



Mémoire de Master

Présenté par :

- **BENAYACHE Hichem**
- **GHELLAF Fatih**

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : matériaux

Thème :

**Caractérisation du poly (éthylène téréphtalate) (PET)
recyclé utilisé par l'entreprise RET PLAST pour la
fabrication des fibres**

Soutenu le : 29.06.2016

Devant le jury composé de :

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
DJERADA	Farida	Chimie	Présidente
ROUBA	Nabila	Génie des Procédés	Examinatrice
SIFAOUI	Hocine	Chimie	Encadreur
MECHOUCHE	Boualem	Ingénieur à RET PLAST	Invité

2015-2016

REMERCIEMENT

Nous remercions Le bon dieu pour toute puissance, force et surtout le courage qui nous a donné cette année, la volonté pour élaborer ce modeste travail.

*Notre profond remerciement à notre encadreur **Mr H. SIFAOU** pour son aide et son soutien précieux durant la réalisation de ce travail.*

Nous tenons également à remercier :

*Les responsables de l'entreprise **RET PLAST** d'avoir accepté notre demande d'accueil en stage.*

*Le personnel de l'entreprise **RET PLAST** **Mr B. Mechouche** de m'avoir dirigé et mis à ma disposition tout ce dont j'avais besoin pour réaliser mon travail.*

Les enseignants, qui m'ont donnée les bases de la science et ont contribué à ma formation.

Les membres du jury pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de juger notre travail.

Toute personne ayant participé de près ou de loin, à la réalisation de notre travail.

Nos familles et tous nos amis qui nous ont encouragé et aidé durant nos études.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à :

Ceux qui se sont donné toutes les peines et sacrifiée pour me

voir réussir dans la vie :

Mes très chers Parents.

Mes chers frères : WALID, IDRIS

Ma chère sœur : HADJER

Mes oncles et Mes tentes et Mes cousins.

Tout le Personnel de : SARL RET PLAST

Mon binôme : GHELLAJ FATIH

Toutes mes chères amis

Hichem

Dédicace

**A la mémoire de mon père, je lui dédie ce modeste
travail. Paix a son âme.**

A ma mère, pour leur amour et leur sacrifice.

A mes adorables frères et sœurs.

A mes cousins et cousines.

**A mon meilleur ami (es) qui ont toujours été à mes
côtés.**

**A mes collègues de la promotion ainsi que les
enseignants.**

« Fatih »

Liste des abréviations

AT	Acide Téréphtalique.
BHET	Bis hydroxyléthyl téréphtalate.
DMT	Téréphtalate de diméthyle.
DSC	Analyse calorimétrique différentielle.
EG	Ethylène glycol.
IF	Indice de fluidité.
IRTF	Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier.
PCI	Pouvoir calorifique inférieur.
PEBD	Polyéthylène basse densité.
PE	Polyéthylène.
PVC	Polychlorure de vinyle.
PEHD	Polyéthylène haute densité.
PET	Polyéthylène Téréphtalate.
PP	Polypropylène.
ppm	Partie par million.
T_g	Température de transition vitreuse.
T_c	Température de cristallisation.
T_f	Température de fusion.
η	Viscosité intrinsèque.

Liste des figures

<i>N° de figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
1	Motif de répétition du polyéthylène téréphtalate.....	3
2	Synthèse du PET à partir de l'acide téréphtaliques et de l'éthylène glycol.....	4
3	Synthèse du PET à partir du diméthyle téréphtalate et de l'éthylène glycol.....	5
4	Conformation trans du PET.....	6
5	Conformations gauche du PET.....	6
6	Représentation de la structure cristalline du PET.....	6
7	Evolution de la viscosité du PET à l'état fondu au cours du temps et en fonction des conditions de mise en œuvre.....	11
8	Schéma réactionnel de la dégradation du PET par scission de chaîne.....	11
9	Dégradation du PET par hydrolyse.....	12
10	Dégradation thermo-oxydative du PET.....	12
11	Glycolyse du PET.....	15
12	Méthanolyse du PET.....	16
13	différentes étapes du recyclage mécanique des bouteilles en PET.....	17
14	La source de l'acide chlorhydrique HCL.....	19
15	Diagramme de valorisation du PET.....	24
16	Stock de balles des bouteilles PET collectées.....	25
17	Tapis de tri manuel des bouteilles en PET.....	26
18	Broyeur.....	27
19	Bassin de séparation des paillettes en PET des impuretés.....	27
20	Densité de quelques impuretés qui perturbent le recyclage du PET.....	28
21	Cuve de lavage.....	28
22	Paillettes en PET : avant analyse thermique (a) et après analyse thermique (b)...	30
23	Tank de déshumidification.....	33

24	Schéma de principe d'une extrudeuse mono vis.....	34
25	Filage à l'état fondu du polyéthylène téréphtalate.....	34
26	PET recyclé de fibres discontinues de polyester.....	36
27	Mini extrudeuse bis-vis de type DSM Xplove.....	42
28	Appareille de moulage.....	43
29	Appareil de mesure de l'indice de fluidité utilisé par RET PLAST.....	44
30	L'appareil STA PT 1600 de type LINSEIS utilisé pour l'analyse DSC.....	45
31	Dynamomètre utilisé par l'unité RET PLAST.....	47
32	L'appareil IRAffinity-1 utilisé pour l'analyse IRTF.....	48
33	Thermogramme DSC de l'échantillon de PET recyclé avant séchage dans le tank.....	52
34	Thermogramme DSC de l'échantillon de PET recyclé (opaque) après séchage dans le tank.....	53
35	Thermogramme DSC de l'échantillon de PET recyclé (transparent) après séchage dans le tank.....	53
36	Superposition des thermogrammes DSC du PET recyclé après et avant séchage dans le tank.....	54
37	Teneur en eau des écailles de PET recyclé avant séchage dans le tank.....	56
38	Teneur en eau des écailles en PET recyclé après séchage dans le tank.....	56
39	Absorption d'eau par les écailles de PET recyclé avant cristallisation.....	57
40	Absorption d'eau par les écailles de PET recyclé après cristallisation.....	57
41	Valeurs de l'indice de fluidité du PET séché.....	59
42	Valeurs de la ténacité de la fibre de polyester.....	59
43	Spectre infrarouge du PET recyclé.....	60
44	Spectre infrarouge du TiO ₂	61
45	Spectre infrarouge de l'OB-1.....	62
46	Superposition des spectres infrarouge du PET recyclé et PET avec des additifs...	63

Liste des tableaux

<i>N° de</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Tableau</i>		
1	Application du PET en fonction de sa viscosité.....	7
2	Propriétés physiques et thermiques du PET.....	8
3	Propriétés mécaniques du PET.....	10
4	Propriétés mécaniques d'un PET recyclé en fonction du taux de PVC dans la matrice.....	20
5	Minimum requis pour la transformation à l'état fondu des paillettes de PET recyclé.....	22
6	Viscosité intrinsèque du PET en fonction de son application.....	23
7	Critères de la classification de paillettes classes A.....	31
8	Critères de la classification de paillettes classes B.....	31
9	Critères de la classification de paillettes classes C.....	31
10	Critères de la classification de paillettes classes H.....	32
11	Echelle de classification des écailles.....	32
12	Paramètres de qualité de la fibre de polyester.....	36
13	Valeurs de l'indice fluidité du PET recyclé avant et après séchage dans le tank....	50
14	Valeur de l'indice de fluidité du PET recyclé séché pendant 6h sous différentes température.....	50
15	Valeurs de l'indice de fluidité du PET recyclé avec et sans additifs.....	51
16	Valeurs des taux de cristallinité, températures de fusion, température de cristallisation et de l'enthalpie de fusion des échantillons du PET recyclé avant et après séchage dans le tank de.....	55
17	Valeur de l'indice de fluidité du PET recyclé séché et de ténacité de la fibre de polyester.....	58

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : LE POLYETHELENE TEREPTHALATE	
I. Le polyéthylène téréphtalate (PET)	3
I.1. Présentation du PET	3
I.2. Procédés de synthèse du PET	3
II. Structure cristalline du polyéthylène téréphtalate	5
III. propriétés générale du PET	7
III.1. Principales propriétés du PET	7
III.2. Propriétés physique du PET	7
III.3. Propriétés chimique du PET	8
III.4. Propriétés thermique du PET	8
III.5. Propriétés thermomécanique du PET	9
III.6. Propriétés rhéologiques	10
IV. Dégradation du PET	11
IV.1. Dégradation thermique	11
IV.2. Dégradation hydrolytique	12
IV.3. Dégradation thermo-oxydative	12
V. Application du PET	13
V.1. Autres utilisations courantes	13

CHAPITRE II : RECYCLAGE DU PET

I. Introduction au recyclage	14
II. Recyclage et valorisation du PET	14
II.1. Recyclage chimique	14
II.2. Valorisation énergétique	16
II.3. Recyclage mécanique avec décontamination du PET	16
III. Etapes du recyclage mécanique des bouteilles en PET	18
III.1. Collecte sélective des déchets d'emballage ménagers recyclables :	
Phase 1.....	18
III.2. Tri supplémentaires affiné : Phase 2	18
III.3. Régénération du PET : Phase 3	18
III.4. Procédé de traitement avec décontamination du PET : Phase 4	19
IV. Contaminants du PET recyclé	19
IV.1. Effet des acides	19
IV.2. L'eau	20
V. Points critiques dans l'évaluation de la chaîne du recyclage	20
V.1. Collecte	21
V.2. Tri	21
V.3. Régénération	21
V.4. Procédés de décontamination du PET	22
VI. Risques associés à l'utilisation du PET recyclé	22
VII. Propriétés nécessaire au PET recyclé	22
VIII. Domaines d'applications du PET recyclé	23

CHAPITRE III : FABRICATION DE FIBRE DE POLYESTER A BASE DE PET RECYCLE : PROCEDE UTILISE PAR L'ENTREPRISE RET PLAST

I. Introduction	24
II. Diagramme de valorisation du PET	24
III. Préparation des paillettes en PET en vue de leur extrusion en fibres	25
III.1. Collecte	25
III.2. Déballage et déchiquetage des balles.	25
III.3. Tri manuel des bouteilles	25
III.4. Prélavage des bouteilles	26
III.5. broyage	26
III.6. Première séparation par densité (flottation)	27
III.7. Lavage des paillettes	28
III.8. Deuxième séparation par flottation	29
III.9. Rinçage des paillettes.	29
III.10. Essorage, tamisage et séchage	29
IV. Produit obtenu après le procédé broyage-lavage	29
IV.1. Classification des paillètes sur la base de leur qualité	29
V. Extrusion des paillettes du PET en fibres de polyester	32
V.1. Déshumidification (séchage)	32
V.2. Extrusion	33
V.3. Filage	34
V.4. Refroidissement sous filière	35
VI. Traitement des fibres	35
VI.1. Ensimage	35

VI.2. Etirage	35
VI.3. Frisage, Séchage et coupe	35
VI.4. Mise en balle	36
VII. produits finis	36
VIII. Paramètres de qualité de la fibre de polyester synthétisée au niveau de RET PLAST.....	36
VIII. Additifs de mise en œuvre des fibres PET	37
VIII.1. Avant l'extrusion	37
VIII.2. Après l'extrusion	38
 CHPITRE IV : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPRIMETALES	
I. Problématique et objectif	40
II. Matériaux utilisés	41
II.1. Polyéthylène téréphtalate recyclé (PET)	41
II.2. Les produits chimiques	41
II.3. Préparation des éprouvettes du PET	41
III. Techniques de caractérisation	43
III.1. Caractérisation rhéologique.....	43
III.2. Caractérisation thermique	45
III.3. Caractérisation physique	46
III.4. Caractérisations mécanique	46
III.5. Etude de l'influence du caractère rhéologique (la fluidité) du PET fondu sur la qualité de fibres de polyester (ténacité)	47
III.6. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)	48
 CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
I. Analyse du PET avant et après séchage dans le tank.....	49
I.1. Résultats de mesure de l'indice fluidité	49

I.2. Effet de la température de cristallisation sur l'indice de fluidité.....	50
II. Effets des additifs sur la viscosité du PET recyclé.....	51
III. Analyse DSC.....	51
III.1. Effets de séchage sur la cristallinité du PET recyclé.....	51
IV. Reprise d'humidité par les échantillons avant et après cristallisation.....	55
IV.1. Teneur en eau avant cristallisation	55
IV.2. Teneur en eau après cristallisation	56
IV.3. l'absorption d'eau avant et après cristallisation.....	56
V. Influence de paramètre rhéologique (MFI) du PET sur la ténacité de la fibre polyester	57
VI. Analyses IRTF.....	60
VI.1. Caractérisation structurale du PET recycle.....	60
VI.2. Caractérisation structurale des additifs TiO ₂ et OB-1.....	61
VI.3. Caractérisation structurale du PET recyclé et de PET avec des additifs.....	62
CONCLUSION GENERALE.....	64
ANNEXE : Présentation de la SARL RET PLAST	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	

INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces dernières années, les emballages en matière plastique ont pris un essor considérable. Les matériaux plastiques présentent l'avantage d'être peu coûteux (matière première), résistants aux chocs, et faciles à mettre en œuvre (températures de mise en œuvre inférieures à 300°C). Ils sont recyclables ou incinérables, ce qui permettra, après développement des filières de recyclage, d'éviter leur amoncellement dans les décharges publiques et donc d'offrir une deuxième vie au plastique [1].

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est l'un des plastiques qui connut pour son utilisation dans la fabrication de fibres mais surtout de bouteilles de grande consommation. Son intérêt est qu'il présente de bonnes propriétés mécaniques et chimiques, ainsi qu'une bonne stabilité thermique, une excellente transparence associée à de bonnes propriétés barrières (perméabilité aux gaz, aux contaminants). Le recyclage de ce matériau par transformation à l'état fondu a fait l'objet de nombreuses recherches, afin de limiter les processus de dégradation qui conduisent à une perte des propriétés macroscopiques du polymère. Malgré l'intérêt porté à ce matériau, sa reconversion dans le domaine de l'emballage alimentaire reste encore très limitée, puisque ses propriétés barrières après mise en œuvre ne sont pas satisfaisantes pour ce type d'application, la législation régissant la production d'emballages alimentaires étant très stricte notamment pour des raisons de sécurité sanitaire puisque la migration de contaminants issus de la dégradation du matériau par exemple peut nuire à la qualité de l'aliment emballé [2].

