

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

M0021/00A

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département de Génie de l'Environnement

THÈSE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة —
BIBLIOTHEQUE —
Ecole Nationale Polytechnique

Présentée par

CHABOU Moulay Abdelkader
Ingénieur d'état en génie de l'environnement de l'ENP

Pour l'obtention du titre de

MAGISTER EN GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT
Option : Génie de l'Environnement

THÈME

**ÉTUDE DE LA VALORISATION DU
POLYÉTHYLÈNE BASSE DENSITÉ RÉGÉNÉRÉ
PAR
RECYCLAGE MÉCANIQUE**

Soutenue le 04 octobre 2000 devant le jury suivant :

Président :	A.HELLAL	Professeur	ENP
Rapporteur :	N.BELHANECHÉ	Maître de conférences	ENP
Examineurs :	A.BOUBAKEUR	Professeur	ENP
	A.BENBAKHTI	Maître de recherches	Ex CERHYD
	M.NAKIB	Chargé de cours	ENP
Invités :	H.BIZET	Directeur technique	TP1/R (ENPC)
	K.OUREBIH	Chef de département "Assurance qualité"	CABEL

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

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département de Génie de l'Environnement

THÈSE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Présentée par

CHABOU Moulley Abdelkader
Ingénieur d'état en génie de l'environnement – ENP –

Pour l'obtention du titre de

MAGISTER EN GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT
Option : Génie de l'Environnement

THÈME

**ÉTUDE DE LA VALORISATION DU
POLYÉTHYLÈNE BASSE DENSITÉ RÉGÉNÉRÉ
PAR
RECYCLAGE MÉCANIQUE**

Soutenue le Septembre 2000 devant le jury suivant :

Président :	A.HELLAL	Professeur	ENP
Rapporteur :	N.BELHANECHÉ	Maître de conférences	ENP
Examineurs :	A.BOUBAKEUR	Professeur	ENP
	A.BENBAKHTI	Maître de recherches	Ex.CERHYD
	M.NAKIB	Chargé de cours	ENP
Invités :	H.BIZET	Directeur technique	TP1/R (ENPC)
	K.OUREBIH	Chef de département - Assurance qualité -	CABEL

تمثل هذه الدراسة في المساهمة لتقويم مادة ال PEBD المسترجعة منتجة من طرف وحدة TP1/R بالروبية. لذلك قمنا بتمييز مادة ال PEBD المسترجعة على حالتها الخام. هذا التمييز يتمثل في تحاليل لدراسة الخصائص الفيزيائية، الخصائص الميكانيكية، البنية الكيميائية و كذلك إستجابتها للترمين الإصطناعي تحت درجة الحرارة 100°م، و لمدة 14 يوما. تأثير نسبة مادة ال PEBD غير المسترجعة على هذه الخصائص الفيزيائية و الميكانيكية قد درس، في حالة الأمزجسة مادة ال PEBD المسترجعة - مادة ال PEBD غير المسترجعة.

المفاتيح: النفايات، مواد بلاستيكية، PEBD، الإستزجاع، المزج.

Résumé

Cette étude est une contribution à la valorisation du polyéthylène basse densité (PEBD) régénéré produit par l'unité TP1/R de Rouiba.

Pour cela, il a été procédé, tout d'abord, à la caractérisation de cinq PEBD régénérés bruts produits à partir de déchets de différentes provenances. Les essais de caractérisation ont porté sur les propriétés physiques (masse volumique, indice de fluidité), la structure chimique (spectroscopies UV-Visible et infra-rouge à transformée de Fourier), les propriétés mécaniques (test de traction, dureté et résistance au choc), ainsi que sur le comportement en vieillissement thermo-oxydant à 100°C pendant 14 jours.

L'influence du taux de PEBD vierge (non régénéré) sur ces mêmes propriétés physiques et mécaniques a été ensuite considérée dans le cas des mélanges PEBD régénéré - PEBD non régénéré.

Mots clés : Déchets, Matières plastiques, PEBD, Régénération, Mélanges.

Abstract

This work is a contribution to the valorization of the recycled LDPE produced by the unit TP1/R of Rouiba.

In first we have done the characterization of five recycled LDPE in the rough produced with wastes coming from different sources. The physical properties (density, melt flow index), the chemical structure (UV-Visible and Fourier transform infrared spectroscopy), the mechanical properties (tensile, hardness and strength) and the behavior of the materials exposed to thermo-oxidation at 100°C for 14 days have been carried out.

The effect of the ratio of virgin LDPE on these physical and mechanical properties was studied in the case of blends of recycled LDPE - virgin LDPE.

Key words: Wastes, Plastics materials, LDPE, Recycling, Blends.

DÉDICACES

Je dédie ce travail :

À la mémoire de mes grands-parents défunts ;

À la mémoire de mes oncles défunts : le colonel Moulay Abdelkader CHABOU

et le professeur Moulay Idriss CHABOU ;

À ma grand-mère Hbibba ;

À ma très chère mère ;

À mon père ;

À mes frères et à ma sœur ;

À toute ma famille ;

À tous mes ami(e)s.

Kader

REMERCIEMENTS



Je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse, le docteur Naïma BELHANECHÉ maître de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour son aide, son soutien et ainsi que pour ses conseils et son suivi régulier, ce qui a permis l'accomplissement de ce travail. Je lui présente les sentiments de ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Madame A.HELLAL, professeur à l'ENP pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse.

Je remercie vivement Monsieur A. BOUBEKEUR, professeur à l'ENP de l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.

Toute ma reconnaissance va à Monsieur A. BENBAKHTI, maître de recherches et responsable du laboratoire des polymères du CRD – SONATRACH (base Dar El Beida).

Je lui exprime mes sincères remerciements pour sa participation au jury de ma thèse.

Je remercie aussi Monsieur M. NAKIB, chargé de cours à l'ENP, pour avoir accepté de juger ce travail.

Messieurs H. BIZET, directeur technique à l'unité TP1/R de Rouiba et K. OUREBIH, chef de département " Assurance Qualité " à l'entreprise CABEL de Gué de Constantine, sont remerciés vivement pour leur présence en tant qu'invités et pour leur aide durant la préparation de ce travail.

Les travaux présentés ici n'auraient pu être menés à bien sans la collaboration des entreprises ENPC (TP1/R de Rouiba et TP1/G d'El Mohammadia), CABEL de Gué de Constantine, SAIDAL d'El Mohammadia ; de l'Institut Algérien du Pétrole (IAP) de Boumerdès ; de l'Ecole Militaire Polytechnique (EMP) de Bordj El Bahri. Je remercie particulièrement Madame BIZET de l'unité TP1/G, mesdemoiselles ABBAS et AIT MESBAH de SAIDAL et Monsieur KREMBBA de l'IAP.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde reconnaissance et gratitude à Sofiane de l'entreprise CABEL pour son aide et ses précieux conseils.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail. Je leur suis très reconnaissant.

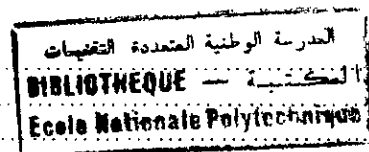
ABRÉVIATIONS

ABS	acrylonitrile butadiène styrène
EVA	copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle
PA	polyamide
PBT	polybutylène téréphtalate
PC	polycarbonate
PE	polyéthylène
PEBD	polyéthylène basse densité
PEBDR	polyéthylène basse densité radicalaire
PEBDL	polyéthylène basse densité linéaire
mPEBDL	métallocène-polyéthylène basse densité linéaire
PEHD	polyéthylène haute densité
PET	polyéthylène téréphtalate
PMMA	polyméthacrylate de méthyle
POM	polyoxyméthylène (ou polyacétal, ou polyformaldéhyde)
PP	polypropylène
PS	polystyrène
PVC	polychlorure de vinyle
SAN	styrène acrylonitrile
PU	polyuréthane

SOMMAIRE

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction générale.....	1
Chapitre I: Généralités sur le traitement des déchets de matières plastiques.....	4
1.1. Définitions.....	5
1.2. Terminologie.....	6
1.3. Origine des déchets de matières plastiques.....	6
1.3.1. Déchets industriels.....	6
1.3.1.1. Production.....	6
1.3.1.2. Transformation.....	6
1.3.2. Déchets de distribution (transport, suremballage).....	7
1.3.3. Déchets finaux des consommateurs.....	7
1.3.3.1. Déchets d'emballages plastiques dans les ordures ménagères.....	7
1.3.3.2. Déchets plastiques du bâtiment et des travaux publics.....	7
1.3.3.3. Déchets de l'automobile et du secteur des pièces industrielles.....	7
1.3.3.4. Déchets dans le domaine de l'agriculture.....	8
1.4. La collecte et le tri.....	8
1.4.1. La collecte.....	8
1.4.1.1. Collecte globale.....	8
1.4.1.2. Collectes sélectives.....	9
1.4.1.3. Collecte spécifique des bouteilles en plastique transparent.....	9
1.4.2. Techniques de séparation des plastiques sous formes particulières ou éventuellement d'objets.....	9
1.4.2.1. Procédés physiques secs.....	9
1.4.2.2. Procédés physiques humides.....	10
1.4.2.3. Procédés chimiques.....	10
1.5. Méthodes de valorisation des déchets.....	11
1.5.1. Facteurs liés à l'utilisation des produits et conditionnant la qualité du déchet.....	11
1.5.2. Facteurs concernant la nature même du déchet.....	11
1.6. Valorisation des déchets de matières plastiques.....	12
1.6.1. La valorisation matière.....	12
1.6.1.1. Cas des thermoplastiques homogènes.....	12
1.6.1.2. Cas des thermorigides.....	12
1.6.1.3. Cas des plastiques mélangés.....	13
1.6.1.4. Débouchés des plastiques mélangés.....	15
1.6.1.5. Contamination des plastiques lors de l'usage.....	16
1.6.1.6. Limites du recyclage matière.....	16
1.6.2. La valorisation chimique.....	16
1.6.3. La valorisation énergétique.....	17
1.6.3.1. Principe.....	17
1.6.3.2. Définition du pouvoir calorifique.....	17



1.6.3.3. Rendement théorique d'énergie récupérable.....	18
1.7. Nouveaux procédés en cours de développement.....	19
1.7.1. Les plastiques biodégradables.....	19
1.7.1.1. PIIIB.....	19
1.7.1.2. Plastiques à base d'amidon.....	19
1.7.2. Les plastiques photodégradables.....	19
1.8. Écobilans.....	19
1.8.1. Objet.....	19
1.8.2. Définition.....	20
1.8.3. Méthodologie.....	20
1.8.4. Utilités et possibilités des écobilans.....	20

Chapitre II. Le polyéthylène basse densité..... 21

II.1. Historique.....	22
II.2. Monomère.....	22
II.3. Structure des différents polyéthylènes basse densité.....	23
II.3.1. Homopolymères radicalaires.....	23
II.3.2. Polyéthylènes basse densité linéaires.....	23
II.4. Procédés de fabrication.....	24
II.4.1. Polyéthylène basse densité radicalaire.....	24
II.4.1.1. Procédé en autoclave.....	24
II.4.1.2. Procédé en réacteur tubulaire.....	25
II.4.2. Polyéthylène basse densité linéaire.....	25
II.4.2.1. Catalyseurs.....	25
II.4.2.2. Procédé haute pression.....	26
II.4.2.3. Procédé basse pression.....	26
II.5. Propriétés des polyéthylènes basse densité.....	26
II.5.1. Propriétés physiques.....	26
II.5.2. Propriétés chimiques.....	27
II.5.3. Propriétés mécaniques.....	27
II.6. Applications des polyéthylènes basse densité.....	27
II.7. Aspects économiques.....	30
II.7.1. Investissement.....	30
II.7.2. Installations en service.....	30
II.7.3. Production dans le monde.....	30

Chapitre III. Dégradation et stabilisation des polyéthylènes basse densité..... 31

III.1. Introduction.....	32
III.2. Causes et conséquences de la dégradation du PEBD.....	32
III.3. Mécanismes de vieillissement du PEBD.....	33
III.3.1. La thermo-oxydation.....	33
III.3.1.1. Initiation.....	34
III.3.1.2. Propagation.....	34
III.3.1.3. Terminaison.....	35
III.3.2. La photo-oxydation.....	38
III.4. Produits d'oxydation.....	40
III.5. La stabilisation.....	40
III.5.1. Les antioxydants (ou antioxygènes).....	41

III.5.2. les photostabilisants (ou stabilisants « lumière »).....	42
III.5.2.1. Les absorbeurs de rayons UV.....	42
III.5.2.2. Les agents bloquants (ou quenchers).....	42
III.5.2.3. Agents de décomposition des hydroperoxydes.....	43
III.5.2.4. Absorbeurs de radicaux (ou capteurs de radicaux).....	43
Chapitre IV. Méthodes de caractérisation utilisés	46
IV.1. Introduction.....	47
IV.2. Méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques.....	47
IV.2.1. Mesure de la masse volumique.....	47
IV.2.2. Mesure de la fluidité à chaud.....	48
IV.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	48
IV.2.4. Spectroscopie ultraviolette.....	49
IV.3. Méthodes de caractérisation des propriétés mécaniques instantanées.....	50
IV.3.1. Essai de traction.....	50
IV.3.2. Essai de choc.....	53
IV.3.3. Essai de dureté.....	54
Chapitre V. Méthodologie expérimentale	56
V.1. Description de l'unité de recyclage TP1/R de Rouiba.....	57
V.1.1. Présentation générale de l'unité.....	57
V.1.2. Description globale de la ligne de régénération.....	58
V.2. Présentation des matériaux utilisés.....	60
V.3. Présentation des échantillons analysés.....	60
V.4. Méthodes de préparation des échantillons, méthodes d'analyse et appareillages Utilisés.....	61
V.4.1. Détermination de la masse volumique.....	61
V.4.2. Détermination de l'indice de fluidité.....	61
V.4.3. Détermination des propriétés mécaniques en traction.....	61
V.4.4. Détermination des propriétés au choc.....	62
V.4.5. Propriétés instantanées à la surface (dureté).....	62
V.4.6. Spectroscopie UV-Visible.....	62
V.4.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	62
V.4.8. Comportement au vieillissement thermo-oxydant.....	63
Chapitre VI. Résultats et interprétation	64
VI.1. Caractérisation des régénérés bruts.....	65
VI.1.1. Caractérisation physico-chimique.....	65
VI.1.2. Caractérisation mécanique.....	72
VI.1.3. Comportement au vieillissement thermo-oxydant.....	74
VI.2. Caractérisation des mélanges de PEBD régénérés et non régénéré.....	79
VI.2.1. Caractérisation physique.....	79
VI.2.2. Caractérisation mécanique.....	81
Conclusion générale	87
Références bibliographiques	90



Annexes.....	97
Annexe 1. résultats des essais de caractérisation mécanique vieillessement thermo-oxydant.....	98
Annexe 2. Résultats de la caractérisation physique et mécanique des mélanges de PEBD régénérés et non régénéré.....	100

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
École Nationale Polytechnique

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Si des matériaux tels que l'acier, l'aluminium ou le papier bénéficient depuis longtemps de filières de recyclage en place, il n'en est pas de même pour les plastiques, pour lesquels la question du devenir des déchets a été posée beaucoup plus tard [1].

Les plastiques en fin de vie ont donc une très mauvaise image de marque du point de vue de l'environnement, d'autant plus qu'ils sont très voyants : ce qui fait la qualité de ces matériaux lors de leur utilisation pose problème lors de leur rejet. Les plastiques légers, flottent dans l'eau, sont rejetés sur les berges et les plages ; ils résistent à l'humidité, aux agents chimiques, à la biodégradation. Ils sont brillants et de couleurs vives et claires.

Cette pollution est surtout visuelle ; les plastiques ont, en effet, dans la plupart des cas un comportement neutre en décharge.

Mais le fait que la durée de vie des produits en utilisation soit plus courte que la durée de vie effective des matériaux pose problème.

Ainsi, il est important de traiter les déchets issus des matières plastiques pour plusieurs raisons dont on citera :

- La réduction de la consommation des matières premières : le coût de la matière première entre dans 80% du coût du produit fini donc on a ici un avantage économique (la matière première étant importée dans le cas de l'Algérie).
- Les plastiques sont des dérivés du pétrole ou du gaz, donc ils sont riches en énergie d'où la récupération énergétique contenue dans les déchets.
- La réduction des déchets et de la pollution d'où l'avantage écologique et environnemental.

Cette prise de conscience, la pression des pouvoirs publics, le nombre limité des décharges et les coûts croissants de celles-ci (coût de transport, de la gestion, de la sécurité) ont, depuis quelques années, incité les transformateurs de matières plastiques à recycler leurs déchets de fabrication. Et si quelques problèmes techniques se posent encore dans certains cas, on s'est rendu compte que le recyclage interne peut être source de profits et la pratique s'en répand rapidement [2].

Il n'en est pas de même pour les déchets de post-consommation. La plupart des produits aujourd'hui (automobile, électroménager, médical, sport, ...) sont constitués de nombreuses matières différentes, totalement incompatibles les unes avec les autres : métaux, plastiques, textiles, ...

Jusqu'il y a peu, ces ensembles allaient systématiquement en décharge. Aujourd'hui, on envisage de les récupérer, de les démanteler et de valoriser séparément les matériaux ainsi isolés [3].

La revalorisation des déchets de plastiques passe (ou passera) par des solutions variées, en fonction de la valeur du matériau, de l'homogénéité et de la constance de la composition du déchet et du coût de la filière collecte/tri/recyclage (dépendant notamment de la dissémination des gisements et du devenir des produits recyclés).

Plusieurs procédés 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 transforme le déchet en une source de matières valorisables en pétrochimie ; les molécules plus petites obtenues par décomposition pouvant être utilisées dans la synthèse de nouveaux polymères.

Le présent travail est une contribution à la valorisation du produit régénéré polyéthylène basse densité (PEBD) produit par l'unité TP1/R Rouiba de l'Entreprise Nationale des Plastiques et Caoutchoucs (ENPC).

Le mode de recyclage utilisé dans cette unité est le recyclage mécanique ou valorisation matière. Les déchets régénérés sont de différentes provenances :

- Chutes et carottes de production.
- Déchets de films agricoles.
- Déchets de pochettes de lait.

Ces déchets peuvent être propres ou sales comme ils peuvent avoir atteint un certain niveau de dégradation lié à leur utilisation.

C'est pour cela que la première partie de cette étude a d'abord porté sur la caractérisation de cinq PEBD régénérés obtenus à partir de différents lots de déchets . Ainsi, les essais de caractérisation ont porté sur :

- Les propriétés physiques (masse volumique et indice de fluidité).
- La structure chimique (spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier et UV-Visible).
- Les propriétés mécaniques (comportement en traction, résistance au choc et dureté).
- Le comportement en vieillissement thermo-oxydant .

Comme ces PEBD régénérés sont destinés à être mélangés à du PEBD non régénéré pour servir à la fabrication de différents articles tels que les caisses de limonade, bassines, corbeilles à papier,...la deuxième partie de cette étude a porté sur l'influence de la composition des mélanges régénéré – non régénéré sur ces mêmes propriétés physiques et mécaniques.

Ce travail a été réalisé au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement de l'école nationale polytechnique (ENP) avec la collaboration de l'unité de régénération TP1/R et des laboratoires suivants :

- Laboratoire de chimie de l'entreprise nationale des industries des câbles (CABEL ex.ENICAB).
- Laboratoire de chimie de l'unité TP1/G de l'entreprise nationale des plastiques et caoutchoucs (ENPC).
- Laboratoire du département plastiques de l'institut algérien du pétrole (IAP) .
- Laboratoire des polymères du centre de recherche sur les hydrocarbures (CERHYD).
- Laboratoire de chimie macromoléculaire de l'école militaire polytechnique (EMP).
- SAIDAL.

Le présent mémoire comporte six chapitres. Dans le premier chapitre, des généralités sur le traitement des déchets des matières plastiques sont données. Le second chapitre présente le polyéthylène basse densité tandis que le troisième traite de la dégradation et de la stabilisation des polyéthylènes basse densité. Le quatrième chapitre est consacré aux méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail tandis que le cinquième est une description de la méthodologie expérimentale suivie aussi bien pour la préparation des échantillons et mélanges que pour leur caractérisation. Enfin, les résultats expérimentaux et leur interprétation sont donnés dans le sixième et dernier chapitre.

Chapitre I.

**GÉNÉRALITÉS SUR LE
TRAITEMENT DES DÉCHETS
DES MATIÈRES PLASTIQUES**

I. GÉNÉRALITÉS SUR LE TRAITEMENT DES DÉCHETS DES MATIÈRES PLASTIQUES

I. 1. DÉFINITIONS

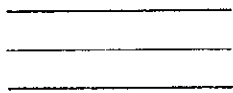
Une matière plastique est un mélange, contenant une matière de base, susceptible d'être moulée ou qui a été moulée.

La matière de base est en général un mélange de macromolécules ou hauts polymères organiques ou semi-organiques résultant le plus souvent d'une réaction naturelle ou artificielle de polymérisation ou de polycondensation[5].

Dans la chimie des matières plastiques, le produit de base mis en œuvre par les producteurs est appelé monomère et celui utilisé par les transformateurs polymère. Alors que le premier représente une molécule simple de faible masse moléculaire (inférieure à 100), le second constitue, au contraire, une molécule de masse moléculaire élevée (quelques dizaines de mille) que l'on nomme macromolécule (dimensions de l'ordre de 1μ à 10 A°)[6].

Les chaînes macromoléculaires peuvent être :

- Linéaires et denses conférant au produit une certaine rigidité ou ramifiées, moins denses et plus souples.



- Tridimensionnelles résultant de chaînes réticulées par pontage donnant une meilleure tenue de la structure en température.



Lorsqu'on chauffe un composé macromoléculaire à structure linéaire, il se ramollit. Au contraire, il se fixe si on le refroidit et l'opération est réversible. On a alors un produit thermoplastique (T.P).

Si on élève la température d'un composé macromoléculaire se présentant sous l'aspect d'un réseau tridimensionnel, on fixe le composé dans sa forme chauffée. La chaleur renforçant les liaisons existantes rigidifie définitivement le produit et le phénomène est alors irréversible. Le corps est dit thermodurcissable (T.D)[5, 7].

En principe, les T.D sont utilisés pour la fabrication d'articles résistant à des températures élevées (250 à 300 °C), alors que la plupart des T.P ne peuvent être utilisés au dessus de 120 °C, température à laquelle on observe sinon une fusion, du moins un ramollissement, qui supprime toutes les propriétés[7].

Actuellement, les matières plastiques sont essentiellement produites à partir de la pétrochimie[5].

I. 2. TERMINOLOGIE

A la lumière du contexte législatif français, les définitions suivantes ont été retenues[4] :

- Déchet : Tout matériau produit involontairement lors d'une fabrication ou d'une utilisation.
- Valorisation : Toute opération permettant de réintroduire un déchet dans un processus de production ou de lui conférer une nouvelle valeur d'usage.
On parle plus particulièrement de :
 - Recyclage mécanique ou valorisation matière lorsque la matière du déchet est réintégrée, sans destruction de sa structure chimique, dans la production d'un nouvel objet.
 - Valorisation énergétique ou recyclage thermique lorsque la matière du déchet est transformée, grâce à son potentiel calorifique, en énergie thermique.
 - Valorisation chimique lorsque les molécules de base des plastiques sont dissociées dans le but de réaliser des produits chimiques intermédiaires utilisables pour de nouvelles synthèses.
- Élimination : Opération dont le but est de traiter un déchet sans lui conférer une valeur d'usage en assurant sa réintégration sans risque dans l'environnement.

I. 3. ORIGINE DES DÉCHETS DES MATIÈRES PLASTIQUES

Les déchets de matières plastiques sont classés par catégories et par secteurs d'applications [1, 2, 4, 8-11] :

1. 3. 1. Déchets industriels

1. 3. 1. 1. Fabrication

Ces déchets sont surtout les produits hors spécification correspondant à des démarrages ou à des arrêts lors des opérations de fabrication, les chutes de granulés à l'ensachage,...

Ces déchets sont le plus souvent homogènes, bien identifiés et peu souillés ; ils sont vendus à des récupérateurs ou recycleurs.

Ces déchets ne peuvent excéder 1% de la production[4].

1. 3. 1. 2. Transformation

Ces déchets peuvent représenter des quantités notables mais ils sont propres, bien identifiés et l'intérêt économique du transformateur vis-à-vis de son bilan matière est de les recycler in situ.

- cas des thermoplastiques homogènes :

Les déchets sont produits lors de mises en route et des arrêts des machines ou sont inhérents aux procédés eux-mêmes : carottes d'injection, chutes de découpage de films ou de profilés, etc. Sauf en cas de produits souillés ou oxydés, ils sont réintégrés dans le procédé de transformation après broyage et granulation ou séchage pour les plastiques sensibles à l'humidité.

- Cas des thermoplastiques complexés, imprimés ou collés :

Ces produits sont propres, bien identifiés mais multicouches, donc hétérogènes.

Il est souvent difficile de les recycler sur le site de fabrication et ils sont vendus à l'extérieur pour une valorisation thermique ou pour fabriquer une matière ultérieure.

Les nouvelles techniques de coextrusion (extrusion des complexes) permettent néanmoins d'envisager leur réincorporation dans des couches intermédiaires[4, 8-10].

1.3.2. Déchets de distribution (transport, suremballage)

Ces déchets, films et housses de suremballage (en polyéthylène rétractable ou étirable), emballages de protection en polystyrène expansé, casiers à bouteilles en polypropylène, fûts, bidons en polyéthylène haute densité, arrivent dans les grands magasins de distribution et chez les industriels. Ils sont assez bien localisés, peu souillés et susceptibles d'être collectés sans grande difficulté[1,4].

1.3.3. Déchets finaux des consommateurs

On doit ici considérer les grands secteurs de la consommation ainsi que la durée de vie des produits.

1.3.3.1. Déchets d'emballages plastiques dans les ordures ménagères

Les emballages, qui existent depuis toujours, ont connu une révolution inouïe avec l'arrivée des matières plastiques, ce qui s'est traduit par une augmentation spectaculaire de leur présence dans les ordures ménagères[1, 4, 8, 9, 11].

Dans cette catégorie on peut citer les corps creux (bouteilles, pots, flacons, bidons,...), les films (emballages agro-alimentaires, sacs de sortie de caisse,...).

La durée de vie de ces produits à l'utilisation est courte et varie de quelques minutes à quelques mois[4,12].

1.3.3.2. Déchets plastiques du bâtiment et des travaux publics

Le tableau I.1 illustre les principales applications des plastiques dans le bâtiment et les travaux publics.

Ces produits sont caractérisés par des durées de vie importantes (30 à 50 ans et plus).

Tableau I.1. principales applications des plastiques dans le bâtiment et les travaux publics[4].

Applications	Polymère
Tubes, tuyaux, raccords.	PVC
Mousses souples et rigides pour isolation thermique et phonique.	PE, PS, PU
Profilés (fenêtres, volets roulants).	PVC
Plaques, sanitaires, décoration.	PMMA, Polyesters renforcés
Revêtement de sols et de murs.	PVC
Films et produits d'étanchéité.	PE, PU

1.3.3.3. Déchets de l'automobile et du secteur des pièces industrielles

L'automobile est le produit "multimatériaux" par excellence où la matière de chaque pièce est définie selon les fonctions qu'elle a à remplir. Les plastiques représentent environ 13% du poids d'un véhicule européen moyen (figure I.1).

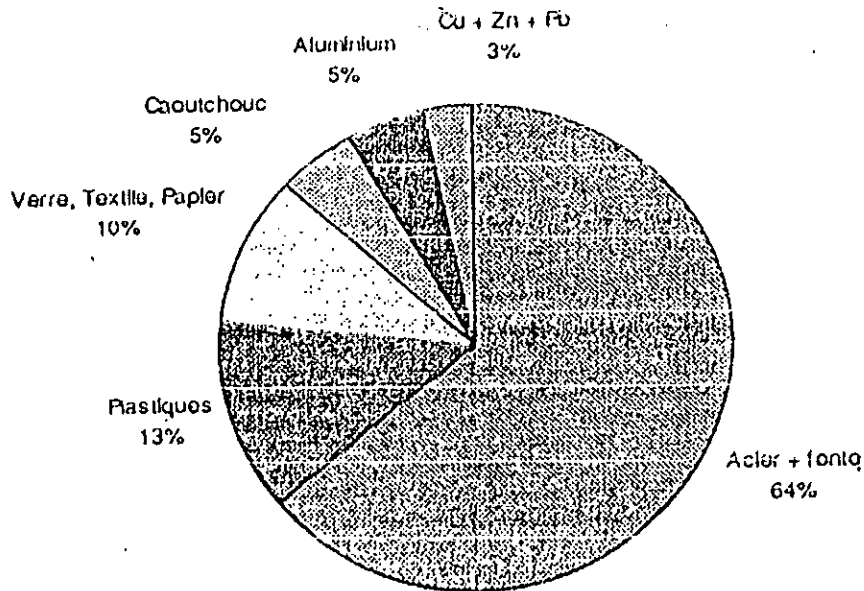


Figure I.1. Matériaux d'un véhicule européen moyen[1].

1.3.3.4. Déchets dans le domaine de l'agriculture

Le tableau I.2 illustre les principales applications des plastiques dans l'agriculture.

Les durées de vie sont très diverses : par exemple, un film de paillage doit être changé à chaque récolte, un film de couverture de serre dure de 4 à 5 ans.

Les matériaux sont bien localisés (zones agricoles), assez bien identifiés, mais le plus souvent très souillés. Un film de paillage (15 µm d'épaisseur) collecté après utilisation peut comporter 20% de polyéthylène et 80% de terre. Néanmoins, les films les plus épais (couverture de serre, 200 à 300 µm) comportent moins d'inertes (terres par exemple)(30% en moyenne) et une proportion de ces films est collectée puis régénérée pour la production de sacs poubelles [1, 4, 7-9, 13].

Tableau I.2. Principales applications des plastiques dans l'agriculture[5].

Applications	Polymère
Films (ensilage, paillage, semi-forçage, couverture de serres, sacs de grande contenance, filets, tuyaux, bidons)	PE
Ficelles, sacs tissés, poteries	PP
Tubes et tuyaux	PVC

I.4. LA COLLECTE ET LE TRI

La collecte et le tri sont les étapes qui précèdent le traitement des déchets de matières plastiques.

I.4.1. La collecte

I.4.1.1. Collecte globale

C'est l'opération effectuée par les services publics consistant à enlever les déchets présentés dans des récipients prévus à cet effet pour les acheminer vers un lieu d'élimination. C'est une collecte multimatériaux où la phase organique des ordures ménagères est mélangée avec les autres déchets des ménages (emballages, ...).

1.4.1.2. Collectes sélectives

Elles ont pour objectif de sélectionner, au départ des ménages, un ou plusieurs types de matériaux afin de faciliter leur valorisation ou leur élimination ultérieure. La participation du consommateur est requise. Les méthodes de collecte et de ramassage sont extrêmement variées et dépendent des choix faits par les collectivités locales pour le ramassage, des conditions d'habitat ainsi que des procédés et des unités de traitement des déchets qui sont ou qui seront installés en aval pour une valorisation ou une élimination optimale. On distingue :

- La collecte par apport volontaire : Les objets doivent être triés par l'utilisateur et apportés dans des conteneurs prévus à cet effet dans les communes ou dans des centres de récupération du type déchetterie. Les collectes peuvent être mono ou bimatériaux (exemple : verre + plastique), afin de limiter le nombre de conteneurs.
- La collecte au porte-à-porte : Des réceptacles appropriés sont mis à la disposition des usagers et sont relevés périodiquement. On distingue :
 - La collecte de substitution qui est réalisée en lieu et place d'une tournée classique de ramassage ; c'est le principe de l'Écopoubelle[®] multimatériaux où l'on dépose les bouteilles en plastique, les verres, les papiers-cartons, les boîtes métalliques.
 - La collecte à un seul véhicule où un seul véhicule assure le ramassage des ordures ménagères et des matériaux recyclables conditionnés par les usagers ; le véhicule est équipé de compartiments séparés.
 - La collecte additionnelle où une tournée spéciale et supplémentaire de ramassage est organisée.

1.4.1.3. Collecte spécifique des bouteilles en plastique transparent

Des conteneurs spécifiques sont généralement placés à proximité des conteneurs en verre. La masse volumique des bouteilles en plastiques étant faible, il convient si possible d'employer :

- des conteneurs de grande capacité.
- une technique de ramassage qui permette de réaliser une réduction de volume directement dans le véhicule de collecte par compactage ou par broyage. Le compactage par benne-tasseuse permet une réduction de 3 à 5 fois le volume initial, le broyage une réduction de 10 à 20 fois.

1.4.2. Techniques de séparation des plastiques sous formes particulières ou éventuellement d'objets

Des procédés sophistiqués peuvent être envisagés, tels que l'identification par micro-analyse (couleurs ou gaz de combustion) mais nous en restons aux procédés plus classiques suivants [4] :

1.4.2.1. Procédés physiques secs

- Classification par air : soufflage, aspiration, cyclone permettent la séparation des fractions légères du type fibres et papier/plastiques.

- Procédé thermique : les particules (ou même les objets) sont plus ou moins fondus sur des tapis ou des sols mobiles en fonction de leur température de fusion.
- Utilisation de la triboélectricité : les particules sont chargées électrostatiquement par une friction intensive induisant des charges positives ou négatives selon la nature des plastiques (on incorpore éventuellement un réactif de surface pour augmenter la différence de potentiel. Les particules une fois chargées chutent entre des électrodes à haut voltage : 120000 volts, et sont plus ou moins déviées de leur trajectoire (figure I. 2). Les procédés de séparation par densité et par charges (figure I.3) peuvent être complémentaires. Ces procédés dans le principe efficaces peuvent être perturbés par des souillures de surface ou des formes de particules trop différentes.

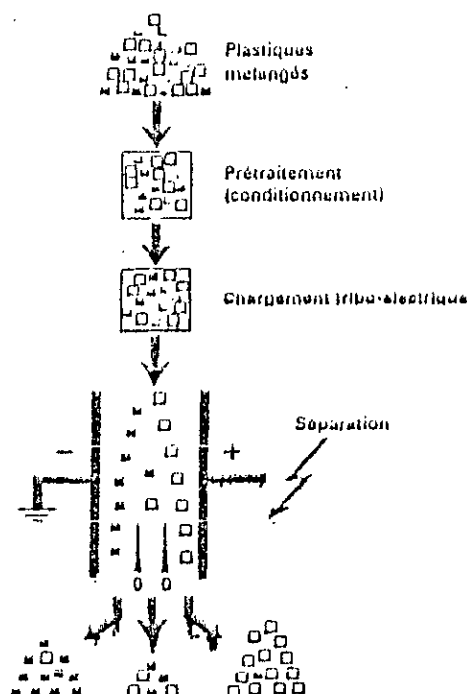


Figure I.2. Séparation des particules par tribo-électricité[4].

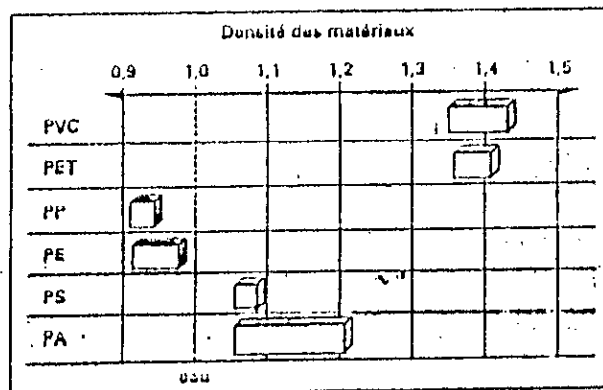
1. 4 . 2 . 2. Procédés physiques humides

Flottation, hydrocyclone, élutriation (tamisage sous courant d'eau) sont des procédés qui permettent une séparation par densité.

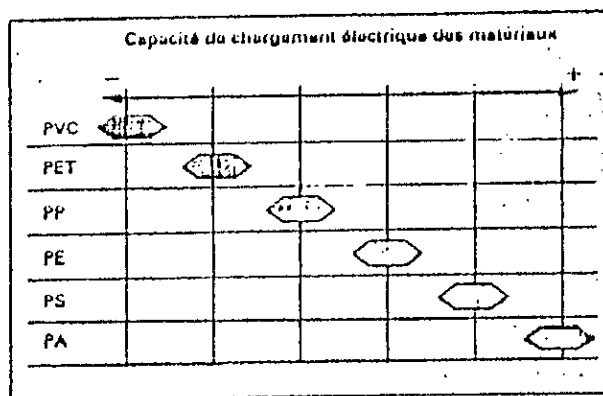
Exemples : Séparation du PVC du PE ou séparation des pierres et des balayures de granulés de polyéthylène dans les usines de fabrication.

