Paris, (1982).
- [44] **F.Génova**, 18th colloquium of danubian country for natural and artificial ageing of plastics in villah, Australie, (1998).

## ANNEXES

**Annexe A : Résultats des essais mécaniques des mélanges de PVC.**

**Tableau A-1 : Résultats de la caractérisation mécanique des mélanges de PVC A.**

<b>Taux d'incorporation de PVC A vierge (% en poids)</b>	<b>Allongement à la rupture (%)</b>	<b>Ecart type de l'allongement à la rupture</b>	<b>Contrainte à la rupture (MPa)</b>	<b>Ecart type de la contrainte à la rupture</b>	<b>Dureté Shore D</b>	<b>Ecart type de la dureté Shore D</b>
0	325,00	0	16,840	0,104	52,0	0
20	325,00	0	16,670	0,080	51,5	0
40	325,00	0	16,260	0,130	51,0	0
60	325,00	0	15,710	0,130	51,0	0
80	325,00	0	15,710	0,090	51,5	0
100	300,00	0	15,630	0,040	51,0	0

**Tableau A-2 : Résultats de la caractérisation mécanique des mélanges de PVC ST2.**

<b>Taux d'incorporation de PVC ST2 vierge (% en poids)</b>	<b>Allongement à la rupture (%)</b>	<b>Ecart type de l'allongement à la rupture</b>	<b>Contrainte à la rupture (MPa)</b>	<b>Ecart type de la contrainte à la rupture</b>	<b>Dureté Shore D</b>	<b>Ecart type de la dureté Shore D</b>
0	275,00	0	15,600	0,080	56,0	0
20	275,00	0	15,390	0,028	56,0	0
40	275,00	0	15,200	0,020	56,0	0
60	275,00	0	15,000	0,088	56,0	0
80	250,00	0	14,380	0,080	56,0	0
100	250,00	0	14,240	0,040	56,0	0



**Annexe B : Résultats des essais physiques sur les mélanges de PVC.****Tableau B-1 : Résultats de la caractérisation physique sur les mélanges de PVC A.**

<b>Taux d'incorporation de PVC A vierge (% en poids)</b>	<b>Densité (gr/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Stabilité thermique résiduelle (min)</b>
0	1,420	20
20	1,420	26
40	1,410	27
60	1,390	35
80	1,390	40
100	1,390	40

**Tableau B-2 : Résultats de la caractérisation physique sur les mélanges de PVC ST2.**

<b>Taux d'incorporation de PVC ST2 vierge (% en poids)</b>	<b>Densité (gr/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Stabilité thermique résiduelle (min)</b>
0	1,480	20
20	1,480	27
40	1,470	27
60	1,465	28
80	1,465	30
100	1,460	31