Le principal processus de valorisation des bouteilles post-consommation en PET est sa transformation en fibres polyester pour la fabrication de tissus, moquettes, laines polaires et en ouate pour rembourrer des anoraks, couettes, oreillers...etc. Il faut cependant, souligner que le recyclage du PET est relativement coûteux. En effet, le passage du matériau usé et quelque fois souillé à la fibre nécessite l'emploi d'additifs particuliers et de dispositifs spécifiques à chaque étape du processus de recyclage. Aussi, l'inévitable intervention des processus de dégradation, et plus particulièrement l'hydrolyse, l'opération réduit notablement la qualité du produit final.

L'objectif de notre étude consiste à la caractérisation du PET recyclé à de différentes étapes du procédé de recyclage dans le but de l'amélioration de la qualité de la fibre polyester produite par l'unité RET PLAST. Au niveau de cette unité spécialisée dans le recyclage des bouteilles post-consommation de PET en fibres de polyester, sise à la commune de Mezloug, de la wilaya de Sétif. En dépit des tentatives de modernisation, surtout en ce qui concerne l'étape de déshumidification (séchage), et de l'emploi d'additifs pouvant permettre l'amélioration de la qualité et propriétés de fibres produites, la chaîne de production de l'unité reste confrontée à un problème crucial lié à la coupure des fibres lors de l'étape d'étirage.

Le présent travail est structuré en cinq chapitres, le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le polyéthylène téréphtalate (PET). Le second chapitre portera sur l'étude de façon théorique sur les principales étapes de l'opération de recyclage des déchets du PET. Dans le troisième chapitre, nous présentons les différentes étapes du procédé de valorisation des bouteilles PET en fibre de polyester spécial à l'unité RET PLAST. Le quatrième chapitre comporte une description détaillée de l'étude expérimentale suivie et les techniques de caractérisation utilisées (IRTF, DSC, MFI,...etc). Dans le dernier chapitre, on présente l'interprétation des résultats expérimentaux.

Enfin, nous terminons notre étude par une conclusion générale et la proposition de quelques solutions.

CHAPITRE I : LE POLYETHYLENE TEREPHTALATE (PET)

I. Le polyéthylène téréphtalate (PET)

I.1. Présentation du PET

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polymère de grande diffusion utilisé dans de nombreuses applications. Il est obtenu soit par estérification lente entre l'acide téréphtalate (AT) et de l'éthylène glycol (EG), soit par transestérification catalysée entre le téréphtalate de diméthyle (DMT) et l'EG [3]. Le DMT doit être purifié au préalable par recristallisation afin d'obtenir par transestérification un PET de haute masse molaire (>20000g/mol). Ce seuil de masse est indispensable pour que ce polymère ait des propriétés mécaniques optimales [4].

I.2. Procédés de synthèse du PET

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polyester linéaire dont l'unité de répétition est représentée sur la figure 1. La présence d'un groupement rigide dans le squelette de la chaîne a une importance capitale sur la cohésion du polymère. Sa structure chimique lui confère ainsi une grande rigidité.

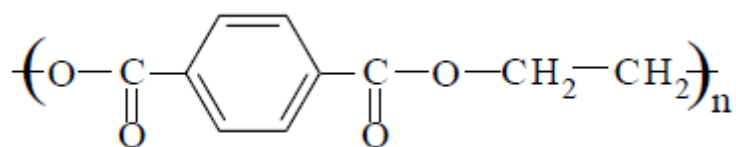


Figure 1: Motif de répétition du polyéthylène téréphtalate [5].

Les deux principaux procédés de fabrication du PET dans l'industrie sont : la synthèse à partir du diméthyle téréphtalate (DMT) et l'éthylène glycol (EG), et la synthèse à partir de l'acide téréphtalique (AT) et de l'éthylène glycol (EG). Ces deux procédés comportent deux étapes, la première consiste en la synthèse du monomère bis hydroxyléthyl téréphtalate (BHET) et la deuxième la polycondensation de ce dernier en polymères [6].

I.2.1. Procédé d'estérification

La synthèse du PET est également accessible par l'estérification directe de l'acide téréphtalique (AT) et de l'éthylène glycol (EG), selon les schémas décrits par la réaction de la figure 2. Ce procédé consiste à chauffer le mélange de diacide et de diol jusqu'à la température à laquelle l'estérification se produit et donne un polyester et de l'eau [7].

En pratique, la température est souvent augmentée de 150°C à une température supérieure, qui représente la balance entre celle nécessaire pour l'occurrence de la réaction dans une phase homogène et celle pour laquelle le risque de dégradation thermique durant la période exigée pour aboutir au poids moléculaire désiré est à son minimum [8].

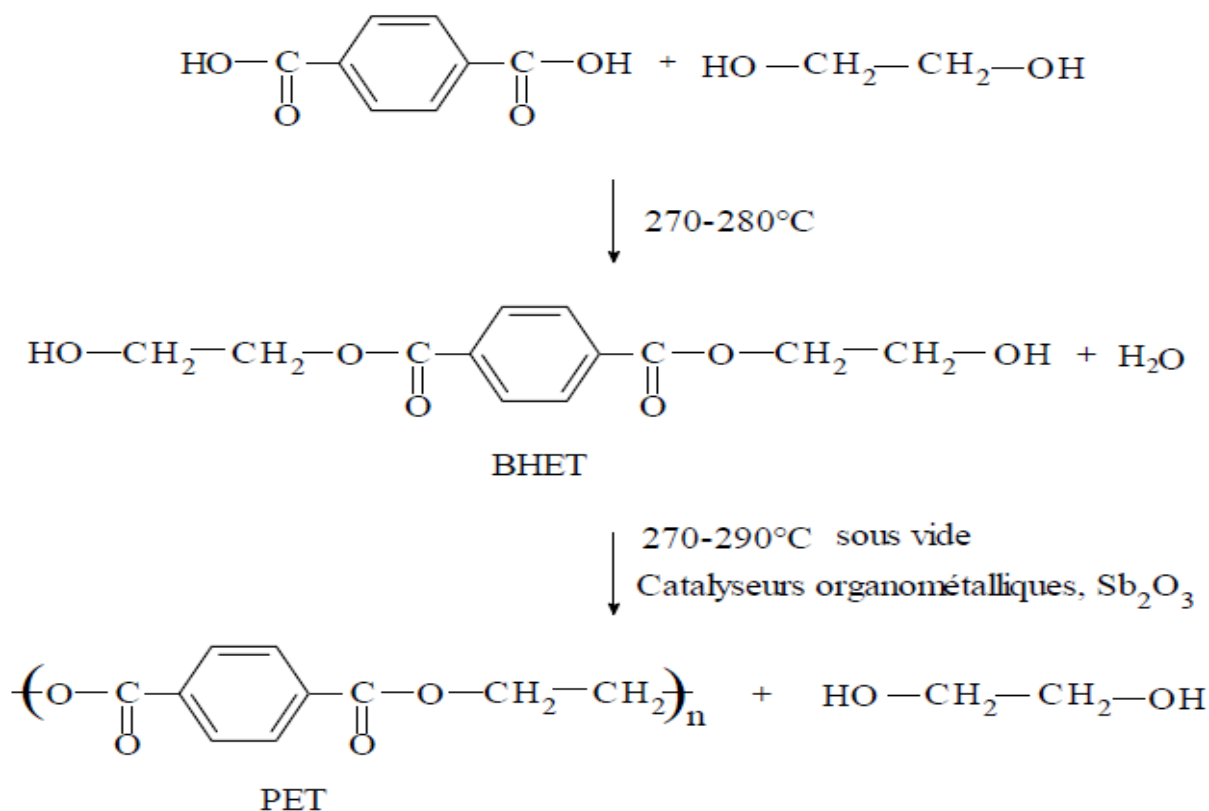


Figure 2 : Synthèse du PET à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol [7].

I.2.2. Procédé d'échange d'ester ou transestérification

Un mélange de DMT et de diol dans les proportions molaires 2,1/2,2 est chauffé en présence d'un catalyseur généralement le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3), à une température variant de 150 à 200°C. Le méthanol résultant sous forme de vapeur est évacué à travers un système de condensation, favorisé par le léger excès de diol. Le produit de la réaction est principalement le BHET qui est transféré dans un réacteur de polycondensation opérant à une haute température et sous une pression réduite. Cette réaction se produit à une température de 270-290°C, sous une pression de 0,5-1mmHg [7].

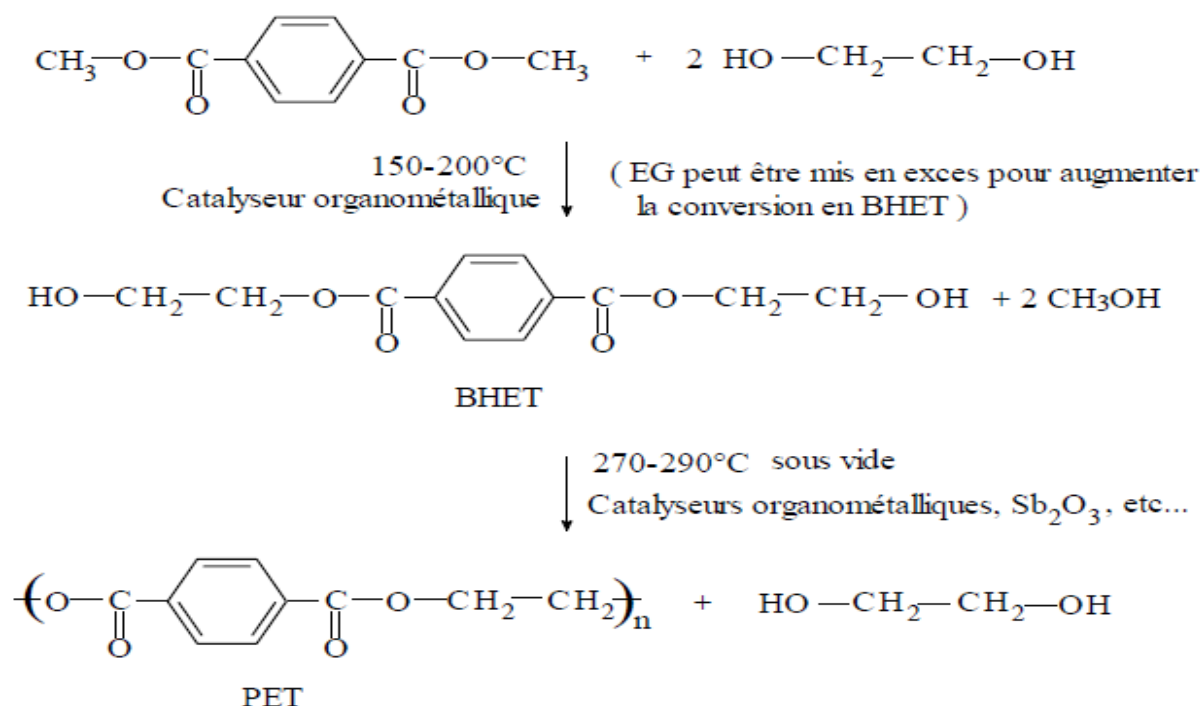


Figure 3 : Synthèse du PET à partir du diméthyle téréphtalate et de l'éthylène glycol [7].

La polymérisation, décrite par les réactions données la figure 3, est contrôlée par les mesures du couple et ce par un instrument connecté à l'agitateur qui indique l'augmentation de la viscosité à l'état fondu. La réaction est interrompue quand la viscosité atteint la valeur désirée et alors le produit est évacué dans un système de refroidissement où il est solidifié puis réduit en granulés [7].

II. Structure cristalline du polyéthylène téréphtalate

Le PET est un polymère qui peut être obtenu sous deux structures différentes :

- Une structure complètement amorphe lorsque le PET subit un refroidissement brutal de l'état fondu à l'état solide,
- Une structure semi-cristalline lorsque le PET est refroidi lentement, le taux de cristallinité maximum atteignant alors 50 % à 60 %.

Dans la phase amorphe, deux conformations de chaînes sont possibles [9]. Elles peuvent être détectées par des mesures de spectroscopie infrarouge :

- une conformation trans (1340 cm⁻¹ dans la zone d'absorbance), (figure 4).
- une conformation gauche (1370 cm⁻¹ dans la zone d'absorbance), (figure 5).

Dans la phase cristalline, la minimisation de l'énergie potentielle impose une seule conformation possible : la conformation trans.



Figure 4 : Conformation trans du PET.

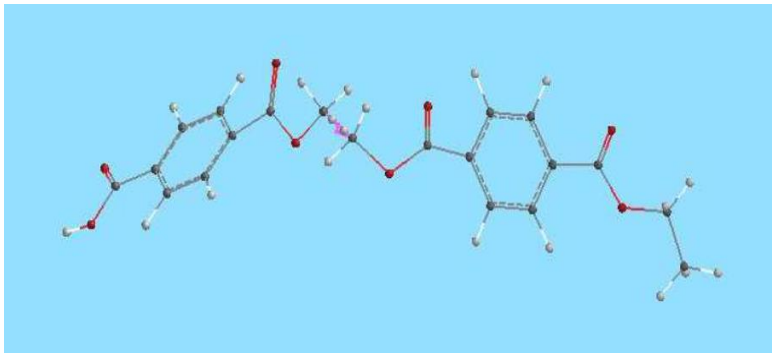


Figure 5 : Conformations gauche du PET.

Enfin, de récents travaux proposent l'existence d'une phase mésomorphe constituée de conformères trans [9].