1. 4 . 2 . 3. Procédés chimiques

On envisage la destruction par procédés chimiques, par exemple, par dissolution d'une des fractions constituantes. Ils sont en général coûteux et ne se justifient que pour des produits d'un coût élevé et facilement solubles.



② séparation par densité



④ séparation par charges

Figure I.3. Comparaison des possibilités de séparation par densités et par charges électriques[4].

1. 5. MÉTHODES DE VALORISATION DES DÉCHETS

L'envergure du problème des déchets solides, la diversité des matériaux et des utilisations obligent à prendre en compte un certain nombre de facteurs avant d'étudier les valorisations des déchets.

1. 5. 1. Facteurs liés à l'utilisation des produits et conditionnant la qualité du Déchet

De multiples facteurs sont à considérer : la localisation, la concentration et le tonnage, les dimensions et les formes des objets, la nature et le degré de contamination du déchet, le degré de dispersion et l'hétérogénéité de l'ensemble auquel il appartient.

1. 5. 2. Facteurs concernant la nature même du déchet

On doit distinguer trois grandes familles de matériaux dont les propriétés de base orientent vers des voies de valorisation prioritaires :

- Les déchets organiques (nourriture, végétaux,...) sont susceptibles de

décomposition sans résidus toxiques mais avec dégagements gazeux toxiques (H_2S, \dots) ou explosifs (méthane) par les micro-organismes.

Voies de valorisation potentielles :

- Compostage.
- Production de biogaz,...
- Les produits d'origine minérale (verre, métaux) résistent aux hautes températures, la fusion des déchets permet d'éliminer les molécules organiques plus fragiles. Bien que cette deuxième fusion absorbe de l'énergie, le recyclage matière est la voie unique et prioritaire.
- Les macromolécules organiques d'origine naturelle ou de synthèse ont une résistance limitée à la chaleur, à l'oxydation, au vieillissement. Elles perdent une partie de leurs propriétés par des ruptures de chaînes pour les plastiques, par la diminution de la longueur des fibres pour la cellulose.

Les macromolécules organiques d'origine naturelle (si la cellulose est suffisamment pure) présentent trois voies de valorisation potentielles :

- Compostage, production de biogaz ;
- Incinération avec récupération énergétique ;
- Recyclage matière.

Les macromolécules de synthèse présentent aussi trois voies de valorisation potentielles :

- Recyclage matière : par une nouvelle fusion pour les thermoplastiques et par broyage et réutilisation comme charge pour les thermorigides ;
 - Incinération en fournissant des quantités importantes d'énergie ;
 - Recyclage en matières chimiques de base par décomposition des macromolécules.
- Ce type de recyclage est spécifique aux matières plastiques.

1. 6. VALORISATION DES DÉCHETS DE MATIÈRES PLASTIQUES

1. 6. 1. La valorisation matière

1. 6. 1. 1. Cas des thermoplastiques homogènes

Les déchets, objets usagés, chutes de fabrication, ... sont triés, broyés, lavés (si nécessaire), éventuellement micronisés, séchés pour être ensuite fondus dans une extrudeuse équipée le plus souvent d'un système de filtrage manuel ou automatique. La matière est extrudée en jones puis découpée en granulés, ou encore granulée directement par un système de coupe de tête. Le produit obtenu est qualifié de régénéré[1,2, 4, 7-9].

1. 6. 1. 2. Cas des thermorigides

Infusibles, souvent renforcés avec des charges, les déchets sont broyés et réincorporés dans de nouvelles formules. Dans le cas de polyesters insaturés chargés de fibres de verre, on effectue un broyage modéré des déchets avec l'objectif de garder une fibre de verre ayant encore des propriétés renforçantes intéressantes ; ce broyat est réincorporé à un taux optimal de 30% en masse dans des formules qui développent des propriétés très proches d'une formule réalisée à partir de produits vierges[1, 4].

1.6.1.3. Cas des plastiques mélangés

Dans la mesure où l'ensemble des fractions plastiques considérées garde après mélange une bonne thermoplasticité et sont compatibles, on peut envisager des techniques dites de recyclage des plastiques mélangés (voir tableau 1.3).

La fraction plastique des ordures ménagères composée essentiellement d'emballages thermoplastiques (polyoléfinés, polystyrènes, PVC) est donc une source intéressante à considérer.

Les plastiques mélangés peuvent être issus des ordures ménagères mais aussi de la distribution et de l'industrie.

La collecte des déchets plastiques est organisée selon le schéma de la figure 1.4.

Une partie des déchets plastiques issus de l'industrie, de la distribution, des collectes sélectives et des déchetteries est directement prise en charge par la filière d'origine (PVC, PET,...). Les autres plastiques ainsi que ceux contenus dans les ordures ménagères constituent le gisement à traiter par la filière du recyclage des plastiques mélangés. Il existe aujourd'hui une dizaine d'entreprises qui ont développé des procédés de recyclage des plastiques mélangés. Certains transformateurs utilisent ces technologies avec les seuls déchets plastiques contenus dans les ordures ménagères. D'autres pour améliorer la qualité des produits finis, incorporent des déchets plastiques moins souillés, comme ceux provenant de l'industrie.

Le traitement des déchets plastiques, avant recyclage, nécessite une préparation selon le schéma de la figure 1.5.

Une fois lavés, séchés, déchiquetés et broyés, les déchets plastiques vont subir un procédé de régénération établi d'après les techniques utilisées pour la mise en forme des produits finis. Il peut s'agir de :

- L'extrusion : les déchets plastiques sont triés et broyés, puis introduits dans une extrudeuse afin d'obtenir, entre 140 et 180 °C, un mélange à l'état fondu (figure 1.6). Celui-ci est utilisé pour fabriquer des produits extrêmement résistants.
- L'extrusion puis le moulage par intrusion basse pression : l'intrusion basse pression est une opération qui consiste à remplir un moule à l'aide d'une extrudeuse à monovis ou à cylindres. Une fois transformés en mélange plastique à l'état fondu, les déchets plastiques sont injectés dans ce moule.
- L'extrusion puis le moulage par compression : le moulage par compression consiste à faire subir l'action conjuguée de la pression et de la chaleur à une matière thermoplastique se trouvant à l'intérieur d'un moule.

Tableau I.3. Compatibilité des matières plastiques[1]

Matière de base	Matière mélangée											
	ABS	PC	PMMA	PS	PVC	SAN	PA	PBT	PE	PET	POM	PP
ABS		3	3	2	2	3	0	1	0	1	1	0
PC	3		3	0	1	3	0	3	0	3	0	0
PMMA	3	3		1	3	3	0	0	0	0	1	0
PS	2	0	1		0	2	1	0	0	1	0	0
PVC	2	1	3	0		3	0	0	0	0	0	0
SAN	3	3	3	2	3		0	0	0	0	0	0
PA	0	0	0	1	0	0		1	0	1	0	0
PBT	1	3	0	0	0	0	1		0	0	0	0
PE	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0	3
PET	1	3	0	1	0	0	1	0	0		0	0
POM	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0		0
PP	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	

- 3 Compatible
- 2 Compatibilité limitée
- 1 Compatibilité en petites quantités
- 0 Incompatible

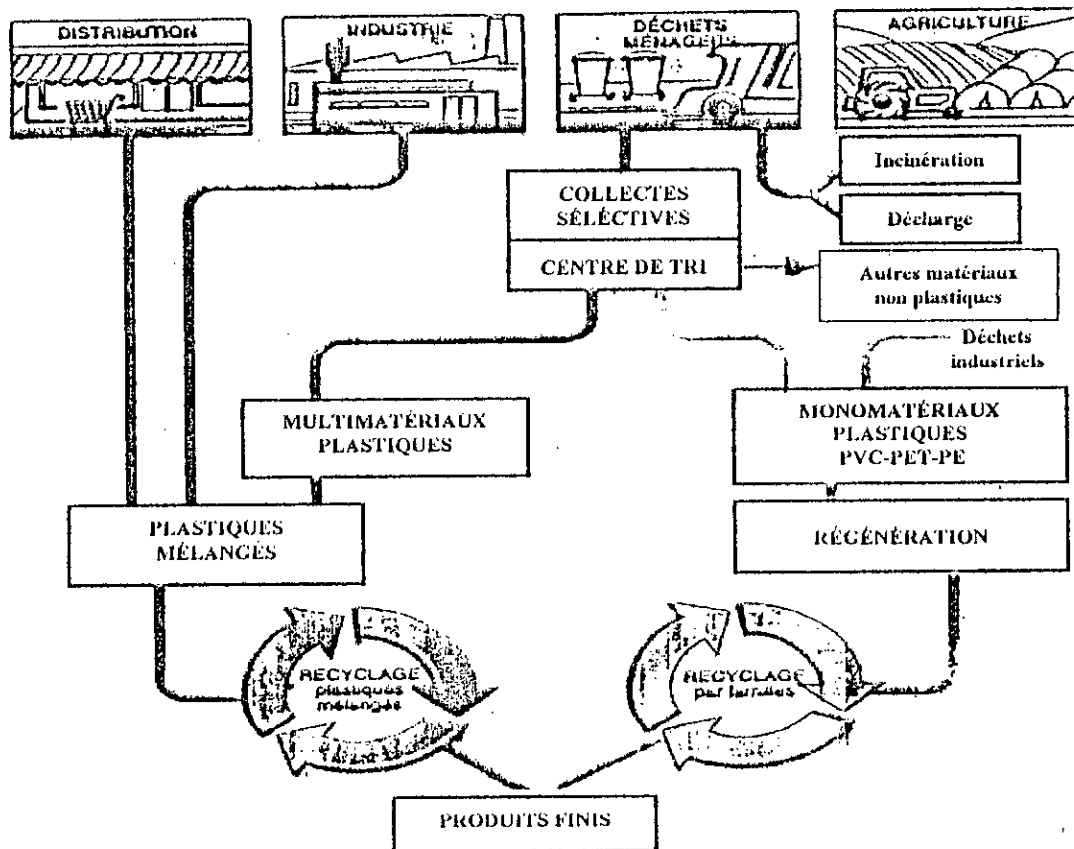


Figure I.4. Collecte des déchets plastiques[4].

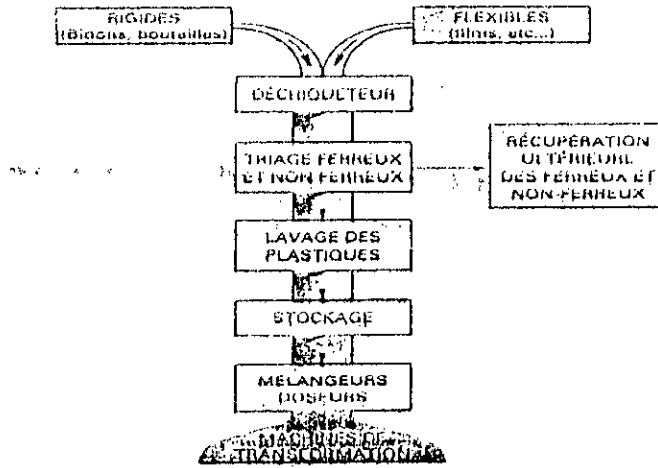


Figure I.5. Recyclage des déchets plastiques[4, 7, 8].

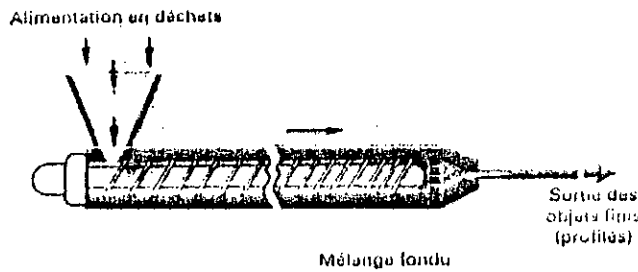


Figure I.6. Principe de l'extrusion[4].

1.6.1.4. Débouchés des plastiques mélangés

La qualité du produit obtenu dépend fortement de la qualité même du déchet. Les plastiques mélangés trouvent de nombreuses applications comme substituts au bois et au ciment tout en ayant des propriétés différentes (tableau 1.4).

Tableau 1.4. débouchés des plastiques mélangés[4].

Domaines d'application	Exemples
Circulation routière.....	Murs anti-bruits, rails, poteaux, pavages,...
Bâtiment, construction	Plaques, planchers industriels,...
Ingénierie marine.....	Docks bateaux, poteaux imputrescibles, bourrelets de protection,...
Architecture de jardin.....	Bancs, tables de pique-nique, huttes et abris, conteneurs à compost,...
Agriculture et fermes.....	Clôtures, piquets, planchers et parois d'étables, systèmes de drainage et d'évacuation,...
Transport.....	Palettes, bobines, dévidoirs.

1.6.1.5. Contamination des plastiques lors de l'usage

Les films en PEBD utilisés en agriculture sont exposés à divers produits chimiques comme les pesticides, les fongicides, les herbicides, ... qui peuvent être absorbés par le polymère. Si ce matériau est récupéré et recyclé, la présence de ces composés peut être un inconvénient majeur qui affectera le produit fini résultant du recyclage.

D'une manière générale, les pesticides sont considérés comme étant des composés toxiques. Leur détermination dans différentes matières a été largement étudiée (dans les graisses animales, dans l'air, dans l'eau, dans les produits alimentaires)[14-18], mais seulement quelques travaux ont été focalisés sur leur présence dans les matières plastiques[19,20], particulièrement celles utilisées en agriculture[21].

Dans les plastiques qui vont être recyclés, il est important de connaître quels sont les pesticides absorbés pour estimer le risque associé à leur second usage.

Une étude faite sur différents types de films (PEBD et EVA) mis en contact avec une solution de pesticides à différentes températures, pour une période allant de 3 à 20 jours (les pesticides utilisés sont : dicloran, malathion, procymidone, folpet, α et β -endosulfan, chlorothalonil, chlorpyrifos et méthylchlorpyrifos) a montré que la majorité de ces pesticides a été absorbée par les films au bout de 15 jours de contact[22].

En ce qui concerne les plastiques utilisés pour l'emballage des produits alimentaires, il a été montré que les phénomènes suivants peuvent se développer[23-28] :

- Adsorption et/ou absorption des flaveurs volatiles dans les emballages.
- Infiltration des flaveurs volatiles à travers les matières plastiques.
- Les aliments induisent des changements dans les propriétés physiques des plastiques, comme par exemple, l'augmentation de la perméabilité à l'oxygène.
- Migrations des composés de faible poids moléculaire contenus dans le plastique (comme les résidus de solvants et les plastifiants) dans les aliments.

1.6.1.6. Limites du recyclage matière

- Limite économique : lorsque le prix des matières vierges est bas, le coût des granulés de régénéré devient non compétitif.
- Limite technique : les produits obtenus dépendent de la qualité des déchets de base et leurs propriétés mécaniques sont généralement inférieures à celles des mêmes produits à base de plastique vierge ; cela amène à prévoir des objets ou des demi-produits (films, plaques, tubes) d'épaisseur supérieure.
- Limite écologique : les calculs montrent que, du point de vue de l'énergie, la régénération apporte presque toujours une économie d'énergie. Néanmoins pour des 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[4].

1.6.2. La valorisation chimique

Le recyclage chimique vise à décomposer les molécules constituantes des résines en matières premières utilisables à nouveau dans les raffineries, la pétrochimie et la chimie[4, 29-37].

Un certain nombre de techniques sont aujourd'hui à l'étude :

- Pyrolyse : c'est la décomposition des molécules par chauffage à haute température (400 – 800 °C) ; ce procédé conduit à des hydrocarbures liquides ou gazeux utilisables

ultérieurement dans les raffineries[29-32].

- Hydrogénation : traitement par l'hydrogène et la chaleur des macromolécules qui sont craquées en huiles hydrocarbonées utilisables ultérieurement dans les raffineries[33,34].
- Gazéification : les plastiques sont chauffés en présence d'air ou d'oxygène ; le gaz de synthèse résultant est constitué de monoxyde de carbone et d'hydrogène qui peut être utilisé dans la production de méthanol ou d'ammoniac ou encore comme agent réducteur dans la production d'acier[35].
- Décomposition chimique proprement dite : par l'application de procédés tels que l'hydrolyse, l'alkolyse, la glycolyse sur les polyesters, les polyuréthanes, les polyamides, les polyméthacrylates de méthyle. Ces produits peuvent être décomposés pour obtenir les monomères ou les produits de base correspondants réutilisables pour une nouvelle polymérisation[36-37].

1.6.3. La valorisation énergétique

1.6.3.1. 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 à brûler que leur pouvoir calorifique est élevé. C'est le cas particulièrement pour les plastiques à PCI (pouvoir calorifique inférieur) élevé comme le PE, PP, PS, qui représentent 70% des déchets de plastiques dans les ordures ménagères[4,38]. De plus une tonne de plastiques est énergétiquement équivalente à deux tonnes de pétrole[39].

1.6.3.2. Définition du pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique d'un combustible représente la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète de l'unité de masse (combustibles solides ou liquides). Le combustible et le carburant sont pris à une température et à une pression de référence et les produits de combustion ramenés à la même température. Le pouvoir calorifique s'exprime en énergie par unité de masse, le plus souvent maintenant en joules (1 cal = 4,18 J). Il est rapporté au kilogramme de combustible[4,38,40].

Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) se définit en supposant que l'eau provenant du combustible, ou formée au cours de la combustion, se retrouve en totalité à l'état liquide dans les produits de la combustion.

Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) se définit en supposant que l'eau provenant du combustible, ou formée en cours de combustion, reste au stade final, à l'état de vapeur. En principe le PCS est mesuré ou calculé directement, et le PCI en est déduit par calcul. La relation entre ces deux valeurs est, dans les conditions standards de pression et de température : $PCS = PCI + 5.83W$ (W étant le % en poids d'eau dans les produits de combustion). La différence entre le PCS et le PCI est d'autant plus importante que la teneur en hydrogène est élevée.

Si l'on estime le PCI moyen des matières plastiques contenues dans les ordures ménagères à 36,5 GJ/t (ou MJ/kg) et qu'on le compare à celui des ordures ménagères dans leur ensemble qui est égal à 8,5 GJ/t, on s'aperçoit que 10% de matières plastiques apportent 48,6% de l'énergie récupérable[4].

1.6.3.3. Rendement théorique d'énergie récupérable

Le coût énergétique est la somme totale des énergies nécessaires pour l'obtention d'un objet fini. Tous les stades de production et de transformation, en partant du fioul de chauffage pour aboutir à l'objet fini, sont donc pris en considération (tableau I.5).

Tableau I.5. Exemple d'évaluation de coût énergétique(1)[4].

Phases	Coût énergétique	
	tep . t ⁻¹ (2)	GJ . t ⁻¹ (3)
Production de granulés		
Matières premières de base (fioul).....	1,0	42
Obtention du naphtha (distillation).....	0,1	4,2
Craquage du naphtha et obtention de l'éthylène.....	0,4	16,8
Transformation de l'éthylène en polyéthylène.....	0,3	12,6
Sous-total	1,8	75,6
Transformation		
Moulage du polyéthylène en objets.....	0,3	12,6
Total	2,1	88,2

(1) pour réaliser une tonne d'objets moulés en polyéthylène.

(2) tep . t⁻¹ = tonne équivalent pétrole par tonne de produit fabriquée.

(3) GJ . t⁻¹ = 10⁹ J par tonne de produit fabriqué.

Les coûts énergétiques peuvent être comparés aux PCI des matériaux composant les objets finis. On obtient ainsi une estimation du rendement et du potentiel d'énergie récupérable par incinération avec récupération de chaleur. Le rendement sera donc égal au PCI divisé par le coût énergétique.

Le tableau I.6 permet de calculer les ordres de grandeur de ces rendements établis à partir d'une valeur approximative du PCI et du coût énergétique (CE) des objets fabriqués.

Tableau I.6. Calcul du rendement énergétique [4].

Plastique utilisé	Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) GJ . t ⁻¹	Coût Énergétique (CE) GJ . t ⁻¹	Rendement (RE) (1)
PVC rigide	18,4	67,2	0,27
Polyéthylène	46	88,2	0,52
Polypropylène	46	88,2	0,52
Polyester	21 à 33	67,2	0,31 à 0,49
Polyuréthane	25	126	0,20
PMMA	25	126	0,20
Polystyrène	41	92,4	0,44

(1) RE = PCI/CE

On voit que le rendement énergétique par récupération de chaleur des PMMA et des PU est faible et qu'il est a priori plus intéressant de les récupérer par recyclage matière ou chimique [1,4].

1. 7. NOUVEAUX PROCÉDÉS EN COURS DE DÉVELOPPEMENT

1. 7. 1. Les plastiques biodégradables

Bien que les macromolécules de synthèse soient prévues dans leur grande majorité pour avoir les meilleures résistances possibles à l'eau et aux micro-organismes et pour garder leur propriétés mécaniques et leur stabilité dans l'environnement (par exemple les emballages dans l'agro-alimentaire), on a essayé de développer des plastiques susceptibles de biodégradation.

On trouve deux catégories de bioplastiques : les polyhydroxybutyrates (PHB) et les plastiques à base d'amidon.

1. 7. 1. 1. PHB

Ce sont en fait des combinaisons de polyhydroxybutyrates et de polyhydroxyvalérates synthétisées dans des fermenteurs par une bactérie : *alcaligènes entrophus*. Ils sont totalement biodégradables tout en montrant une bonne aptitude à la transformation comme thermoplastiques et de bonnes propriétés mécaniques[4,41,42].

1. 7. 1. 2. Plastiques à base d'amidon

Les premiers produits étaient obtenus par incorporation d'une faible quantité d'amidon (5 à 10%) dans une matrice de polyoléfine et, mis sur le marché prématurément, ne montraient aucun potentiel de biodégradabilité.

Les produits actuels contiennent des taux massiques élevés d'amidon, de 50 à 85%, et une matrice de polymères ayant souvent des propriétés hydrophiles. Ils sont, pour ce qui concerne la fraction d'amidon, biodégradables et l'on peut supposer que les fragments de polymère résiduel et la sensibilité conférée par des groupes hydroxyles permettent une assimilation par les micro-organismes.

Ces produits peu résistants à l'eau, de courte durée de vie et sous réserve d'être bien identifiés par rapport aux autres plastiques et triés séparément, pourraient rejoindre le flux des matières organiques destinées au compostage[4,43].

1. 7. 2. Les plastiques photodégradables

Par exposition aux radiations solaires, les matières plastiques (en général des films) dans lesquelles on a incorporé des agents sensibilisateurs photodégradants (sels métalliques, cétones) deviennent fragiles et se fragmentent. On arrive à régler ainsi comme dans le cas des films de paillage pour l'agriculture, la durée de vie du film en fonction de l'intensité de l'ensoleillement[4,44,45].

1. 8. ECOBILANS

1. 8. 1. Objet

Les nouvelles considérations concernant l'environnement : pollution de l'air et de l'eau, volume de déchets solides, consommation d'énergie, font qu'ils devient nécessaire,

pour comparer des produits ou des procédés, de quantifier leurs impacts sur l'environnement c'est le rôle de l'écobilan.

Il existe plusieurs termes anglo-saxons de significations proches et qui rejoignent la même méthodologie : écobalance, life cycle analysis, écoprofile, product line analysis[1].

1.8.2. Définition

L'écobilan est un bilan matière/énergie relatif à un système donné. Il prend en compte les flux entrants quantifiés et les diverses émissions.

La recherche d'une vision globale rationnelle des impacts sur l'environnement oblige, pour une interprétation valide de l'écobilan, à considérer toutes les phases de la vie d'un produit, du berceau à la tombe[1 - 4].

1.8.3. Méthodologie

Plusieurs étapes sont à envisager[1] :

- Etablissement du bilan de matières et d'énergie utilisées dans la chaîne de produit ;
- Définition des limites du système en précisant les omissions faites et les hypothèses adoptées ;
- Sélection des paramètres considérés : énergie, émissions atmosphériques, ... ;
- Recueil des données et spécification des unités utilisées pour les énergies (KW/h), masse (kg), volume (m³).
- Calculs avec agrégation de certains résultats, utilisation de coefficients de pondération (les calculs correspondant à certains scénarios) et analyse de sensibilité (simulation d'évolution de certains paramètres et mesures de leur impact sur les résultats) ;
- Analyse des résultats, critique et interprétation.

1.8.4. Utilités et possibilités des écobilans

Ils permettent de comparer entre eux des produits ou des procédés ; on peut aussi établir des écobilans de progrès qui permettent de mesurer périodiquement les progrès réalisés par une unité industrielle ou une entreprise[1, 4].

Exemples types[1] :

- Comparaison d'un sac de sortie de caisse en papier ou en polyéthylène ;
- Traitement et valorisation d'un déchet de film plastique par recyclage mécanique ou par combustion avec récupération d'énergie ;
- Comparaison d'un traitement de déchets plastiques par pyrolyse, gazéification ou combustion directe.

L'interprétation d'un écobilan est variable dans le temps et dans l'espace, les résultats et les conclusions dépendent des facteurs de pondération attribués aux risques considérés.

En supposant que la méthodologie soit incontestée et les données fiables, c'est un outil de gestion et de décision politique.

Les écobilans sont des outils complexes et l'interprétation est délicate ; c'est cependant une approche chiffrable de la réalité de l'environnement plus précise et moins subjective que par le passé.

Chapitre II.

**LE POLYÉTHYLÈNE BASSE
DENSITÉ**

II. LE POLYÉTHYLÈNE BASSE DENSITÉ

II. 1. HISTORIQUE

Le polyéthylène (PE), polymère dérivé de l'éthylène, est la polyoléfine (thermoplastique) la plus anciennement préparée industriellement[5, 7, 46-48].

Vers 1898, un chimiste allemand, Hans Von Pechman, synthétise par décomposition du diazométhane dans l'éther, une poudre de polyméthylène. Une curiosité de laboratoire à l'époque. Il était admis avant 1933 que l'éthylène n'était pas polymérisable ; néanmoins les chimistes d'IG farben avaient pu obtenir des oligomères (huile, cire). L'ensemble des travaux de base se situe dans les années 1932 à 1935[46 - 48] .

La société I.C.I., qui cherchait à faire réagir l'éthylène sur le benzaldéhyde à 170 °C et 1400 bar a fabriqué accidentellement, en 1933, puis volontairement, en 1935, les premiers grains de polyéthylène.

Ensuite, commence la période du développement industriel[46 - 48] :

- En 1937, la première unité pilote est mise en service et l'on démarre des études sur les procédés en autoclave et tubulaire ;
- En 1939, I.C.I. met en service une usine de 100 t/an de capacité pour la fabrication de PE destiné à l'industrie électrique de la câblerie.
- Entre 1940 et 1946, en pleine seconde guerre mondiale où le PEBD d'I.C.I., grâce à ses propriétés isolantes exceptionnelles, assurera la supériorité des radars anglais sur les allemands, la firme britannique cède des licences de son procédé autoclave à Dupont et Union Carbide. Au même moment, IG farben (dont fait partie BASF) met au point un procédé similaire, haute pression dans un réacteur tubulaire ;
- En 1946, 24 usines fonctionnent déjà aux Etats-Unis et en Grande-Bretagne ;
- En 1953, découverte par Ziegler de la polymérisation sous basse pression grâce aux catalyseurs stéréospécifiques.
- En 1955, travaux de Natta, en Italie et de Philips Petroleum sur le même type de polymérisation.
- En 1977, Union Carbide annonce la polymérisation d'un PEBD à basse pression selon un procédé dit en phase gazeuse. Celui-ci met en jeu un réacteur à lit fluidisé et fait intervenir une oléfine supérieure (le butène) comme comonomère. Il s'agit d'une copolymérisation éthylène - butène obtenue par voie ionique (catalyseur Ziegler - Natta). Ce polyéthylène ainsi polymérisé a été appelé : polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL).

Ces dernières années, avec l'apparition des métallocènes, un nouveau procédé de polymérisation du PEBD a fait son apparition. Il s'agit d'un nouveau système catalytique adapté à différents procédés. Ces catalyseurs sont dits monosites, ceci signifie qu'ils présentent dans leur structure un seul type de site actif. Cette caractéristique se traduit au niveau du polymère par des propriétés homogènes, améliorées et parfois même nouvelles car inaccessibles avec les catalyseurs classiques [47,48] .

II. 2. MONOMÈRE

L'éthylène ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$) peut être obtenu par divers procédés[49] :

- Déshydratation de l'alcool éthylique sur l'alumine ;
- Hydrogénation de l'acétylène ;

- Le plus important : cracking des hydrocarbures aliphatiques se trouvant dans le pétrole brut et le gaz naturel. Cette pyrolyse s'effectue à haute température, vers 800 °C. L'éthylène doit être soigneusement purifié pour être débarrassé des diverses impuretés gazeuses : CO, CO₂, N₂, NH₃,...qui pourraient jouer le rôle d'inhibiteurs de polymérisation, en rompant les chaînes de polymère au fur et à mesure de leur formation. L'éthylène est un gaz à température ordinaire facilement compressible. Son point d'ébullition est de (- 140 °C) à la pression atmosphérique[49,50].

II . 3. STRUCTURE DES DIFFÉRENTS POLYÉTHYLÈNES BASSE DENSITÉ

II . 3 . 1. Homopolymères radicalaires

Le polyéthylène basse densité radicalaire (PEBDR) est obtenu par polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression. Les macromolécules obtenues ont à la fois des branchements longs et des branchements courts (figure II.1) et, par conséquent, la cristallinité, de l'ordre de 35 à 50%, et la masse volumique, allant de 0,915 à 0,935 g/cm³, sont relativement faibles[46,49,50].

II . 3 . 2. Polyéthylènes basse densité linéaires

Les polyéthylènes basse densité linéaires (PEBDL) sont obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'une ou plusieurs α -oléfinés (butène-1, hexène-1, octène-1, tétraméthyl-4 pentène-1) à l'aide de catalyseurs de type Ziegler ou Philips ou de type « métallocène », sous basse ou haute pression. En fonction de la teneur des polyéthylènes en comonomères, on fabrique des produits de masse volumique allant de 0,860 à 0,945 g/cm³. Ces nouveaux procédés permettent de produire sur la même unité de polymérisation trois types de polyéthylènes de propriétés différentes[51] :

- Polyéthylènes moyenne et haute densité de masse volumique comprise entre 0,935 et 0,965 g/cm³ ;
- Polyéthylènes basse densité de masse volumique allant de 0,915 à 0,935 g/cm³ ;
- Polyéthylènes très basse densité de masse volumique allant de 0,860 à 0,910 g/cm³.

Comparés aux PEBDR, les polyéthylènes linéaires ont seulement des branchements courts (figure II.1) et, par conséquent, à masse volumique identique, leur cristallinité (de 40 à 60%) et leurs propriétés mécaniques sont plus élevées.

Les polyéthylènes fabriqués à l'aide de catalyseurs « métallocène » (mPEBDL) ont une répartition moléculaire plus étroite, une distribution des branchements courts plus régulière que les polyéthylènes fabriqués à partir de catalyseurs de type Ziegler ou Philips (PEBDL). A masse volumique et à indice de fluidité à chaud identiques, leur cristallinité est plus élevée et leur teneur en faibles masses molaires (extractibles à l'hexène) est plus faible.

Les polyéthylènes très basse densité (PEtBDL, mPEtBDL) présentent une faible cristallinité (13% pour $\rho=0,870$ g/cm³). Cette faible cristallinité confère aux PE de très basse densité des propriétés spécifiques comme une très grande souplesse, une résistance aux chocs et à la déchirure bien plus élevées que les autres PE, ainsi qu'un large domaine de soudabilité.

La commercialisation à grande échelle des PEBDR a commencé après la seconde guerre mondiale, celles de PEBDL de type Ziegler en 1978 et, enfin, celle des PEBD de type « métallocène » en 1994 – 1995[46-48].

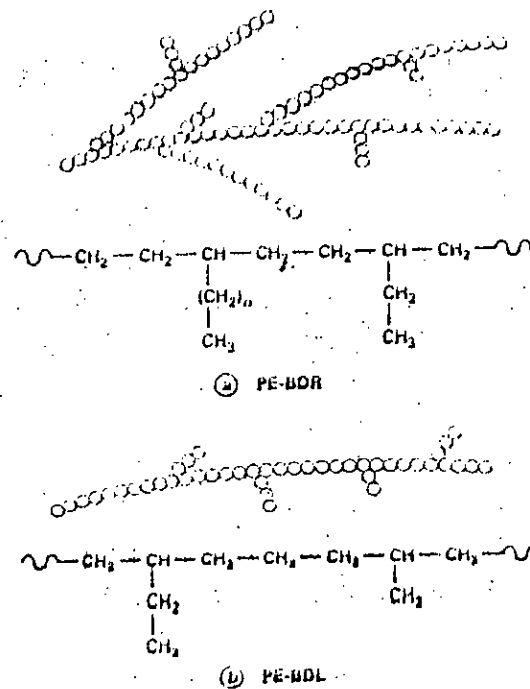


Figure II.1. Structure des différents polyéthylènes basse densité[46].

II . 4. PROCÉDÉS DE FABRICATION

II . 4 . 1. Polyéthylène basse densité radicalaire

Le PEBDR est polymérisé en continu sous haute pression, à des températures allant de 150 à 300 °C, en présence d'un générateur de radicaux libres (initiateur). La réaction présente un mécanisme radicalaire en chaîne. Elle est très exothermique, l'enthalpie de polymérisation étant de l'ordre de $3,6 \cdot 10^6$ J/kg de polymère formé. La proportion d'éthylène polymérisée est de 10 à 25%. Le temps de séjour en réacteur est très court (30 secondes).

Deux procédés ont été développés industriellement : un procédé en autoclave, un procédé tubulaire.

II . 4 . 1 . 1. Procédé en autoclave

L'éthylène de grande pureté est comprimé à 1200 – 2500 bar (120 à 250 MPa) par des compresseurs à plusieurs étages puis envoyé dans le réacteur agité. On utilise comme initiateur des peroxydes ou des peresters organiques, introduits séparément dans le réacteur. La polymérisation produit un mélange de polyéthylène et d'éthylène non polymérisé. A la sortie du réacteur, on abaisse la pression et l'on sépare l'éthylène en excès du polyéthylène fondu. L'éthylène est recyclé tandis que le polyéthylène est extrudé par l'intermédiaire d'une tête de granulation, coupé sous forme de granulés et refroidi.

II. 4. 1. 2. Procédé en réacteur tubulaire

Dans ce procédé, le réacteur est constitué par un tube haute pression (diamètre : 30 à 60 mm) d'une longueur de 500 à 1500 m, muni d'une double enveloppe où circule de l'eau sous pression qui assure le préchauffage de l'éthylène et l'évacuation d'une partie de la chaleur de réaction.

Comme initiateur, on utilise de l'oxygène en faible quantité mélangé à l'éthylène. La pression de polymérisation varie de 120 à 300 MPa ; la température varie le long du réacteur en passant par un maximum (300 °C environ).

Les taux de conversion dans ce procédé sont de l'ordre de 25%[46, 47, 52].

II. 4. 2. Polyéthylène basse densité linéaire

Divers procédés basse ou haute pression ont été développés dans le but de fabriquer dans des installations existantes des polyéthylènes linéaires de masse volumique comprise entre 0,860 et 0,935 g/cm³. La caractéristique commune de tous ces procédés est que l'éthylène est copolymérisé avec des α -oléfinés à l'aide de catalyseurs de type Ziegler ou Philips, ou à l'aide de nouveaux catalyseurs de type « métallocène »[46, 47, 52].

II. 4. 2. 1. Catalyseurs

Les PEBDL sont produits à l'aide de catalyseurs organométalliques à base de chlorure de titane associé à un dérivé chlorure d'aluminium (procédé Ziegler), ou à base d'oxyde de chrome (CrO₃) sur un support inerte silice - alumine. Depuis 1975, des catalyseurs superactifs ont été développés : pour 1g de titane, on produisait quelques kilogrammes de PE en 1950, de nos jours, on peut atteindre plus d'une tonne[46, 47].

Les mPEBDL sont produits à l'aide de catalyseurs de type « métallocène » qui sont des catalyseurs chiraux rigides, constitués d'un atome métallique (Ti, Zr ou Hf) pris en « sandwich » entre des cycles aromatiques. Ce système est rigidifié par des ponts carbonés méthyléniques, éthyléniques, isopropenyles ou diméthylsilyles. Un cocatalyseur, habituellement le méthylaluminoxane (MAO), est nécessaire à l'activation du métallocène[46, 47, 52].

Ces nouveaux catalyseurs sont superactifs (25 à 40t de PE pour 1g de Zr)[46, 47, 52].