Dès les années 50, les paramètres de la maille cristalline du PET ont été déterminés par Daubeny et Al. [10]. Ainsi la structure cristalline s'organise selon une maille triclinique définie par :

$$a = 0.456 \text{ nm}, b = 0.594 \text{ nm}, c = 1.075 \text{ nm}, \alpha = 98.5^\circ, \beta = 118^\circ, \gamma = 112^\circ$$

La chaîne macromoléculaire s'oriente parallèlement à l'axe c, (Figure 6).

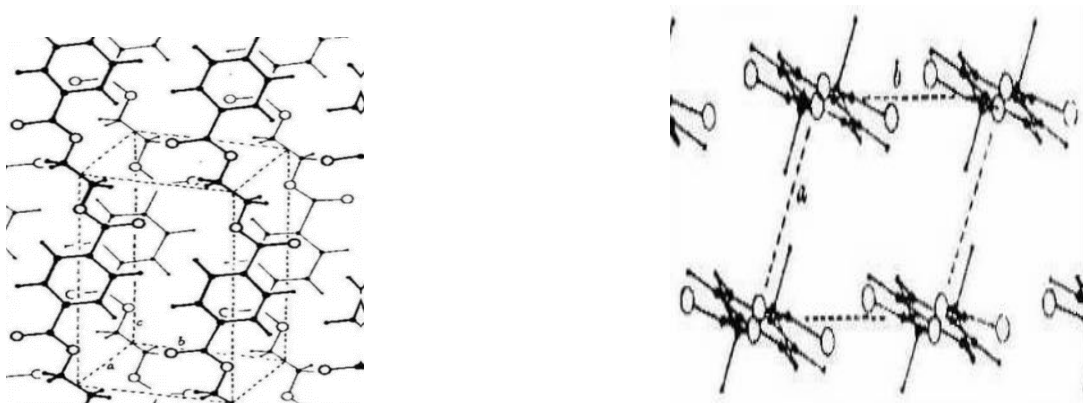


Figure 6 : Représentation de la structure cristalline du PET [10].

III. Propriétés générales du PET

Le PET est devenu un des polymères les plus industrialisés grâce à ces bonnes propriétés électrique, chimique et physique qui en ont fait un polymère fortement utilisé par les industries du film, des fibres et de l'emballage.

Le PET est un matériau rigide, avec une bonne stabilité dimensionnelle. Il présente de bonnes propriétés barrière et une bonne résistance chimique. Sa cristallinité varie entre amorphe et relativement cristallin. Il peut être très transparent et incolore, mais les parties épaisses sont le plus souvent opaques et blanchâtres [6].

III.1. Principales propriétés du PET

Le PET possède des caractéristiques spécifiques qui sont :

- Transparence,
- Brillance,
- Résistance aux chocs,
- Cristalline, légèreté, solidité et longue durée de vie,
- Résistance à la traction,
- Résistance à la pression et aux gaz [8].

III.2. Propriétés physique du PET

III.2.1. Viscosité

L'une des propriétés les plus importantes du PET est sa viscosité intrinsèque. Elle dépend de la longueur des chaînes de polymères. Plus les chaînes sont longues, plus le matériau est dur et donc sa viscosité augmente. Selon sa viscosité, le PET ne va pas être utilisé dans le même domaine. Le tableau 1 représente les applications du PET en fonction de sa viscosité :

Tableau 1 : Application du PET en fonction de sa viscosité [11].

Application	Indices de viscosité (ml/g)
Fibres	55-68
Films	57-66
Bouteilles	72-85
Fils industriels	80-90

III.2.2. Cristallisation

La température de cristallisation du PET est un autre facteur qui a son importance pour la fabrication de fibres. En effet, on cherche à élever cette température au maximum. La température de cristallisation du PET est variable (160-180°C) et peut dépendre de certains facteurs [12]. Li [12] a montré par exemple, que la température de cristallisation augmentait si le PET est branché, en comparaison avec un PET linéaire, et peut alors atteindre 190°C.

D'autre part, les propriétés barrière du PET augmentent avec le taux de cristallinité, que se situe en général autour de 20-50 % grâce. Il est cependant possible d'obtenir des taux des cristallinité allant jusqu' à 90 % grâce à traitements sous pression [13].

Le tableau suivant nous présente quelques caractéristiques du PET variant suivant la structure cristalline considérée :

Tableau 2 : Propriétés physiques et thermiques du PET [14].

Propriétés	PET amorphe	PET semi- cristallin
Masse volumique (g/cm ³)	1,335	1.455 – 1.515
Transition vitreuse (°C)	67	81 – 125 (orienté)
Indice de réfraction	1,576 (25°C)	1.64 (23°C)
Température de fusion à l'équilibre thermodynamique (°C)	-	280°C

III.2.3. Hydroscopie

Le PET absorbe naturellement l'eau à hauteur de 0,16 %, Ce phénomène est d'importance lorsque l'on dépasse la température de transition vitreuse du polymère ($T_g = 75^\circ\text{C}$) : il se produit des réactions d'hydrolyse de la fonction ester au sein du polymère ce qui entraîne une chute du poids moléculaire et de la viscosité, et donc la dégradation partielle du PET [5].

III.3. Propriétés chimique du PET

Le PET possède une excellente résistance chimique aux acides concentrés et dilués, aux cétones, aux graisses et aux huiles, mais s'hydrolyse en présence des produits alcalins [6, 8].

III.4. Propriétés thermique du PET

Le PET peut se trouver sous la forme amorphe ou semi-cristalline. Sa densité varie de 1,30 à 1,40. Le PET peut être cristalliser lorsque sa température est inférieure à sa température de fusion, mais n'atteint un taux de cristallinité de 30% qu'après un maintien en température de

130°C pendant 6 min, à 110°C pendant 30 min et à 90°C pendant 3h. Le PET commercialisé à une température de fusion (T_f) comprise entre 255°C et 265°C et il est connu que la température de fusion dépend du poids moléculaire et de taux de cristallinité [6].

Le PET possède une température de fusion élevée grâce à la présence d'un noyau benzénique. Le noyau confère aussi un aspect semi rigide au PET. Cependant, le noyau benzénique, contrairement au polystyrène, n'empêche pas le PET de se cristalliser dès 80°C [1]. Cependant, sa semi rigidité empêche une cristallisation rapide. De plus, il est facile d'obtenir un PET amorphe en le refroidissant rapidement depuis sa température de fusion. Lors de la cristallisation, le PET devient blanchâtre opaque. Ce phénomène est commun à tous les matériaux polymères cristallins [15].

Entre sa température de transition vitreuse et sa température de fusion, le PET peut cristalliser thermiquement, ou sous l'effet de la déformation, cristallisation dite induit. La cristallisation thermique peut avoir lieu lors, du refroidissement du matériau depuis l'état fondu, ou lors de son chauffage depuis l'état vitreux. Ce type de cristallisation est dit cristallisation froide [15].

III.5. Propriétés thermomécanique du PET

Le PET se présente dans un état vitreux qui lui confère la rigidité puisque il est utilisé à la température ambiante. A la température de transition vitreuse (T_g), les propriétés mécaniques changent de façon importante. Au-dessus de la T_g , la mobilité plus importante des chaînes permet, par exemple, l'étirage et l'orientation du polymère par soufflage lorsqu'il est amorphe. Au-dessus et au-dessous de la T_g , la cristallinité et l'orientation du PET augmentent ses propriétés mécaniques [16].

Lorsque le PET est amorphe, son module mécanique augmente vers 145°C, conséquence de la cristallisation pendant le chauffage. Au-dessus de la température de fusion, la mobilité des chaînes devient suffisamment importante pour que le polymère ait l'apparence d'un liquide visqueux, et c'est dans cet état que l'on peut transformer le PET [17].

Le PET donne ses propriétés thermomécanique optimales dans son états cristallin, par contre sont moindres à l'état amorphe, qui est obtenu dans des conditions de refroidissement non maîtrisées, par trempe du matériau (refroidissement très rapide à partir de l'état fondu).

Les principales propriétés mécaniques du PET sont résumées dans le tableau 3 :

Tableau 3 : Propriétés mécaniques du PET [1].

Propriétés	Valeur
Traction :	
contrainte au seuil d'écoulement	80 MPa
contrainte à la rupture	42 MPa
allongement à la limite élastique	4 %
allongement à la rupture	70 %
module d'Young	2800 MPa
Flexion :	
contrainte à la rupture	110 MPa
module d'Young	3000 MPa

III.6. Propriétés rhéologiques

La mise en œuvre du PET se fait généralement à l'état fondu, vers 270 à 290°C. A ces températures, la dégradation thermique du PET peut affecter de façon très importante et irréversible ses propriétés rhéologiques. Ce phénomène est fortement dépendant des conditions de mise en œuvre dans lesquelles la fusion a lieu. Zimmermann et al. ont en effet démontré que la chute de la viscosité était directement liée à la quantité de groupements carboxyliques, eux même liés à la dégradation. Ainsi, il est important, avant la mise en œuvre du polymère, de le sécher fortement (vers 150°C pendant plusieurs heures). Durant la mise en œuvre, des précautions peuvent être prises pour limiter cette dégradation comme la réduction des temps de séjour à l'état fondu et l'utilisation d'une atmosphère modifiée pour éviter toute oxydation. La viscosité du PET dépend également du nombre de cycles d'injection successifs. La Mantia et Silva Spinace, par exemple, montrent que la proportion de fin de chaînes carboxyliques augmentent avec le nombre des cycles d'injection et que dans le même temps l'indice de viscosité (en g pour 10 minutes) augmente également, traduisant une baisse de la viscosité. Ce phénomène est d'autant plus important que le PET ré-extrudé n'est pas séché (Figure 7) [1].

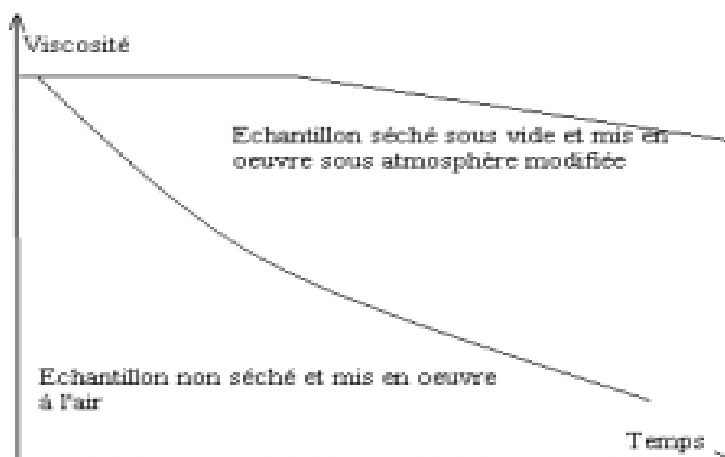


Figure 7 : Evolution de la viscosité du PET à l'état fondu au cours du temps et en fonction des conditions de mise en œuvre.

IV. Dégradation du PET

Le PET est relativement sensible aux fortes chaleurs ($>250^{\circ}\text{C}$) qui provoquent des réactions de transestérification entre chaînes et des scissions de chaîne d'autant plus importantes que la quantité de catalyseur est importante. A ces réactions de dégradation viennent s'ajouter des décompositions par hydrolyse ou par oxydation dans l'air.

IV.1. Dégradation thermique

Le PET possède, par rapport à nombre de polymères, une bonne tenue thermique ($< 150^{\circ}\text{C}$) permettant son utilisation à chaud (plats pour fours micro-ondes [18]). Cependant à des températures proches ou supérieures à la température de fusion, les dégradations par scission de chaîne augmentent rapidement et suivent le schéma réactionnel suivant [1].

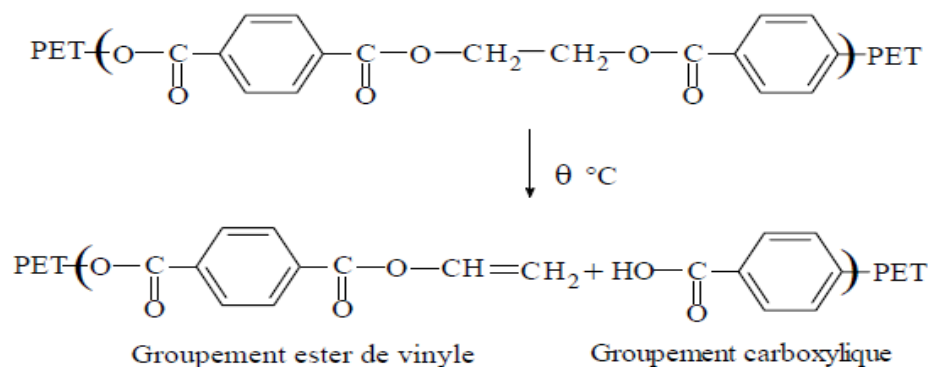


Figure 8 : Schéma réactionnel de la dégradation du PET par scission de chaîne.

Au cours de cette dégradation, il y a donc formation de fin de chaînes vinyliques qui peuvent réagir avec une fin de chaîne alcoolique pour former de l'acétaldéhyde et une fonction ester

entre les deux chaînes de PET. Il y a également formation de fins de chaînes carboxyliques dont l'hydrogène, fortement labile, favorise les réactions d'hydrolyse.

IV.2. Dégradation hydrolytique

La sorption d'eau par le PET est relativement faible et dépend fortement du taux de cristallinité et de l'humidité relative. Elle est de l'ordre de 0,5% en général et peut atteindre un maximum de 1,05%. Cependant, le PET est très sensible aux dégradations par hydrolyse, notamment à haute température. En effet, les réactions d'hydrolyse aboutissent à la formation de groupements carboxyles et hydroxyles, qui à leur tour catalysent l'hydrolyse [1].

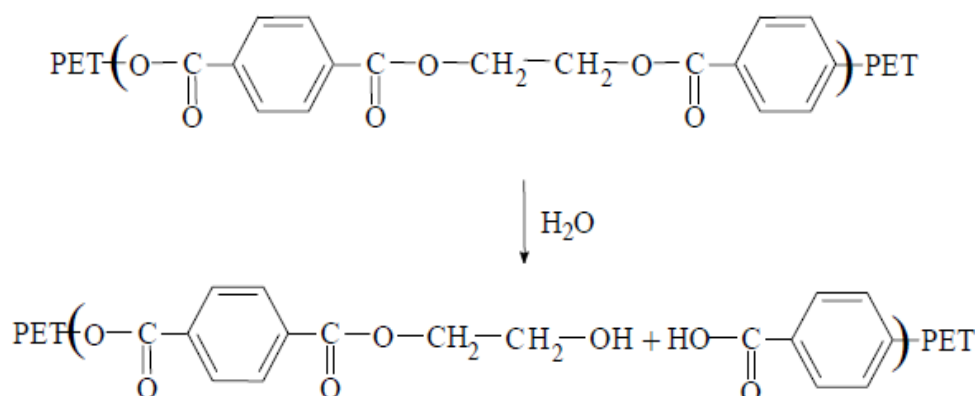


Figure 9 : Dégradation du PET par hydrolyse.

IV.3. Dégradation thermo-oxydative

La dégradation thermo-oxydative est un processus chimique en boucle fermée qui génère ses propres amorceurs : les hydroperoxydes, formés au niveau des méthylènes et dont la décomposition se traduit par une scission de chaîne homolytique pouvant entraîner une accélération irréversible de la dégradation du matériau.

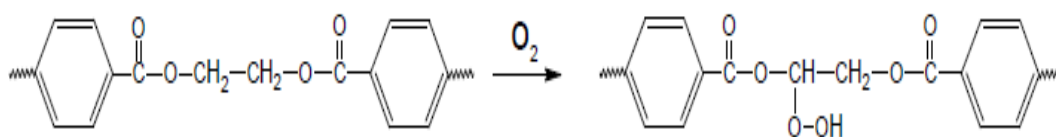


Figure 10 : Dégradation thermo-oxydative du PET.

Ce processus chimique relativement complexe induit une modification de structure irréversible du matériau, et réduit fortement ses possibilités de mise en œuvre. R. Assadi et al. [19, 20] et F.P. La Mantia et al. [21] ont montré que la dégradation thermo-oxydative est la source principale de problèmes lors de la mise en œuvre du PET.

V. Application du PET

Les principales applications du PET sont comme suit :

- **Textiles** : fils textiles, fibres...etc.
- **Films** : emballage, supports de film photos,...etc.
- **Corps creux** : bouteilles pour boisson gazeuses,...etc.
- **Automobiles** : ventilateur, alternateur, poignées de pièces pour circuit d'allumage, etc.
- **Application médicales** : tricot tubulaire pour prothèse vasculaires, prothèse du larynx et de l'œsophage,...etc.
- **Technologies de pointe** : supports magnétiques, des outils informatique tels que disquettes bandes vidéo et audio, bandes pour ordinateurs,...etc.

La principale application hors fibres du PET est la fabrication de bouteilles pour les boissons et l'emballage des produits alimentaires. Sa première application sous forme de bouteilles date de 1984 et depuis cette année, il est devenu le matériau de choix dans le domaine du flaconnage et de l'emballage [16].

V.1. Autres utilisations courantes

- Bouteilles recyclables (contrairement au polychlorure de vinyle PVC), le PET est étanche au CO₂, d'où son utilisation pour les bouteilles de limonade et autres boissons effervescentes),
- Rembourrage de peluches et de coussins,
- Fibres textiles dites polaires pour la confection de vêtements (notamment à base de PET recyclé),
- Emballages résistant au four,
- Revêtement ajouté sur le papier aluminium pour éviter le contact avec les aliments,
- Lunettes d'observation des éclipses de soleil,
- Films transparents à base coût pour les applications d'optique (écrans LCD, instruments),
- Emballages de jetables de toutes sortes (boîtes pour les salades, plateaux de présentation,...etc),
- Plaques imprimées puis thermoformées pour la fabrication d'enseignes lumineuses [18].

CHAPITRE II : RECYCLAGE DU PET

I. Introduction

Le recyclage est devenu au fil des ans une nécessité écologique et un enjeu économique important, parce que l'utilisation actuelle d'emballage alimentaire (entre autres) est en constante augmentation et qu'elle engendre la production d'une grande diversité de déchets. L'emballage de demain sera vraisemblablement un emballage écologique constitué de matériaux recyclés ou de matériaux issus de ressources renouvelables et/ou biodégradables/compostables. L'intérêt de développer les procédés de transformation de matériaux de grande consommation comme les bouteilles alimentaires est grand, puisque cela permettra de pallier aux problèmes environnementaux de stockage des déchets et contribuera à augmenter de façon sensible la durée de vie du matériau [2].

II. Recyclage et valorisation du PET

Les bouteilles en PET sont produites à partir de dérivés du pétrole. Au niveau mondial, la fabrication de bouteilles en PET requiert chaque année 2,7 millions de tonnes de ce polymère. La nécessité de recycler cette matière est devenue une priorité à cause du coût élevé de la matière première [18].

Par définition la valorisation est une opération conduisant à la réintroduction d'un déchet dans un circuit de production d'énergie, d'une nouvelle matière, d'un nouveau objet, mais également, de toute opération visant la réutilisation d'un produit fini considéré comme un déchet, dans une application pouvant être différente de celle d'origine [5].

II.1. Recyclage chimique

Le PET est un polyester qui, du fait de sa structure chimique et de la réactivité particulière des liaisons ester qui le constituent, peut être valorisé chimiquement. Cette valorisation consiste à faire subir au matériau des réactions chimiques amenant la formation d'intermédiaires réactionnels ou de monomères précurseurs du PET (acide téréphtalique, téréphtalate de diméthyle et éthylène glycol) réutilisables. A l'heure actuelle, trois procédés chimiques existent dans le milieu industriel [9].

II.1.1. La glycolyse

Le procédé consiste à faire réagir un polyol de faible masse molaire (éthylène ou propylène glycol) avec le PET par alcoolysé. Cette réaction s'effectue à des températures comprises entre 180 et 280 °C, en présence d'un excès de polyol et d'un catalyseur de transestérification.

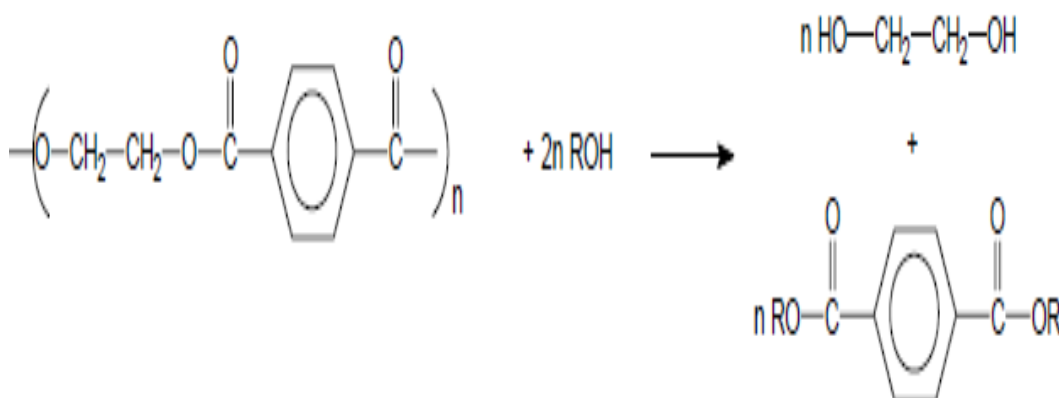


Figure 11 : Glycolyse du PET.

Les produits obtenus sont des oligomères de téréphtalate d'éthylène glycol tels que le bis hydroxyléthyl téréphtalate (BHET). Ils peuvent ensuite, après traitement, servir pour reformer de nouveaux composés à forte valeur ajoutée [9].

II.1.2. L'hydrolyse

Elle consiste en une hydrolyse réalisée en température et sous pression amenant la production de glycol et d'acide téréphtalique de grande pureté. Ces derniers produits peuvent être alors utilisés pour former une nouvelle génération de PET. Ce procédé est actuellement peu utilisé [9].

II.1.3. La méthanolyse

Ce procédé provoque la dépolymérisation du PET par réaction de méthanol gazeux sur les chaînes macromoléculaires en présence d'un catalyseur à 185 °C. Cette réaction amène la formation de téréphtalate de diméthyle.

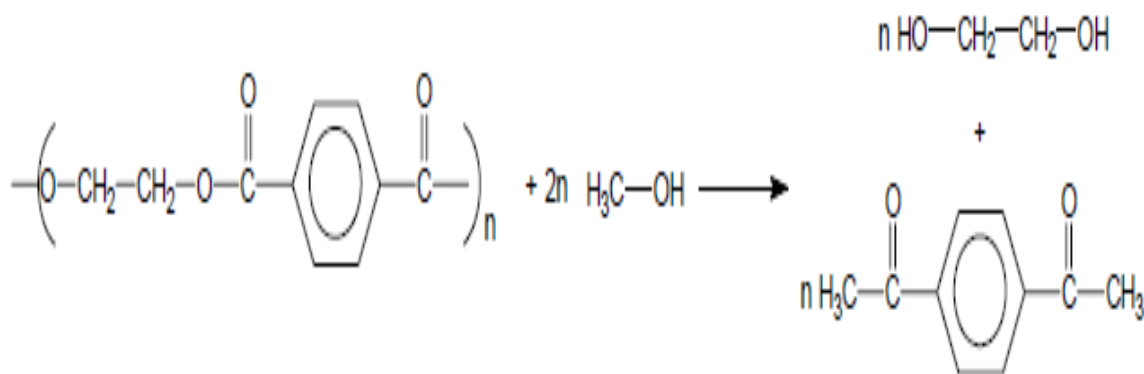


Figure 12 : Méthanolyse du PET.

Cette dernière méthode reste cependant limitée par les importantes conditions de pureté imposées aux déchets [9].

II.2. Valorisation énergétique

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la valorisation énergétique par incinération consiste à sécher les déchets et à les soumettre à une combustion totale à des températures comprises entre 800 et 1000°C. Elle produit principalement du dioxyde de carbone CO₂ et de l'eau H₂O. Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du PET varie entre 13Mg/Kg (déchets d'emballage) et 45 Mg/Kg (matériau pur), et 29 MJ/Kg pour le charbon, L'énergie dégagée peut donc être récupérée sous forme de chaleur ou d'électricité [9].

II.3. Recyclage mécanique avec décontamination du PET

Le recyclage matière ou mécanique a pour but d'utiliser les matières plastiques usagées dans la production d'un nouvel objet, Le processus consiste à identifier les différentes sources de déchets du plastique à recycler, à les collecter, à les trier, à les broyer, puis à les régénérer. La séparation est nécessaire à l'obtention de lots de matière purifiés, traité, Le plastique peut être ensuite transformé en produits finie.

L'inconvénient majeur du recyclage mécanique est la présence d'eau et de contaminants dans le matériau pendant la mise en œuvre, qui engendre ou catalyse les réactions de dégradation responsable de la diminution de masse molaire de la résine recyclée. Les scissions de chaînes sont responsable de la diminution de la viscosité du matériau et donc de la perte de ces propriétés mécanique, du jaunissement de la résine et parfois même du blocage de l'extrudeuse dû à l'oxydation des chaînes dans certaines conditions de mise en œuvre [5].

Le recyclage mécanique du PET comprend 4 phases, comme la montre la figure 13 :

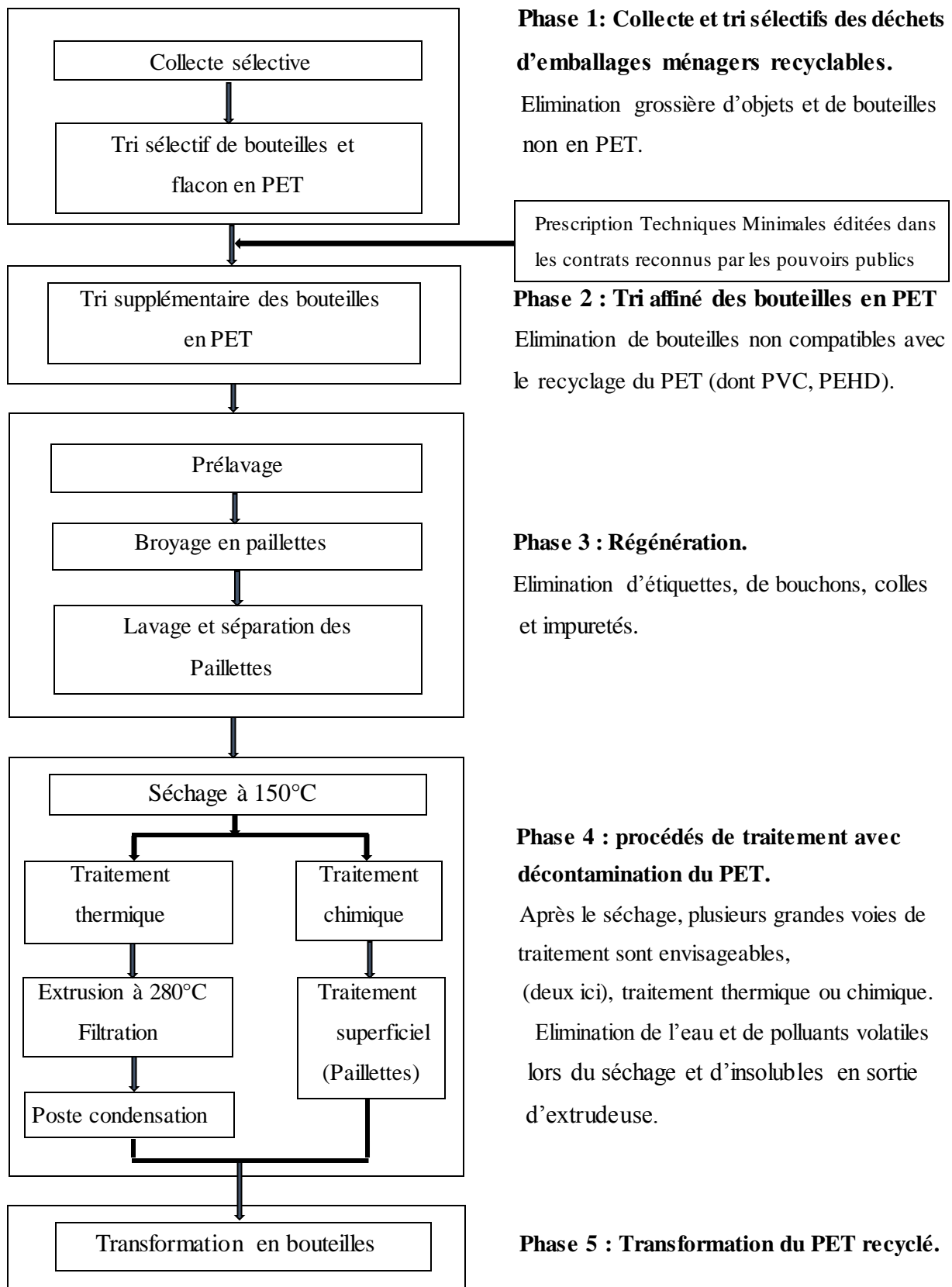


Figure 13 : différentes étapes du recyclage mécanique des bouteilles en PET [22].