Ils apportent cinq avantages essentiels[48, 52] :

- Rendement de polymérisation élevé ;
- Importantes possibilités de copolymérisation avec de nouveaux monomères vinyliques ;
- Distribution étroite des masses moléculaires d'où de meilleures propriétés mécaniques et optiques du polymère ;
- Répartition homogène du ou des comonomères utilisés ;
- Contrôle stérique presque parfait (un facteur très intéressant pour le polypropylène).

Les catalyseurs Ziegler – Natta présentent, en effet, une multitude de sites actifs dont la répartition n'est pas homogène et qui produisent chacun un polymère différent en terme de masse moléculaire et de teneur en comonomères. Dans le cas des métallocènes, il s'agit d'un site actif unique parfaitement identifiable et contrôlable. Le site présente des caractéristiques stériques et électroniques bien définies et reproductibles, donnant une grande régularité aux chaînes macromoléculaires, chaque molécule de polymère produite est identique à la précédente[46, 47, 52].

II. 4. 2. 2. Procédé haute pression

La réaction a lieu à haute température (200 à 250 °C) et à pression élevée (environ 100 MPa), à l'aide de catalyseur du type Ziegler. L'éthylène est polymérisé avec du butène-1 ou de l'hexène-1. Le polymère est obtenu à l'état fondu et il est granulé après extrusion[50, 51].

II. 4. 2. 3. Procédés basse pression

- Polymérisation en solution : en présence d'un catalyseur de type Ziegler ou bien « métallocène », l'éthylène et le(s) comonomère(s) sont polymérisés à une pression de 2,5 à 4,2 MPa et à une température élevée (180 à 250 °C) pour assurer la solubilité du polymère dans un solvant. Le PE est dégazé dans une extrudeuse, puis mis sous forme de granulés. Les comonomères employés sont le butène-1 ou l'octène-1[50, 51].
- Procédés en lit fluidisé ou en phase gazeuse : le milieu réactionnel est constitué de particules de catalyseurs autour desquelles se forme le polymère et d'un mélange gazeux d'éthylène, d' α -oléfinés (butène-1 ou hexène-1) et d'hydrogène pour contrôler la masse moléculaire par réaction de transfert. La pression et la température de polymérisation sont respectivement d'environ 2 MPa et de 95°C. Le catalyseur est à base de chrome. La chaleur de réaction est évacuée par le mélange gazeux non polymérisé, lequel est ensuite recyclé. Les particules de polymère sont retirées périodiquement du réacteur, elles sont dégazées et purgées par un courant d'azote. Le polymère obtenu a la forme d'une poudre grossière (grains de moins de 1 mm).

II. 5. PROPRIÉTÉS DES POLYÉTHYLÈNES BASSE DENSITÉ

On distingue les propriétés intrinsèques du PEBD ainsi que les propriétés d'usage des produits finis en PEBD.

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

Pour ce qui est des propriétés d'usage des produits finis, celles-ci dépendent d'une part des propriétés intrinsèques du PEBD utilisé ainsi que des conditions de transformation (conditions de mise en œuvre, conception de la machine de transformation). C'est ainsi par exemple qu'un refroidissement brutal du PEBD fondu diminue la masse volumique de l'objet fabriqué et améliore par conséquent certaines de ses propriétés mécaniques[46].

II. 5. 1. Propriétés physiques

- Le PEBD se présente sous la forme d'un solide translucide, opaque sous forte épaisseur, à toucher paraffinique (toucher gras), souple sous de faibles épaisseurs, mais toujours flexible, inodore et non toxique. Il est livré sous forme de granulés[5].
- Le mode de polymérisation des polyéthylènes conduit à des taux de cristallisations plus ou moins faibles. Ils seront d'autant plus difficiles à cristalliser que le polymère est ramifié car ces ramifications gênent l'arrangement macromoléculaire[51].
- La masse volumique des PEBDR et des PEBDL croît avec le taux de cristallinité. A masses volumiques identiques, les PEBDL sont plus cristallins que les PEBDR.

- Les températures de fusion et de ramollissement augmentent avec la masse volumique du PEBDR et du PEBDL (donc avec la cristallinité). Pour les PEBDR, la température de fusion se situe entre 105 et 115 °C. A masses volumiques identiques, les PEBDL ont une température de fusion plus élevée que les PEBDR[46].
- La perméabilité varie à l'inverse de la masse volumique. Les PEBD sont peu perméables à la vapeur d'eau ; par contre, leurs propriétés barrières sont assez faibles pour d'autres gaz [46].

II. 5. 2. Propriétés chimiques

- En général, les PEBD présentent une bonne résistance chimique ; ils sont[5, 46, 47] :
 - Très résistants aux acides faibles ;
 - Résistants aux acides forts non oxydants ;
 - Très résistants aux bases faibles et fortes ;
 - Résistants aux solvants organiques au dessous de 80 °C, mais perméables.
- Action biologique : ils peuvent être attaqués par des bactéries ou des micro-organismes.
- Vieillessement : les PEBD sont sensibles à la lumière et de ce fait, pour des applications de longue durée (≥ 1 an), on les protège par du noir de carbone (câblerie, films pour ensilage) ou par des adjuvants anti UV-IR (films pour couverture de serres).
- Les copolymères d'éthylène et d'oxyde de carbone (E/CO) sont photofragmentables. Ils sont utilisés en agriculture pour le paillage. Un film de 20 μm en E/CO contenant 2% en masse de CO se fragmente au bout d'un mois sous l'effet de la lumière.

II. 5. 3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des PEBD dépendent essentiellement de la masse moléculaire et de la cristallinité. Dans le tableau II.1 sont rassemblées les caractéristiques principales des PEBDR et des PEBDL. Les PEBDL ont des caractéristiques supérieures à celles des PEBDR.

Les PEBD peuvent être mélangés, des mélanges à base de PEBDR et de PEBDL sont utilisés pour augmenter les propriétés mécaniques et l'étirabilité des films des homopolymères[5, 46, 47].

II. 6. APPLICATIONS DES POLYÉTHYLÈNES BASSE DENSITÉ

Premier plastique dans le monde en volume, le polyéthylène est un matériau universel même si sa consommation est encore plus élevée dans les pays développés que dans les autres[48].

Soixante-dix ans d'existence n'ont pas entamé la capacité de renouvellement du plus ancien des grands thermoplastiques[48].

De mise en œuvre facile, les PEBD sont utilisés pour de applications très variées telles que[46] :

- Films et housses rétractables.
- Films complexes.
- Emballages divers sous la forme de films d'enveloppement, de sacs et de sachets de moyenne et de petite contenances pour l'emballage des produits agroalimentaires (fruits, légumes, surgelés,...), des articles de l'industrie textile, des pièces mécaniques, des produits d'hygiène et de santé,...

Tableau II.1. Caractéristiques de différents polyéthylènes basse densité usuels[46].

Propriétés mesurées à 23 °C	Normes	Unités	PEBDR			PEBDL	mPEBDL
Propriétés physiques							
- Masse volumique	NF T 51-063	g/cm ³	0,918 à 0,935	0,916 à 0,927	0,916 à 0,925	0,915 à 0,935	0,915 à 0,925
- Indice de fluidité (190 °C ; 2,16 kg)	NF T 51-016	g/10 min	0,2 à 6	2 à 70	0,8 à 40	0,5 à 40	1 à 10
Propriétés thermiques							
- Température de fusion	NF T 51-621	°C	109 à 120	105 à 114	105 à 112	115 à 125	118 à 122
- Température maximale d'utilisation		°C	80 à 85		90	90
Propriétés mécaniques							
- Contrainte à la traction au seuil d'écoulement	NF T 51-034	MPa	8 à 15,5	7 à 10	7 à 9	10 à 17,5	12 à 14
- Résistance à la rupture	NF T 51-034	MPa	9 à 23	8 à 10	8 à 17	15,5 à 26	16 à 20
- Allongement à la rupture	NF T 51-034	%	150 à 1000	300 à 800	400 à 800	200 à 1000	≥ 700
- Module d'élasticité en traction	NF T 51-034	MPa	200 à 500	190 à 280	190 à 250	250 à 600	270 à 300
- Dureté Shore D	NF ISO 868	40 à 47

- Les sacs cabas, les sacs fournis en sortie de caisse, les sachets liasses : de formes très variées, les sacs , imprimés de 1 à 6 couleurs, sont utilisés dans la distribution des biens de consommation.
- Les sacs poubelles, d'un volume utile de 20 à 110 l, le plus souvent colorés en gris. les sacs poubelles en PEBD ont eu un développement important ces dernières années, aussi bien dans les ménages qu'auprès des collectivités.
- Films agricoles destinés aux applications suivantes :
 - Paillage : on pose sur le sol un film PEBD de 20 à 60 μm d'épaisseur, transparent, noir ou pigmenté, pour obtenir les effets principaux suivants :
 - * Réchauffement du sol permettant un développement racinaire important, un gain de précocité et une augmentation de la récolte ;
 - * Amélioration du bilan hydrique du sol par un bon contrôle de l'évaporation ;
 - * Captage et localisation du gaz carbonique émis par le sol ;
 - * Contrôle des mauvaises herbes avec des films noirs ou opaques.

Les films photofragmentables à base d'un copolymère E/CO (2% en masse de motifs CO) ou de compounds à base de PEBDL + additifs se sont développés en Europe pour le paillage du maïs. Ces films se dégradent au bout de 60 jours, ce qui évite leur enlèvement après la récolte. Exemples de cultures paillées : melons, asperges, fraises, tomates et plus récemment maïs.
 - Tunnels : il s'agit de petites constructions (hauteur 1m, largeur 2 m), couvertes d'un film en PEBD transparent d'une épaisseur de 60 à 80 μm , qui ne peuvent abriter que des cultures basses : melons, fraises, laitues, carottes,...
 - Serres, grands abris : la couverture est réalisée par un film PEBD d'une largeur de 6 à 12 m, d'une épaisseur de 180 à 200 μm et d'une durabilité de 2 à 4 ans.
Les serres et grands abris avec couverture en PEBD ont surtout remplacé les structures en verre pour la culture maraîchère à cause de leur prix de revient très faible. Ces constructions (longueur : 4 à 9m, hauteur : 3 à 3,5m) permettent de travailler à l'abri des intempéries et de mécaniser les principaux travaux.
 - Ensilage : les films noirs en PEBD, d'épaisseur comprise entre 130 et 150 μm , sont employés pour la protection et le stockage de la paille et des fourrages après récolte.
- Complexes à base de papier, de carton ou d'aluminium enduits de PEBDR employés comme matériaux d'emballage dans diverses industries.
- Agro-alimentaire : des emballages en forme de brique, constitués de PEBDR - carton - PEBDR pour le lait pasteurisé, ou de PEBDR - carton - PEBDR - aluminium - PEBDR pour le lait de longue conservation (UHT) ont eu depuis un certain temps un développement considérable au détriment des bouteilles en verre.
D'autres complexes en carton - PEBDR ou en aluminium - PEBDR sont utilisés pour le conditionnement des légumes surgelés et des biscuits.
- Tuyaux et tubes pour les adductions d'eau à des pressions inférieures à 6 bar, les évacuations d'effluents divers et comme tubes électriques.
- Câblerie où les bonnes propriétés mécaniques et électriques des PEBD sont mises à profit dans diverses applications:
 - Câbles de télécommunications ;
 - Câbles d'énergie.
- Corps creux tels que les jouets, les flacons pour le conditionnement de produits pharmaceutiques liquides ou solides, des détergents liquides tensioactifs ou non, de produits cosmétiques liquides ou pâteux, et en mélange avec du PEHD pour les bouteilles de lait pasteurisé.

II. 7. ASPECTS ECONOMIQUES

II. 7. 1. Investissement

L'investissement pour une unité de 100000 t/an capable de fabriquer toute la gamme des polyéthylènes basse densité peut être estimé à 55 M\$US (3300 M DA) (hors études et licences)[4].

L'entretien annuel est de l'ordre de 2,5% de l'investissement[4].

II. 7. 2. Installations en service

Si la capacité des premières installations industrielles était limitée à quelques milliers de tonnes par an, la taille des unités a rapidement augmenté permettant d'atteindre des capacités de production de 100000 puis 180000 t/an au cours des années soixante-dix à quatre-vingt-dix. Actuellement, certaines unités peuvent atteindre les 500000 t/an.

Les crises pétrolières et l'apparition du PEBDL sont venues contrarier une évolution ultérieure vers des unités de PEBD plus importantes. Pour la même raison, peu d'unités nouvelles ont été construites. Il en résulte qu'actuellement plus de 50% des réacteurs en service ont entre 20 et 30 ans[4,52].

II. 7. 3. Production dans le monde

Le tableau II.2 présente les capacités mondiales de production du PE (toutes qualités confondues).

En Algérie, il existe une seule unité de production de polyéthylène basse densité radicalaire qui est l'unité CPI/K de l'entreprise nationale des industries pétrochimiques (ENIP) se trouvant à Skikda.

Le prix du PEBD régénéré produit par l'unité TP1/R de Rouiba est de 44,50 DA/kg[53].

Tableau II.2. Production de PE dans le monde (en milliers de tonnes)[48]

Zone géographique	1987	1996	2001*	Croissance annuelle	
				1987/1996	1996/2001*
Monde	24713	38500	49100	Envir. 5,0%	Envir. 5,0%
Amérique du nord	9685	13786	16600	4,0%	3,8%
Amérique du sud	1097	2152	2900	7,8%	6,1%
Europe de l'ouest	6873	9755	11330	4,0%	3,0%
Europe de l'est	2177	1720	2120	- 2,5%	4,3%
Afrique/Moyen orient	767	1702	3110	9,3%	12,8%
Japon	2061	3135	3650	4,8%	3,1%
Asie-Pacifique (hors japon)	2053	6250	9390	13,2%	8,5%

* Valeurs estimées selon la référence.

Chapitre III.

**DÉGRADATION ET
STABILISATION DES
POLYÉTHYLÈNES BASSE
DENSITÉ**

III. DÉGRADATION ET STABILISATION DES POLYÉTHYLÈNES BASSE DENSITÉ

III. 1. INTRODUCTION

La compréhension des mécanismes de dégradation est de première importance puisqu'ils gouvernent l'évolution du matériau et sa durabilité. Ces processus sont en général très complexes. Ils sont la résultante d'une suite de mécanismes élémentaires, parfois inconnus, qui dépendent eux mêmes de nombreux facteurs[54] :

- la nature du polymère de base ;
- les additifs (antioxydants, stabilisants, charges) ;
- les impuretés de fabrication ;
- les défauts créés par la transformation ;
- les paramètres de l'environnement (rayonnement UV, température, O₂, H₂O, pollution,...).

Ces derniers sont considérés comme les principaux agents de dégradation des polymères.

Les mécanismes fondamentaux relatifs à un facteur de dégradation peuvent être encore considérablement perturbés par l'action simultanée d'un autre facteur, les effets synergiques étant particulièrement délicats à analyser au niveau des mécanismes réactionnels.

Les mécanismes ayant été appréhendés, d'autres difficultés subsistent, en particulier l'analyse des relations de causalité entre les mécanismes de base et la variation des propriétés fonctionnelles. L'oxygène combiné avec la chaleur ou le rayonnement solaire engendre des réactions de thermo-oxydation ou de photo-oxydation dont les dégâts sur les polymères sont connus : fragilisation, changement de couleur, dégradation d'aspect, perte de performances mécaniques initiales[54]. Chaque polymère réagit différemment à ces agressions.

Dans ce chapitre, nous décrirons les causes et les conséquences du vieillissement du PEBD et nous développerons les mécanismes de dégradation de ce polymère. En dernier lieu, nous décrirons les différents types de stabilisants (antioxydants et photostabilisants) qui sont incorporés au polyéthylène afin d'atténuer le phénomène de vieillissement.

III. 2. CAUSES ET CONSÉQUENCES DE LA DÉGRADATION DU PEBD

La détérioration et la dégradation des polymères, en général, et le PEBD, en particulier, est dépendante de plusieurs facteurs.

Il y a les facteurs internes liés à la nature du polymère[54 - 56] :

- La structure physique ;
- La structure chimique ;
- Le taux de cristallinité ;
- La morphologie des cristaux ;
- L'orientation moléculaire ;
- Les molécules liens.

Il y a aussi les facteurs externes liés à l'environnement surtout pour les matériaux qui sont utilisés à l'extérieur et qui sont soumis à des agressions diverses dues à cet environnement telles que[54 - 57] :

- Le rayonnement solaire ;
- L'oxygène ;
- La température ;
- Les polluants atmosphériques ;
- Les micro-organismes ;
- Le vent, la pluie,...

Les matériaux en général et le PEBD en particulier durant leur exposition prolongée aux agressions extérieures, subissent un vieillissement caractérisé par une altération lente et irréversible de leurs propriétés fonctionnelles suite à des modifications au niveau moléculaire. Celles-ci peuvent être résumées en[55] :

- Une modification de la structure chimique ;
- Une variation de la masse moléculaire ;
- Une perte des propriétés mécaniques (fragilisation, rigidité,...) ;
- Un changement d'aspect à la surface (couleur, craquelures,...) ;
- Une perte de stabilisants.

III . 3. MÉCANISMES DE VIEILLISSEMENT DU PEBD

Le PEBD peut subir six sortes de dégradations[55,56] :

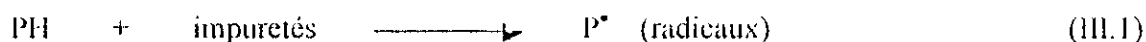
- Dégradation thermique ;
- Dégradation oxydative ;
- Dégradation radioactive ;
- Dégradation chimique sous contrainte mécanique ;
- Dégradation chimique en milieu réactif ;
- Dégradation biologique.

Dans ce paragraphe, nous développerons les mécanismes de vieillissement les plus courants qui sont la thermo-oxydation et la photo-oxydation. Ce sont également les modes de dégradation que subissent les polyéthylènes régénérés utilisés dans notre étude.

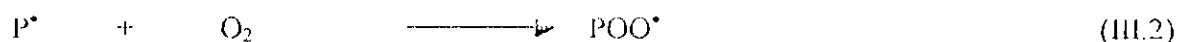
III . 3 . 1. La thermo-oxydation

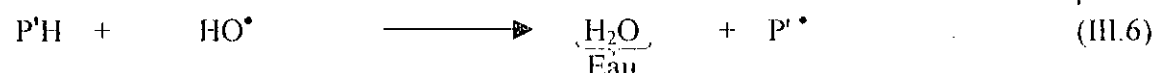
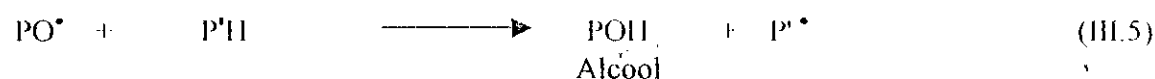
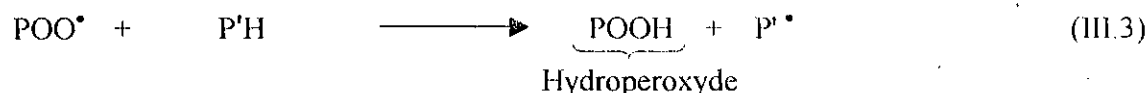
La sensibilité des polyéthylènes à la thermo-oxydation est généralement due à la présence d'impuretés, d'hydroperoxydes et des groupes carbonyles formés lors de la transformation du PE à hautes températures[55 - 58]. Le vieillissement par thermo-oxydation peut être aussi dû à une exposition prolongée à des températures modérées de ce même polymère[55]. Ce phénomène procède selon un processus de réactions radicalaires en chaîne. Le mécanisme est constitué de plusieurs étapes très complexes et est influencé par plusieurs facteurs : oxygène, pression, température, structure moléculaire, épaisseur de l'échantillon, ... Il existe ce que l'on appelle un schéma standard des mécanismes d'oxydation que l'on peut schématiser comme suit[55,56] :

- Initiation :

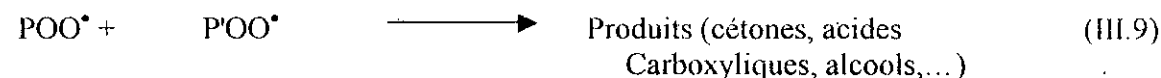
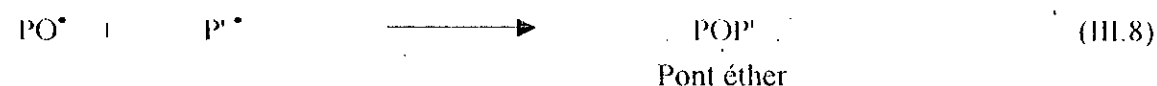


- Propagation :





- Terminaison :



III.3.1.1. Initiation

C'est une réaction lente qui consiste en un arrachement d'un atome d'hydrogène de la chaîne du polymère qui conduit à la formation d'un radical libre alkyle[55].

La présence d'impuretés dans la matrice du polymère favorise la réaction d'initiation. Ces impuretés sont soit des restes de catalyseurs, des traces de métal provenant de l'usure des machines ou des irrégularités structurales (insaturations vinyliques, points de ramification, hydroperoxydes,...)[55].

III.3.1.2. Propagation

La réaction (III.2) consiste en la transformation des radicaux primaires P^\bullet en radicaux peroxydes POO^\bullet . Cette réaction est la plus rapide du processus et ne va pas contrôler la cinétique globale.

La réaction (III.3) gouverne la vitesse de propagation du processus ; il s'agit d'un arrachement d'un atome d'hydrogène porté par les atomes de carbone des chaînes normales et ceux portés par les atomes de carbone situés en α des insaturations vinyliques qui générera des hydroperoxydes (POOH).

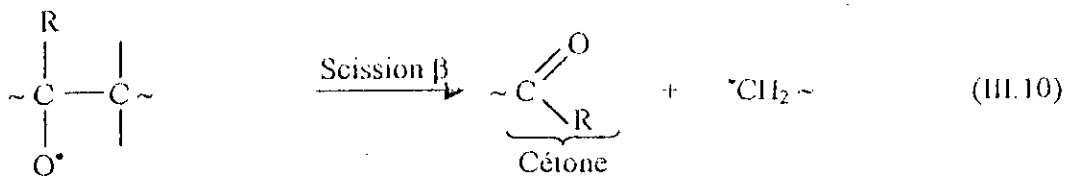
Le radical peroxyde est responsable de la propagation de l'oxydation de la chaîne des polyoléfines. Des études faites sur le vieillissement ont mis en évidence, lors d'une oxydation par radiation γ , la présence du radical peroxyde qui conduit à la formation d'un hydroperoxyde et d'un radical alkyle. Ils ont montré que la concentration du radical peroxyde est inversement

proportionnelle à celle du groupe hydroperoxyde. Ce dernier constitue le produit intermédiaire clé dans la propagation de l'oxydation à d'autres chaînes, puisque la décomposition de celui-ci peut mener à des réactions de réticulations qui est l'étape cruciale de la dégradation[55].

III. 3. 1. 3. Terminaison

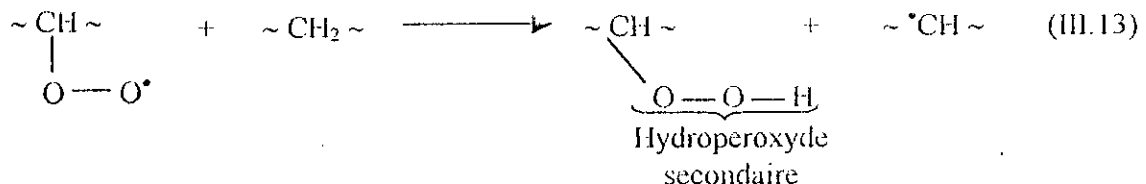
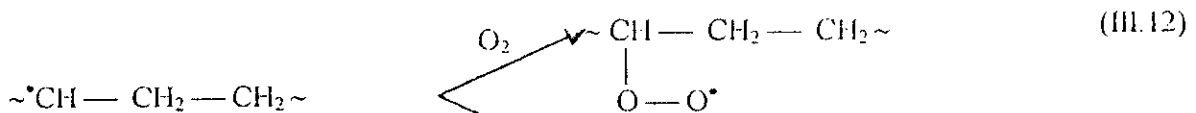
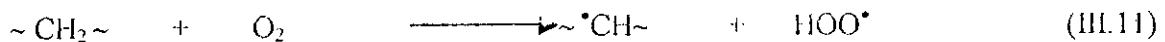
La recombinaison des radicaux libres entre eux donne naissance à des produits inactifs. Des réactions de réticulation (P — P, P — O — P,...) dues à l'insuffisance de la quantité d'oxygène par rapport au nombre de radicaux ont été établies.

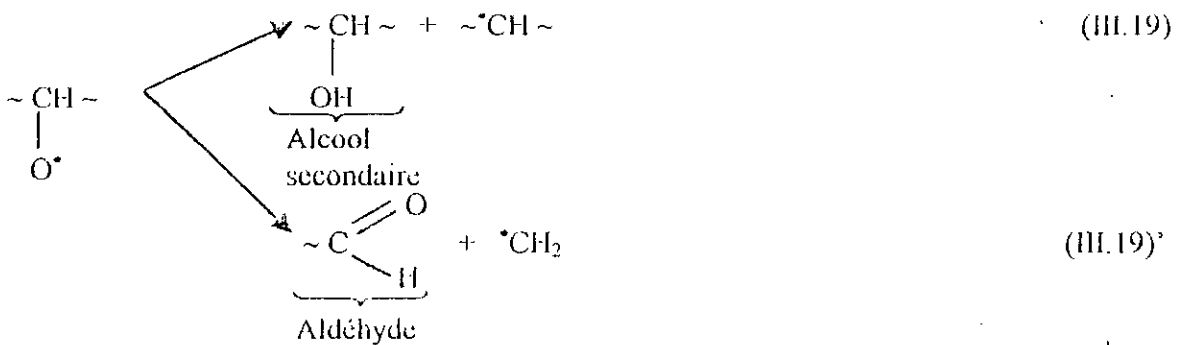
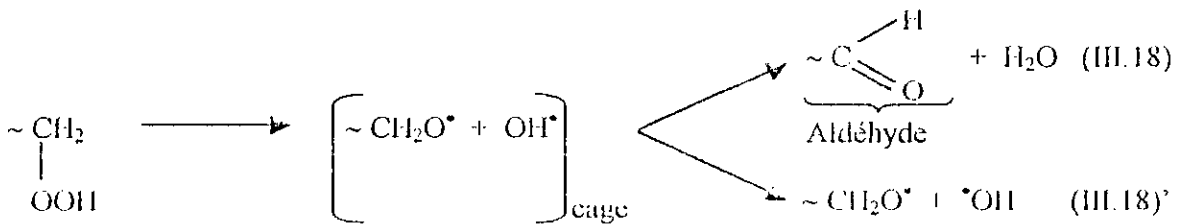
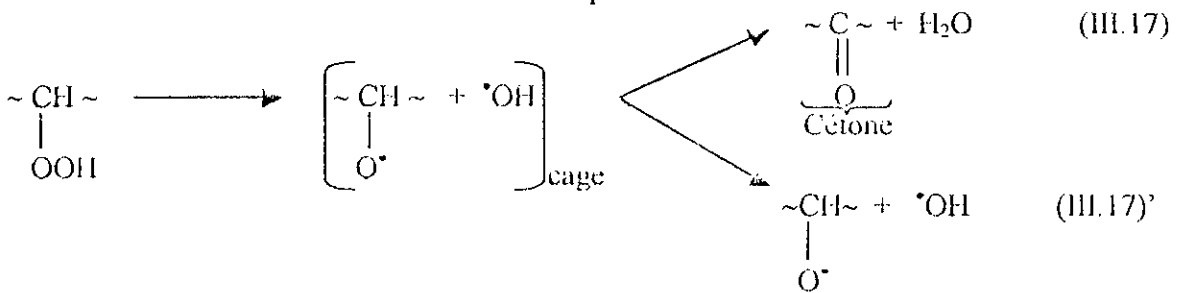
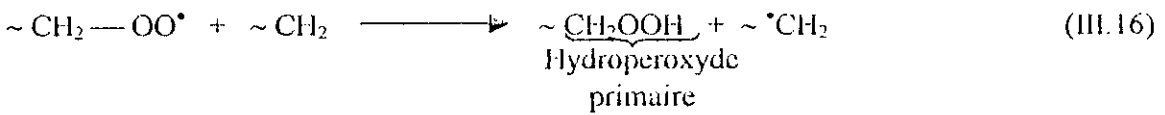
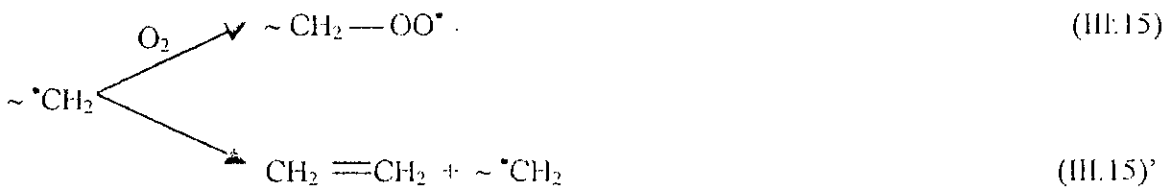
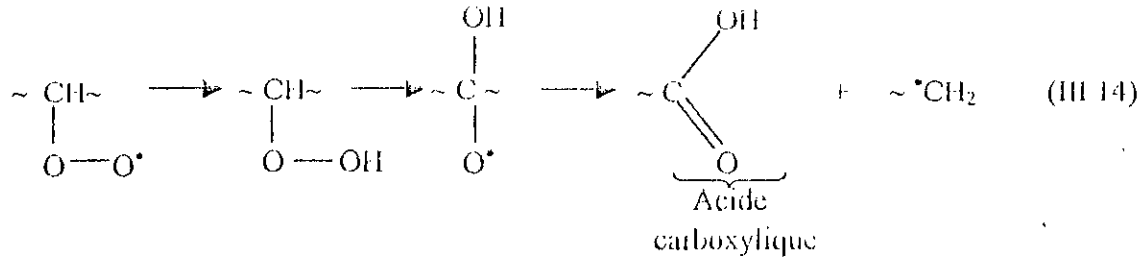
Les radicaux alkoxy (PO*) peuvent arracher un atome d'hydrogène d'une chaîne donnant naissance à un alcool (POH), ou ils peuvent subir des réactions intramoléculaires de scission - β pour former une cétone et un nouveau radical alkyle. Cette réaction conduit principalement à des coupures de chaînes qui entraînent la fragilisation du matériau.

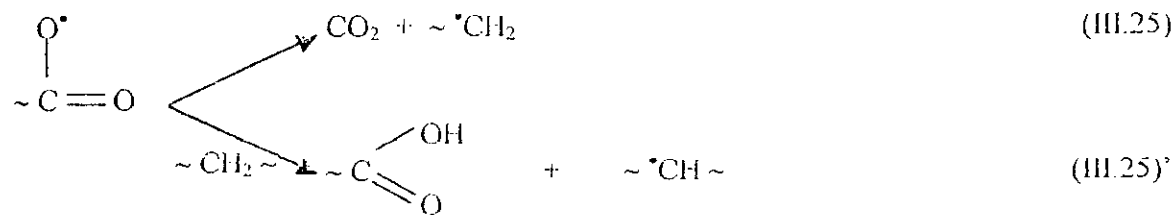
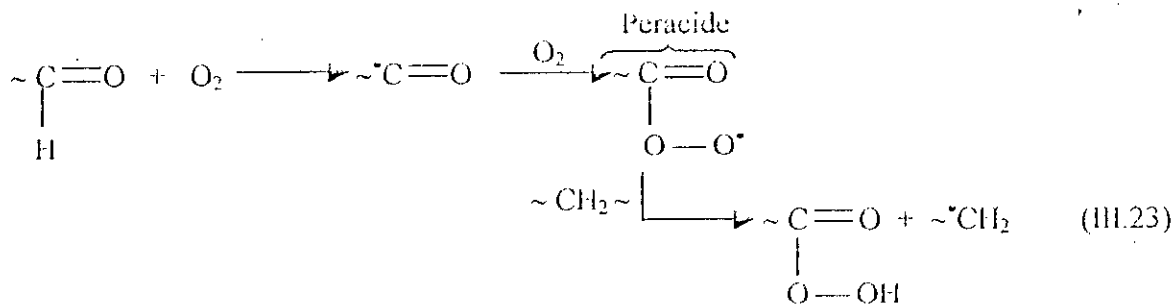
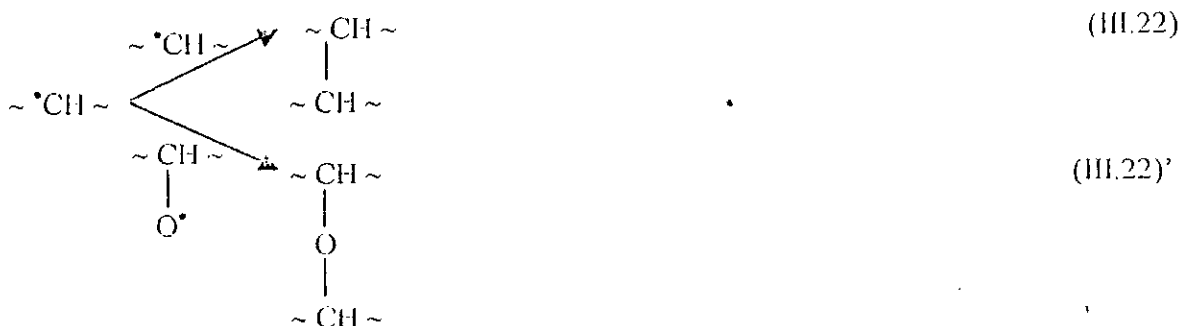
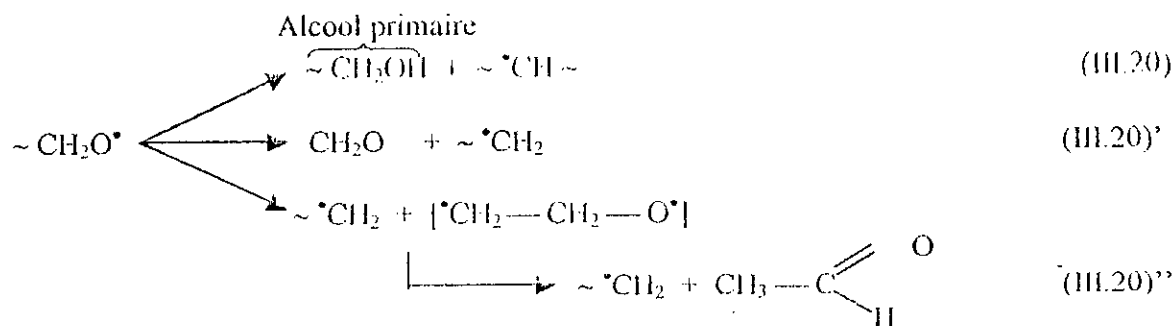


La recombinaison de deux radicaux peroxydes secondaires terminera la réaction de propagation en donnant naissance à une cétone et un alcool. Les radicaux peroxydes tertiaires forment des peroxydes.

Tüdös et Iring (cités par la référence[55]) ont proposé un mécanisme détaillé de l'oxydation thermique de polyéthylène. Il est donné comme suit :







III.3.2. La photo-oxydation

C'est l'aspect le plus important du vieillissement climatique. Il a fait l'objet du plus grand nombre de publications[59 - 61].

Le spectre solaire (figure III.1) contient 2 à 7% de radiations UV qui transportent assez d'énergie pour exciter certains groupes chimiques ayant une absorption sélective dans ce domaine spectral (figure III.2).

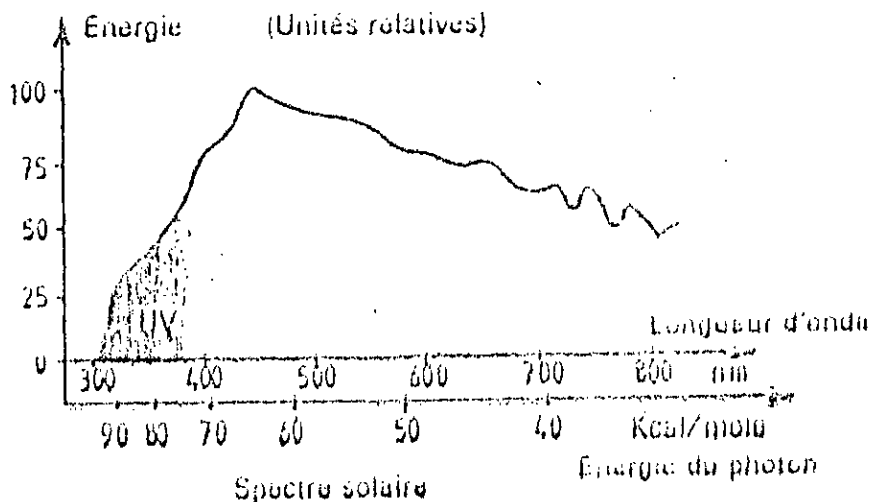


Figure III.1. Spectre solaire[56]

Les caractères généraux du vieillissement photo-oxydant sont les suivants[55, 56, 59] :

- Seuls les photons absorbés peuvent donner lieu à des réactions or les motifs structuraux des polymères industriels sont pour la plupart totalement transparents donc la photosensibilisation résulte essentiellement d'impuretés ou irrégularités structurales.
- Pour des raisons d'imperméabilité relative aux UV ou à l'oxygène, le vieillissement est essentiellement un phénomène de surface.
- Dans la plupart des cas, on est en présence d'une oxydation amorcée par l'irradiation UV. Cette oxydation se traduit essentiellement par des coupures de chaînes.
- Ces coupures de chaînes entraînent une chute des propriétés mécaniques, essentiellement des propriétés à la rupture.

Le mécanisme réactionnel de la photo-oxydation est le même que celui présenté pour la thermo-oxydation avec certains aspects spécifiques décrits ci-après[55] :

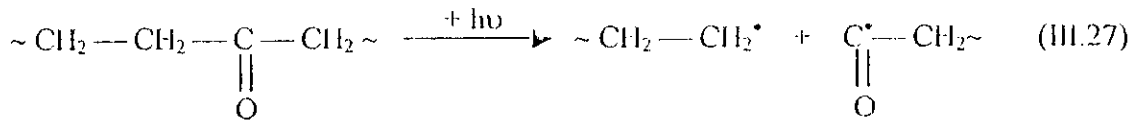
- Les hydroperoxydes, malgré leur absorptivité molaire très faible dans le proche UV ($\epsilon \leq 1$ l/mol/cm) qui les rend indétectables par spectrophotométrie UV-Visible, sont très instables :



D'où le caractère auto-entretenu de la cinétique de photo-oxydation, le processus pouvant démarrer grâce à la présence d'une quantité insignifiante de photosensibilisateurs.

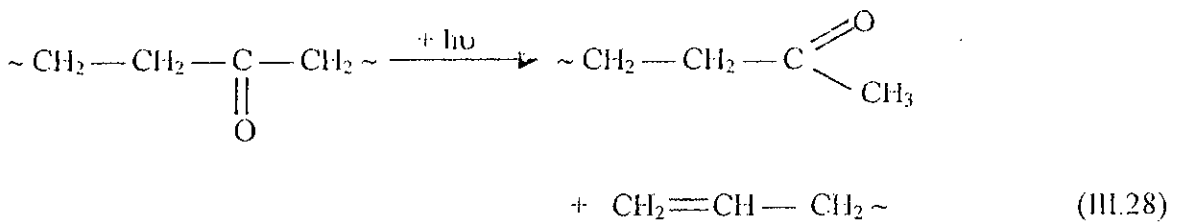
- Les cétones, en particulier produites dans les réactions de terminaison, sont également photo réactives. On cite en particulier les mécanismes de Norrish (I) et (II)[55,56,59] :

• Réaction de Norrish (I) :



Ces radicaux peuvent amorcer l'oxydation de nouvelles chaînes.

• Réaction de Norrish (II):



On remarquera que ces deux mécanismes conduisent à des coupures du squelette macromoléculaire dont les effets s'ajoutent à ceux déjà connus de la coupure β des radicaux alkoxydes.

Les cétones contribuent, au moins via le mécanisme (I), au caractère auto-entretenu de la réaction .

- Les réactions de photo-oxydation, qui comportent des étapes radicalaires, sont activées par une élévation de température. Les énergies d'activation apparentes sont notablement plus faibles que pour la thermo-oxydation[55].

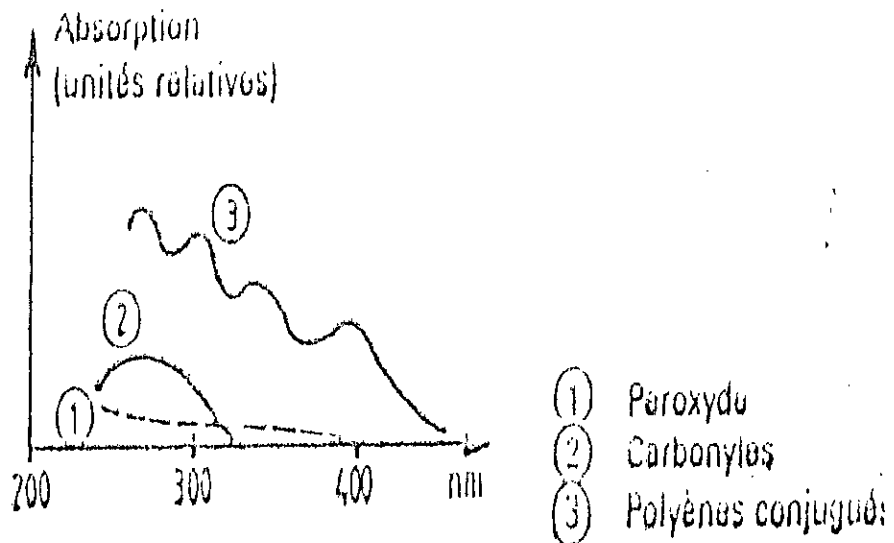


Figure III.2. Absorption de structures pouvant exister dans les polymères[56].

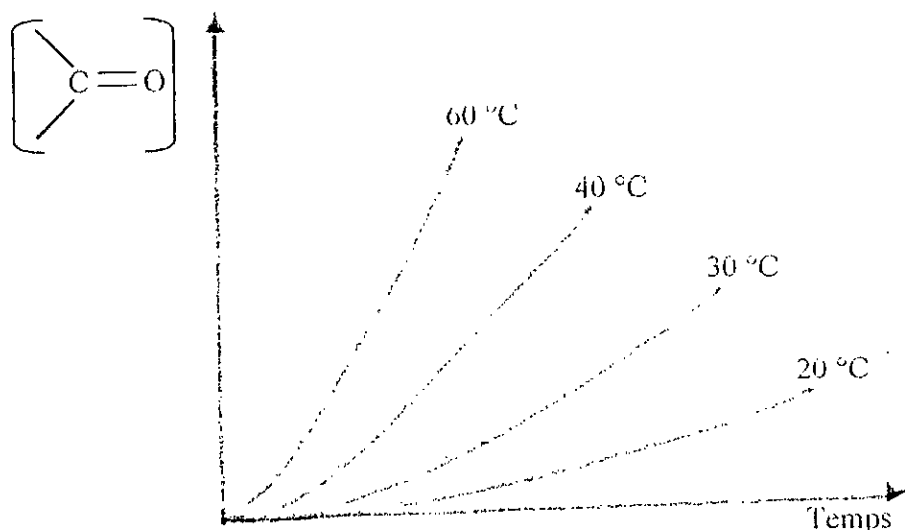


Figure III.3. Evolution de la concentration des groupes carbonyles en fonction du temps de vieillissement photo-oxydant à différentes températures de films de PEBD[57].

III. 4. PRODUITS D'OXYDATION

Les produits générés par l'oxydation, quel que soit son mode (photochimique, thermique), sont généralement les mêmes. Ces produits sont identifiables grâce à la spectroscopie infrarouge. Il s'agit en général des groupes peroxydes, hydroperoxydes, carbonyles, vinyliques et hydroxyles. Une étude comparative des quantités de produits obtenues par différents modes de dégradation du PEBD a été rapportée (tableau III.1).

Tableau III.1. Quantités de produits obtenus sous différents modes de vieillissements[55].

Groupements fonctionnels	Dégradation mécano chimique (%)	Oxydation thermique (%)	Photo-oxydation (%)
Acide carboxylique	52	43	25
Cétone	44	35	21
Aldéhyde	—	—	21
Ester	—	14	—
γ -Lactone	04	08	07
Vinylique	—	—	26

III. 5. LA STABILISATION

Le polyéthylène est un polymère ayant des propriétés exceptionnelles qui doivent être maintenues surtout lorsque l'usage est externe et que des agents extérieurs peuvent conduire à son oxydation et à la perte de ses propriétés.

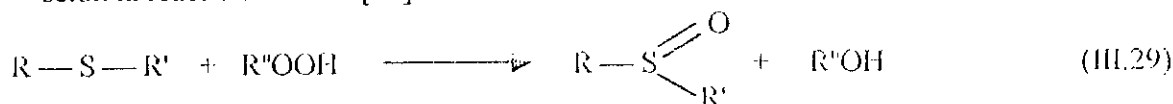
Pour cela l'usage d'additifs de stabilisation communément appelés stabilisants est nécessaire pour retarder, ralentir ou inhiber les processus responsables d'altérations de la structure pendant la mise en œuvre ou l'utilisation de ce matériau[62].

Les principaux types de stabilisants incorporés aux polyéthylènes sont surtout les antioxydants (antioxygènes) et les photostabilisants (stabilisants « lumière »)[62, 63].

III. 5. 1. Les antioxydants (ou antioxygènes)

Ce sont des stabilisants qu'on incorpore aux polyéthylènes dans le but de retarder l'oxydation thermique au cours de la transformation et de l'utilisation[62, 63]. Ils sont utilisés en concentration généralement inférieure à 1% (sauf le noir de carbone) et dans ces conditions ils ne modifient pas sensiblement la couleur et les propriétés physiques du polymère. Près de 60% de la production d'antioxydants sont consommés par les seuls PE et PP. On distingue deux classes d'antioxydants qui diffèrent par leurs actions[62, 63] :

- Les antioxydants primaires : ce sont des composés qui contiennent un atome d'hydrogène labile. Il réagit avec les radicaux libres (RO₂[•]) pour bloquer leur propagation.
- Les antioxydants secondaires : ceux-ci agissent par décomposition des hydroperoxydes formés au cours de la propagation. Les plus importants sont les phosphites et les thioethers. Ils décomposent les hydroperoxydes en produits stables tels que les alcools selon la réaction suivante[55] :



Des exemples d'antioxydants sont présentés dans la figure III.4.

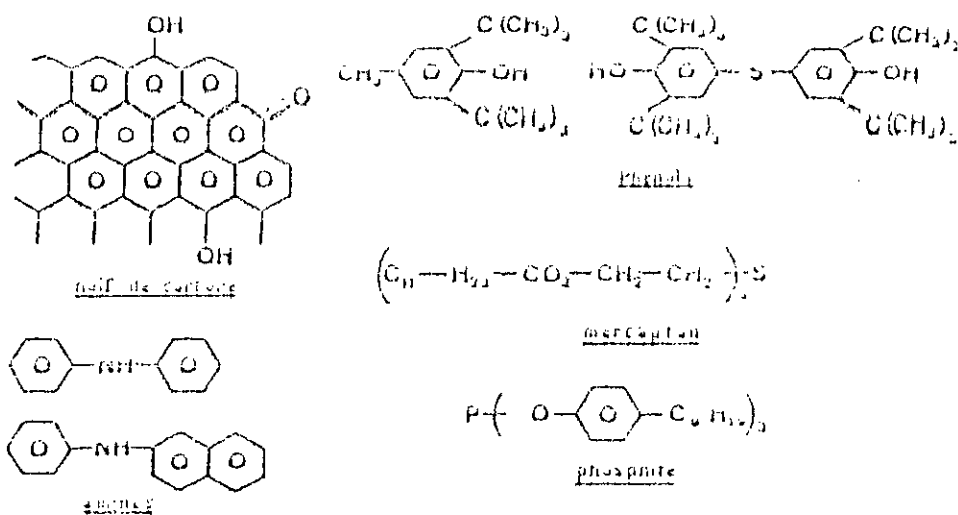


Figure III.4. Exemples d'antioxydants[56].

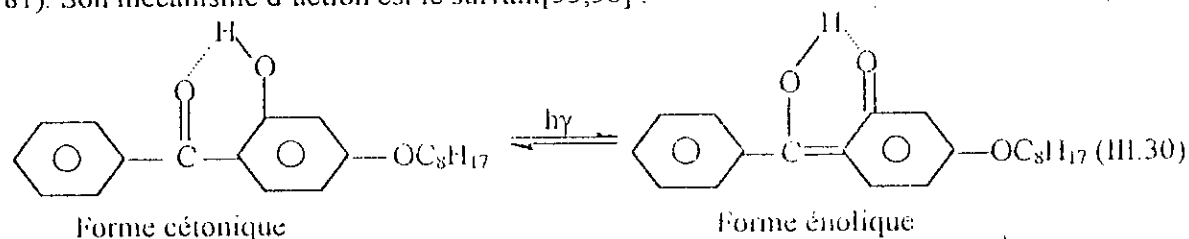
III. 5. 2. Les photostabilisants (ou stabilisants « lumière »)

Les principaux photostabilisants appelés aussi stabilisants « lumière » appartiennent à quatre familles[62, 63] :

III. 5. 2. 1. Les absorbeurs de rayons UV

Le mécanisme d'action de ces produits s'explique par la conversion de la radiation UV de haute énergie en chaleur inoffensive pour le polymère. Ces substances doivent être stables à la lumière.

Pour le PEBD, les absorbeurs les plus importants sont l'hydroxybenzophénone et l'hydroxybenzotriazole. De nos jours, ces produits sont souvent utilisés en association avec d'autres systèmes photo-protecteurs ou bien seuls dans le cas de la protection de matériaux d'emballage. Leur inconvénient principal provient du fait qu'il faut une certaine profondeur d'absorption (épaisseur de couche) pour assurer la protection d'un film. Pour les épaisseurs inférieures à 100 microns la protection ne sera que partielle. En outre, les quantités utilisables sont limitées par des aspects de compatibilité et dépendent beaucoup de l'ensemble de la formulation. Ces substances absorbent fortement dans le proche UV ($\lambda = 300$ nm). Comme exemple d'absorbeur UV, on peut citer l'hydroxy-2 octoxy -4 Benzophénone (Chimasorb 81). Son mécanisme d'action est le suivant[55,56] :



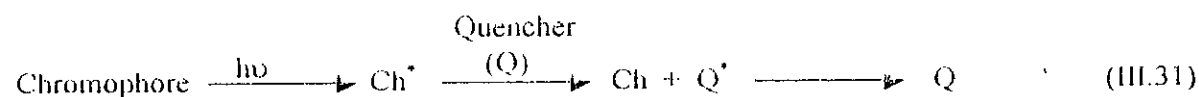
Il absorbe les photons en dissipant leur énergie sous forme de chaleur et désactive l'état excité par le mécanisme de tautomérie (passage de la forme cétonique à la forme énol pour revenir ensuite à la forme initiale par l'intermédiaire de la liaison hydrogène).

III. 5. 2. 2. Les agents bloquants (ou quenchers)

Ce nom s'applique aux composés photo-protecteurs qui captent et évacuent l'énergie absorbée par les chromophores présents dans le film de polyéthylène comme par exemple, les hydroperoxydes. L'énergie peut être dissipée sous forme de chaleur.

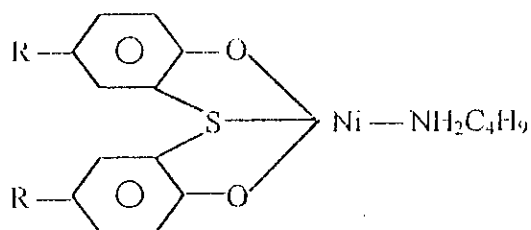
Les agents bloquants sont intéressants en ce que leur action ne dépend pas de l'épaisseur du film. Les exemples les plus connus de cette classe sont les composés organiques du nickel qui en réalité ne sont pas uniquement des bloquants car ils décomposent également les hydroperoxydes et absorbent les radicaux.

Les agents bloquants sont aussi appelés extincteurs de l'état excité car ils sont capables de désactiver les états excités des chromophores. Ces derniers reviennent à l'état fondamental, en transférant leur excès d'énergie électronique vers les extincteurs suivant la réaction :



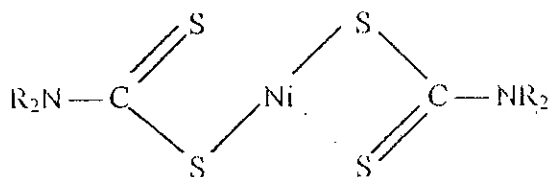
L'extincteur idéal est celui qui dissiperait l'excès d'énergie complètement sans être détruit par les radicaux oxygénés (RO^* , ROO^* , HO^* , ...).

Exemple de quencher : le nickel thiophénolamine chélaté (Cyasorb 1084)[55,56,62] :



III . 5 . 2 . 3. Agents de décomposition des hydroperoxydés

Il existe plusieurs agents de décomposition des hydroperoxydes. L'exemple type de ces composés est le Ni-alkyldithiocarbamate[62, 63] :



Au moment où la destruction des hydroperoxydes prend place, la vitesse d'initiation diminue et la photo-oxydation est partiellement arrêtée. Ils peuvent aussi capter des radicaux.

III . 5 . 2 . 4. Absorbeurs de radicaux (ou capteurs de radicaux)

Les absorbeurs de radicaux les plus connus et les plus utilisés sont les amines bloquées stériquement connues internationalement sous le nom de HALS (Hindered Amines Light Stabilisers)[64]. Elles n'absorbent pas la lumière au-delà de 250 nm et n'agissent donc pas comme absorbeurs d'UV ou agents bloquants. On peut les considérer comme absorbeurs de radicaux. Leur mécanisme d'action est schématisé sur la figure III.5. Ce modèle explique la très longue durée d'action des stabilisants HALS et donc la stabilité élevée conférée aux matériaux.

Il existe plusieurs types de HALS ayant le même groupe actif et qui sont différents par la grosseur de la molécule (HALS monomère ou oligomère). Des exemples sont présentés sur la figure III.6.

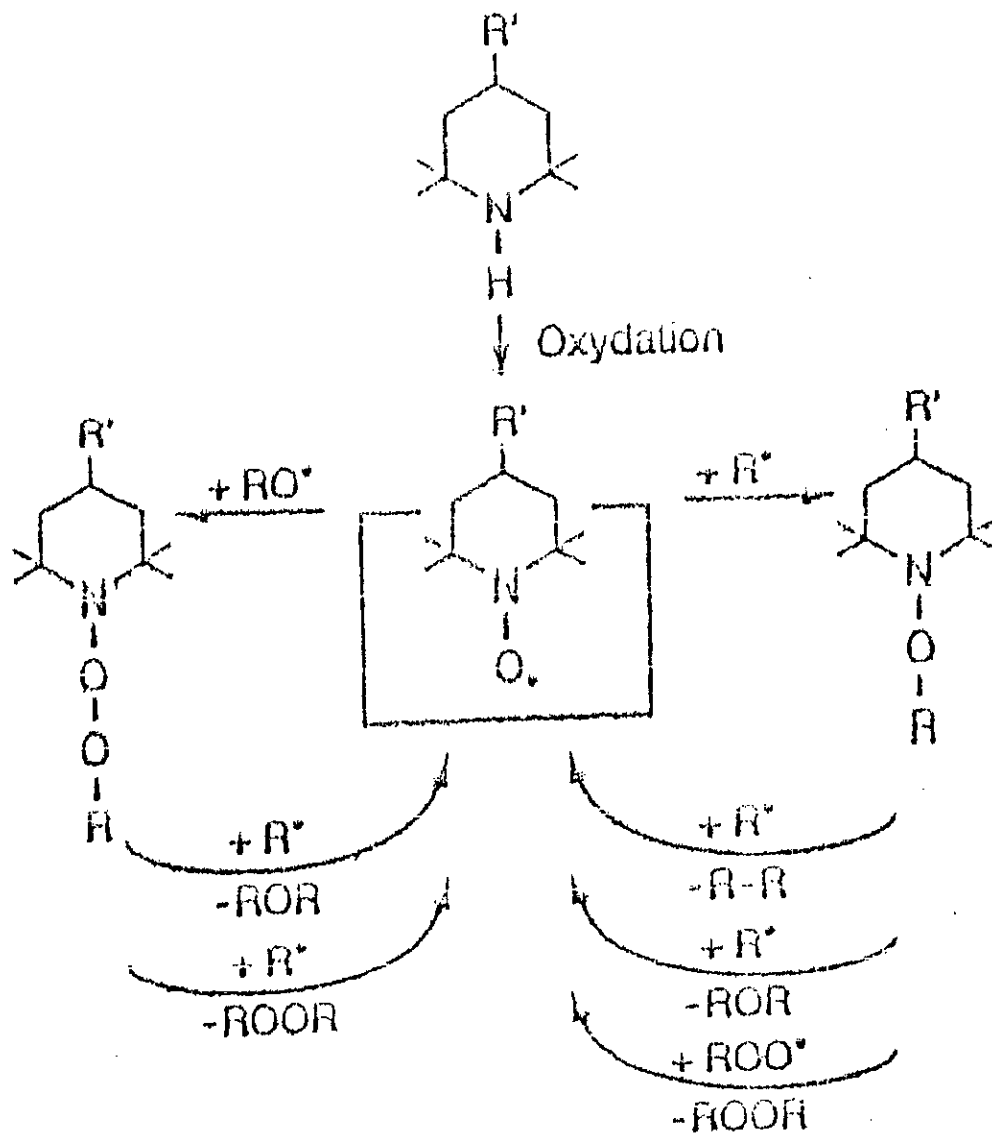


Figure III.5. Mécanisme d'action des HALS[64].

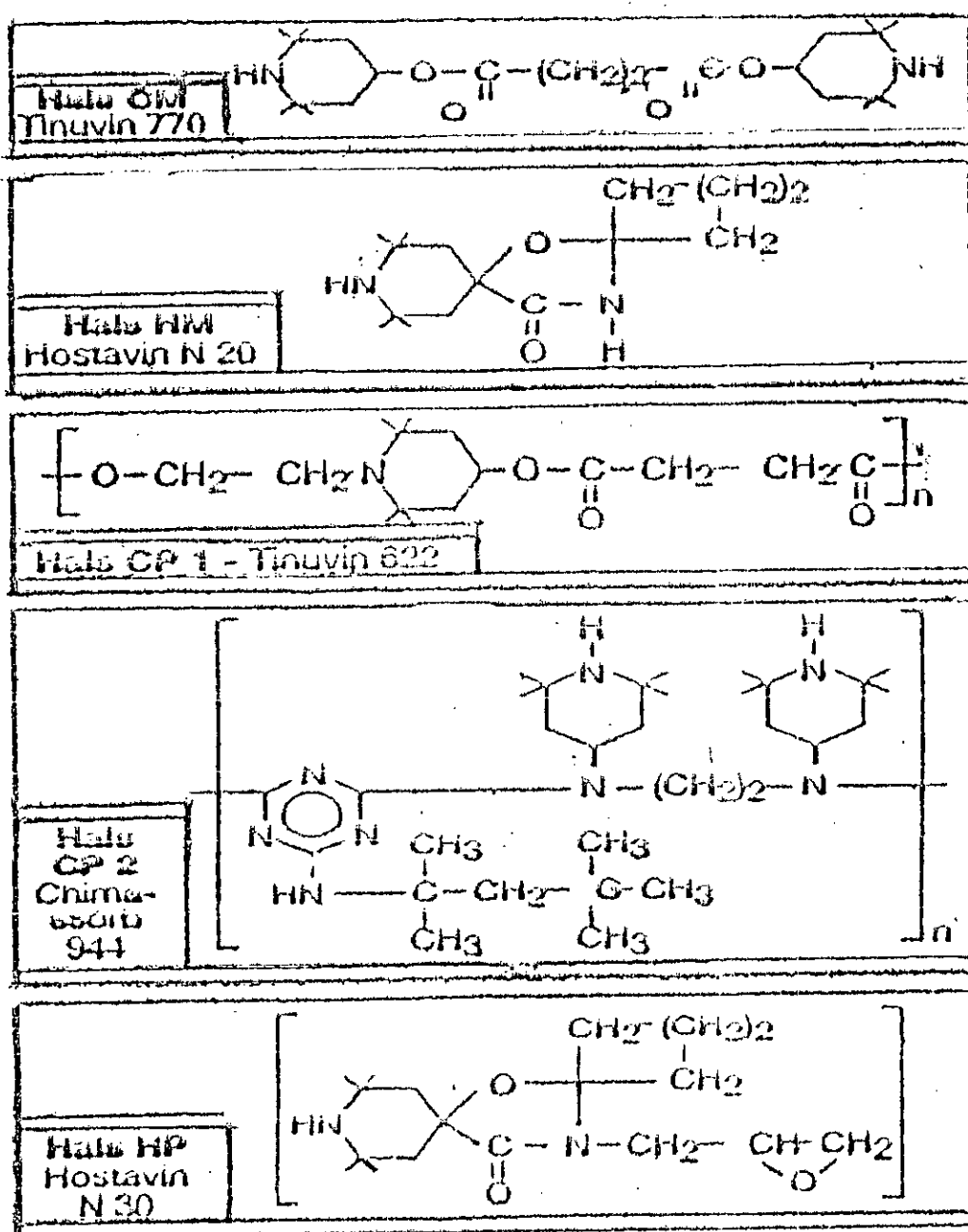


Figure III.6. Types standards de HALS[64].

Chapitre IV.

**MÉTHODES DE CARACTÉRISATION
UTILISÉES**

IV. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION UTILISÉES

IV . 1. INTRODUCTION

Il existe de nombreuses techniques et méthodes qui permettent de caractériser les propriétés des polymères en général et du PEBD en particulier.

Ces techniques mettent en évidence les propriétés physico-chimiques, les propriétés mécaniques ainsi que le comportement au vieillissement.

Dans ce chapitre, nous développerons les techniques et méthodes utilisées pour la caractérisation des PEBD régénérés étudiés.

IV . 2. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

IV . 2 . 1. Mesure de la masse volumique

La masse volumique ρ est la masse par unité de volume d'une matière à une température donnée T (°C).

La masse volumique d'un plastique pris 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.

Suivant l'état physique dans lequel peut se trouver un même plastique (état compact, poudre ou granulé, structure alvéolaire), sa masse volumique peut varier de façon considérable (pour un polystyrène, elle peut varier de 1100 kg/m^3 à l'état compact à 9 kg/m^3 à l'état alvéolaire). Il est donc nécessaire de distinguer :

- la masse volumique réelle ρ : masse volumique de la matière à l'état compact ;
- la masse volumique apparente ρ_0 : masse volumique de la matière sous forme de granulés ou de poudre.

Dans notre étude, nous avons mesuré la masse volumique de la matière à l'état compact en utilisant la méthode dite par immersion (NF T 51-561)[65].

Cette méthode s'applique aux thermoplastiques, thermodureissables, élastomères et adhésifs thermodureissables, à l'exception des plastiques alvéolaires et des polymères présentant des réactions structurelles ou chimiques au contact du milieu d'immersion. Elle permet en particulier la détermination de la masse volumique à l'état fondu.

Elle est basée sur le principe d'Archimède utilisant une poussée hydrostatique dans un liquide de masse volumique connue à la température de la mesure. L'éprouvette est pesée seule dans l'air. Le porte-éprouvette immergé dans le liquide d'immersion est pesé seul, puis avec l'éprouvette.

La masse volumique ρ_t du plastique à la température d'essai est calculée au moyen de la formule :

$$\rho_t = \frac{M_E \times \rho_L}{M_E + (M_F - M_P)} \quad (IV.1)$$

ρ_L (g/m^3) étant la masse volumique du liquide d'immersion à la température d'essai ;
 M_i (g) la masse de l'éprouvette dans l'air ;
 M_p (g) la masse du porte-éprouvette dans le liquide d'immersion ;
 M_f (g) la masse de l'ensemble, porte-éprouvette et éprouvette dans le liquide d'immersion, à l'issue du temps de séjour.

La connaissance de la masse volumique des plastiques à l'état fondu est utilisée pour effectuer des calculs rhéologiques (alimentation et remplissage des moules,...).

IV . 2 . 2. Mesure de la fluidité à chaud

La fluidité à chaud des matières thermoplastiques est une des propriétés qui permet de caractériser, pour chaque matière thermoplastique, les différents types existants. Sa connaissance aide à choisir un type donné par méthode de transformation et donne des informations sur les conditions de moulage à adopter pour un produit déterminé [66].

L'essai pour la détermination de l'indice de fluidité à chaud des thermoplastiques en masse (IF ou MFI- melt flow index) consiste à mesurer la masse de matière traversant une filière normalisée sous l'action d'une pression exercée par une force définie appliquée sur le piston pendant un temps donné (10 min) et à une température fixée, comprise entre 150 et 300 °C (entre 190 et 230 °C dans la majorité des cas). L'appareillage utilisé est un plastomètre d'extrusion pouvant recevoir une filière en carbure de tungstène ou en acier trempé de 8 mm de hauteur et dont le diamètre est de 1,18 mm ou de 2,095 mm.

La température et la masse appliquée sur le piston sont indiquées dans la spécification particulière à chaque matériau (les masses appliquées en général sont : 21,6 kgf ou 2,16 kgf).

L'appareil de mesure (le plastomètre) se compose, en général, des parties suivantes (figure IV.1) :

- Un cylindre à axe vertical de diamètre intérieur de 0,55 mm, en acier, fixé verticalement et isolé thermiquement.
- Un piston évidé en acier coulissant à l'intérieur du cylindre.
- 03 masses amovibles pouvant être fixées sur le sommet du piston (2,16 kgf, 5 kgf et 21,6 kgf).
- Un thermomètre pour la vérification de la température.
- Un système de chauffage permettant de maintenir le polyéthylène à une température donnée.
- Un dispositif de mesure de la température.
- Une filière de 2,095 mm de diamètre se plaçant à la partie inférieure du cylindre.
- Une filière de 1,18 mm de diamètre interchangeable avec la précédente.
- Une balance de précision de $\pm 0,5$ mg pour la pesée des échantillons.

IV . 2 . 3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique très utilisée pour l'identification et la détection des groupements chimiques présents dans un polymère ou ceux induits par la dégradation de celui-ci. Elles nous informent aussi sur la distribution des constituants majeurs de la chaîne macromoléculaire, la cristallinité et les ramifications de la chaîne du polymère[67]. Dans le cas du PEBD, elle a été utilisée pour l'identification des produits d'oxydation[13,55,57,59,68].

Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'onde sont inférieures à celles des ondes radio (entre 4000 et 400 cm^{-1}).

La fréquence de la radiation absorbée est liée à la différence d'énergie associée aux rotations et aux vibrations des groupements fonctionnels (carbonyle, vinyle, hydroxyle,...).

La spectroscopie IR permet l'étude qualitative (position des bandes dans le spectre IR) ou quantitative (l'aire de la bande caractéristique)[67].

L'absorption de la radiation IR suit la loi de Beer-Lambert[67] :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I_1} \right) = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{IV.2})$$

Avec: A : absorbance.

I_0 : intensité de la radiation incidente ;

I_1 : intensité de la radiation transmise ;

ϵ : coefficient d'extinction molaire (l/mol.cm) ;

l : épaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau (cm) ;

C : concentration de l'espèce absorbante (mol/l).

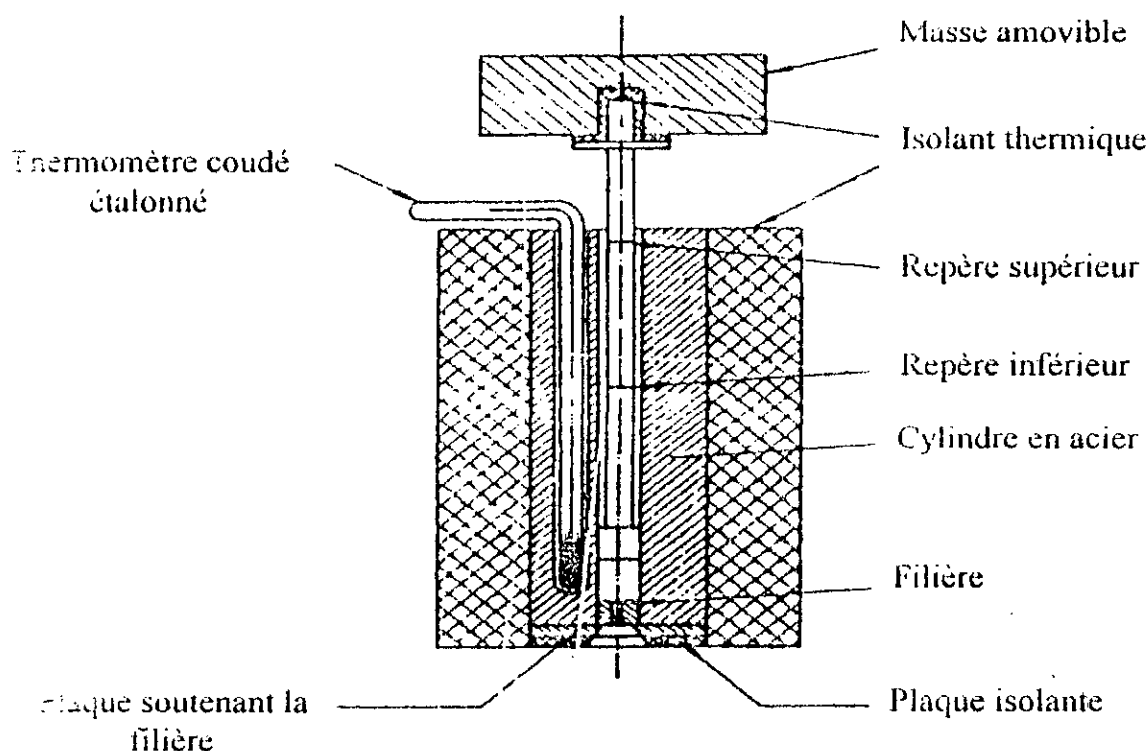


Figure IV.1. Schéma d'un plastomètre[66].

IV.2.4. Spectroscopie ultraviolette

La spectroscopie ultraviolette 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 (exemples : antioxydants)[55,56,66].

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.

La région ultraviolette du spectre électromagnétique s'étend de 10 à 380 nm, le domaine du proche ultraviolet accessible aux appareils munis d'une optique en quartz s'étend de 200 à 380 nm.

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 a tendance à déplacer les bandes d'absorption caractéristiques vers les grandes longueurs d'onde[67].

Comme en spectroscopie IR, l'absorption dans l'UV suit la loi de Beer-Lambert.

IV. 3. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES INSTANTANÉES

IV. 3. 1. Essai de traction

L'essai de traction permet une étude expérimentale du comportement, jusqu'à la rupture instantanée, d'un polymère donné.

Cet essai s'effectue sur des éprouvettes sous forme d'haltères normalisées (figure IV.2) dont les têtes sont fixées dans les mors (mâchoires) d'un dynamomètre (machine de traction).

Ces éprouvettes peuvent être[69] :

- 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 est peu représentative (peu de pièces sont moulées par compression) ;
- Moulées par injection généralement, injection d'un bout de l'échantillon.

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.

On détermine les contraintes et allongements à la rupture à partir de la courbe de traction (contrainte – déformation) (figure IV.3).

On définit :

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

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad ; \quad \text{où :} \quad (IV.3)$$

σ_r 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) (section initiale).

- La contrainte au seuil haut d'écoulement σ_{sh} : quotient de la force appliquée au début de la striction de l'échantillon par la section initiale. On se sert généralement de cette contrainte comme limite d'élasticité ce qui n'est pas rigoureux mais simplement pratique.
- Module d'élasticité (ou module de Young) : il n'y a pas souvent comme pour les métaux, une partie linéaire au début de la courbe ; nous sommes alors amenés à définir deux sortes de modules (figure IV.4) :

- Module tangent déterminé à partir de la tangente à l'origine de la courbe contrainte - déformation :

$$E_T = \sigma_1 / \epsilon_1 \tag{IV.4}$$

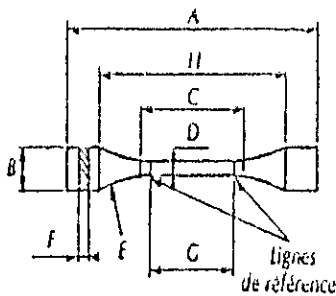
- Module sécant déterminé pour une déformation conventionnelle :

$$E_S = \sigma_2 / \epsilon_2 \quad ; \quad \epsilon_2 \text{ fixé} \tag{IV.5}$$

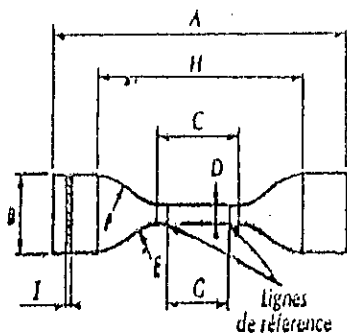
- L'allongement à la rupture :

$$\epsilon (\%) = (\Delta L / L_0) \times 100 \tag{IV.6}$$

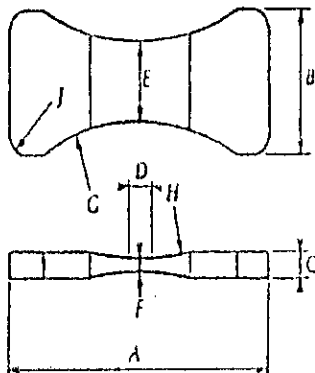
Avec : $\Delta L = L - L_0$ et L : longueur finale de la partie calibrée de l'éprouvette.
 L_0 : longueur initiale de la partie calibrée de l'éprouvette.