III. Etapes du recyclage mécanique des bouteilles en PET

III.1. Collecte sélective des déchets d'emballage ménagers recyclables : Phase 1

A l'exception des chutes industrielles collectées et traitées, la collecte organisée en port à port ou dans les lieux publics permet d'avoir les bouteilles et flacons plastique (en PET, polyéthylène haut densité PEHD, polypropylène PP et polychlorure de vinyle PVC). Les emballages plastiques ménagers représentent une grande part du gisement total des emballages plastiques (incluant les emballages industriels et commerciaux en plus des emballages ménagers). Des collectes sélectives sont mises en place par les collectivités locales. La collecte chez l'habitant peut être réalisée en port à port ou en apport volontaire. En principe, la collecte sélective permet d'écarter du circuit de recyclage les bouteilles et flacons ayant contenu des produits toxiques ou phytosanitaires. Les déchets sont dirigés vers des centres de tri, qui s'effectue par objet, par type de polymère (les différents polymères étant incompatibles, ils ne peuvent être traités ensemble) et par couleur. Le tri peut être manuel ou automatisé selon les centres [23].

III.2. Tri supplémentaires affiné : Phase 2

Un tri supplémentaire par matière et par couleur est réalisé par le régénérateur. Des tris automatiques, par exemple en proche Infrarouge ou par caméra dans le visible permettent de trier, à grande vitesse, des plastiques par type de polymère et par couleur (élimination PP, PVC). Ensuite, un raffinage permet d'éliminer les bouteilles colorées et autres corps étrangers non repérés par les machines (éléments métalliques, cartons) [23].

III.3. Régénération du PET : Phase 3

La régénération comporte plusieurs étapes de nettoyage et de purification. Les éléments résiduels non souhaités (bagues, poly-acrylonitrile notamment, car ces matériaux sont incompatibles avec la mise en œuvre du PET pour le recyclage au-delà de quelques centaines de ppm) sont éliminés par lavage et différence de densité. Ces étapes sont plus au moins poussées selon les applications visées. Pour les applications les plus exigeantes comme le flaconnage, le taux de pureté minimale des paillettes doit être de 99,95 % de PET [7]. Les principales étapes sont :

➤ Prélavage et broyage des bouteilles en PET suivi du lavage des paillettes

La plupart des procédés de lavage utilisent des substances tensioactives et / ou de la soude diluée portée à une température de l'ordre de 70 à 90 °C. Ceci pose le problème de pollution éventuelle du PET par les détergents mais améliore l'élimination des polluants organiques présents à la surface de paillettes [16].

➤ Séparation

Les impuretés principales à ce stade sont les polyoléfines (des bouchons broyés), ainsi que du papier (résidus d'étiquettes), diverses souillures (terre,...etc.) et dans une moindre mesure les métaux (bagues de sécurité). Ces impuretés sont éliminées par des lavages successifs à l'eau et par différence de densité et flottation (densité inférieure à 1 pour les polyoléfines, supérieure à 1,3 pour le PET). Des procédés de friction, de centrifugation ou de cyclonage permettent d'améliorer également l'élimination des particules fines, de la colle, des étiquettes. Les paillettes sont ensuite séchées avant stockage ou reprises en vue d'une extrusion pour produire des granulés [16].

III.4. Procédé de traitement avec décontamination du PET : Phase 4

Après la régénération, le PET est séché à 150°C-180°C. Dans la pratique et selon les technologies, le temps de séchage peut s'étendre de quelques secondes sous vide en extrudeuse à 4 heures avant l'extrusion. Après séchage, plusieurs voies sont possibles notamment un traitement thermique ou chimique [24].

IV. Contaminants du PET recyclé

Malheureusement cette valorisation a ses limites car le matériau concerné (PET) ne peut être indéfiniment recyclé à cause de sa dégradation accélérée par la présence de contaminants. Il perd progressivement ses propriétés physique et chimique, donc réduire au minimum la quantité de ces contaminants mène à améliorer la qualité du PET recyclé. En effet le PET recyclé est contaminé avec divers substances comme des acides, l'eau,... etc.

IV.1. Effet des acides

Les acides agissent en tant que catalyseurs pour les réactions de scissions de chaînes pendant le procédé de traitement des déchets de PET (dégradation hydrolytique de la fonction ester du PET lors de sa mise en œuvre) [5]. Ces acides sont à l'origine de la dégradation de certains composés.

➤ Cas de chlorure de polyvinyle (PVC)

La dégradation du PVC permet la formation de l'acide chlorhydrique selon le mécanisme suivant :



Figure 14 : La source de l'acide chlorhydrique HCL.

Paci et Lamantia [25] ont étudié l'influence d'une petite quantité de PVC sur le procédé de

dépolymérisation de déchets du PET. Ils ont signalé que la présence de 100 ppm de PVC augmente la scission de chaînes du PET. Ceci est dû à l'effet catalytique du chlorure d'hydrogène (HCl) formé pendant la dégradation du PVC. D'après Pawlak et al [23], le taux de PVC présent dans le PET ne doit pas dépasser 50 ppm pour avoir une dégradation hydrolytique négligeable. Torres [26] a étudié les propriétés mécaniques d'un PET recyclé contenant 6000 ppm de PVC et un autre contenant 20 ppm. Les résultats, présentés dans le tableau 4 montrent une diminution de la résistance au choc et de l'élongation à la rupture pour le PET contenant 6000 ppm de PVC. La présence de PVC augmente aussi le taux d'oligomères cycliques lors de la mise en œuvre du PET.

Tableau 4 : Propriétés mécaniques d'un PET recyclé en fonction du taux de PVC dans la matrice [26].

	Masse molaire initiale	Masse molaire Injection	Module d'Young (MPa)	Elongation à la rupture (%)
PET vierge	44 000	42 200	2140 (± 206)	270 (± 57)
PET contenant 20 ppm de PVC	44 900	37 900	2170 (± 184)	5,4 ($\pm 0,6$)
PET contenant 6000 ppm de PVC	47 600	31 300	1996 (± 210)	3,0 ($\pm 0,4$)

IV.2. L'eau

La présence de l'eau dans la matrice PET lors de sa mise en œuvre peut causer des dégradations hydrolytiques très importantes. Le taux d'humidité présent dans la résine PET avant sa transformation à chaud doit être donc minimal [5].

Il est donc indispensable de sécher efficacement le PET avant son utilisation afin d'obtenir un taux résiduel d'eau limité dans la résine.

V. Points critiques dans l'évaluation de la chaîne du recyclage

A partir des informations relatives aux modes de collecte et de tri des matières plastiques, les points critiques de la chaîne du recyclage, sur le plan sanitaire, ont été identifiés pour la collecte, le tri, la régénération et la décontamination des matières collectées. La connaissance de tous ces points critiques est nécessaire à l'évaluation du risque sanitaire [23].

V.1. Collecte

Actuellement, parmi les emballages ménagers, seuls les corps creux en PVC, PET, PP et PEHD font l'objet d'une collecte et d'un tri sélectif en vue d'un recyclage. Cependant, il est possible de retrouver dans les containers de collecte sélective d'autres matériaux qui polluent la matière à recycler. Les points critiques sanitaires correspondants sont notamment [23].

- Les bouteilles polluées par des substances non alimentaires,
- Les matériaux non destinés au contact alimentaires, pouvant contenir des additifs non autorisés,
- Des polymères susceptibles de conduire à des produits de dégradation lors de l'extrusion.

V.2. Tri

Les tris manuels par matière par objet suivis éventuellement d'un tri complémentaires par spectroscopie peuvent laisser des matériaux ne devant en principe pas être intégrés dans le processus de recyclage :

- Une étiquette ou un manchon en PVC sur une bouteille en PET, (ou l'inverse) peut masquer la nature du matériau,
- Les bouteilles multicouches qui comportent une couche externe de PET, ce qui les ferait identifier comme étant intégralement en PET [23].

V.3. Régénération

Le nettoyage et la purification servent à éliminer des matières autres que le PET, par flottation et par dissolution. Cependant, dans certain cas, l'élimination peut ne pas être efficace et la contamination peut provenir par exemple :

- Des systèmes de fermeture : les matériaux utilisés pour les bagues d'inviolabilité, les joints d'étanchéité ou même les bouchons sont séparés par flottation, après broyage des bouteilles. Les polyoléfines sont éliminées de cette façon mais pas le PVC, dont la densité est voisine de celle du PET,
- Des étiquettes : elles sont éliminées par flottation comme pour les systèmes de fermeture,
- Des adhésifs : les colles solubles dans l'eau sont éliminées sans problème. Par contre, les colles thermofusibles non dispersables en présence de soude aqueuse à 60 ou 80°C peuvent se retrouver dans les paillettes régénérées,
- De la décoration-sérigraphie : les systèmes d'impression directe du PET laissent des encres difficiles à éliminer, qui sont aussi des polluants [22, 23].

V.4. Procédés de décontamination du PET

La dérive ou la modification du procédé de décontamination peut introduire une modification du matériau recyclé. L'évaluation sanitaire s'effectuant pour des conditions parfaitement définies du procédé, il importe qu'à tout moment, l'industriel puisse démontrer que son procédé est efficace et n'a pas dérivé [23].

VI. Risques associés à l'utilisation du PET recyclé

Comme pour les matériaux destinés au contact de l'eau et des aliments, le risque associé à l'emploi de PET recyclé est lié à la migration de molécules chimiques. Parmi ces substances susceptibles de migrer [27]. On peut distinguer :

- Les constituants usuels du PET : Ils doivent être autorisés par les textes réglementaires sur les matériaux au contact des aliments et satisfaire aux restrictions éventuelles (limites de migration spécifique,...etc.).
- Les contaminants occasionnels spécifique au recyclage : d'une part des additifs ou des monomères issus de bouteilles ou de récipients non destinés au contact alimentaires et intégrés aux processus de recyclage et, d'autres part, des polluants issus de l'utilisation impropre d'emballages alimentaires par des consommateurs [22].

VII. Propriétés nécessaire au PET recyclé

Le recyclage mécanique est quant à lui plus limité, parce que la dégradation du polymère pendant la mise en forme n'est pas encore maîtrisée. Le tableau 5 précise les propriétés nécessaires au PET recyclé pour être transformé [28].

Tableau 5 : Minimum requis pour la transformation à l'état fondu des paillettes de PET recyclé.

Propriétés	Valeur
Viscosité intrinsèque	> 0,7 dl/g
Température de fusion	> 240°C
Taux d'humidité	< 0,02 % en poids
Taille des paillettes	0,4 < D < 8 mm
Quantité de colorants	< 10 ppm
Quantité de métaux	< 3ppm
Quantité de PVC	< 50 ppm
Quantité de polyoléfines	< 10 ppm

VIII. Domaines d'applications du PET recyclé

Les principales applications du PET issu de ce recyclage et concernant les bouteilles post-consommation sont essentiellement la fabrication de fibres courtes destinées au rembourrage de vêtements ou à l'isolation thermique.

D'autres applications sont en voie de développement :

- les bouteilles multicouches pour des applications alimentaires,
- les fibres longues destinées au textile,
- des feuilles et des plaques destinées au thermoformage,
- des pièces destinées au secteur de l'électronique et de l'électroménager.

Cependant, toutes ces applications ne permettent pas de valoriser l'ensemble des déchets de PET. Aussi, de nombreuses études sont développées pour trouver de nouveaux procédés de recyclage matière.

Les propriétés et caractéristiques moléculaires du PET dépendent énormément de son application. Ainsi la sélection du grade approprié pour telle application est déterminée par la mesure de sa viscosité intrinsèque, dont la valeur est directement liée à la masse moléculaire du matériau (tableau 6).

Tableau 6 : Viscosité intrinsèque du PET en fonction de son application [29].

PET		$[\eta]$ (dL/g)
Fibres	• Textiles	0,40-0,70
	• Techniques	0,72-0,98
Films	• Bi-orientés	0,60-0,70
	• Pour thermoformage	0,70-1,0
Bouteilles	• Pour eau	0,70-0,78
	• Pour boissons gazeuses	0,78-0,85

CHAPITRE III : FABRICATION DE FIBRE DE POLYESTER A BASE DE PET RECYCLE : PROCEDE UTILISE PAR L'ENTREPRISE RET PLAST

I. Introduction

L'objet de ce chapitre est de décrire le procédé et les différentes étapes de transformation du PET au sein de l'unité RET PLAST qui assure la valorisation des bouteilles en PET collectées en fibres de polyester.