Éprouvette type 1		
A	longueur totale minimale	150
B	largeur des extrémités (ou bords)	20 ± 0,5
C	longueur de la partie calibrée	60 ± 0,5
D	largeur de la partie calibrée	10 ± 0,5
E	rayon minimal	60
F	épaisseur	1 à 4
G	distance entre les lignes de référence	50 ± 0,5
H	distance initiale entre mâchoires	115 ± 5



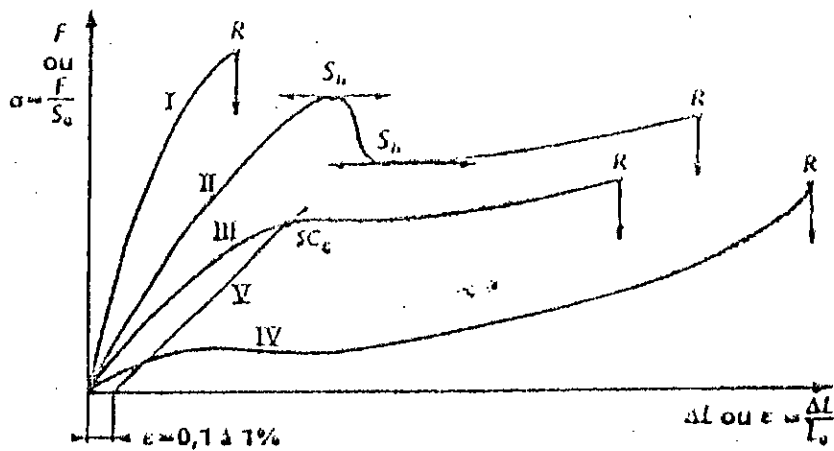
Éprouvette type 2		
A	longueur totale minimale	115
B	largeur des extrémités	25 ± 1
C	longueur de la partie calibrée	33 ± 2
D	largeur de la partie calibrée	6 ± 0,4
E	petit rayon	14 ± 1
F	grand rayon	26 ± 2
G	distance entre les lignes de référence	28 ± 1
H	distance initiale entre mâchoires	80 ± 5
I	épaisseur	1 à 4



Éprouvette type 3		
A	longueur totale	110 ± 0,05
B	longueur des extrémités	45 ± 0,05
C	épaisseur des extrémités	6,5 ± 0,05
D	longueur de la partie calibrée	9,5 ± 0,05
E	largeur de la partie calibrée	25 ± 0,05
F	épaisseur de la partie parallèle étroite	3,2 ± 0,05
G	rayon latéral	75 ± 0,05
H	rayon de la face	75 ± 0,05
J	rayon en bout	6,5 ± 0,05

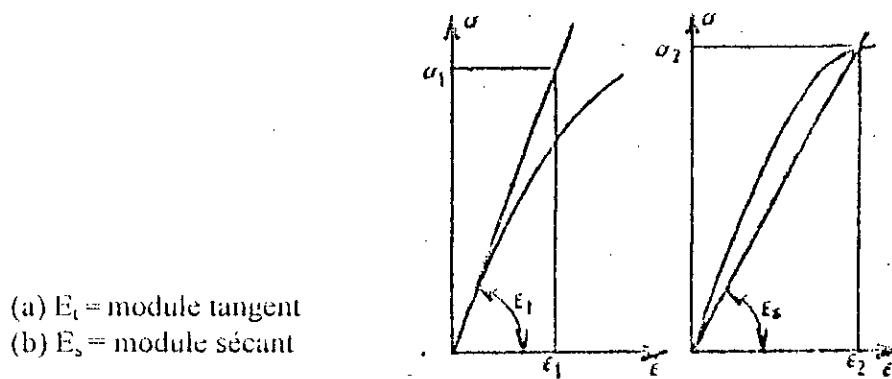
Les cotes sont en millimètres.

Figure IV.2. Éprouvettes de traction [69]



- R rupture
- S_h et S_b seuils d'écoulement haut et bas
- S_{Cz} seuil conventionnel pour la déformation spécifiée
- I matériaux fragiles
- II et III matériaux plastiques
- IV matériaux caoutchoutiques
- V parallèle à la tangente à l'origine de la courbe III au point d'abscisse ϵ et d'ordonnée nulle

Figure IV.3. Types de courbes de traction[62].



- (a) E_t = module tangent
- (b) E_s = module sécant

Figure IV.4. Détermination du module d'élasticité E [62].

Les courbes de traction peuvent être de quatre types (voir figure IV.3) :

- Courbes du type I (matériaux fragiles) : ce type de courbe caractéristique du comportement fragile est toujours obtenu avec les matières thermodurcissables, les thermoplastiques ne présentant ce comportement qu'à basse température et (ou) à vitesse élevée de sollicitation. La contrainte et l'allongement à la rupture ainsi que le module d'Young sont alors calculés.
- Courbes du type II (matériaux plastiques) : un grand nombre de matières thermoplastiques présentent ce type de loi du 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 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 et de la courbe.
Les caractéristiques que l'on donne le plus souvent sont la contrainte au seuil d'écoulement haut et l'allongement à la rupture.
- Courbes du type III (matériaux plastiques : certains polymères cristallins présentent ce comportement plastique sans seuil très marqué. Outre les paramètres de rupture, on définit un seuil conventionnel SC_c à l'intersection de la droite parallèle à la tangente à l'origine de la courbe III à partir d'une déformation spécifiée (0,1 à 1%)[62].
- Courbes du type IV (matériaux caoutchoutiques) : pour ce type de comportement caractéristique des élastomères et obtenu avec les polymères amorphes au dessus de leur transition vitreuse, on retient la contrainte et l'allongement à la rupture et souvent un module sécant, à 100% ou 200% d'allongement.

IV. 3 . 2. Essai de choc

L'essai de choc aussi simple soit-il est un essai difficile à interpréter. Il sert à classer des matériaux entre eux ou à définir l'importance des conditions d'essais (température) pour un matériau.

La corrélation échantillon-pièce finie est difficile et l'essai final sur pièce réelle reste plus sûr. Le choc résulte de l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse (plusieurs mètres par seconde) et à énergie élevée, engendrant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde. Il permet de juger, dans des conditions expérimentales données, de la fragilité d'un ensemble matériau éprouvette[70]. La figure IV.5 illustre le schéma d'un mouton-pendule utilisé pour les essais de choc.

On distingue :

- L'essai Charpy : le marteau d'un mouton-pendule vient frapper un barreau, entaillé ou non, en appui sur deux extrémités. Cet essai permet de déterminer la sensibilité à l'entaille. La résistance au choc est caractérisée par l'énergie absorbée par l'éprouvette rapportée à la section droite de l'éprouvette (en J/m^2).
Cette méthode est très utilisée en Europe pour la plupart des matériaux polymériques. Elle est aussi appliquée aux plastiques armés.
- Essai sur éprouvettes en porte à faux : la résistance au choc sera prise comme le quotient de l'énergie absorbée par l'échantillon par le volume de référence de l'éprouvette (volume entre la section encastree et la section d'impact). Cet essai s'applique à des échantillons lisses ou entaillés (entaille en V à 45°).

- Essai Izod : cet essai très utilisé aux Etats-Unis est réalisé sur éprouvette encastrée comme celle utilisée pour l'essai Charpy, mais les méthodes sont différentes. En France, cet essai est limité à la caractérisation des styréniques. L'éprouvette est toujours entaillée (entaille en V à 45°). La résistance au choc s'exprime en énergie dépensée pour le bris rapportée au centimètre d'entaille (en J/m).
- Essai de choc-traction : cette méthode permet de détecter certains défauts (par exemple : mauvaise transformation d'une matière) ou évolution des propriétés pendant un vieillissement.

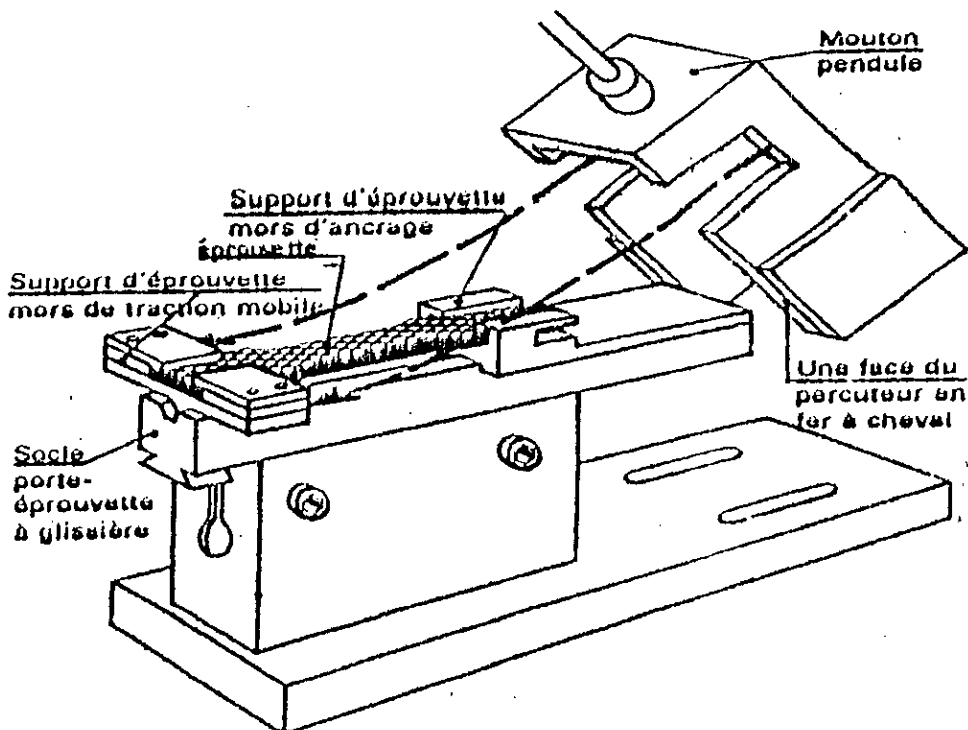


Figure IV.5. Schéma d'un mouton – pendule[62].

IV . 3 . 3. Essai de dureté

La dureté (ou rigidité superficielle) est une grandeur qui permet d'apprécier la déformabilité de la surface lorsqu'elle est sollicitée normalement par un poinçon (ou pénétrateur) de géométrie définie.

Il s'agit d'une notion très répandue dans le domaine de caractérisation des matériaux et la simplicité de certains matériels d'essais en fait une méthode souvent préconisée pour le contrôle courant de fabrication[71].

Les méthodes sont très nombreuses, la plupart traditionnelles, empruntées directement à la métallurgie, avec une gamme de charges moins élevées[62,72].

On distinguera deux types de méthodes : les méthodes statiques, les plus répandues, qui correspondent à l'application d'une charge fixe, constante ou quasi-constante, et les méthodes dynamiques, correspondant à l'application de charges mobiles[71].

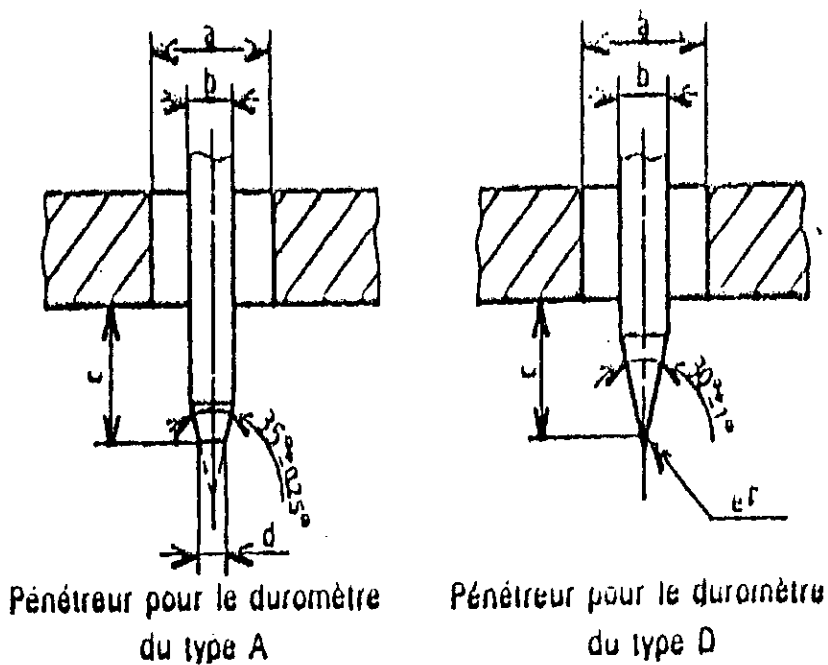
Dans notre étude, nous avons utilisé la méthode la plus appropriée au polymère utilisé qui est une méthode statique à pénétrateur conique appelée dureté Shore.

L'essai consiste à appliquer, par l'intermédiaire d'un ressort étalonné, un effort tendant à enfoncer un pénétrateur de forme définie dans le matériau à essayer.

La mesure sur le cadran se fait entre 100 et 0 (100 dureté maximale et pénétration nulle, 0 pénétration maximale).

Deux gammes de dureté existent, suivant la forme du pénétrateur (figure IV.6). On définit :

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



a (mm)	b (mm)	c (mm)	d (mm)	e (mm)
$3 \pm 0,5$	$1,25 \pm 0,15$	$2,50 \pm 0,04$	$0,79 \pm 0,03$	$0,1 \pm 0,012$

Figure IV.6. Formes du pénétrateur pour l'essai de dureté Shore[62].

Chapitre V.

MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

V. MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

V. 1. DESCRIPTION DE L'UNITÉ DE RECYCLAGE TPI/R DE ROUBA

V. 1. 1. Présentation générale de l'unité

L'unité de régénération de Rouba est une des unités de l'Entreprise Nationale des Plastiques et Caoutchoucs (ENPC) située dans la zone industrielle de la ville de Rouba. Elle s'étend sur une superficie de 10000 m² et emploie environ 120 employés. Elle a été mise en service en 1990.

Cette unité s'occupe, en plus de la régénération, de la fabrication de casiers à bouteilles, de caisses de manutention ainsi que de la fabrication de films agricoles (pour serres et ensilage). Le mode de recyclage utilisé dans cette unité est le recyclage mécanique (matière) qui consiste en une réduction dimensionnelle suivie d'une refusion directe et d'un remoulage comme nouvelle matière.

Dans cette unité, on procède au recyclage du PEBD seulement car l'appareillage utilisé n'est compatible qu'avec ce matériau.

Les déchets régénérés sont de différentes provenances :

- chutes et carottes de production ;
- déchets de films agricoles (90% de la production) ;
- déchets de pochettes de lait.

La collecte et le tri de ces déchets se fait dans un premier temps par des personnes spécialisées qui les revendent (au kilogramme) à cette unité. Un second tri est effectué au niveau de l'unité de sorte que les déchets de films agricoles soient séparés des déchets de pochettes de lait.

Il n'y a pas de lavage séparé des lots de déchets, le lavage se faisant dans la ligne de recyclage directement (un lavage après le déchetage et un autre après le broyage).

Les eaux de lavage sont épurées localement, dans la station d'épuration de l'unité. Cette épuration se fait à 80%, les 20% restants sont rejetés dans la nature.

L'utilisation de détergents lors du lavage n'est pas possible car la ligne de recyclage n'est pas conçue pour cette utilisation. La durée du lavage est de 20 minutes et se fait de manière régulée (automatiquement).

Le produit final obtenu par le recyclage (sous forme de granulés) ne subit aucune caractérisation particulière au niveau laboratoire de contrôle de la qualité de l'unité. Le contrôle s'effectue visuellement (granulométrie) et rarement, on mesure l'indice de fluidité.

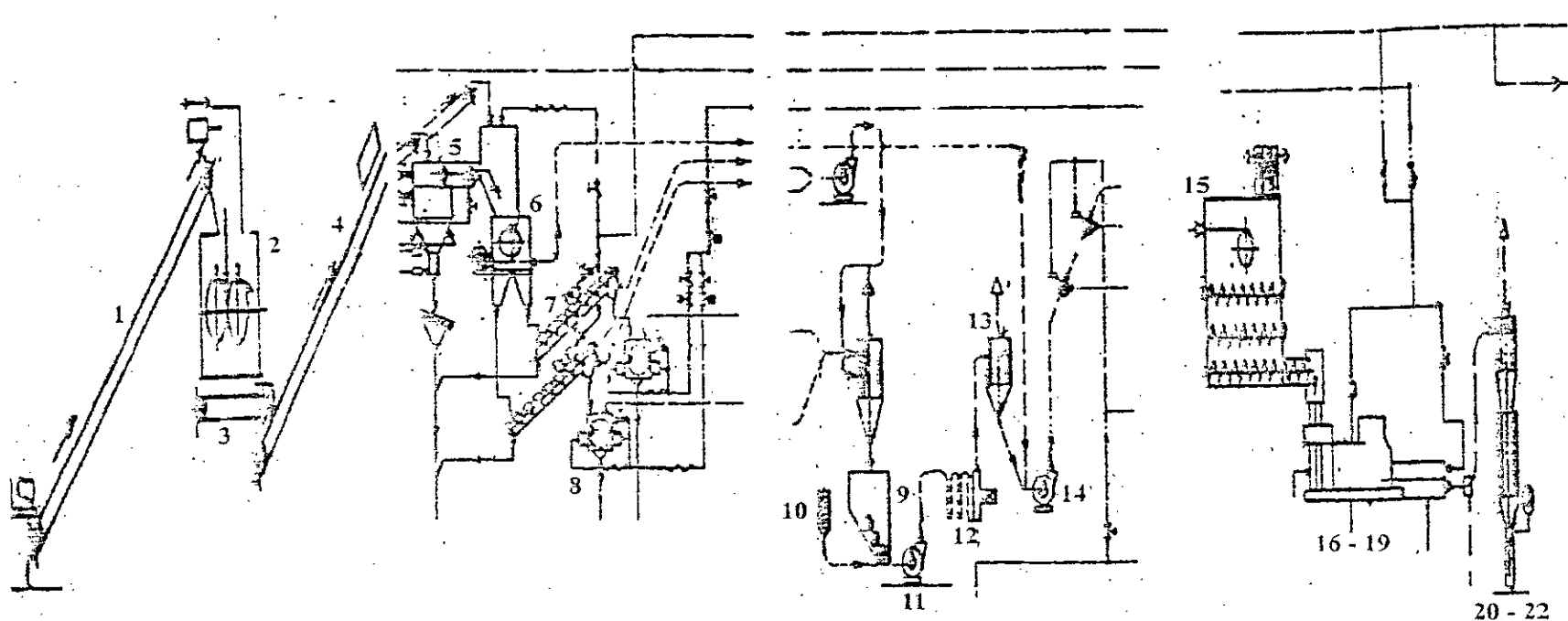
La production actuelle de régénérés est de 2 t/j. Au début, c'est à dire en 1990, cette unité produisait jusqu'à 5 t/j. Cette baisse de production est due à l'usure du matériel ainsi qu'au manque de pièces de rechanges[53].

Les produits régénérés obtenus trouvent de grands débouchés sur le marché local de sorte que la demande est supérieure à l'offre. Ils sont mélangés à du PEBD non régénéré jusqu'à un taux de 50% et servent à la fabrication de sachets, d'emballages et bouteilles (non alimentaire), de caisses et de casiers,...

V.1.2. Description globale de la ligne de régénération

La ligne de recyclage de l'unité de Rouiba comprend les éléments suivants qui sont schématisés sur la figure V.1 (voir aussi en annexe le schéma détaillé de cette unité) :

1. Table de réception : cet élément, qui est le premier, de la chaîne de recyclage sert à recevoir les déchets de PEBD en forme de ballot pour faciliter la manipulation et l'alimentation.
2. Tapis roulant incliné : celui-ci transporte les ballots qui alimentent le déchiqueteur.
3. Déchiqueteur : il a une capacité de déchiquetage de 1000 kg/h. Deux cylindres rotatifs découpent la matière et la préparent au lavage.
4. Tapis roulant d'évacuation : il a pour fonction d'évacuer de la matière déchiquetée vers le deuxième tapis roulant incliné.
5. Deuxième tapis roulant incliné : il sert à transporter la matière vers la station de lavage. Il est équipé d'un détecteur de métaux qui a pour fonction de détecter les pièces métalliques qui peuvent causer des dommages au matériel.
6. Station de lavage : elle est constituée d'un bac de lavage qui contient de l'eau. De l'air comprimé est soufflé à travers des vannes se trouvant en bas du bac de lavage dans le but de créer des turbulences et de là assurer un meilleur lavage du matériau. La station de lavage est constituée aussi de deux cylindres rotatifs dotés d'ailettes (ambes). Ils ont la fonction d'évacuer les matériaux flottants et de les alimenter dans le broyeur.
7. Broyeur : il assure un broyage humide du matériau de telle sorte qu'on obtienne un meilleur lavage et un meilleur calibrage.
8. Laveur par frictions : il sert à conduire le matériau broyé qui tombe du broyeur et alimente avec le sécheur.
9. Sécheur : il est constitué d'une turbine rotative et d'une grille. Ce système assure un séchage mécanique du matériau.
10. Silo tampon de dosage : il est équipé de deux tiges rotatives. Il sert à éviter le compactage du matériau.
11. Réchauffeur d'air : un réchauffeur d'air électrique chauffe l'air jusqu'à une température de 80°C. L'air chaud est aspiré à l'aide d'un ventilateur qui a aussi la fonction d'évacuer le matériau vers le cyclone.
12. Le cyclone : il sert à donner plus de temps au séchage du matériau.
13. Silos à paillettes : ils servent à accumuler et à emmagasiner le matériau traité sous forme de paillettes. En bas de chaque silo, il y a deux transporteurs rotatifs à vis qui servent à alimenter, en matériau, l'extrudeuse.
14. Extrudeuses : les deux extrudeuses de cette ligne de recyclage ont un système d'alimentation spécial. C'est un broyeur constitué d'un cylindre. En bas de ce cylindre, on trouve un disque rotatif équipé de couteaux. Quand le disque tourne, il coupe le matériau, en forme de paillettes, et le contraint à avancer horizontalement vers l'entrée du système de refroidissement. L'extrudeuse est aussi équipée d'un moule de granulation.
15. Système de refroidissement : ce système sert à refroidir les granulés provenant de l'extrudeuse. Le refroidissement se fait par circulation d'eau.
16. Système de sachage : il est constitué d'une nervure qui sert à transférer les granulés refroidis des tuyaux vers un silo. Des sacs en plastiques sont placés manuellement et remplis avec les granulés. Quand les sacs atteignent un poids de 25 kg, le remplissage s'arrête automatiquement et les sacs sont relevés, scellés et mis en dépôt.



Postes	Désignation	Postes	Désignation	Postes	Désignation	Postes	Désignation
1	Tapis convoyeur	5	Bac de lavage	9	Silo-tampon de dosage	13	Cyclone
2	Déchiqueteur	6	Broyeur	10	Réchauffeur d'air	14	Ventilateur de transport
3	Tapis convoyeur	7	Laveur par frictions	11	Ventilateur de transport	15	Silo à paillettes
4	Tapis convoyeur	8	Sécheur	12	Ligne de séchage thermique	16 - 19	Extrudeuse
						20 - 22	Dispositif d'ensachage

Figure V.1. Schéma global de l'unité de recyclage TP1/R de Rouiba.

V. 2. PRÉSENTATION DES MATÉRIAUX UTILISÉS

- Le polyéthylène non régénéré (vierge) : le polyéthylène basse densité (PEBD) utilisé est le B24/2 produit par voie radicalaire au niveau du complexe CPI/K de l'Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques (ENIP) de Skikda.
- Les polyéthylènes régénérés : les cinq polyéthylènes basse densité régénérés utilisés ont été produits au niveau de l'unité TPI/R de l'Entreprise Nationale des Plastiques et Caoutchoucs (ENPC) de Kouba. La désignation ainsi que la provenance des déchets utilisés pour l'obtention de ces régénérés sont portés sur le tableau V.1. Les déchets ayant servi à l'obtention des régénérés R_1 et R_2 sont des déchets propres provenant directement de l'usine de fabrication tandis que ceux ayant servi à l'obtention des régénérés R_3 , R_4 et R_5 sont des déchets sales vendus à l'unité par des personnes spécialisées dans la collecte et la commercialisation de ce type de déchets.

Tableau V.1. Désignation et provenance des déchets utilisés pour l'obtention des régénérés

Désignation des Régénérés utilisés	Provenances des déchets utilisés pour la régénération	Etat des déchets	Aspect final
R_1	Chutes et carottes de production de films agricoles neutres	Propre	Granulés opaques
R_2	Chutes et carottes de production de films agricoles stabilisés	Propre	Granulés verts
R_3	Déchets de films agricoles utilisés pour les serres	Sale	Granulés marrons
R_4	Déchets de films agricoles stabilisés au noir de carbone utilisés pour l'ensilage	Sale	Granulés noirs
R_5	Mélange de déchets divers (films agricoles, pochettes de lait, tubes, ...)	Sale	Granulés de différentes couleurs

V. 3. PRÉSENTATION DES ÉCHANTILLONS ANALYSÉS

Le PEBD brut, les cinq régénérés R_i ainsi que leurs mélanges respectifs de compositions variables ont été analysés. Le tableau V.2 présente les échantillons analysés lors de cette étude.

Tableau V.2. Echantillons analysés

Produit	% en poids				
Régénéré R_i ($i = 1$ à 5)	100	75	50	25	0
PEBD non régénéré	0	25	50	75	100

Les régénérés et le PEBD bruts ont été tout d'abord caractérisés (masses volumiques, indices de fluidité, spectroscopies IR et UV, propriétés mécaniques – traction, dureté et choc –, vieillissement thermo-oxydant).

Les mélanges de composition variables ont été ensuite caractérisés. Seules les masses volumiques, les indices de fluidité ainsi que les propriétés mécaniques – traction, dureté et choc – ont été déterminées.

V. 4. MÉTHODES DE PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS, MÉTHODES D'ANALYSE ET APPAREILLAGES UTILISÉS

V. 4. 1. Détermination de la masse volumique

Les échantillons destinés à la mesure de la masse volumique sont sous forme de disque de 5 cm de diamètre et de 0,5 cm d'épaisseur. Ils ont été préparés au niveau du laboratoire de chimie de l'unité TPI/G d'El-Mohammadia à l'aide d'une presse à plateaux chauffants de marque DARRAGON (France).

On met une certaine quantité de l'échantillon à analyser sur une plaque qui est placée ensuite dans la presse dont la température est réglée à 180°C et la pression à 120 bars. Ces deux grandeurs restent constantes tout au long de l'opération dont la durée est de 48 heures (24 heures de compression et 24 heures de refroidissement).

La masse volumique des disques a été mesurée au niveau du laboratoire de chimie de l'unité TPI/G selon la norme NF T 51-561 (1990)[65].

Cette mesure a été réalisée à l'aide d'une balance graduée de marque LHOMARGY (France) permettant de faire successivement une pesée de l'échantillon dans l'air puis dans l'eau.

La masse volumique est la moyenne des valeurs obtenues avec cinq échantillons de chaque matériau étudié.

V. 4. 2. Détermination de l'indice de fluidité

Cet essai a été réalisé au niveau du laboratoire de chimie de l'unité TPI/G selon la norme NF T 51-016 (1993)[66].

L'indice de fluidité est mesuré à l'aide d'un plastomètre à extrusion de marque BETEX (Allemagne). Cette mesure consiste à extruder dans le plastomètre à extrusion une quantité de polymère à analyser.

L'indice de fluidité (IF ou MFI) est égal à la masse du produit qui s'écoule après 10 minutes dans les conditions opératoires suivantes :

- Température : 190°C.
- Pression : 2,164 kgf.

L'IF de l'échantillon est la moyenne des valeurs obtenues avec cinq essais.

V. 4. 3. Détermination des propriétés mécaniques en traction

Les échantillons destinés à l'essai de traction sont des éprouvettes sous forme d'haltères de type 1 dont les dimensions sont normalisées (voir figure IV.2).

Ils ont été préparés au niveau du laboratoire du département des plastiques de l'Institut Algérien du Pétrole (IAP) de Boumeredès.

Ces éprouvettes ont été obtenues à l'aide d'une presse à injection de marque NEGRI BOSSI (Italie). Une quantité de polymère donnée est introduite dans la presse dont la température est pré-réglée à 160°C, la pression à 45 p.s.i et la vitesse de rotation de la vis à 200 mm/min.

L'essai de traction a été réalisé au niveau du laboratoire de chimie de l'Entreprise Nationale des industries des câbles (CABEL) de Gué de Constantine selon la norme NF T 51-034 (1993)[69].

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) a été maintenue constante pour tous les essais et 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.

V. 4. 4. Détermination des propriétés au choc

Les échantillons destinés à l'essai de choc sont des éprouvettes rectangulaires de dimensions finies (120 × 12 × 4 mm). Ils ont été obtenus de la même manière et dans les mêmes conditions opératoires que les éprouvettes destinées à l'essai de traction.

Cet essai a été réalisé à l'aide d'un mouton-pendule de marque WOLF (Allemagne) selon la norme NF T 51-035 (1993)[70]. L'énergie maximale de cet appareil de mesure est de 4 Joules. L'essai a été effectué selon la méthode Charpy avec et sans entaille au niveau du laboratoire des polymères du CERHYD de Dar El Beida.

V. 4. 5. Propriétés instantanées à la surface (dureté)

Les échantillons destinés à la mesure de la dureté sont les mêmes que ceux utilisés pour la mesure de la masse volumique, préparés de la même manière et sous les mêmes conditions opératoires.

L'essai de dureté a été réalisé au niveau du laboratoire de chimie de l'entreprise CABEL selon la norme NF T 51-109 (1993)[71].

Cet essai s'est effectué, sur les éprouvettes en forme de disque, 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 finale de la dureté est la moyenne de cinq lectures faites en cinq points différents sur la même éprouvette.

V. 4. 6. Spectroscopie UV-Visible

Les échantillons à analyser sont des films de fines épaisseurs. Pour les obtenir, On a procédé d'abord à la dissolution à chaud (120°C) de 200 mg de PEBD (soluté) dans 10 ml de p-xylène (solvant). Le mélange a été ensuite versé et étalé sur un verre de montre qui a été introduit dans une étuve pour l'évaporation du solvant. Après 24 heures de séchage à la température de 60°C, le verre de montre est retiré de l'étuve et un film de fine épaisseur est extrait.

L'analyse spectroscopique UV-Visible a été effectuée au niveau du laboratoire de l'entreprise SAIDAL d'El-Mohammadia.

Les films obtenus comme indiqué précédemment ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de marque CECIL type CE 9050 piloté par un PC IBM.

V. 4. 7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les échantillons analysés par IRTF sous forme de films ont été obtenus comme décrit en V. 4. 6.

A titre de comparaison, des échantillons de PEBD purifiés, sous forme de poudre, ont également été préparés par dissolution dans le p-xylène, précipitation au méthanol, filtration et séchage en étuve pendant 24 heures à la température de 60°C.

L'analyse spectroscopique par infrarouge a été effectuée au niveau du laboratoire de chimie macromoléculaire de l'École Militaire Polytechnique (EMP) de Bordj El Bahri.

Les échantillons sous forme de films ou de pastilles de KBr ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier de marque PHILIPS type PU 9800 piloté par un PC IBM P3202 avec une résolution de 2 cm⁻¹ et 60 balayages.

V.4.8. Comportement au vieillissement thermo-oxydant

Des éprouvettes de traction ont été soumises à un vieillissement thermo-oxydant d'une durée de 14 jours selon la norme CEN 811-1-2[82]. Ces éprouvettes ont été suspendues dans une étuve à circulation naturelle d'air chaud de marque PROLABO (France). L'air entre dans l'étuve de telle façon qu'il passe sur la surface des échantillons et qu'il sorte de l'étuve au voisinage de son sommet. L'air contenu dans l'étuve est renouvelé complètement 20 fois par heure à la température de vieillissement prescrite qui est de 100°C. Des prélèvements réguliers ont été effectués. Après 16 heures minimum de refroidissement à température ambiante, les éprouvettes prélevées sont soumises à l'essai de dureté puis au test de traction.

Chapitre VI.

RÉSULTATS ET
INTERPRÉTATION

CHAPITRE VI : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION

VI.1. CARACTÉRISATION DES RÉGÉNÉRÉS BRUTS

VI.1.1. Caractérisation physico-chimique

Les régénérés bruts ainsi que le PEBD non régénéré ont subi une caractérisation physico-chimique (masse volumique, indice de fluidité et analyses spectroscopiques par IR et UV-Visible).

Les caractéristiques physiques des régénérés ainsi que ceux du PEBD non régénéré sont portées sur le tableau VI.1.

Tableau VI.1. Caractéristiques physiques des PEBD non régénéré et régénérés.

Désignation	Masse Volumique (g/cm ³)	Indice de Fluidité (g/10 min)
PEBD non régénéré	0,890	0,50
R ₁	0,905	0,50
R ₂	0,892	0,50
R ₃	0,885	2,00
R ₄	0,892	1,00
R ₅	0,907	0,50

Les caractéristiques du PEBD non régénéré mentionnées sur le tableau V.1 sont conformes à la littérature [3,5-7,46,55,62,68]. Les masses volumiques des régénérés sont du même ordre de grandeur que celle du PEBD non régénéré.

Il est connu que l'indice de fluidité (IF) varie dans le même sens que la fluidité, en sens inverse de la viscosité. Une valeur élevée de IF signifie une faible viscosité à l'état fondu et une faible masse moléculaire[7,46].

Les indices de fluidité des échantillons R₁, R₂ et R₅ sont analogues à celui du PEBD non régénéré. Par contre les régénérés R₃ et R₄ présentent des indices de fluidité supérieurs. Cette différence est due à de plus faibles viscosités à l'état fondu de ces régénérés ainsi qu'à des masses moléculaires plus petites. Ces résultats sont directement liés au fait que ces régénérés proviennent de déchets de films agricoles ayant subi des agressions extérieures et qui ont donc atteint un certain niveau de dégradation se traduisant par des réactions de coupures des chaînes macromoléculaires.

Les régénérés ainsi que le PEBD vierge ont été analysés sans purification préalable sous forme de films par spectroscopie UV-Visible. L'analyse des spectres obtenus (figure VI.1) a permis de mettre en évidence la présence de faibles bandes d'absorption dont les maximums se situent à :

- 230 et 260 nm (PEBD vierge, R₁, R₂, R₅, R₄ et R₃) : ces bandes peuvent être dues à l'absorption des groupes carbonyles[74,75] dont la formation est liée à l'oxydation du polymère lors de la mise en œuvre (PEBD vierge ainsi que R₁ et R₂ qui sont des régénérés provenant de déchets industriels propres) ou lors de l'utilisation (R₃, R₄ et

R₅ qui sont des régénérés provenant de déchets ayant subi des agressions extérieures). En effet, lors de la mise en œuvre, le PE est soumis à des températures élevées et la dégradation thermo-oxydante qui s'en suit peut provoquer des coupures de chaînes et la formation des groupes chromophores absorbant dans l'UV[46]. Par ailleurs, lors d'une utilisation extérieure (films agricoles par exemple), le PE subit une dégradation photo-oxydante, sous l'action conjuguée du rayonnement UV de la lumière solaire et de l'oxygène, qui se traduit également par des coupures de chaînes et la formation de groupes carbonyles[46].

Des auteurs ayant travaillé sur le vieillissement de films de PEBD utilisés dans la plasticulture ont noté l'apparition d'une bande d'absorption vers 280 – 290 nm qu'ils ont attribuée à la formation de cétones α, β insaturées ($\begin{array}{c} \beta \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \alpha \end{array} \text{---} \text{C}=\text{O}$)[55,68].

Dans le cas des films de PEBD stabilisés des bandes à 250 nm[76] et 280 nm[55,68] ont été également observées et elles ont été attribuées à la présence de stabilisant résiduel. Dans notre cas, les régénérés R₂, R₄ et R₅ contiennent des stabilisants résiduels dont l'absorption viendrait s'ajouter à celles des groupes carbonyles dus à l'oxydation du polymère.