II. Diagramme de valorisation du PET

Le diagramme suivant représente les différentes étapes de procédé de transformation de PET en fibres de polyester :

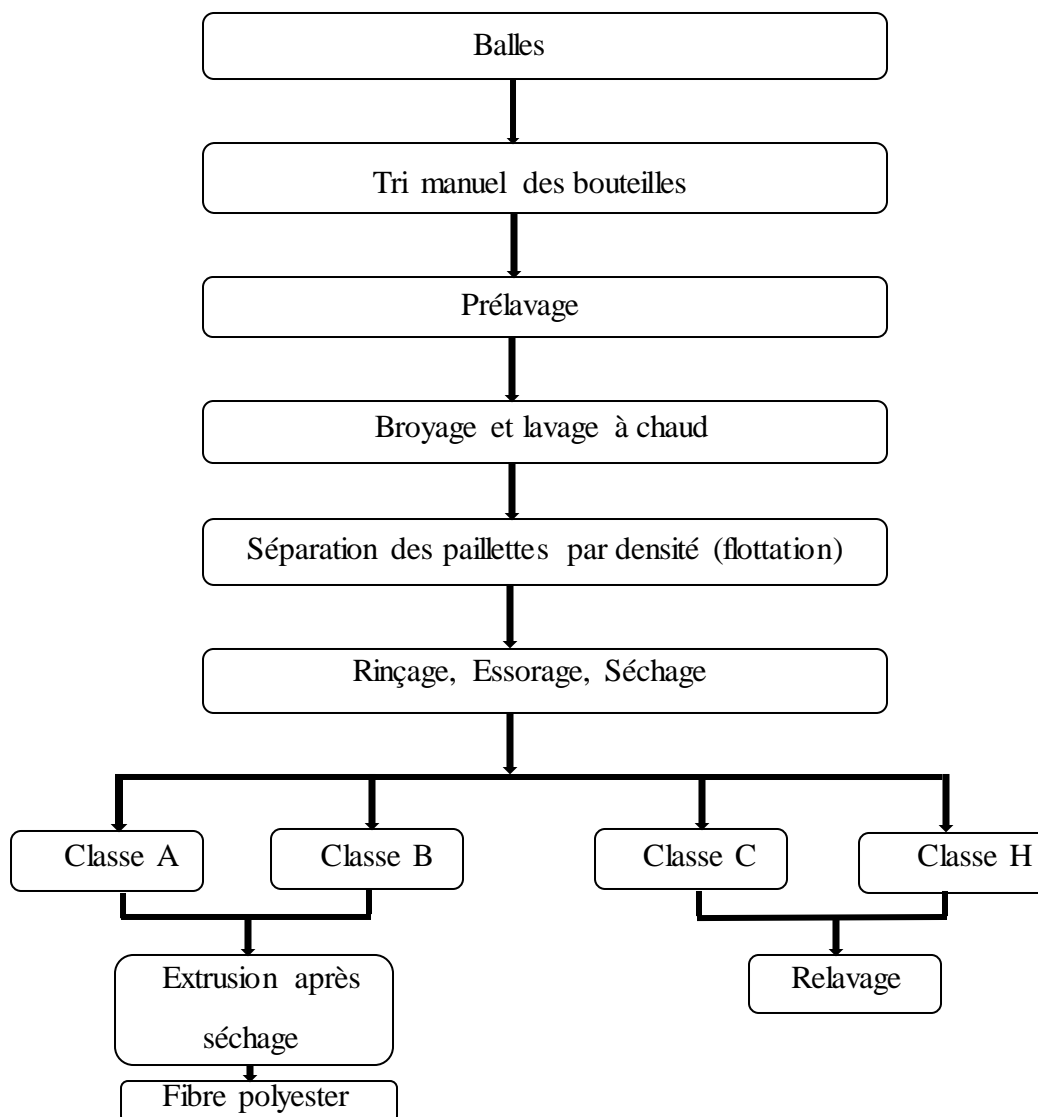


Figure 15 : Diagramme de valorisation du PET.

III. Préparation des paillettes en PET en vue de leur extrusion en fibres

III.1. Collecte

Les bouteilles post-consommation en PET sont collectées par des fournisseurs possédant des sites pour le ramassage du plastique et sa mise en forme de balles obtenues après le compactage des bouteilles.

A l'unité RET PLAST, les bouteilles sont fournies par: décharge de Bida, société IFRI, Etablissement BOUKHEZZAR de Constantine, Etablissements DAFRI et BOUKARI de ANNABA.



Figure 16 : Stock de balles des bouteilles en PET collectées.

III.2. Déballage et déchiquetage des balles

Les bouteilles compactées sous forme des balles sont découpées dans un déchiqueteur à vis ou dans un tambour de déballage. Lorsque les déchets sont de taille important (grosses bouteilles), ils sont déchiquetés par des cisailles rotatives pourvues de lames tranchantes comportant des dents ou des pointes. Ces équipements de forte puissance travaillent généralement avec de faibles vitesses de rotation. Le déchiquetage est appelé souvent aussi pré-broyage.

III.3. Tri manuel des bouteilles

C'est l'étape clé dans une stratégie de recyclage. La purification par tri dépend étroitement de la typologie du déchet rencontré et des impuretés et corps étrangers présents dans le flux de

déchets. Le tri s'opère avant le broyage et s'effectue d'une manière manuelle. Les impuretés sont généralement le PVC, le PEHD, les bouteilles huilées, les métaux, le PET coloré...etc.



Figure 17 : Tapis de tri manuel des bouteilles en PET.

III.4. Prélavage des bouteilles

Cette étape permet le nettoyage des bouteilles, en élimination les souillures internes et externes (restes de liquide alimentaire, de détergent, de pollutions diverses organiques et minérales).

III.5. broyage

Au cours de cette opération, le déchet va subir une réduction de taille (écailles) lui permettant d'accepter les traitements ultérieurs dans de bonnes conditions. Les broyeurs les plus couramment rencontrés sont les broyeurs à couteaux. Plusieurs lames sont fixées sur un rotor. Le broyat obtenue après cette étape est sous forme de paillettes.



Figure 18 : Broyeur.

III.6. Première séparation par densité (flottation)

C'est une étape importante puisqu'elle sépare les paillettes du PET et d'autres impuretés par différence de densité. Par exemple, les bouteilles en PET d'eau ou de soda et les bouchons sont en PEHD ou polyoléfines (PE, PP). Le PET et les polyoléfines doivent être séparés car ils sont de nature chimique différente, la présence de polyoléfines dans les paillettes du PET perturbe le procédé de recyclage, entraînant des défauts de qualité des déchets à traiter et voir même l'impossibilité de production finis. RET PLAST possède un système de séparation qui se déroule dans un bassin d'eau, doté d'un racleur pour faire débarrasser les impuretés.



Figure 19 : Bassin de séparation des paillettes en PET des impuretés.

➤ **Densités de quelques impuretés**

- La densité de l'eau est de 1 gramme par cm^3 (soit un kilo par litre d'eau).
- La densité du PET est de $1.34\text{g}/\text{cm}^3$: il est « plus lourd » que l'eau.
- Les polyoléfines sont-elles, « plus légères », car de densité inférieure à $1\text{g}/\text{cm}^3$.

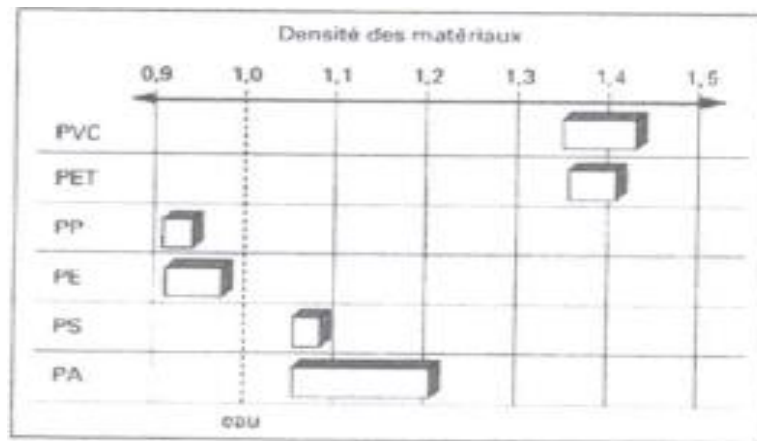


Figure 20 : Densité de quelques impuretés qui perturbent le recyclage du PET [30].

III.7. Lavage des paillettes

Le lavage des paillettes s'effectue dans une cuve pleine d'eau chaude (80°C) contenant de la soude caustique (NaOH). Cette cuve est dotée d'un système d'agitation (vice) qui aide à débarrasser une portion importante des souillures, donc cette étape agit sur le degré de propreté des écailles.

Noter que, lors du lavage, les facteurs température de l'eau, concentration de la soude et temps de séjour des paillettes dans la cuve influent sur la qualité des écailles. Donc, cette opération nécessite des conditions opératoires bien définies.



Figure 21 : Cuve de lavage.

III.8. Deuxième séparation par flottation

Cette étape au même principe que la première séparation, le but est d'assurer une bonne séparation et d'éliminer presque toutes les impuretés qui subsistent lors de la première séparation.

III.9. Rinçage des paillettes

Cette opération se fait dans un bassin contenant juste de l'eau propre et un système de malaxage. L'objectif de cette opération est d'éliminer toutes les traces d'impuretés restantes. L'eau s'écoule d'une manière continue pour la neutralisation du milieu basique qui est causé par la soude caustique (PH = 6.5 à 7).

III.10. Essorage, tamisage et séchage

Le séchage, couplé à l'étape d'essorage, est le plus souvent pratiqué en flux d'air chaud produit par des résistances électriques. Les particules essorées sont agitées mécaniquement par brassage et exposées à un air chaud dont la température est réglée en fonction de la nature du polymère traité et de la forme géométrique des particules. Le but du tamisage est d'avoir des écailles de même taille (paillettes homogènes).

IV. Produit obtenu après le procédé broyage-lavage

A la fin du procédé broyage-lavage, on obtient des paillettes homogènes (même taille de 8 à 16 mm), sèches, propres et dépourvues de toutes impuretés. Ces paillettes sont considérées comme une matière première pour la production de la fibre de polyester.

IV.1. Classification des paillettes sur la base de leur qualité

IV.1.1. Analyse thermique

Le mode opératoire est détaillé suit. On prend un échantillon de chaque big bag, qu'on met dans un four à une température de 180°C pendant 90 min. au bout de cette période, on analyse à l'œil nu cette quantité de PET pour y déceler un quelconque changement de couleur pouvant prévenir la présence d'écailles en PVC restantes après le lavage et loupées lors de l'opération de tri.

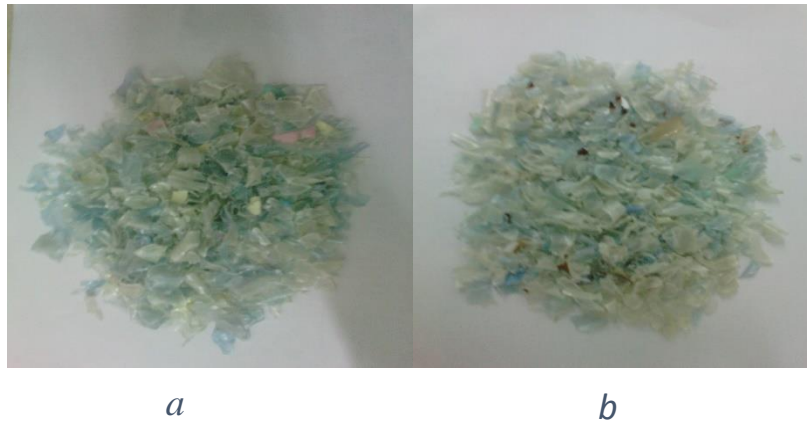


Figure 22 : Paillettes en PET : avant analyse thermique (a) et après analyse thermique (b).

La classification des paillettes est aussi basée sur le procédé de lavage puisqu' au cours de cette étape, l'opération de purification du PET rencontre plusieurs contraintes. A partir de ceci il devient possible de classer le produit obtenu en quatre classes (A, B, C, et H).

IV.1.2. Les facteurs influençant la qualité du produit obtenu

- Le degré d'encrassement est important (bouteilles collectées trop sales)
- Système de tri
- La présence des impuretés (paillettes huilées ou colorés, PVC, papier, métaux,...etc.)
- Au cours du lavage :
 - Le type d'eau utilisée lors du lavage. Sachant que l'unité RET PLAST est dépourvue des sources d'eau propre, d'où la nécessité de penser à épurer l'eau utilisée (recyclage).
 - Température de l'eau de lavage.
 - Concentration de la soude.
 - Le temps de séjours dans la cuve.

IV.1.3. Critères de classification

La classification des paillettes est basée sur la présence ou l'absence d'impuretés et le degré de traitement tel que :

- Taux des paillettes huilées.
- Taux de PVC.
- Taux de PE.
- Taux de papier.
- Taux des paillettes colorées.

- Taux des métaux.
- Degré d'encrassement.

Les différents taux d'impuretés spécifiques à chaque type de classe (A, B, C et H) sont résumés, respectivement, dans les tableaux suivants. Les résultats ont été obtenus sur la base d'échantillons d'écaillés en PET au niveau de l'unité RET PLAST. Pour plus de détails, on a présenté un exemple de calcul des différents taux d'impuretés.

Classe A (bonne qualité)		
Paramètres	Résultats	Recommandations
Taux des paillettes huilées	0-0.1%	1%
Taux de PVC	0.005%ou trace	0.005%-0.01%
Taux PE	Absence	0.01%-0.05%
Taux de papier	Absence	0.01%-0.05%
Taux des paillettes colorés	Absence	/
Taux des métaux	Absence	0.0005 (traces)
Couleur	Bleue/blanche	Bleue/blanche
Degré de traitement	Bien lavé	propre

Tableau 7 : Critères de classification de la classe A.