- 360 nm (R₄) et 368 nm (R₃) : de pareilles bandes d'absorption ont été déjà observées et elles ont été attribuées à des cétones conjuguées ainsi qu'au stabilisant résiduel[55,68]. Dans notre cas le régénéré R₄ contient du stabilisant résiduel.
- 404, 570 et 670 nm (R₃) : seul le régénéré R₅ a présenté ces bandes d'absorption dans le visible. Elles sont probablement dues aux différents colorants présents[77] vu que R₅ est constitué d'un mélange de granulés de différentes couleurs.

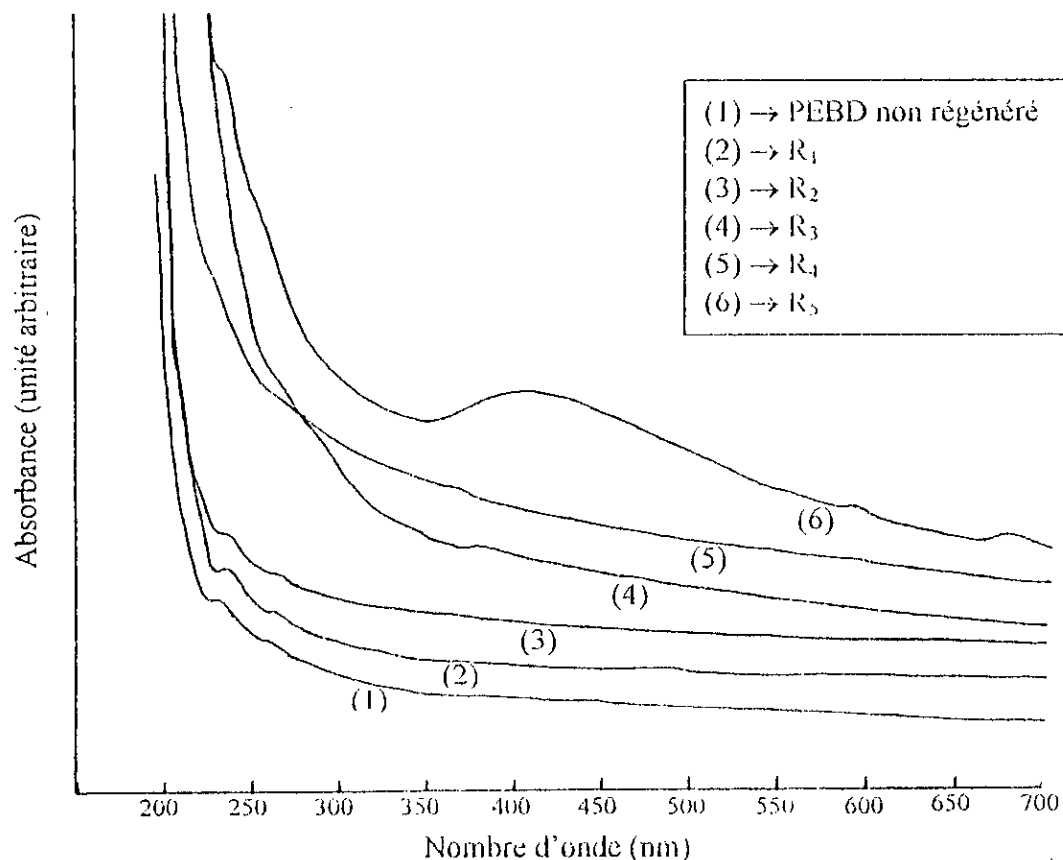


Figure VI.1. Spectres UV-Visible des PEBD non régénéré et régénérés.

Ces mêmes échantillons de PEBD régénérés et non régénéré, non purifiés, sous forme de films, ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

A titre de comparaison, ils ont été également analysés, après purification, selon la même technique. La figure VI.2 illustre les spectres IRTF du PEBD vierge avant et après purification.

Les bandes caractéristiques du PEBD communes aux deux spectres sont regroupées dans le tableau VI.2. En plus de ces bandes, le PEBD non purifié présente d'autres bandes d'absorption d'intensités variables à 715, 1020, 1376, 1461, 1658, 2645 et 3433 cm^{-1} qui seraient dues aux résidus de polymérisation (amorceur, catalyseur, solvant ou impuretés diverses). Les groupes qui en seraient responsables sont regroupés dans le tableau VI.3[78].

Tableau VI.2. Fréquences d'absorption caractéristiques du PEBD en infrarouge[57,60,79].

Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupe
727	—CH ₂ — (méthylène)
1468	—CH ₂ — (méthylène)
2851	$\begin{array}{l} \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$ — (méthyle, méthylène)
2916	$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{CH} \end{array}$ — (méthyle, méthylène)

Tous ces résidus sont éliminés lors du processus de purification effectué (dissolution à chaud dans le p-xylène, précipitation au méthanol, filtration et séchage). Le solvant utilisé (p-xylène) est également entièrement éliminé puisque les bandes d'absorption caractéristiques correspondantes qui se situeraient à 860 - 800 cm^{-1} ($\text{C}=\text{H}$), 620 - 650 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) et 450 - 520 cm^{-1} (noyau aromatique)[78] sont absentes du spectre du PEBD purifié (figure VI.2).

Tableau VI.3. Attribution des bandes supplémentaires présentes dans le PEBD non purifié[78].

Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupe
715	—CH ₂ — (méthylène), —CH (aromatique).
1020	$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{O} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$ (éther).
1376	—CH ₂ — (méthyle, méthylène).
1461	$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$ (aromatique), —CH ₂ — (méthyle, méthylène)
1658	—N=O, $\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$ (oléfine).
2645	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$ — (aliphatique).
3443	—OH (alcool, acide carboxylique, hydroperoxyde).

Les figures VI.3 et VI.4 illustrent, respectivement, les spectres infrarouges des PEBD régénérés et non régénéré avant et après purification.

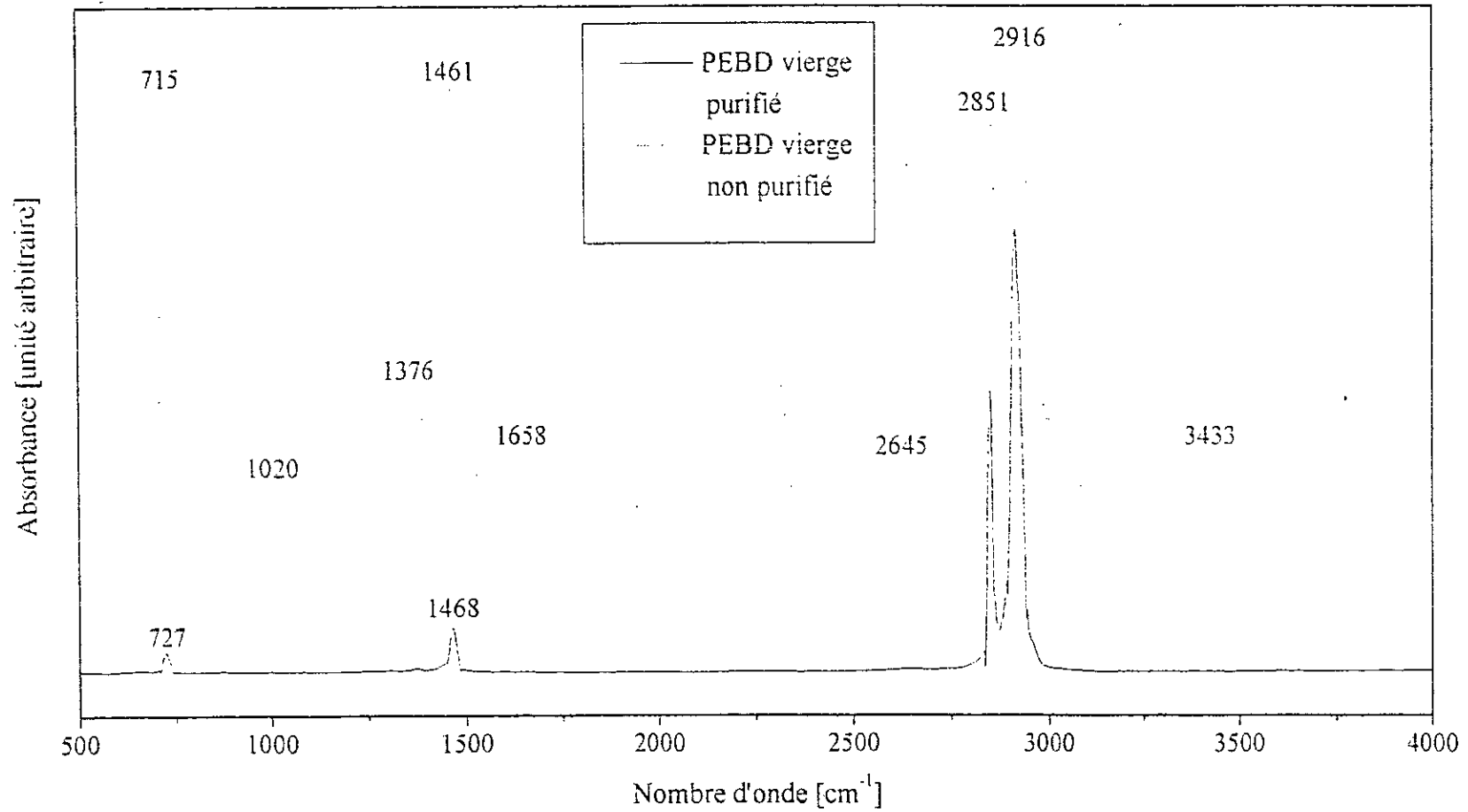


Figure VI.2. Comparaison des spectres infrarouges du PEBD vierge purifié et non purifié.

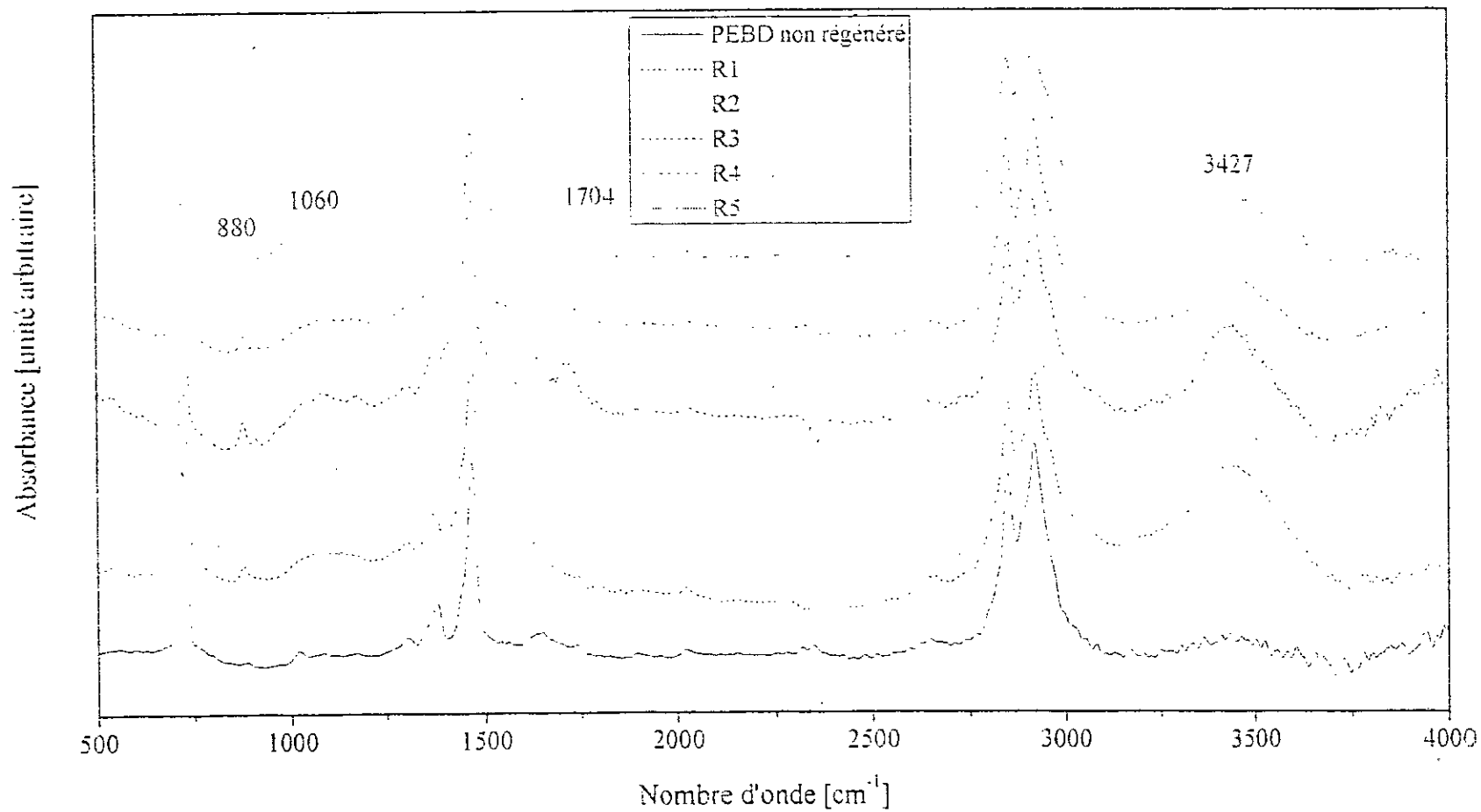


Figure VI.3. Spectres infrarouges des PEBD régénérés et non régénérés avant purification.

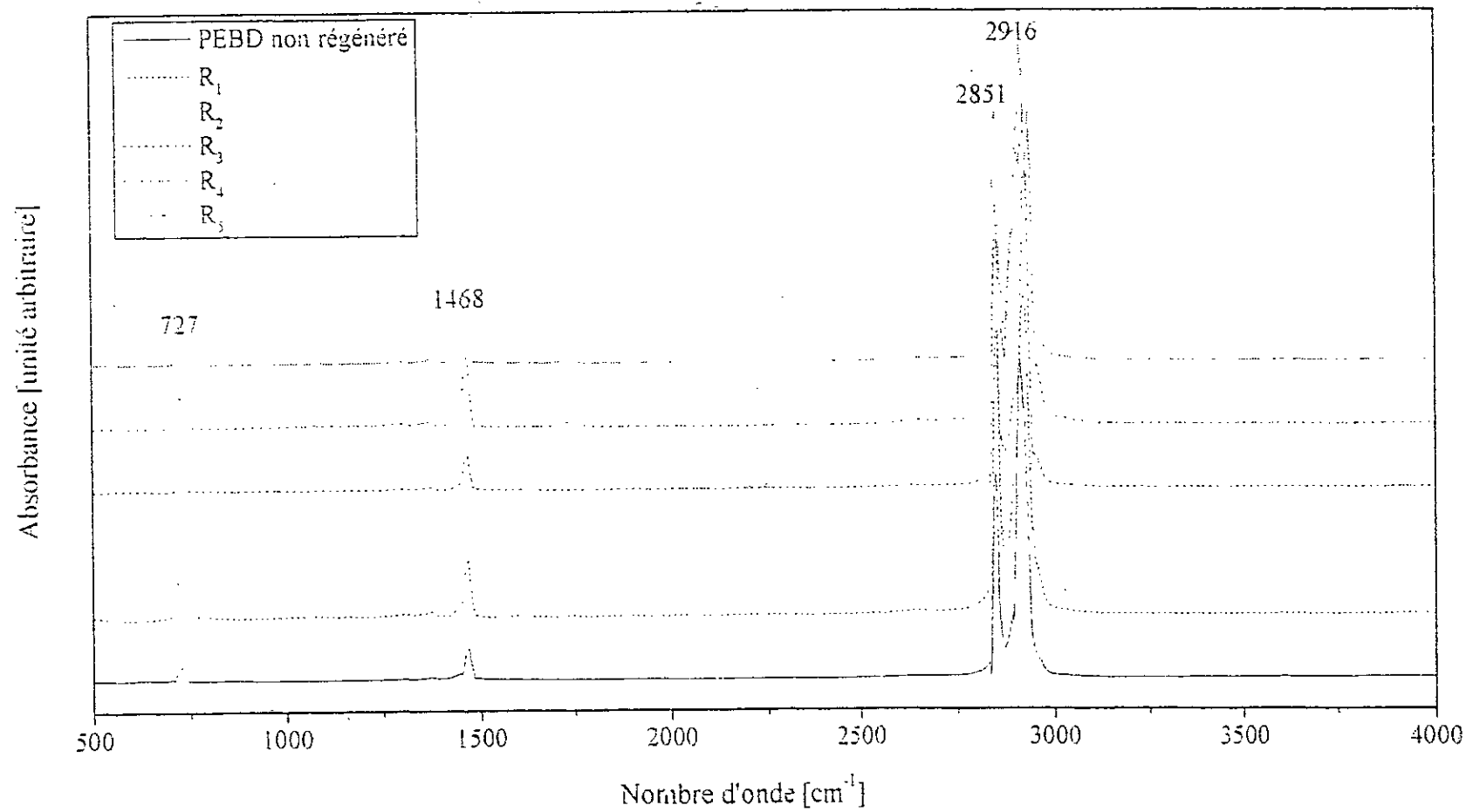


Figure VI.4. Spectres infrarouges des PEBD régénérés et non régénéré après purification.

La comparaison des deux séries de spectres laisse apparaître, en plus des bandes d'absorption déjà identifiées dans la figure VI.2 comme dues à des résidus de polymérisation, des bandes supplémentaires d'intensités variables dont les maximums d'absorption se situent à environ 880 cm^{-1} (R_1, R_2, R_3, R_4 et R_5), 1060 cm^{-1} (R_1, R_2, R_3, R_4 et R_5), 1704 cm^{-1} (R_3, R_4 et R_5) et 3427 cm^{-1} (R_1, R_2, R_3, R_4 et R_5).

Les groupes qui en seraient responsables sont regroupés dans le tableau VI.4.

Tableau VI.4. Attributions des bandes supplémentaires présentes dans les PEBD régénérés non Purifiés[78].

Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupe
880	$\text{C}=\text{C}-\text{H}$ (insaturation aliphatique), CH (aromatique substitué)
1060	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (éther)
1704	$\text{C}=\text{O}$ (ester, cétone, acide carboxylique)
3427	OH (alcools, acides carboxyliques, hydroperoxydes), NH (amines primaires et secondaires).

Ces bandes supplémentaires sont dues à des composés qui sont éliminés lors du processus de purification.

Ces composés pourraient être :

- des résidus de stabilisants puisque les régénérés R_2, R_4 et R_5 contiennent des stabilisants résiduels.
- des colorants organiques puisque tous les régénérés, mis à part R_1 , sont colorés et que, contrairement aux pigments minéraux, les colorants organiques sont solubles dans les solvants organiques usuels et sont susceptibles d'être éliminés lors du processus de purification[5].
- des contaminants quelconques qui auraient été absorbés par les films de PEBD lors de leur utilisation. En effet, il a été montré que le PEBD utilisé dans la plasticulture pouvait absorber tous les pesticides présents dans le milieu quelle que soit leur structure chimique. Comme ces pesticides possèdent une grande stabilité, les films plastiques les ayant absorbés demeurent contaminés[22]. Dans notre cas, les régénérés R_3, R_4 et R_5 proviennent de déchets de films agricoles. Par ailleurs, les plastiques utilisés comme emballages de denrées alimentaires ne sont pas totalement inertes vis à vis de leur contenu. Des phénomènes de migration des constituants des emballages dans les aliments et de diffusion des liquides alimentaires dans l'emballage ont été mis en évidence[80,81,82]. Dans notre cas, le régénéré R_3 provient, en partie, de déchets de pochettes de lait.
- des impuretés organiques quelconques susceptibles de s'oxyder notamment dans le cas des régénérés R_3, R_4 et R_5 qui proviennent de déchets sales. Or, dans la ligne de régénération, tous les déchets quel que soit leur degré de saleté subissent une même durée de lavage (20 minutes). Les détergents ne sont pas utilisés et, par conséquent, des matières grasses résiduelles peuvent subsister dans le régénéré à la fin du processus de recyclage mécanique.

Quelle que soit leur origine, les impuretés résiduelles peuvent affecter les propriétés physico-chimiques et mécaniques des régénérés.

Afin d'avoir une idée sur le niveau de dégradation des cinq régénérés étudiés, les taux d'oxydation ont été déterminés à partir des spectres infrarouges des échantillons purifiés (figure VI.4) à l'aide de la relation suivante[60] :

$$R_{ox} = \frac{A_{C=O}}{A_{CH_2}} \quad (VI.1)$$

Avec : $A_{C=O}$: absorbance des groupes carbonyles à 1720 cm^{-1} .

A_{CH_2} : absorbances des groupements méthylènes à 727 cm^{-1} .

Les résultats obtenus sont portés sur le tableau VI.5.

Tableau VI.5. Taux d'oxydation des PEBD régénérés et non régénéré.

Désignation des régénérés	Taux d'oxydation (R_{ox})
PEBD non régénéré	0,00
R ₁	0,00
R ₂	0,00
R ₃	1,26
R ₄	2,18
R ₅	1,07

Ils confirment que ce sont les régénérés R₃, R₄ et R₅ qui proviennent de déchets ayant subi une dégradation liée à leur utilisation (films agricoles notamment) qui présentent des taux d'oxydation non nuls.

Les groupes carbonyles absorbant à 1720 cm^{-1} ont également été mis en évidence par spectroscopie UV-Visible. Comme ce sont les principaux produits de dégradation thermo-oxydante ou photo-oxydante du PEBD, leur concentration est généralement utilisée pour connaître à la fois le niveau de dégradation et sa progression[55,68]. L'absorption des carbonyles est composée de plusieurs bandes qui se chevauchent correspondant aux acides (1721 cm^{-1}), cétones (1723 cm^{-1}), aldéhydes (1730 cm^{-1}) et lactones (1780 cm^{-1})[57]. Le vieillissement du polyéthylène est un mécanisme complexe d'oxydation radicalaire en chaîne qui se traduit au niveau macromoléculaire par des réactions de coupures de chaînes et de réticulations (voir chapitre III).

Ces modifications de structure du polymère entraînent la détérioration des propriétés physiques et mécaniques.

VI.1.2. Caractérisation mécanique

La figure VI.5 illustre la variation de la contrainte en fonction de l'allongement (courbe de traction) pour les 5 régénérés ainsi que pour le PEBD non régénéré.

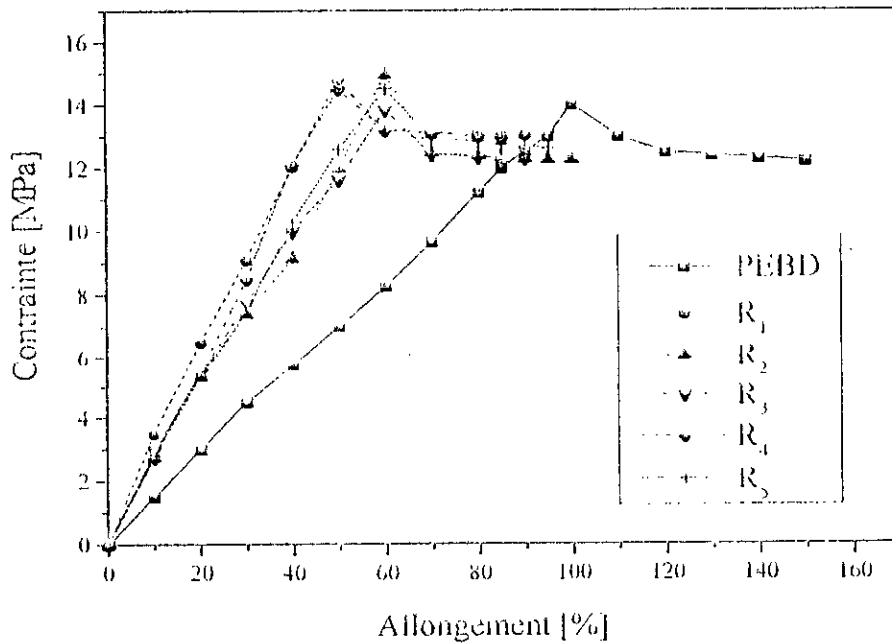


Figure VI.5. Variation de la contrainte en fonction de l'allongement.

Les allures générales des courbes contraintes-allongements obtenues avec les échantillons régénérés sont similaires à la courbe contrainte-allongement du PEBD non régénéré. Toutes les contraintes à la rupture sont du même ordre de grandeur que celle du PEBD non régénéré. Par contre, les allongements à la rupture obtenus dans le cas de tous les régénérés sont inférieurs à celui du PEBD vierge.

Le tableau VI.6 regroupe les caractéristiques mécaniques en traction déterminées à partir des courbes contraintes - allongements.

Les propriétés mécaniques à la rupture sont souvent très utilisées pour juger de l'état de détérioration d'un matériau, plus particulièrement l'allongement à la rupture qui est très sensible même à des changements infimes[55,68]. Ainsi, les régénérés provenant de déchets propres (R₁ et R₂) ont des allongements à la rupture relativement meilleurs par rapport à ceux des régénérés provenant de déchets sales et dégradés ou oxydés (R₃, R₄ et R₅).

Ces résultats montrent que l'allongement à la rupture est sensible à la fois au niveau de dégradation atteint par les déchets initiaux ainsi qu'à leur état de saleté initial. Or, tous les déchets, quels que soient leur provenance et leur état subissent un lavage d'une même durée (20 min) lors du processus de régénération pratiqué à Rouiba.

Les modules de Young des régénérés sont, d'une façon globale, supérieurs à celui du PEBD non régénéré.

Le module d'élasticité (de Young) étant lié aux énergies de cohésion des matériaux est d'autant plus important que les interactions sont fortes. Dans un test de traction les chaînes vont bouger les unes par rapport aux autres et il y aura destruction des liens intermoléculaires forts et les chaînes rigides auront des modules d'élasticité importants. Les résultats obtenus montrent que les régénérés ont atteint un certain niveau de réticulation.

La contrainte au seuil d'écoulement haut (maximum de la courbe de traction) est généralement utilisée comme limite d'élasticité[69]. D'une façon globale, les régénérés ont tous présenté des allongements au seuil d'écoulement haut beaucoup plus faibles que celui du PEBD non régénéré.

Par ailleurs, pour un allongement donné, la contrainte appliquée dans le cas des régénérés est supérieur à celle correspondant au PEBD vierge. Ces faits pourraient s'expliquer, à la fois, par les réactions de réticulation et de coupures de chaînes qui ont lieu lors de la dégradation thermo-oxydante et/ou photo-oxydante des déchets ayant servi à l'obtention de ces régénérés.

Tableau VI.6. Caractéristiques mécaniques en traction des PEBD non régénéré et régénérés.

Echantillon	Allongement A la rupture (%)	Contrainte à La rupture (MPa)	Module de Young (MPa)	Allongement au seuil d'écoulement haut (%)	Contrainte au seuil d'écoulement haut (MPa)
PEBD non régénéré	150,00	12,202	20,854	100,00	14,015
R ₁	90,00	13,035	38,053	50,00	14,824
R ₂	100,00	12,271	31,355	60,00	14,952
R ₃	90,00	12,322	33,682	60,00	13,853
R ₄	85,00	12,950	36,455	50,00	14,505
R ₅	95,00	12,624	35,256	60,00	14,512

En ce qui concerne la dureté (tableau VI.7), les régénérés provenant de déchets sales et dégradés (R₃, R₄ et R₅) ont des duretés supérieures à celles des régénérés provenant de déchets propres (R₁ et R₂). De plus, la dureté de tous ces régénérés est supérieure à celle du PEBD vierge. Ceci est directement lié au niveau de réticulation atteint par les régénérés qui influe sur leur rigidité et par conséquent, leur dureté. Il est évident que ce sont les régénérés R₃, R₄ et R₅ dont les matériaux initiaux ont été soumis à des agressions extérieures lors de leurs utilisations respectives, se traduisant par une dégradation photo-oxydante, qui seront les plus réticulés et donc les plus durs.

Tableau VI.7. Dureté Shore D des PEBD non régénéré et régénérés.

Echantillon	Dureté Shore D
PEBD non régénéré	50,0
R ₁	51,0
R ₂	52,0
R ₃	54,0
R ₄	54,0
R ₅	54,0

Lors de l'essai de résistance au choc, toutes les éprouvettes testées avec et sans entaille (PEBD vierge et les cinq régénérés) ne se sont pas cassées même en appliquant la charge la plus grande. Ce résultats indique qu'une première régénération n'affecte pas les caractéristiques au choc et que la flexibilité des chaînes macromoléculaires n'est pas altérée.

VI. 1. 3. Comportement au vieillissement thermo-oxydant

Le comportement au vieillissement thermo-oxydant à 100°C des cinq régénérés étudiés a été analysé.

Les figures VI.6 et VI.7 illustrent, respectivement, la variation de l'allongement à la rupture et de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement.

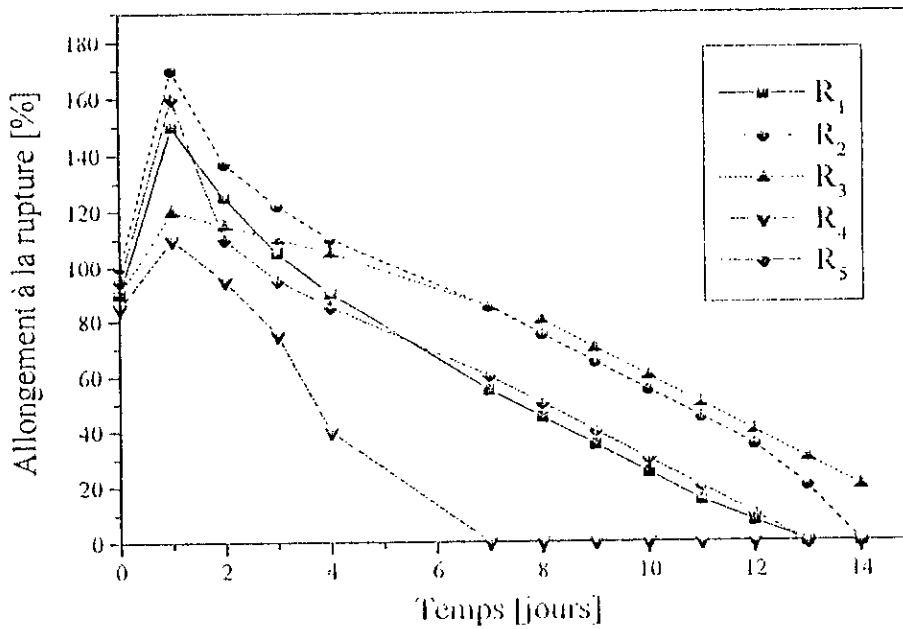


Figure VI.6. Variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement.

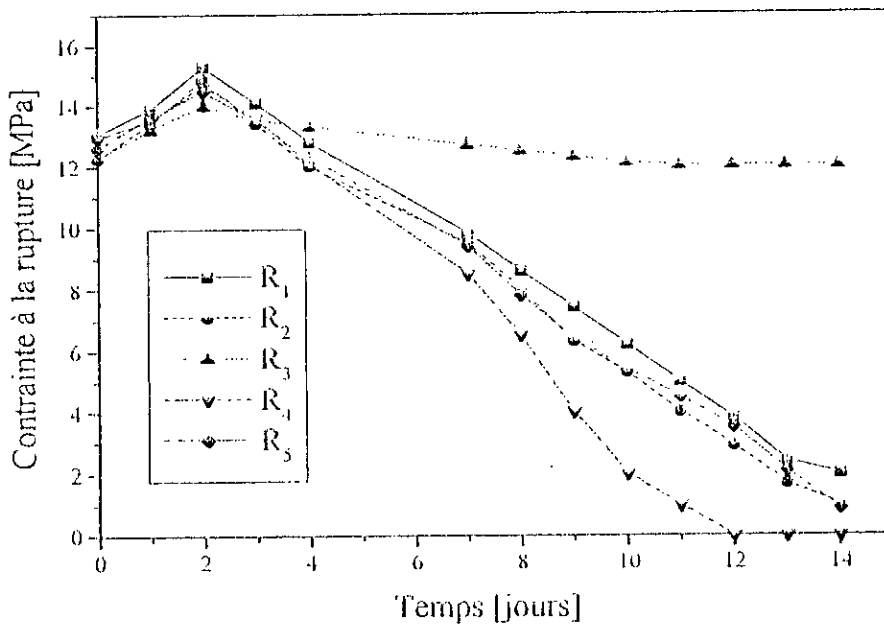


Figure VI.7. Variation de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement.

Les figures VI.6 et VI.7 permettent de remarquer que l'allongement et la contrainte à la rupture subissent une courte et légère augmentation suivie d'une diminution régulière en fonction du temps.

Ces observations semblent indiquer que, lors du vieillissement thermo-oxydant qui a été opéré, deux phénomènes distincts sont en compétition : réticulations et coupures de chaînes. Dans un premier et court intervalle de temps (02 jours), ce sont les réactions de réticulations qui sont prédominantes ; ces réactions étant induites par la décomposition des hydroperoxydes présents en quantités non négligeables (figure VI.3).

Dans un deuxième intervalle de temps, ce sont les réactions de coupures de chaînes qui l'emportent et elles se traduisent par la diminution progressive de l'allongement à la rupture. C'est le régénéré R₄ qui avait présenté le plus fort taux d'oxydation (tableau VI.5) qui manifeste le comportement relatif le moins bon en vieillissement thermo-oxydant. En effet, les éprouvettes correspondantes ont donné des allongements à la rupture pratiquement nuls dès le septième jour de vieillissement (figure VI.6) et ont cassé spontanément dès qu'elles ont été touchées en vue de leur prélèvement au bout du douzième jour de vieillissement (figure VI.7) dénotant une fragilisation importante du régénéré R₄ par rapport aux autres. Cette importante fragilisation est liée, en partie, à la masse moléculaire plus faible de cet échantillon qui a présenté un indice de fluidité supérieur à ceux des autres régénérés, mis à part R₃, et le taux d'oxydation le plus élevé. Ces faits indiquent que c'est un échantillon qui avait déjà atteint un certain état de dégradation avant le début de l'essai de vieillissement puisqu'il provient de déchets sales de films agricoles qui ont subi une dégradation photo-oxydante.

Cette dernière se traduit par des coupures de chaînes entraînant la formation de carbonyles selon le mécanisme de Norrish I et II (réactions III.27 et III.28).

Bien que le régénéré R₃ provienne également de déchets sales de films agricoles neutres, il se distingue par un comportement en vieillissement thermo-oxydant meilleur par rapport aux autres régénérés. La contrainte à la rupture correspondante a présenté une très faible variation en fonction du temps (figure VI.7).

Les régénérés R₁, R₂ et R₅ ont présenté un comportement intermédiaire à ceux des régénérés R₃ et R₄.

Ces différences de comportement pourraient être liées à des taux de réticulations variables en fonction de la durée de vieillissement. Une étude des taux de gels formés en fonction du temps aurait peut être permis de mieux comprendre le comportement de ces différents régénérés.

A partir des courbes correspondant à la variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement (figure VI.6), la durée de vie des régénérés étudiés à 100°C a été estimée (tableau VI.8). la durée de vie est, par convention, le temps au bout duquel l'allongement à la rupture devient égal à la moitié de celui de l'échantillon initial[58].

Tableau VI.8. Estimation des durées de vie des PEBD régénérés à 100°C.

Echantillon	Durée de vie (jours)
R ₁	08
R ₂	13
R ₃	12
R ₄	04
R ₅	08

Les régénérés provenant de déchets sales (R₃, R₄ et R₅) présentent une durée de vie moyenne égale à 08 jours alors que les régénérés provenant de déchets propres (R₁ et R₂) présentent une durée de vie moyenne égale à 10,5 jours pour une température de vieillissement de 100°C.

Afin de relativiser l'évolution de la contrainte et de l'allongement à la rupture par rapport aux valeurs initiales, le taux de variation de ces caractéristiques en pourcentage a été calculée suivant les relations :

$$\Delta\sigma_r(\%) = \frac{\sigma_{ri} - \sigma_{r0}}{\sigma_{r0}} \times 100 \tag{VI.2}$$

et :

$$\Delta\varepsilon_r(\%) = \frac{\varepsilon_{ri} - \varepsilon_{r0}}{\varepsilon_{r0}} \times 100 \tag{VI.3}$$

où :

σ_{ri} : Valeur de la contrainte à la rupture obtenue au temps t_i .

σ_{r0} : Valeur de la contrainte à la rupture au temps $t = 0$.

ε_{ri} : Valeur de l'allongement à la rupture obtenue au temps t_i .