Classe B (moyenne qualité)		
Paramètres	Résultats	recommandations
Taux des paillettes huilées	0-0.1%	1%
Taux de PVC	0.005%ou trace	0.005%-0.01%
Taux PE	Traces	0.01%-0.05%
Taux de papier	0%	0.01%-0.05%
Taux des paillettes colorés	0.2%	/
Taux des métaux	Absence	0.0005 (traces)
Couleur	Bleue/blanche ou bleu blanche	Bleue/blanche
Degré de traitement	Propre	propre

Tableau 8 : Critères de classification de la classe B.

Classe C (mauvaise qualité)		
Paramètres	Résultats	recommandations
Taux des paillettes huilées	0.05-0.1%	1%
Taux de PVC	0.005%	0.005%-0.01%
Taux PE	0.05%	0.01%-0.05%
Taux de papier	0.05%	0.01%-0.05%
Taux des paillettes colorés	0.5%	/
Taux des métaux	Absence	0.0005 (traces)
Couleur	Bleue/blanche ou bleu blanche	Bleue/blanche
Degré de traitement	Mal lavé	propre

Tableau 9 : Critères de classification de la classe C.

Classe H (à relaver)		
Paramètres	Résultats	recommandations
Taux des paillettes huilées	0-0.1%	1%
Taux de PVC	0.01%	0.005%-0.01%
Taux PE	0.05%	0.01%-0.05%
Taux de papier	0.05%	0.01%-0.05%
Taux des paillettes colorés	Présence	/
Taux des métaux	0.005%	0.0005 (traces)
Couleur	Bleue/blanche ou bleu blanche	Bleue/blanche
Degré de traitement	A relaver	propre

Tableau 10 : Critères de classification de la classe H.

IV.1.4. Echelle de classification

A base des différents taux d'impuretés et le degré de traitement cités précédemment, on a opté à une échelle de classification montrée dans le tableau 11.

Tableau 11 : Echelle de classification des écailles.

Type de classe	Taux de traitement
Classe A	96 – 100%
Classe B	85 – 96%
Classe C	60 – 85%
Classe H	50 -60%

V. Extrusion des paillettes du PET en fibres de polyester

Les produits obtenus en classes A et B sont utilisés comme matière première pour la fabrication de fibre polyester.

V.1. Déshumidification (séchage)

Les effets de l'humidité de l'air sur le PET sont connus. Ainsi, il est nécessaire de travailler avec des taux d'humidité inférieur à 50 ppm pour tout procédé de mise en œuvre du PET. Si le matériau contient un taux supérieur, des phénomènes nuisibles apparaissent pendant la mise en œuvre telle qu'une diminution de la masse molaire entraînant une augmentation de la vitesse de cristallisation [31]. Pour cette raison, les écailles en PET doivent être séchées avant extrusion afin que le taux d'humidité soit inférieur ou égal à 0.005% en masse. Le séchage des écailles en PET s'effectue dans une enceinte appelée tank (figure 23) à une température de

130°C-150°C. L'opération s'effectue sous vide (pression -0.8MP) et le temps de séjour dans le sécheur est de 6 à 8 h.

Le tank est une citerne dotée d'un système d'agitation, chauffage et aspiration de la vapeur qui favorise des bonnes conditions de chauffage et de cristallisation des écailles, il a une capacité de 1 tonne et demi.

RET PLAST possède 6 tanks, 5 travaillent d'une façon permanente et l'autre est utile en cas de panne, la figure 1 montre un tank de l'unité de RET PLAST.



Figure 23 : Tank de déshumidification (séchage).

V.2. Extrusion

La matière vidée des tanks est acheminée dans un chariot pour passer à l'aide d'une vise transporteuse vers l'extrudeuse réglée à une température de 270°C. L'extrudeuse mono vis est un mode de mise en œuvre permettant de travailler sur le matériau à l'état fondu. L'appareil est constitué d'une vis sans fin qui tourne à l'intérieur d'un fourreau cylindrique réglé en température. Le polymère à l'état solide sous forme de paillettes séchées est introduit par l'intermédiaire d'une trémie. Le système de l'extrudeuse mono vis se divise habituellement en trois zones : l'alimentation, la compression et le pompage. La zone d'alimentation permet la plastification du polymère. Ensuite, le matériau va être comprimé dans la deuxième zone. Cette étape assure un dégazage adéquat du fondu. Enfin, le polymère est homogénéisé dans la zone de pompage. La sortie de l'extrudeuse (filière) donnera la forme finale à l'extrudé (filament).

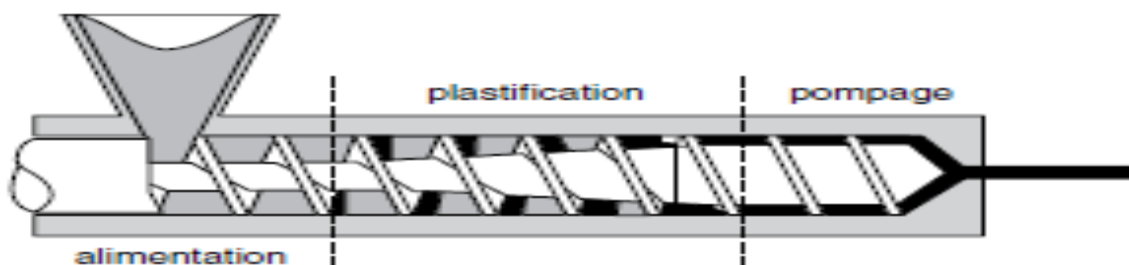


Figure 24 : Schéma de principe d'une extrudeuse mono vis.

IV.2.1. Facteurs influençant l'extrusion et la qualité du produit fini (fibre de polyester)

- La vitesse de rotation de la vis.
- La température de fusion.
- Caractère rhéologique du PET fondu (viscosité pour la fibre PET est entre 0.40-0.70 dl/g).
- Débit du PET fondu.
- Filtration (homogénéisation) : état des tamis.
- Présence d'impuretés.
- Taux d'humidité.

V.3. Filage

Le PET fondu va préalablement passer à travers un filtre qui a pour rôle d'éliminer toutes les impuretés du polymère (granulés non fondu, métaux ...etc.). Il est ensuite envoyé sous une pression de 3 MPa sur une plaque filière $T=275^{\circ}\text{C}$ qui comporte de 360-1554 orifices calibrés (dépend de filament voulue). Chacun d'entre eux est distant de ses voisins de quelques millimètres pour éviter le collage des fils lorsque le polymère n'est pas encore refroidi en surface.

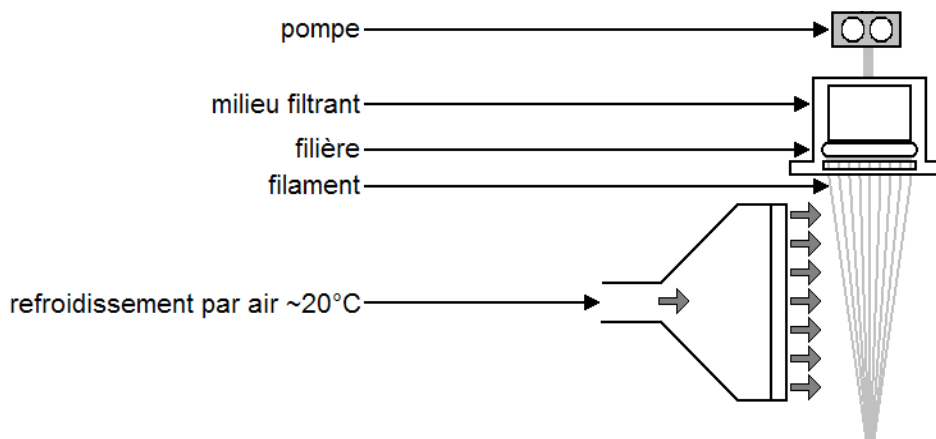


Figure 25 : Filage à l'état fondu du polyéthylène téréphthalate.

V.4. Refroidissement sous filière

La solidification des filaments individuels est obtenue à l'aide d'une véritable trempe thermique, ce qui fait à l'aide de l'air conditionné (refroidisseur d'air) lors de la décente des fils dans des tubes en inox. Il doit assurer une chute rapide de la température de 270°C à T= 20°C (la sortie de la filière).

VI. Traitement des fibres

VI.1. Ensimage

L'ensimage textile est une opération qui permet de protéger les fils et fibres textiles qui sont soumis durant toute leur élaboration et leur transformation à de multiples contraintes thermiques et mécaniques. Il consiste à déposer à la surface des fibres un antistatique le QL-18, et un composé jouant le rôle d'un lubrifiant et d'un antistatique le pin Ping GIA (PPGIA) pour assurer l'anti-staticité, la lubrification et la cohésion inter-brins. Après cette opération, les filaments seront enroulés dans des futs de stockage qui sont placés sur une table tournante jusqu'au remplissage.

VI.2. Étirage

Les opérations successives d'étirages orientent favorablement les microstructures et confèrent des propriétés mécaniques utiles aux polymères. Le procédé implique le passage des fibres autour d'une série de bobines avec des vitesses de plus en plus élevées pour atteindre un certain degré de déformation (taux d'étirage). Même si les fibres de polyester peuvent être étirées à la température ambiante, pour obtenir une fabrication homogène des fibres, il est nécessaire de les étirer à une température supérieure à la température de transition vitreuse usuellement, la température d'étirage se situe dans la gamme de 90 à 100°C. Celle-ci est déterminée précisément en utilisant soit un manchon chauffant entre les bobines, soit une bobine chauffée.

VI.3. Frisage, séchage et coupe

Pour pouvoir limiter l'aspect des fibres, une augmentation de « voluminosité » est nécessaire. L'opération s'appelle le frisage ou la texturation. Celle-ci consiste à comprimer à chaud le câble pour fibres dans une « boîte friseuse ». Pour occuper tout le volume disponible, les brins se replient sur eux-mêmes, cette ondulation est fixée thermiquement. Le câble continu « frisé » est ensuite séché à température T=150°C durant 8-10 min et coupé pour produire la

fibre constituée de brins de quelques centimètres de long, la longueur des brins est ajustée selon l'utilisation finale de la fibre.

VI.4. Mise en balle

Les fibres de polyester synthétisées durant ce procédé vont être mise en balles pour minimiser leurs volume et d'être vendues pour des industries de textiles.



Figure 26 : PET recyclé de fibres discontinues de polyester.

VII. produits finis

- **Fibres 15D** : elle est utilisée pour le rembourrage.
- **Fibres 6D** : elle est utilisée pour le tapissage, couette.
- **Fibres 3D** : elle est utilisée pour le tissage.

VIII. Paramètres de qualité de la fibre de polyester synthétisée au niveau de RET PLAST

Tableau 12 : Paramètres de qualité de la fibre de polyester.

Paramètres de qualité	Unité	Recommandation
Couleur	-	Blanche
Ténacité	cN/dtex	4 – 6
Compacité	Nombre de fraises /1cm	5 fraises / 1cm
Taux d'allongement	%	60 – 75
Force de rupture	cN	22 – 25
Titre	Denier	6
Longueur	Mm	45 – 55

- **Denier** : unité servant à exprimer la finesse des fils et fibres textiles : c'est la masse exprimée en grammes d'une longueur de 9000 m de fils ou de fibres [32].
- **Tex** : unité de masse linéique couramment utilisée dans l'industrie des textiles et des câbles, (1tex est équivalent à 100 m de fils ou fibre avec 1 masse de 1g) ou aussi à l'aide du sous-multiple le décitex (dítex). La valeur de tex des câbles est notamment utilisée comme grandeur de normalisation [33].
- **Taux d'allongement** : correspond à l'allongement de fil mesuré lors de sa rupture sur un dynamomètre. Il s'exprime en pourcentage [33].

VIII. Additifs de mise en œuvre des fibres PET

VIII.1. Avant l'extrusion

- **Colorant et opacifiant : Dioxyde de titane (TiO_2)**

Le dioxyde de titane est une poudre cristalline incolore à blanche, utilisée comme pigment blanc. Ses températures de fusion et d'ébullition sont, respectivement, de l'ordre de 1855°C et 2500°C à 3000°C. Sous sa forme d'anatase, le TiO_2 est principalement utilisée comme pigment et opacifiant pour toutes de substances : Peinture (le fameux blanc de titane), mais aussi comme opacifiant pour toutes les teintures, papier, plastique, céramiques, médicaments, dentifrices, pâtisserie, produits cosmétiques, résines de synthèse [34].

A RET PLAST, le TiO_2 est mélangé, en tant que pigment (opacifiant), aux écailles au niveau de l'étape de déshumidification dans le tank, pour l'obtention de la fibre blanche. La quantité de TiO_2 utilisée est de 700 g pour une masse des paillettes de l'ordre de 1200 Kg.

- **Azurant optique : OB-1**

Un agent azurant est une molécule qui absorbe les rayonnements électromagnétiques ultraviolets entre 300 et 400 nm de longueur d'onde et réémet ensuite cette énergie par fluorescence dans le visible entre 400 et 500 nm, soit les longueurs d'onde entre le bleu-violet et le bleu-vert avec un maximum dans le bleu. Cette particularité a un intérêt lorsque l'agent est combiné à certains matériaux nécessitant ou recherchant une certaine blancheur. En effet, certaines fibres naturelles telles la cellulose ont tendance à absorber dans le bleu et ont par conséquent un aspect jaunâtre. Afin de corriger ce problème, un agent azurant peut être ajouté afin de compléter la gamme de lumière visible et de donner ainsi un matériau un « éclat de blancheur ». En effet, la couleur blanche vue par l'œil humain est une combinaison de toutes

les longueurs d'onde du visible [35]. A RET PLAST, l'azurant optique utilisé est l'OB-1, incorporé à 300 g pour 1200 Kg de PET.