ε_{r0} : Valeur de l'allongement à la rupture au temps $t = 0$.

Les figures VI.8 et VI.9 illustrent, respectivement, l'évolution des taux de variation de l'allongement et de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement. Ces deux figures sont similaires, respectivement, aux figures VI.6 et VI.7 et confirment les phénomènes déjà cités précédemment, à savoir, les réticulations qui ont lieu au début du vieillissement qui sont en compétition avec les ruptures de chaînes qui surviennent après.

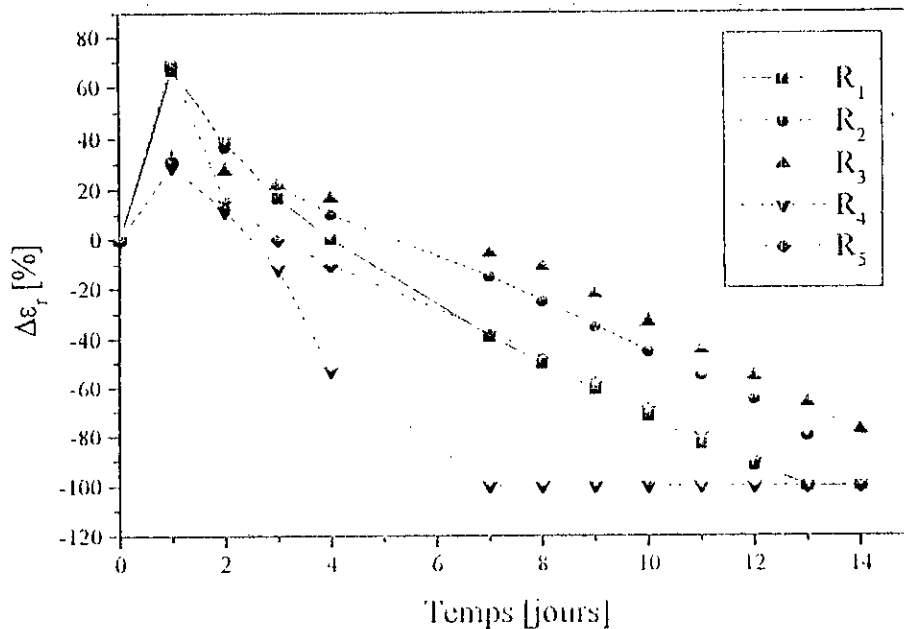


Figure VI.8. Evolution du taux de variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement.

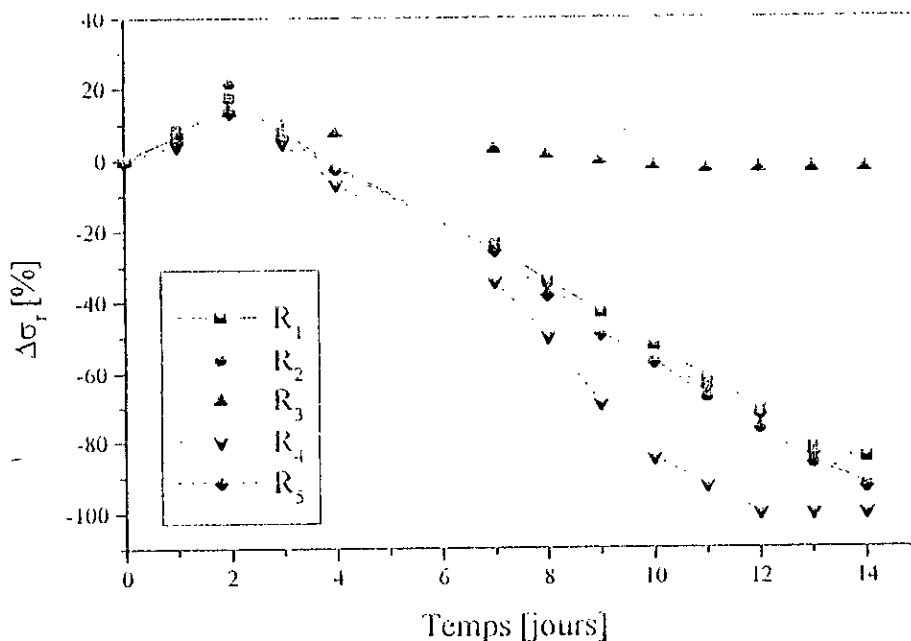


Figure VI.9. Evolution du taux de variation de la contrainte à la rupture en fonction du temps de Vieillessement.

La figure VI.10 illustre la variation de la dureté Shore D en fonction du temps de vieillissement.

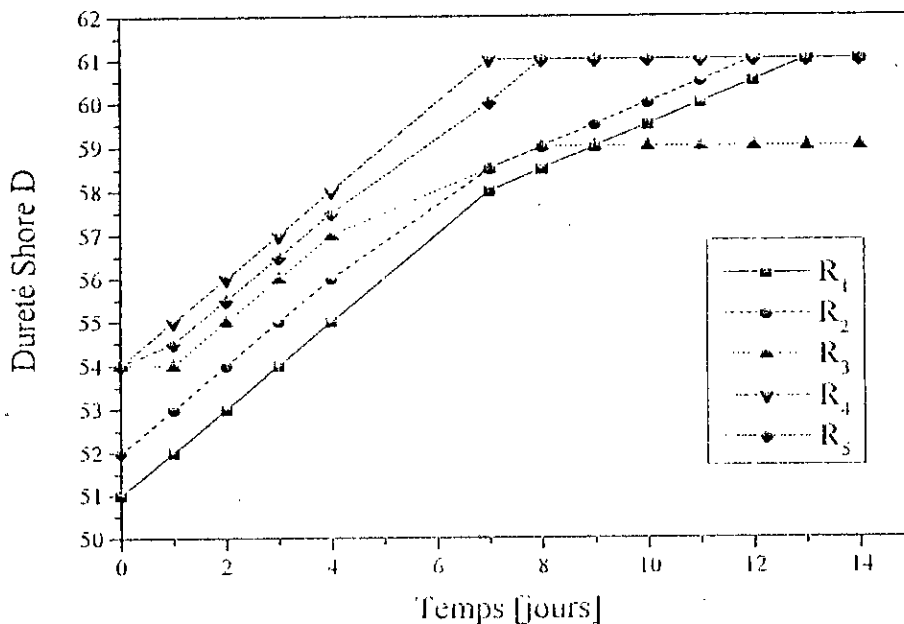


Figure VI.10. Variation de la dureté Shore D en fonction du temps de vieillissement.

Ce sont les régénérés R_3 , R_4 et R_5 , d'origine sale, qui se caractérisent par des duretés légèrement supérieures à celles des régénérés R_1 et R_2 qui sont d'origine propre.

D'une façon générale, la dureté de tous les échantillons étudiés a augmenté avec la durée du vieillissement thermo-oxydant pour atteindre un palier au bout d'un certain temps. La dureté étant, avant tout, une propriété caractérisant la surface plutôt que le volume de l'échantillon testé, il est évident que toute variation de cette dernière traduit une modification de structure du polymère au niveau de la surface. Or, ce sont les couches superficielles qui subissent directement les effets combinés de la température et de l'oxygène avec pour conséquences des réactions de réticulations et de scissions de chaînes qui s'accompagnent d'un durcissement de la surface. En fonction du temps de vieillissement thermo-oxydant, il se forme une couche superficielle de plus en plus dégradée et dure qui empêche la diffusion de l'oxygène vers les couches intérieures du matériau et qui peut être considérée comme une zone d'amorçage de la rupture.

Le fait que les régénérés R_3 , R_4 et R_5 qui proviennent de déchets sales aient des duretés supérieures à celles des régénérés R_1 et R_2 provenant de déchets propres peut être directement lié à la présence d'impuretés qui favorisent l'initiation de la thermo-oxydation.

VI. 2. CARACTÉRISATION DES MÉLANGES DE PEBD RÉGÉNÉRÉS ET NON RÉGÉNÉRÉ

V. 2. 1. Caractérisation physique

Les mélanges de régénérés et de PEBD non régénéré ont subi une caractérisation physique (masse volumique et indice de fluidité). Les figures VI.11 et VI.12, illustrent respectivement, la variation de la masse volumique et de l'indice de fluidité en fonction du taux de PEBD non régénéré .

La figure VI.11 permet de noter que l'incorporation de taux croissants de PEBD non régénéré permet de se rapprocher de la masse volumique de ce dernier.

La variation de l'indice de fluidité en fonction du taux de PEBD non régénéré est nulle pour les régénérés R_1 , R_2 et R_5 , par contre cette propriété diminue pour les régénérés R_3 et R_4 (figure VI.12). Ceci est dû au fait qu'en incorporant du PEBD non régénéré la masse moléculaire et la viscosité à l'état fondu de ces matériaux augmentent. D'après le tableau VI.1, ce sont les régénérés R_3 et R_4 qui présentent les indices de fluidité les plus grands, ce qui signifie des masses moléculaires plus faibles, des chaînes macromoléculaires plus courtes et de faibles viscosités. Donc l'incorporation de taux croissants de PEBD vierge permet de restaurer, en partie, ces caractéristiques qui ont été très affectées lors de l'utilisation initiale sous forme de films agricoles exposés aux effets néfastes du rayonnement solaire combiné à la présence d'oxygène.

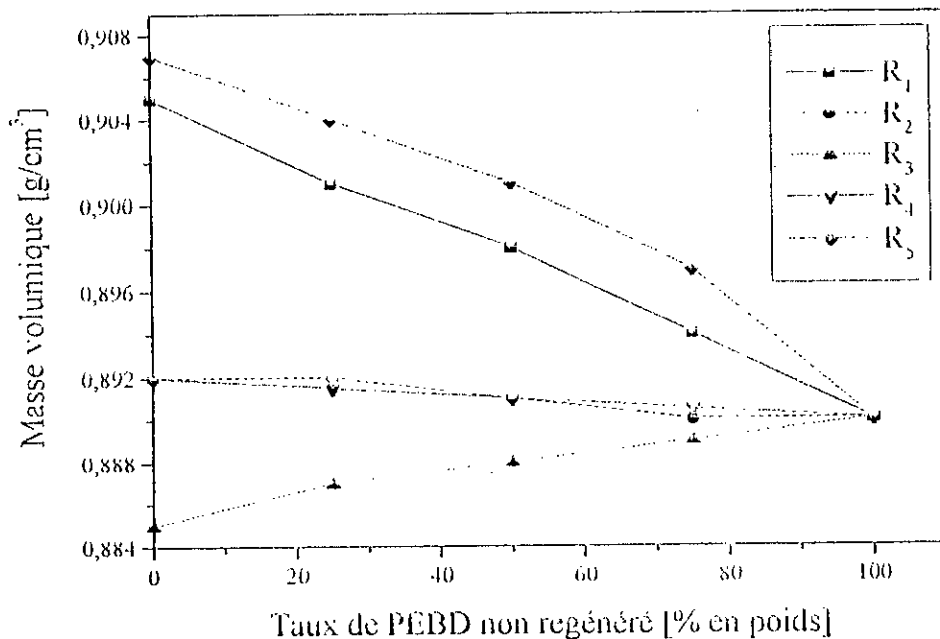


Figure VI.11. Variation de la masse volumique en fonction du taux de PEBD non régénéré.

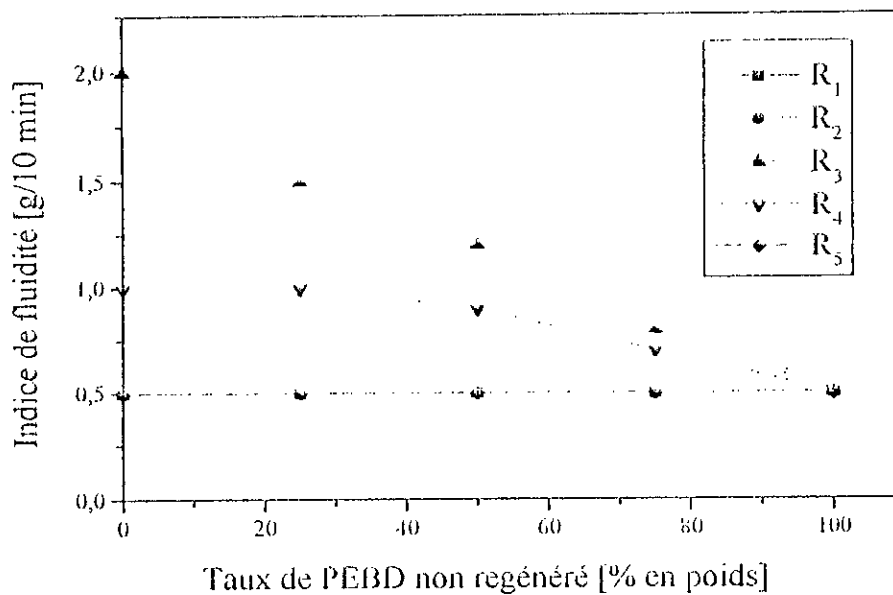


Figure VI.12. Variation de l'indice de fluidité en fonction du taux de PEBD non régénéré.

VI. 2 . 2. Caractérisation mécanique

Les mélanges de PEBD régénéré et non régénéré ont subi une caractérisation mécanique (traction et dureté). Les figures VI.13 à VI.17 illustrent les courbes contraintes – allongements obtenues dans le cas de tous les mélanges réalisés.

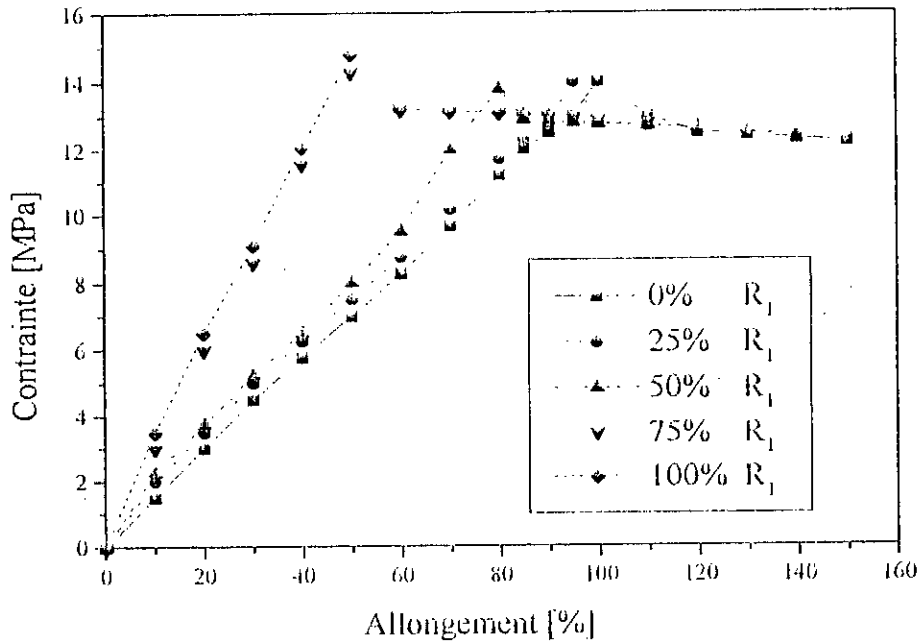


Figure VI.13. Variation de la contrainte en fonction de l'allongement dans le cas du PEBD régénéré R₁ mélangé à du PEBD non régénéré à différents taux.

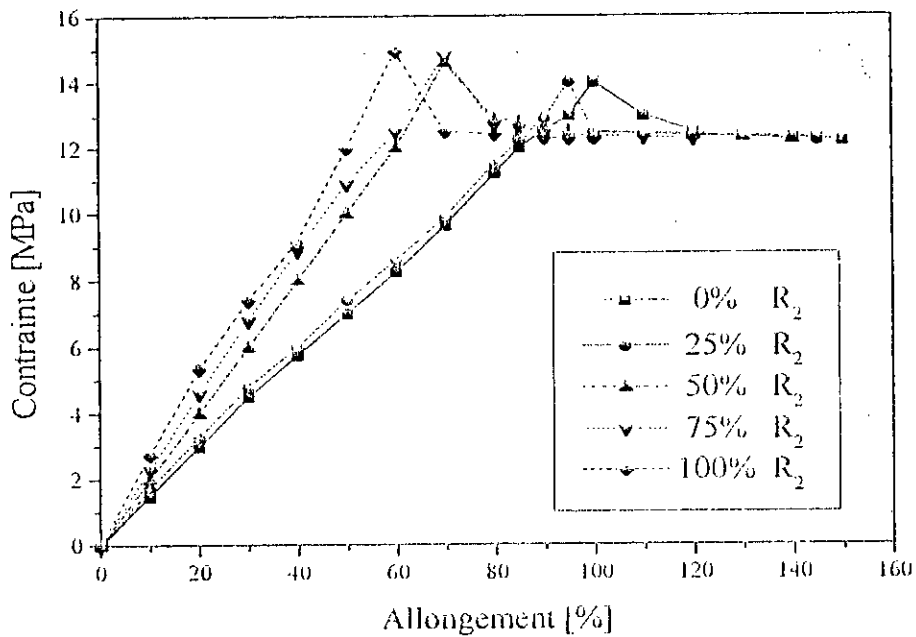


Figure VI.14. Variation de la contrainte en fonction de l'allongement dans le cas du PEBD régénéré R₂ mélangé à du PEBD non régénéré à différents taux.

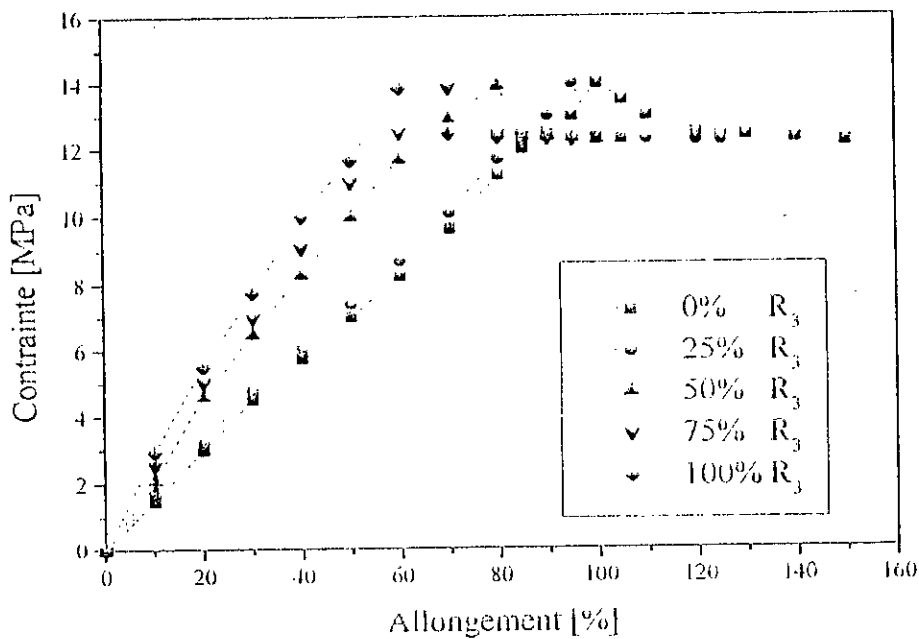


Figure VI.15. Variation de la contrainte en fonction de l'allongement dans le cas du PEHD régénéré R₃ à du PEHD non régénéré à différents taux.

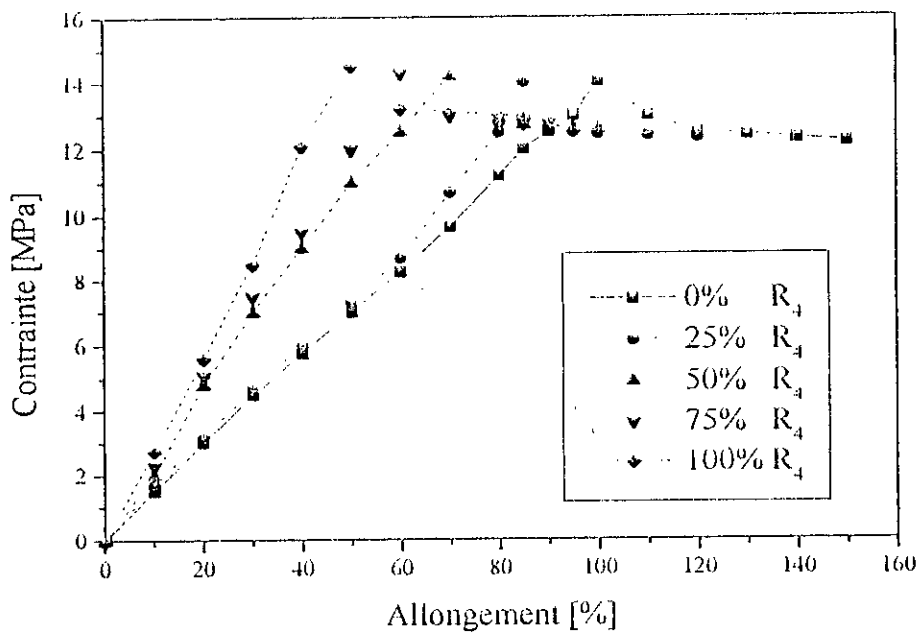


Figure VI.16. Variation de la contrainte en fonction de l'allongement dans le cas du PEHD régénéré R₄ mélangé à du PEHD non régénéré à différents taux.

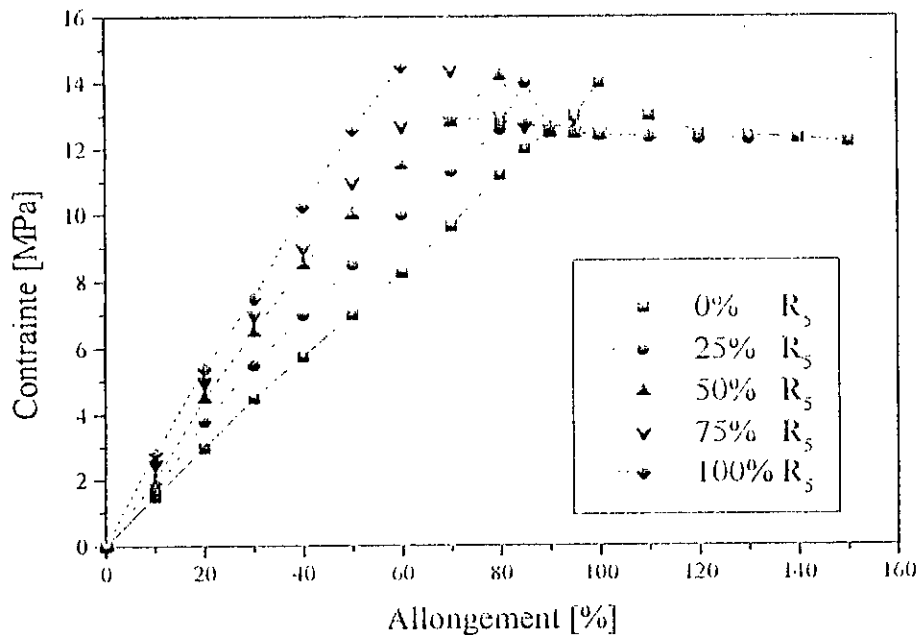


Figure VI.17. Variation de la contrainte en fonction de l'allongement dans le cas du PEBD régénéré R₅ mélangé à du PEBD non régénéré à différents taux.

L'examen des figures VI.13 à VI.17 montre que les courbes contraintes – allongements de tous les mélanges réalisés sont comprises entre celle du PEBD vierge (0 % R_i) et celle du PEBD régénéré correspondant (100 % R_i). L'incorporation de taux croissants de PEBD vierge permet de se rapprocher de la courbe contrainte – allongement de ce dernier.

A partir des courbes contraintes – allongements des figures VI.13 à VI.17, les caractéristiques mécaniques suivantes ont été déterminées puis tracées en fonction du taux de PEBD non régénéré incorporé :

- allongement à la rupture (figure VI.18) ;
- contrainte à la rupture (figure VI.19) ;
- module d'élasticité (figure VI.20).

En observant la variation de l'allongement à la rupture en fonction du taux de PEBD non régénéré (figure VI.18), nous remarquons que cette propriété augmente avec l'augmentation du taux de PEBD non régénéré. Ainsi, l'incorporation de PEBD vierge permet de restaurer, en partie, cette caractéristique.

En ce qui concerne la contrainte à la rupture (figure VI.18) et bien que cette propriété soit pratiquement du même ordre de grandeur pour tous les régénérés ainsi que pour le PEBD vierge, l'incorporation de taux croissants de ce dernier permet également de restaurer cette caractéristique.

La variation du module d'élasticité en traction (module de Young) en fonction du taux de PEBD non régénéré a été suivie (figure VI.20) et nous observons que cette propriété peut être également restaurée en augmentant le taux de PEBD non régénéré.

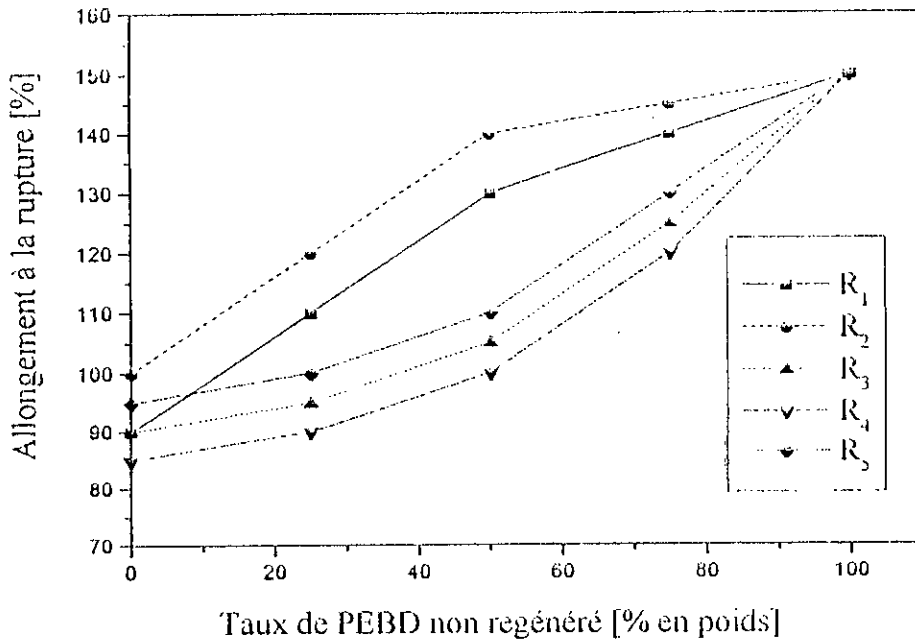


Figure VI.18. Variation de l'allongement à la rupture en fonction du taux de PEBD non Régénéré.

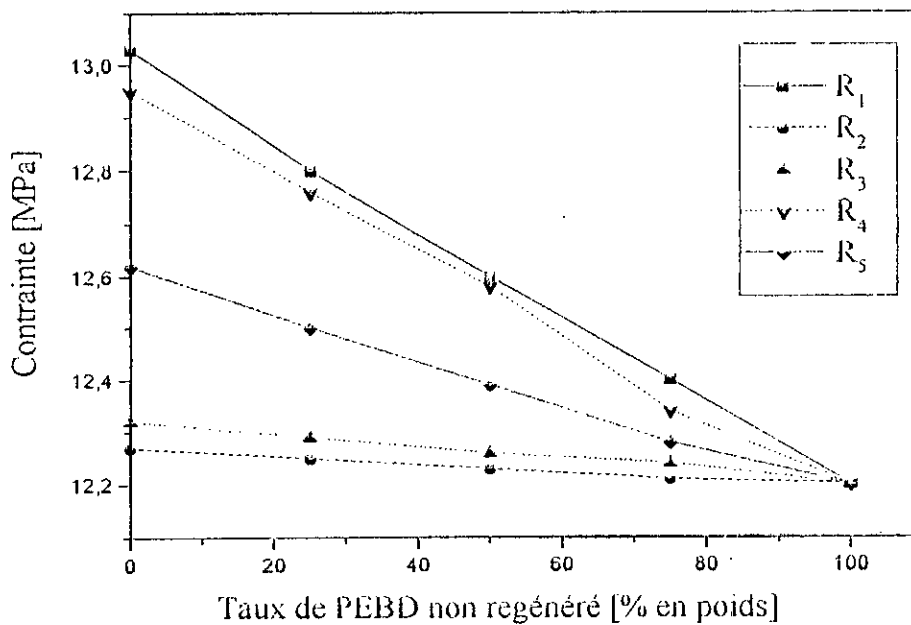


Figure VI.19. Variation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de PEBD non Régénéré.

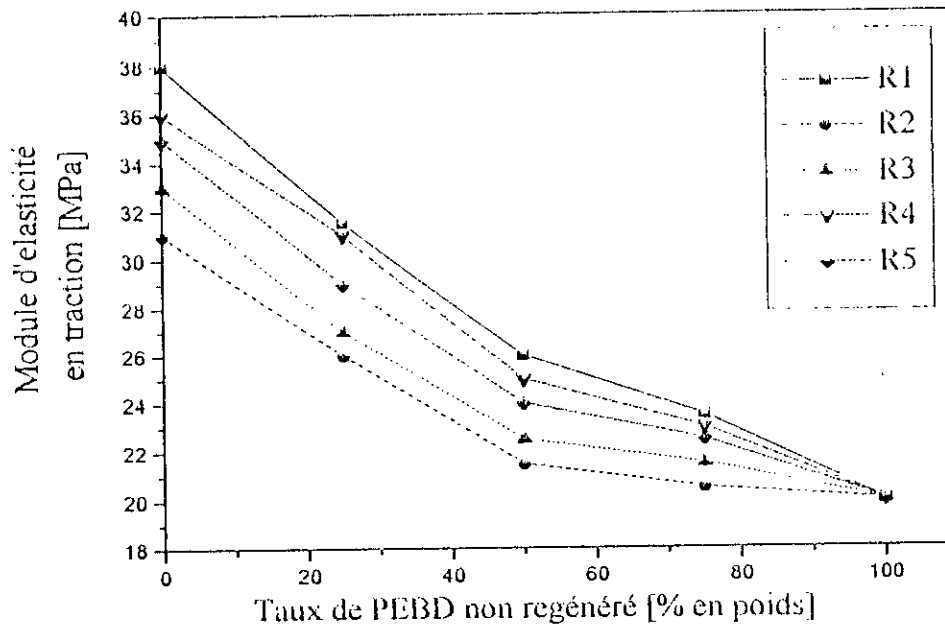


Figure VI.20. Variation du module d'élasticité en traction en fonction du taux de PEBD non régénéré.

Les figures VI.13 à VI.17 permettent de constater également que les contraintes au seuil d'écoulement haut de tous les mélanges réalisés sont comprises entre celle du PEBD vierge et celle du régénéré correspondant et que leur variation, dans cet intervalle, est relativement faible. Par contre, les variations de l'allongement au seuil d'écoulement haut sont relativement plus importantes. Comme l'illustre le tableau VI.9 l'incorporation d'un taux croissant de PEBD non régénéré permet de restaurer cette caractéristique dans le cas de tous les régénérés étudiés.

Tableau VI.9. Variation de l'allongement au seuil d'écoulement haut en fonction du taux de PEBD non régénéré.

Taux d'incorporation de PEBD non régénéré (%)	0	25	50	75	100
R ₁	50,00	50,00	80,00	95,00	100,00
R ₂	60,00	70,00	70,00	95,00	100,00
R ₃	60,00	70,00	80,00	95,00	100,00
R ₄	50,00	60,00	70,00	85,00	100,00
R ₅	60,00	70,00	80,00	85,00	100,00

La figure VI.21 illustre la variation de la dureté Shore D en fonction du taux de PEBD non régénéré. Elle permet de noter que dans le cas des régénérés d'origine sale (surtout R₄ et R₅) des taux de PEBD vierge très élevés sont nécessaires afin de restaurer cette propriété.

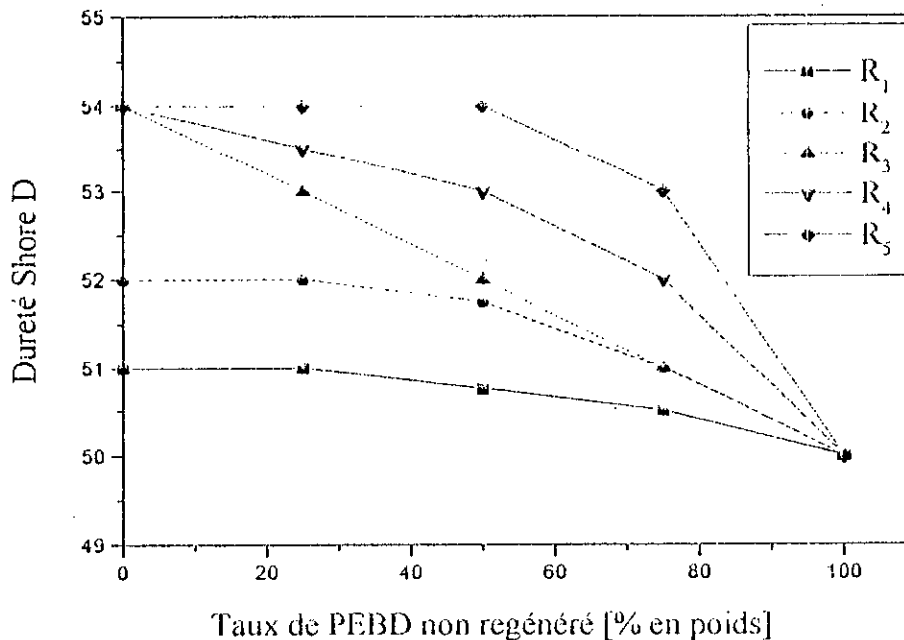


Figure VI.21. Variation de la dureté Shore D en fonction du taux de PEBD non régénéré.

Au niveau de l'unité TP1/G de l'ENPC d'El Mohammadia qui utilise le PEBD régénéré mélangé à du PEBD non régénéré pour la fabrication d'articles divers, les taux de PEBD non régénéré incorporés au PEBD régénéré varient entre 25 et 50 % mais ne dépassent jamais le taux de 50 %. Ce taux est même rarement atteint car dans la majorité des cas, on préconise l'incorporation d'un taux inférieur ou égal à 30 %.

Si on observe les résultats obtenus dans ce travail, on remarque que les taux utilisés par cette unité ne sont pas suffisants pour restaurer les propriétés des PEBD régénérés surtout ceux qui sont d'origine sale.

Par ailleurs, l'étude de vieillissement thermo-oxydant artificiel réalisée a montré que les régénérés d'origine sale ont des durées de vie moyennes plus courtes que celles des régénérés d'origine propre et que leurs caractéristiques mécaniques sont plus sensibles aux effets de la température.

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

- origine sale ou propre des déchets ayant servi à la fabrication des régénérés.
- le niveau de dégradation atteint par les déchets initiaux.
- l'application à l'extérieur ou à l'intérieur des articles fabriqués à partir des PEBD régénérés.

Il ressort de l'étude de la variation des propriétés physiques et mécaniques des mélanges réalisés que les taux d'incorporation de matière vierge devraient être, d'au moins, 50 % pour les régénérés d'origine propre et 75 % pour les régénérés d'origine sale.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

La première partie de cette étude qui a porté sur la caractérisation physico-chimique et mécanique de cinq régénérés provenant de différents lots de déchets a permis de montrer que, mise à part la résistance au choc, toutes les autres propriétés mesurées (masse volumique, indice de fluidité, caractéristiques mécaniques en traction – contraintes et allongements à la rupture et au seuil d'écoulement haut ainsi que le module d'élasticité – et dureté) dépendent non seulement de la qualité propre ou sale du déchet initial mais aussi, et de façon non négligeable, du niveau de dégradation atteint par ce même déchet.

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

Le niveau de dégradation des régénérés étudiés a été analysé par spectroscopies 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 au vieillissement photo-oxydant subi par les films agricoles constituant certains déchets.
- La présence de contaminants liés à l'utilisation initiale tels que des résidus de pesticides.
- La présence d'impuretés organiques susceptibles de s'oxyder notamment dans le cas des déchets d'origine sale.

Le vieillissement artificiel thermo-oxydant réalisé pendant une durée de 14 jours à 100°C s'est caractérisé par deux étapes bien distinctes :

- une première et courte étape au cours de laquelle les réactions de réticulation sont prédominantes.
- Une deuxième et plus longue étape au cours de laquelle ce sont les réactions de coupures de chaînes qui l'emportent.

Cet essai de vieillissement a permis d'estimer, à partir de l'évolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps, les durées de vie moyennes des deux catégories de régénérés étudiés. Ainsi les régénérés d'origine sale ont une durée de vie moyenne, à 100°C, égale à 08 jours alors que celle des régénérés d'origine propre, à la même température, est égale à 10,5 jours.

La deuxième partie de ce travail a permis de montrer que toute une gamme de propriétés physiques et mécaniques peut être générée en mélangeant du PEBD régénéré à du PEBD vierge à différents taux. Le choix d'un taux d'incorporation de matière vierge optimal doit tenir compte des facteurs suivants :

- origine sale ou propre des déchets.
- Leur niveau de dégradation.
- L'application finale envisagée.

Les transformateurs qui auront à utiliser de tels mélanges auront à choisir le taux optimum qui réunira la qualité et la rentabilité.

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

- influence d'un pré-lavage des déchets sales sur la qualité des régénérés correspondants.
- analyse thermique différentielle de chacun des régénérés.
- détermination du taux de cendres de chacun des régénérés.
- détermination des taux de gel en fonction du temps de vieillissement thermo-oxydant.

- Vieillessement thermo-oxydant à différentes températures.
- Vieillessement thermo et photo-oxydant en absence et en présence de stabilisants.

**RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **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).
- [2] Les déchets de matières plastiques : recyclage et nouvelles sources, étude réalisée pour la délégation aux économies de matières premières par le BIPE (bureau d'informations et de prévisions économiques), Paris (1978).
- [3] **S.Bouhellal**, « Etude physico-chimique du polypropylène et du polyéthylène basse densité recyclés et de leurs mélanges », Thèse de Magister, Université de Sétif (1992).
- [4] **P.Gautron**, « Valorisation et recyclage des déchets », Techniques de l'ingénieur, traité des matériaux non métalliques, A 3830, pp 1 – 18 (1995).
- [5] **M.Reyne**, « Les plastiques – polymères, transformations et applications », Hermès, Paris (1991).
- [6] **M.Reyne**, « L'utilisation industrielle des plastiques », Editions de l'usine nouvelle, Paris (1982).
- [7] **J.Bost**, « Matières plastiques – I. chimie et applications », Technique et Documentation, Paris (1982).
- [8] **T.Tinçer**, « Plastic waste, a general review of plastics waste and recycling of plastics », Lectures at the second Mediterranean school on science and technology of advanced polymer based materials, Capri, 26 May – 07 June 1991.
- [9] **S.H.Kandil**, « Polymer recycling », Lectures at the second Mediterranean school on science and technology of advanced polymer based materials, Capri, 26 May – 07 June 1991.
- [10] **C.J.Lancelot and R.W.Bennett**, « Major technology and market factors which drive successful plastics recycling programs », SPE ANTEC'92, Montreal (1992).
- [11] **R.H.Nurse**, « Polyethylene recycling in north America – the impact on application growth and future demand », SPE ANTEC'92, Montreal (1992).
- [12] **A.S.Pazur**, « PVC packaging recycling », J. Vinyl Tech. , Vol.10, N°3, pp 154 – 157 (1988).

- [13] **G.Chevalier**, « Films polyéthylènes pour serres agricoles », *Caoutchoucs et Plastiques*, N° 662, pp 75 – 79 (1986).
- [14] **C.Nerín, A.R.Tornés, C.Domeño and J.Cacho**, « Determination of OCPs in animal diet. A comparative study of clean-up procedures », *Fresenius' J. Anal. Chem.* , N° 352, pp 364 – 371 (1995).
- [15] **R.B.Leidy, C.G.Wright and J.Dupree**, « Exposure levels to indoor pesticides H.E », *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* , N° 522, pp 282 – 295 (1993).
- [16] **G.R.Van Der Hoff, S.M.Gort, R.A.Baumann and P.Van Zoonen**, « Clean-up of some OCPs and pyrethroid insecticides by automated solid phase extraction cartridges coupled to capillary GC-ECD », *J. High. Resolut. Chromatogr.* , Vol.14, pp 465 – 470 (1991).
- [17] **R.A.Yeary and J.A.Leonard**, « Measurements of pesticides in air during to lawns, trees and shrubs in urban environments », *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* , N° 522, pp 275 – 281 (1993).
- [18] **K.Grob, Y.Kaelin and A.Artho**, « Coupled LC – GC : the capacity of silica gel columns for retaining fat », *J. High Resolut. Chromatogr.* , Vol.14, pp 373 – 376 (1991).
- [19] **E.Topp and W.Smith**, « Sorption of the herbicides atarazine and metholachlor to selected plastics and silicone rubbers », *Environ. Qual.* , N° 21, pp 316 – 317 (1992).
- [20] **P.Desriac**, « The effect of pesticides on the life of greenhouses films », *Plasticulture*, N° 89, pp 6 – 19 (1991).
- [21] **J.Vuik, J.M.Poll, R.Vink and R.H.De Vos**, « Absorption experiments of etridiazole and oxamyl on polyethylene sheets and PVC tubing used in horticulture », *J. Agric. Food. Chem.* , Vol.38, pp 328 – 330 (1990).
- [22] **C.Nerín, A.R.Tornés, C.Domeño and J.Cacho**, « Absorption of pesticides on plastic films used as agricultural soil covers », *J. Agric. Food. Chem.* , Vol.44, pp 4009 – 4014 (1996).
- [23] **H.Gremlí**, « Flavor changes in plastic containers : a literature review », *Perfumer and Flavorist*, Vol.21, N° 06, pp 1 – 8 (1996).
- [24] **T.J.Nielsen, I.M.Jägerstad and R.E.Oeste**, « Study of factors affecting the absorption of aroma compounds into low density polyethylene », *J. Sci. Food. Agric.* , N° 60, pp 377 – 381 (1992).
- [25] **M.Shimoda, T Ikegami and Y.Osajima**, « Sorption of flavour compounds in aqueous solution into polyethylene film », *J. Sci. Food. Agric.* , N° 42, pp 157 – 163 (1988).
- [26] **J.P.Hinssen, A.Verheul and J.P.Roozen**, « Absorption of flavour compounds by packaging material : drink yoghurts in polyethylene bottles », *Int. Dairy. J.* , Vol.1, pp 33 – 40 (1991).

- [27] **G.W.Halek and M.A.Meyers**, « Comparative sorption of citrus flavour compounds by low density polyethylene », *Packaging Technol. and Sci.*, Vol.2, pp 141 – 146 (1989).
- [28] **O.Y.Kwapong and J.H.Hotchkiss**, « Comparative sorption of aroma compounds by polyethylene and ionomer food-contact plastics », *J. Food. Sci.*, Vol.52, pp 761 – 763 (1987).
- [29] **R.W.J.Westerhout, J.A.M.Kuipers and W.P.M.Van Swaah**, « Development, modeling and evaluation of a (laminar) entrained flow reactor for the determination of the pyrolysis kinetics of polymers », *Chem. Eng. Sci.*, Vol.51, N° 10, pp 2221 – 2230 (1996).
- [30] **J.K.Koo and S.W.Kim**, « Reaction kinetic model for optimal pyrolysis of plastic waste mixtures », *Waste Management & Research*, Vol.11, pp 515 – 529 (1993).
- [31] **M.Y.Wey, S.C.Huang and C.L.Shi**, « Oxidative pyrolysis of mixed solid wastes by sand bed and freeboard reaction in a fluidized bed », *Fuel*, Vol.76, N° 2, pp 115 – 121 (1997).
- [32] **V.Cozzani, C.Nicolella, M.Rovatti and L.Tognotti**, « Influence of gas-phase reactions on the product yields obtained in the pyrolysis of polyethylene », *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.36, pp 342 – 348 (1997).
- [33] **J.Bandrup and I.H.Immergut**, « Polymer handbook », John Wiley & Sons, New York (1989).
- [34] **Z.Zhibo, S.Nishio, Y.Morioka, A.Ueno, H.Ohkita, Y.Tochihara, T.Mizushima and N.Kakuta**, « Thermal and chemical recycle of waste polymers », *Catalysis Today*, Vol.29, pp 303 – 308 (1996).
- [35] **J.Janz and W.Weiss**, « Injection of waste plastics into the blast furnace of stahlwerke Bremen », *La revue de métallurgie – CIT*, Vol.13, N° 10, pp 1219 – 1226 (1996).
- [36] **W.E.Pearson**, « Designing recycling to preserve packaging innovation », Packaging Research Foundation, Kennett Square (1993).
- [37] Standard guide – the development of standards relating to the proper use of recycled plastics, ASTM Designation D 5033 – 90, Philadelphia (1990).
- [38] **E.Gailliez**, « Déchets plastiques et valorisation énergétique », *Plastiques modernes et élastomères*, N° 49-8, pp 72 – 73 (1997).
- [39] **M.Maes**, « Déchets industriels : mode d'emploi », *Technique et Documentation – Lavoisier*, Paris (1986).
- [40] **J.B.Leroy**, « Le problème des emballages est-il insoluble ? », *T.S.M. – l'eau*, N° 02, pp 87 – 91 (1993).

- [41] **A-C.Albertsson and S.Karlsson**, « Degradable polymer for the future », *Acta Polym.* , Vol.46, pp 114 – 123 (1995).
- [42] **S.Karlsson and A-C.Albertsson**, « Degradation products in degradable polymers », *Proc.of the int. Workshop controlled life-cycle of biodegradable polymers and recycling*, Stockholm, Sweden, 21 – 23 April 1994.
- [43] **B.B.Ress, P.P.Calvert, C.A.Pettigrew and M.A.Barlaz**, « Testing anaerobic biodegradability of polymers in a laboratory-scale simulated landfill », *Environ. Sci. Technol.* , Vol.32, N°06, pp 821 – 827 (1998).
- [44] **A-C.Albertsson and S.Karlsson**, « The influence of biotic and abiotic environments on the degradation of polyethylene », *Prog. Polym. Sci.* , Vol.15, pp 177 – 192 (1990).
- [45] **S.Karlsson and A-C.Albertsson**, « Biodegradable polymers and environmental interaction », *Polym. Eng. Sci.* , Vol.38, N° 08, pp 1251 – 1253 (1998).
- [46] **S.Füzesséry**, « Polyéthylènes basse densité », *Techniques de l'ingénieur, Traité des matériaux non métalliques*, A 3310, pp 1 – 15 (1995).
- [47] **B.Levresse**, « Polyéthylène basse densité », *Techniques de l'ingénieur*, J 6539, pp 1 – 6 (1995).
- [48] **X.V.Gauthier**, « Polyéthylène : croissance sur fond d'incertitudes », *Caoutchoucs et Plastiques*, N° 765, pp 30 – 35 (1998).
- [49] **M.Medkour**, « Polymères : synthèse macromoléculaire », OPU, Alger (1982).
- [50] **J.P.Arlie**, « Les thermoplastiques de grand tonnage : caractéristiques techniques et économiques », *Technip*, Paris, pp 27 – 70 (1987).
- [51] **J.P.Quet**, « Polyéthylènes linéaires », *Techniques de l'ingénieur*, J 6540, pp 1 – 7 (1995).
- [52] **X.V.Gauthier**, « Polyéthylène », *Informations Chimie*, N° 394, pp 97 – 112 (1998).
- [53] Informations fournies par la direction technique de l'unité TP1/R de Rouiba.
- [54] **P.Eurin, J.C.Marechal et R.Copp**, « Prévoir la durabilité des polymères : obstacles et limites », *Caoutchoucs et Plastiques*, N° 655, pp 77 – 80 (1985).
- [55] **S.Ymmel**, « Etude de la thermo-oxydation de films de PEBD utilisés dans la plasticulture », Thèse de Magister, Université de Sétif (1996).
- [56] **J.Verdu**, « Vieillissement chimique », *Techniques de l'ingénieur*, A 3151, pp 1 – 24 (1995).

- [57] **F.Khabbaz, A-C.Albertsson and S.Karlsson**, « Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation », *Polym. Degrad. Stabil.*, Vol.63, pp 127 – 138 (1999).
- [58] **S.A.Barr-Kumarakulasinghe**, « Modelling the thermal oxidative degradation kinetics of polyethylene film containing metal pro-oxidants », *Polymer*, Vol.35, N° 5, pp 995 – 1003 (1994).
- [59] **E.Fanton, B.Athenor, H.Scinera, R.Arnaud et J.Lemaire**, « Vieillissement naturel et photo-vieillissement accéléré », *Caoutchoucs et Plastiques*, N° 659, pp 135 – 139 (1986).
- [60] **G.Akay, T.Tinçer and H.E.Ergöz**, « A study of degradation of low density polyethylene under natural weathering conditions », *Eur. Polym. J.*, Vol.16, pp 601 – 605 (1980).
- [61] **F.Benkhenafou**, « Effet du photovieillissement sur les propriétés mécaniques de polymère », 4^e Journées Maghrébines sur la Mécanique, Sidi Bel Abbès (1998).
- [62] **J.P.Trotignon**, « Précis de matières plastiques », Editions Nathan, Paris (1984).
- [63] **K.J.Schultheis**, « Stabilisation à la lumière des films de polyéthylènes », *Caoutchoucs et Plastiques*, N° 668, pp 81 – 84 (1987).
- [64] **G.Delapasse**, « Polyoléfines stabilisées aux HALS : limites d'emploi », *Caoutchoucs et Plastiques*, N° 766, pp 32 – 36 (1998).
- [65] Norme Française NF T 51 – 561, « Plastiques : détermination de la masse volumique en fonction de la température. Méthode par immersion » (1990).
- [66] Norme Française NF T 51 – 016, « Plastiques : détermination de l'indice de fluidité à chaud des thermoplastiques, en masse (MFI) et en volume (MVI) » (1993).
- [67] **T.C.Zerarka**, « Méthodes spectroscopiques d'analyse chimiques », OPU, Alger (1994).
- [68] **F.Rezgui**, « Etude du vieillissement naturel de films de polyéthylène basse densité de Skikda, utilisés dans les serres agricoles », Thèse de Magister, USTHB, Alger (1994).
- [69] Norme Française NF T 51 – 034, « Plastiques : détermination des propriétés mécaniques en traction » (1993).
- [70] Norme Française NF T 51 – 035, « Plastiques : détermination de la résistance au choc » (1976).
- [71] Norme Française NF T 51 – 109, « Plastiques : détermination de la dureté Shore A ou D » (1981).
- [72] « Essais thermomécaniques et rhéologiques, 6. Essais de caractérisation mécanique de surface », *Techniques de l'ingénieur*, A 3511, pp 8 – 10 (1995).
- [73] Norme internationale CEI, CEI 811 – 1 – 2 (1982).

- [74] **J.W.Cooper**, « Spectroscopic techniques for organic chemists », John Wiley & Sons, New York (1980).
- [75] **R.M.Silverstein, G.C.Bassler and T.C.Morill**, « Spectrometric identification of organic compounds », John Wiley & Sons, New York (1974).
- [76] **N.Haider and S.Karlsson**, « Migration and release profile of chimasorb 944 from low-density polyethylene film (LDPE) in simulated landfills », Polym. Degrad. Stabil. , Vol.64, pp 321 – 328 (1999).
- [77] **R.Ouahès, B.Devallez**, « Chimie générale », OPU, Alger (1981).
- [78] **G.Socrates**, « Infrared characteristic group frequencies », John Wiley & Sons, New York (1980).
- [79] **Z.Pei and S.D.Worley**, « An FT-i.r. study of the decomposition of polyethylene over supported rhodium », Fuel, Vol.76, N° 4, pp 363 – 366 (1997).
- [80] **A.Benouadah**, « Interaction lait-plastiques et influence des paramètres physico-chimiques et de la concentration de la caséine du lait sur la migration des minéraux », Thèse de doctorat, Université de Paris-sud (1990).
- [81] **C.Zeddami**, Thèse de magister en cours, ENP, Alger.
- [82] **S.Souag**, Thèse de magister en cours, ENP, Alger.

ANNEXES

ANNEXES

Annexe A. Résultats des essais de caractérisation mécanique des régénérés en vieillissement thermo-oxydant.

Tableau A.1. Résultats de la caractérisation mécanique du régénéré R₁.

Temps (jours)	Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	$\Delta\epsilon_r$ (%)	$\Delta\sigma_r$ (%)	Dureté Shore D
0	90,00	13,035	00,00	00,000	51,0
1	150,00	13,912	66,66	06,728	52,0
2	125,00	15,308	38,88	17,438	53,0
3	105,00	14,124	16,66	08,354	54,0
4	90,00	12,839	00,00	-01,504	55,0
7	55,00	09,804	-38,88	-24,787	58,0
8	45,00	08,619	-50,00	-33,878	58,5
9	35,00	07,422	-61,11	-43,610	59,0
10	25,00	06,214	-72,22	-52,328	59,5
11	15,00	05,000	-83,33	-61,642	60,0
12	07,50	03,803	-91,66	-70,825	60,5
13	00,00	02,415	-100,00	-81,473	61,0
14	00,00	02,000	-100,00	-84,657	61,0

Tableau A.2. Résultats de la caractérisation mécanique du régénéré R₂.

Temps (jours)	Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	$\Delta\epsilon_r$ (%)	$\Delta\sigma_r$ (%)	Dureté Shore D
0	100,00	12,271	00,00	00,000	52,0
1	170,00	13,432	70,00	09,461	53,0
2	137,00	14,921	37,00	21,596	54,0
3	122,00	13,445	22,00	09,567	55,0
4	110,00	12,000	10,00	-02,208	56,0
7	85,00	09,551	-15,00	-22,166	58,5
8	75,00	08,022	-25,00	-34,626	59,0
9	65,00	06,328	-35,00	-48,431	59,5
10	55,00	05,304	-45,00	-56,776	60,0
11	45,00	04,000	-55,00	-67,403	60,5
12	35,00	02,914	-65,00	-76,253	61,0
13	20,00	01,735	-80,00	-85,861	61,0
14	00,00	01,000	-100,00	-91,851	61,0

Tableau A.3. Résultats de la caractérisation mécanique du régénéré R₁.

Temps (jours)	Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	$\Delta\epsilon_r$ (%)	$\Delta\sigma_r$ (%)	Dureté Shore D
0	90,00	12,322	00,00	00,000	54,0
1	120,00	13,227	33,33	07,345	54,0
2	115,00	14,105	27,77	14,470	55,0
3	110,00	13,522	22,22	09,739	56,0
4	105,00	13,338	16,66	08,245	57,0
7	85,00	12,747	-05,55	03,449	58,5
8	80,00	12,500	-11,11	01,445	59,0
9	70,00	12,297	-22,22	-00,203	59,0
10	60,00	12,108	-33,33	-01,738	59,0
11	50,00	12,000	-44,44	-02,613	59,0
12	40,00	12,000	-55,55	-02,613	59,0
13	30,00	12,000	-66,66	-02,613	59,0
14	20,00	12,000	-77,77	-02,613	59,0

Tableau A.4. Résultats de la caractérisation mécanique du régénéré R₄.

Temps (jours)	Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	$\Delta\epsilon_r$ (%)	$\Delta\sigma_r$ (%)	Dureté Shore D
0	85,00	12,950	00,00	00,000	54,0
1	110,00	13,504	29,41	04,228	55,0
2	95,00	14,725	11,76	13,706	56,0
3	75,00	13,637	-11,76	05,305	57,0
4	40,00	12,105	-52,94	-06,525	58,0
7	00,00	08,522	-100,00	-34,193	61,0
8	00,00	06,500	-100,00	-49,807	61,0
9	00,00	04,004	-100,00	-69,081	61,0
10	00,00	02,008	-100,00	-84,494	61,0
11	00,00	01,102	-100,00	-91,490	61,0
12	00,00	00,000	-100,00	-100,000	61,0
13	00,00	00,000	-100,00	-100,000	61,0
14	00,00	00,000	-100,00	-100,000	61,0

Tableau A.5. Résultats de la caractérisation mécanique du régénéré R₅.

Temps (jours)	Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	$\Delta\epsilon_r$ (%)	$\Delta\sigma_r$ (%)	Dureté Shore D
0	95,00	12,624	00,00	00,000	54,0
1	160,00	13,621	68,42	07,898	54,5
2	110,00	14,514	15,79	14,971	55,5
3	95,00	13,521	00,00	07,105	56,5
4	85,00	12,304	-10,53	-02,535	57,5
7	60,00	09,441	-36,84	-25,214	60,0
8	50,00	07,822	-47,37	-38,039	61,0
9	40,00	06,444	-57,89	-18,954	61,0
10	30,00	05,456	-68,42	-56,781	61,0
11	20,00	04,532	-78,95	-64,100	61,0
12	10,00	03,521	-89,47	-72,109	61,0
13	00,00	02,114	-100,00	-83,254	61,0
14	00,00	00,900	-100,00	-92,871	61,0

Annexe B. Résultats de la caractérisation physique et mécanique des mélanges de PEBD régénérés et non régénéré.

Tableau B.1. Résultats de la caractérisation des mélanges de PEBD régénéré R₁ et de PEBD non régénéré.

Taux d'incorporation de PEBD non régénéré (%)	Masse volumique (g/cm ³)	Indice de fluidité (g/10min)	Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module d'élasticité en traction (MPa)	Dureté Shore D
0	00,905	00,5	90,00	13,035	38,053	51,0
25	00,901	00,5	110,00	12,812	31,514	51,0
50	00,898	00,5	130,00	12,621	26,010	50,7
75	00,894	00,5	140,00	12,404	23,508	50,5
100	00,890	00,5	150,00	12,202	20,854	50,0

Tableau B.2. Résultats de la caractérisation des mélanges de PEBD régénéré R₂ et de PEBD non régénéré.

Taux d'incorporation de PEBD non régénéré (%)	Masse volumique (g/cm ³)	Indice de fluidité (g/10min)	Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module d'élasticité en traction (MPa)	Dureté Shore D
0	00,892	00,5	100,00	12,271	31,355	52,0
25	00,892	00,5	120,00	12,251	26,004	52,0
50	00,891	00,5	140,00	12,232	21,504	51,7
75	00,890	00,5	145,00	12,214	20,511	51,0
100	00,890	00,5	150,00	12,202	20,854	50,0

Tableau B.3. Résultats de la caractérisation des mélanges de PEBD régénéré R₃ et de PEBD non régénéré.

Taux d'incorporation de PEBD non régénéré (%)	Masse volumique (g/cm ³)	Indice de fluidité (g/10min)	Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module d'élasticité en traction (MPa)	Dureté Shore D
0	00,885	02,0	90,00	12,322	33,682	54,0
25	00,887	01,5	95,00	12,297	27,005	53,0
50	00,888	01,2	105,00	12,263	22,522	52,0
75	00,889	00,8	125,00	12,246	21,514	51,0
100	00,890	00,5	150,00	12,202	20,854	50,0

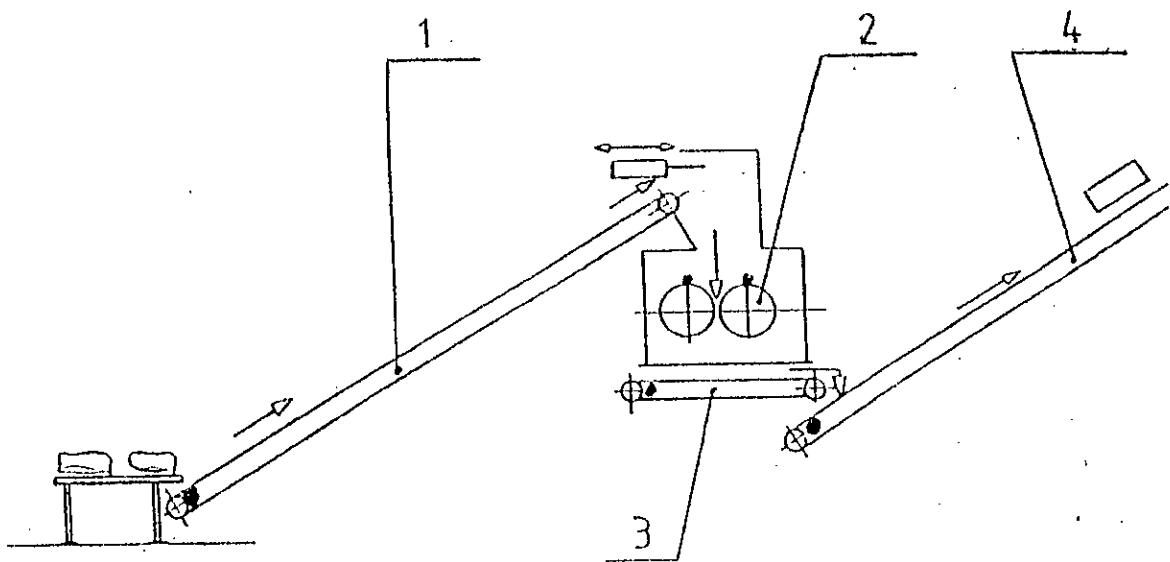
Tableau B.4. Résultats de la caractérisation des mélanges de PEBD régénéré R₄ et de PEBD non régénéré.

Taux d'incorporation de PEBD non régénéré (%)	Masse volumique (g/cm ³)	Indice de fluidité (g/10min)	Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module d'élasticité en traction (MPa)	Dureté Shore D
0	00,892	01,0	85,00	12,950	36,455	54,0
25	00,891	01,0	90,00	12,761	31,025	53,5
50	00,891	00,9	100,00	12,584	25,142	53,0
75	00,890	00,7	120,00	12,343	23,201	52,0
100	00,890	00,5	150,00	12,202	20,854	50,0

Tableau B.5. Résultats de la caractérisation des mélanges de PEBD régénéré R₅ et de PEBD non régénéré.

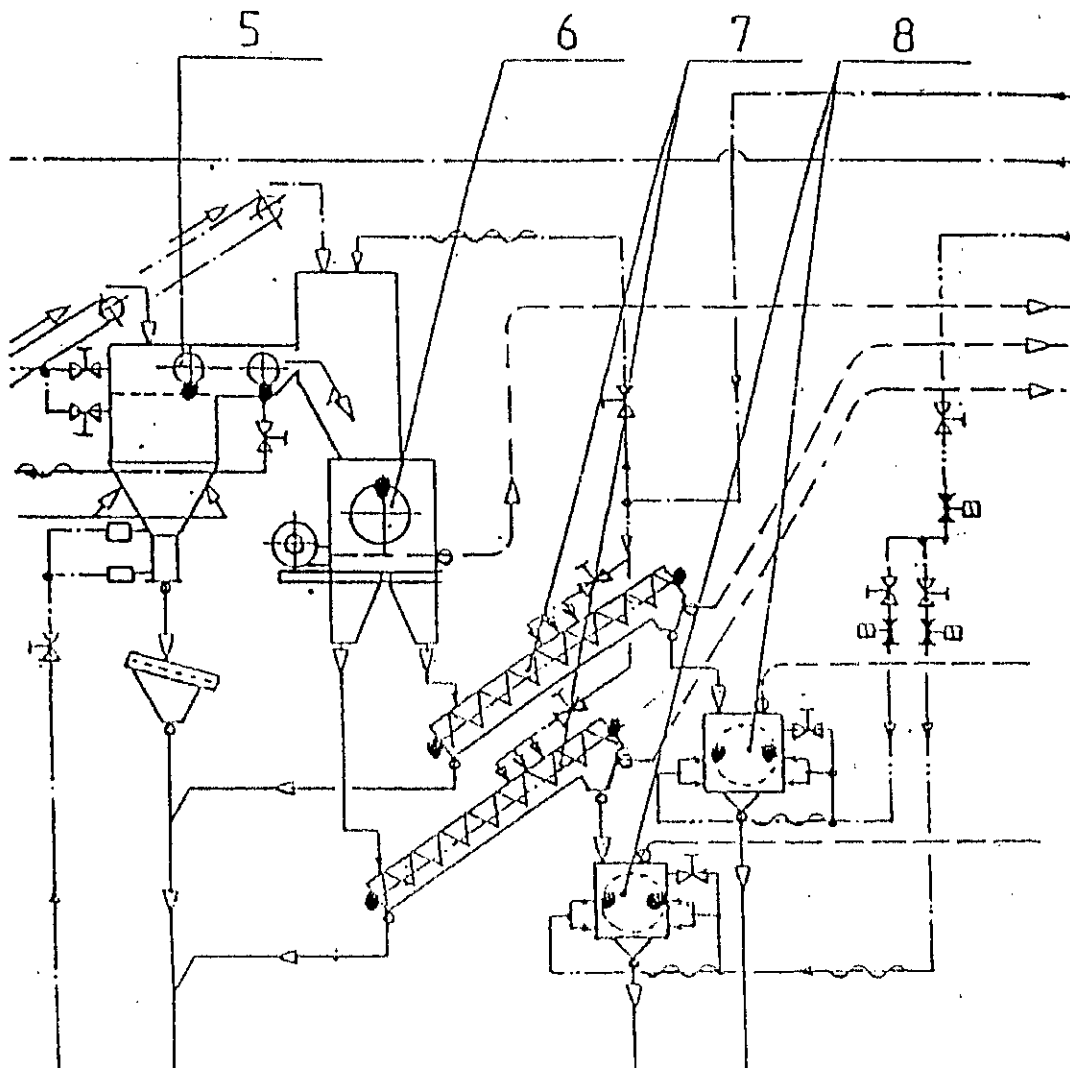
Taux d'incorporation de PEBD non régénéré (%)	Masse volumique (g/cm ³)	Indice de fluidité (g/10min)	Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module d'élasticité en traction (MPa)	Dureté Shore D
0	00,907	00,5	95,00	12,624	35,256	54,0
25	00,904	00,5	100,00	12,505	29,145	54,0
50	00,901	00,5	110,00	12,391	24,204	54,0
75	00,897	00,5	130,00	12,284	22,508	53,0
100	00,890	00,5	150,00	12,202	20,854	50,0

Schéma de l'unité de régénération TP1/R de Rouiba



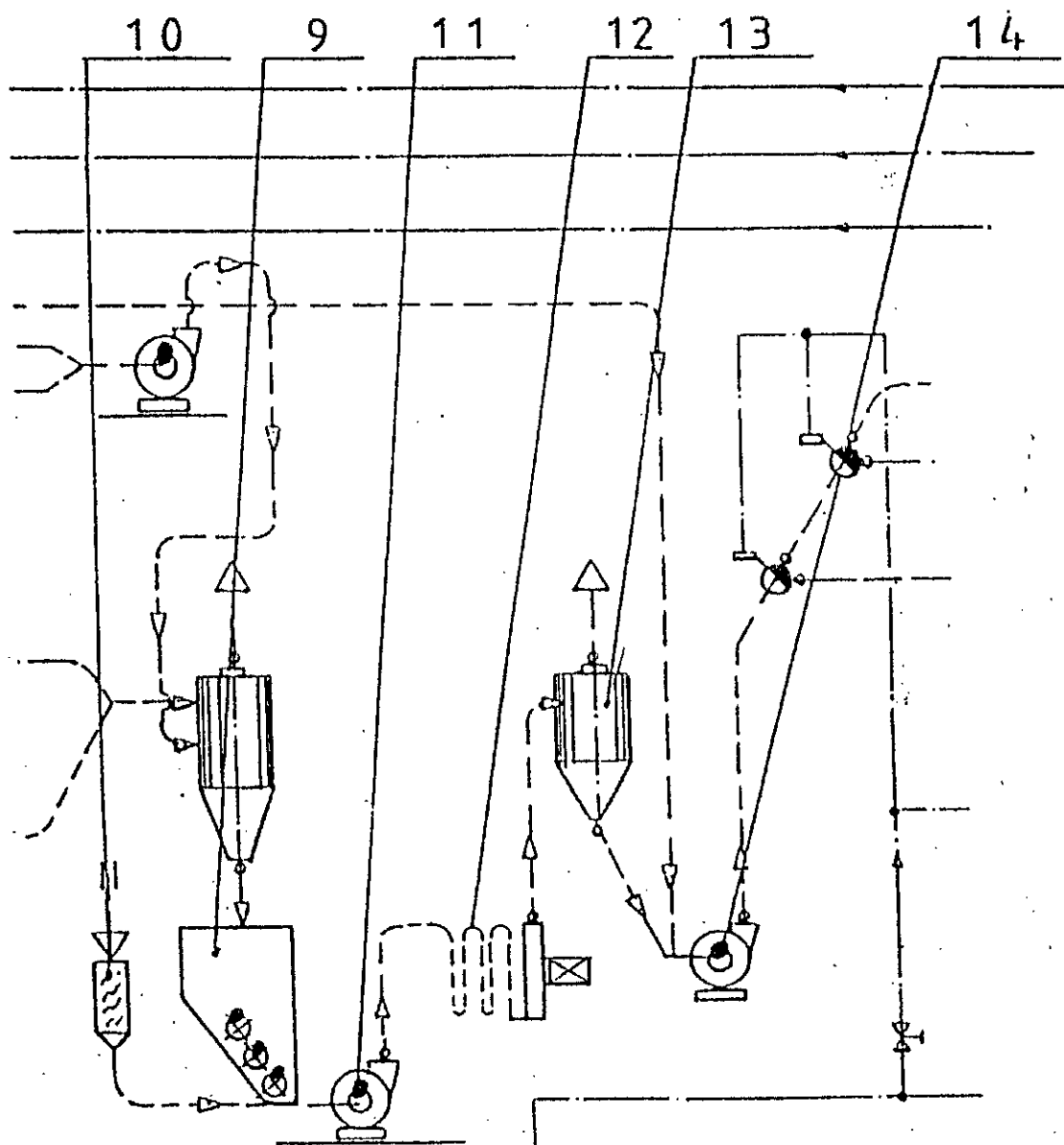
Poste	Désignation
1	Tapis convoyeur
2	Déchetueur
3	Tapis convoyeur
4	Tapis convoyeur

(1)



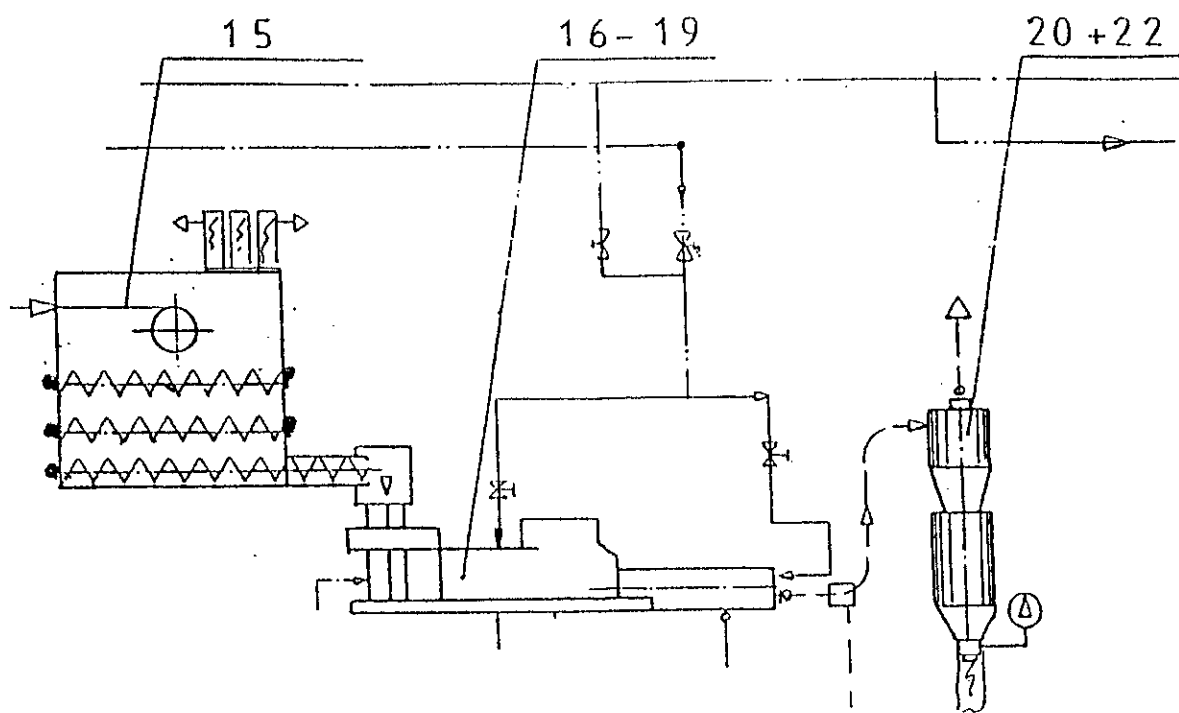
Poste	Désignation
5	Bac de lavage
6	Broyeur
7	Laveur par frictions
8	Sécheur

(2)



Poste	Désignation
9	Silo tampon de dosage
10	Réchauffeur d'air
11	Ventilateur de transport
12	Ligne de séchage thermique
13	Cyclone
14	Ventilateur de transport

(3)



Poste	Désignation
15	Silo à paillettes
16 - 19	Extrudeuse
20 - 22	Dispositif d'ensachage avec pesage