VIII.2. Après l'extrusion

VIII.2.1. Agent antistatique silicone PPGIA

➤ Agent antistatique

L'aptitude des polymères à se charger d'électricité statique est due à leur structure moléculaire. Il en résulte de faible conductance ($1/R$) et conductivité de surface empêchant les charges de s'écouler rapidement et de s'éliminer, la lenteur de l'écoulement fait que des zones chargées positivement ou négativement peuvent être voisines à la surface d'un même matériau. Les charges peuvent apparaître soit par contact avec des métaux ou avec d'autres diélectriques déjà chargés, soit par déformations répétées (piézoélectricité) ou par frottement (triboélectricité). Les liaisons qui retiennent les couches superficielles d'un matériau sont de nature électrique (par exemple : liaison de valence), l'abrasion de celles-ci libère des charges, ce qui n'est pas le cas quand les liaisons sont faible (force de Van der Waals). On explique ainsi que certaines matières s'électrisent par frottement (tissu acrylique) contrairement à d'autres (coton) [36].

➤ Lubrifiant

La mise en forme des thermoplastiques n'est possible qu'à l'état fondu ou aux températures supérieures à leur température de transition vitreuse. Dans ces conditions, l'augmentation de la température ne suffit pas à faire baisser suffisamment la viscosité, c'est pourquoi on doit faire appel à des adjuvants de transformation parmi lesquels les lubrifiants. Ces produits ont une importance technique et économique au moins égale à celle des stabilisants thermiques. Les effets attendus des lubrifiants sont de deux sortes :

- Eviter ou atténuer les conséquences du contact des polymères avec les outils métalliques chauds. Pour éviter le contact direct conduisant au collage superficiel, à la stagnation, à la décomposition, on emploie des lubrifiants externes. Tous les thermoplastiques sont concernés.
- Faciliter l'écoulement des polymères en abaissant leur viscosité : Un lubrifiant peut avoir un comportement externe vis-à-vis d'un polymère avec lequel il n'est pas compatible et un comportement interne dans un polymère avec lequel il est compatible. Un lubrifiant externe, très faiblement soluble dans le polymère,

forme une couche protectrice sur la surface métallique des outils de transformation. Un lubrifiant interne améliore l'écoulement du polymère fondu la machine de transformation en abaissant la viscosité [36].

A RET PLAST, la quantité utilisée d'antistatique siliconé (PPGIA) est de 5 kg au niveau du tournage.

CHAPITRE IV : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPRIMETALES

I. Problématique et objectif

L'étude expérimentale proposée dans ce mémoire a été effectuée pour répondre à une problématique bien précise, se posant au niveau de l'unité RET PLAST de Mezloug. En effet, cette entreprise privée, spécialisée dans le recyclage des bouteilles post-consommation en PET sous forme de fibres de polyester, est confrontée au problème de coupure de celles-ci lors de l'étape d'étirage. Ainsi, l'objectif de cette étude consiste essentiellement en la mise en évidence des principales causes pouvant être à l'origine de ce problème pour proposer des solutions qui pourront aider à améliorer la qualité de la fibre. Pour cela l'étude pratique a été orientée de façon à caractériser les produits utilisés pour la production de la fibre, c'est-à-dire avant l'extrusion.

Etant donné la grande vulnérabilité de l'opération de transformation du PET au processus d'hydrolyse, nous avons focalisé notre travail sur :

- Les essais de caractérisation rhéologique, tels que la mesure de l'indice de fluidité avant et après séchage dans le tank, pour évaluer l'efficacité de l'opération de séchage.
- l'effet de la température de cristallisation sur l'indice de fluidité.
- Les essais physiques tels que les mesures de la teneur en eau et de l'absorption d'eau par les paillettes en PET recyclé avant et après séchage dans le tank de cristallisation.
- L'essai mécanique tel que la mesure de la ténacité ou la résistance mécanique de la fibre de polyester.
- Etude de l'effet de l'indice de fluidité sur la qualité (ténacité) de la fibre de polyester.
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'identifier les modifications de structure chimique des différents échantillons du PET recyclé avec et sans additifs (identification des bandes de vibrations des groupements fonctionnels).
- L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) qui permettra de quantifier la cristallinité avant et après séchage par déshumidification, et par conséquent la capacité des échantillons à contenir de l'eau superficielle ou de l'eau de structure.

II. Matériaux utilisés

II.1. Polyéthylène téréphtalate recyclé (PET)

Le PET utilisé est sous forme de paillettes issues du broyage des bouteilles post-consommation (eau, jus, boisson gazeuse, huile).

Le PET est un polymère connu de son hygroscopicité élevée. Pour cela, l'étape d'étuvage est cruciale pour éviter la réaction d'hydrolyse lors de l'opération d'extrusion. La température d'étuvage est de 100°C.

II.2. Les produits chimiques

➤ Dioxyde de titane (TiO₂)

Le dioxyde de titane est utilisé avec le PET recyclé comme pigment et opacifiant. Il est ajouté au cours du processus de transformation au niveau du tank. Le TiO₂ est une poudre cristalline incolore à blanche de masse molaire 79,866 g/mol [34].

➤ Agent Azurant OB-1

L'azurant optique OB-1 est ajouté pour garantir la brillance de la fibre en accentuant l'impression de blancheur et ce en convertissant l'énergie des rayons UV absorbés en lumière bleue fluorescente [35].

II.3. Préparation des éprouvettes du PET

Pour la préparation des éprouvettes du PET homogènes en composition et épaisseur, destinés à la spectroscopie infrarouge, nous avons utilisé une mini extrudeuse bi-vis conique, co-rotative et contra-rotative de modèles DSM Xplove (figure 27).

➤ Echantillon du PET

Nous avons utilisé des paillettes bien mélangées du PET recyclé avant et après séchage.

➤ Les conditions de travail

- Température du tube : 260°C.
- Vitesse de rotation : 70 tr/min.
- Temps de séjour : 7 min.
- Température de piston : 260°C.

- Pression de piston : 5 bar.
- Température de moule : 35°C.

➤ **Etapes de préparation des éprouvettes du PET**

- Mettre les écailles du PET dans la trémie,
- Injection des paillètes du PET dans un tube chauffé puis comprimés par une vis sans fin qui tourne dans un fût chauffé et qui pousse La matière plastique (états fondu) vers la filière,
- Injection de la matière plastique préalablement sous forte pression dans un moule au moyen d'un piston (figure 28),
- Refroidissement de la matière plastique dans le moule,
- Récupération de la pièce moulée (éprouvettes du PET) de faible épaisseur.



Figure 27 : Mini extrudeuse bis-vis de type DSM Xplove.



Figure 28 : Appareil de moulage.

III. Techniques de caractérisation

III.1. Caractérisation rhéologiques

III.1.1. Mesure de l'indice de fluidité

➤ Définition de l'indice de fluidité à l'état fondu

L'indice de fluidité à l'état fondu, autrement appelé MFI (Melt Flow Index), caractérise l'écoulement du polymère à une température donnée. Il est particulièrement utilisé dans l'étude de la filabilité des matériaux pour caractériser la fluidité du polymère à la température de filage. L'appareil nous permettant de mesurer cet indice est le Melt Flow Tester de thermo Haake [37].

➤ Echantillon de PET

Le PET recyclé que nous avons utilisé dans le cadre de cette étude se présente sous la forme d'écaillés de longueur voisine de 2 mm, de couleur blanc-bleu, avant et après séchage dans le tank.

➤ Principe

Mesure de la masse de matière thermoplastique traversant une filière donnée sous l'action d'une pression définie, pendant un temps donné et à une température donnée.

➤ Les conditions de travail

- La longueur de la filière : 8 mm.
- Le diamètre de la filière : 2,09 mm.

- Charge : 1,20 Kg.
- Température : 260°C.

L'indice de fluidité (IF) est calculé par la relation suivante : $IF(T, M) = 600 \times m / t$

Avec :

- **IF** : indice de fluidité en (g /10min).
 - **T** : Température de l'essai.
 - **M** : Masse utilisée (charge) en Kg.
 - **m** : Masse moyenne des extrudats obtenus.
 - **t** : Intervalle de temps en secondes entre deux coupes d'extrudats.
- **Étapes de mesure de l'indice de fluidité**
- Préchauffage du four et du piston pendant 10 minutes,
 - Insertion de 7g des écailles dans le four,
 - Préchauffage de 3 minutes pour amener les écailles à l'état fondu,
 - Début de la mesure par la descente du piston sous la masse,
 - Coupage toutes les 60 secondes en sortie de filière,
 - Relevé des masses des différents échantillons par pesée.
- **Appareil de mesure de l'indice de fluidité utilisé par RET PLAST**



Figure 29 : Appareil de mesure de l'indice de fluidité utilisé par RET PLAST.

III.2. Caractérisation thermique

III.2.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

L'analyse enthalpique différentielle (ou DSC : *Differential Scanning Calorimetry*) est une technique permettant de détecter les changements d'état physique de la matière lors de chauffages ou de refroidissements, en reliant la puissance calorifique apportée par l'appareil aux variations d'enthalpie du matériau. Cet appareil va ainsi déceler tout changement d'état physique de l'échantillon, soit, en ce qui concerne les polymères semi-cristallins :

- La transition vitreuse de la partie amorphe,
- La température et l'enthalpie de fusion (phénomène endothermique) de la partie cristalline,
- La température et l'enthalpie de cristallisation (phénomène exothermique) [38].

L'analyse thermique a été effectuée en chauffant l'échantillon de 25°C jusqu'à 280°C à une vitesse de 10°C/ min, sous atmosphère inerte. A partir des thermogrammes donnant les variations du flux de chaleur en fonction de la température, il est possible de déterminer la température de fusion T_f , et d'évaluer le taux de cristallinité χ_c des échantillons selon l'équation suivante [39] :

$$\chi_c = \Delta H_f \times 100 / \Delta H_f^0$$

Avec :

- ΔH_f : L'enthalpie de fusion spécifique du polymère considéré.
- ΔH_f^0 : L'enthalpie de fusion du polymère 100 % cristallin à la température d'équilibre thermodynamique, égal à 117, 6 J/g pour le PET [40].



Figure 30 : L'appareil STA PT 1600 de type LINSEIS utilisé pour l'analyse DSC.

III.3. Caractérisation physique

III.3.1. Teneur en eau

La teneur en eau (TE) d'un matériau hygroscopique est définie comme étant la quantité d'eau contenue dans le produit, exprimée en pourcentage du poids de ce produit. C'est un paramètre qui indique l'hydrophilie d'un matériau.

Les échantillons, sous forme des paillettes en PET de surface de (1×1) cm², de masse initiale (m_0) ont été séchées dans une étuve sous une température de 100°C pendant 24 heures puis pesées pour évaluer sa masse (m_1). La teneur en eau est calculée à partir de l'équation suivante [41] :

$$\text{TE (\%)} = (m_0 - m_1) \times 100 / m_0$$

Avec :

- m_0 : La masse initiale de l'échantillon humide.
- m_1 : La masse de l'échantillon sec.

III.3.2. Absorption d'eau

L'essai d'absorption d'eau a pour but d'évaluer le caractère hydrophile du PET recyclé avant et après séchage dans le tank, et sa capacité à absorber de l'eau. Pour cela, des paillettes de surface (1×1) cm² ont été séchées à 100°C puis pesées (m_1). Les paillettes de masses initiales m_1 ont été plongées dans un récipient remplie d'eau distillées et leur masses (m_t) ont été mesurées après 24 h. L'absorption d'eau $W(\%)$ est calculée par la relation suivante [39] :

$$W (\%) = (m_t - m_1) \times 100 / m_1$$

III.4. Caractérisations mécanique

III.4.1. Mesure de la ténacité de la fibre de polyester

Parmi les paramètres de qualité de la fibre de polyester, la résistance mécanique (ténacité).

➤ Définition de la ténacité

La résistance correspond à la force mesurée lors de la rupture du fil sous traction au dynamomètre. Elle s'exprime en newton (N). La ténacité correspond à la résistance ramenée à 1tex, elle s'exprime donc en newtons ou en centinewton par tex. Cela permet de comparer la résistance des fils indépendamment de leur grosseur [33].

➤ Echantillons de la fibre

La prise des échantillons de la fibre de polyester s'effectue à la fin de la chaîne de production (produit fini), les mesures de la ténacité sont réalisées à l'aide d'un dynamomètre.

➤ Description de dynamomètre

Un dynamomètre numérique est un instrument composé d'un capteur de force, d'un dispositif électronique et d'un afficheur. Le capteur de force est le cœur du système. Il peut être assimilé à un ressort qui déforme en fonction de la force appliquée. Lorsque ce capteur se déforme, les jauges de déformation mesurent les contraintes appliquées et émettent une tension électrique proportionnelle à la force. L'électronique du dynamomètre interprète alors cette tension pour l'afficher en unité de force.



Figure 31 : Dynamomètre utilisé par l'unité RET PLAST.

III.5. Etude de l'influence du caractère rhéologique (la fluidité) du PET fondu sur la qualité de fibres de polyester (ténacité).

L'étude repose sur l'amélioration des propriétés du PET recyclé par voie mécanique en vue de l'utiliser avec une forte valorisation dans le domaine de textile.

Afin de contrer les effets de dégradation, la solution retenue dans le cadre de cette étude a été de travailler sur des échantillons (écailles) du PET. En effet, l'utilisation des écailles du PET bien propres et bien séchées diminue le degré de dégradation du polymère, donc la conservation des propriétés mécanique (ténacité) de produite fini. A cet effet, on a opté à réaliser des tests de mesure l'indice de fluidité des différents échantillons du PET recyclé et la ténacité de la fibre de polyester s'effectue à la fin de la chaine de production de chaque échantillon.

III.6. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)

Cette technique de mesure spectroscopique permet d'identifier les modifications de structure chimique d'un matériau, notamment des évolutions de groupements fonctionnels. Elle est très utilisée notamment dans la caractérisation de réactions chimiques ou dans l'identification de molécules inconnues.

Le principe de la spectroscopie infrarouge est le suivant : les radiations infrarouges de nombres d'ondes (fréquences) comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} (pour l'infrarouge moyen) sont absorbées par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire. La fréquence d'oscillation dépendant de la masse des atomes et de la force de la liaison chimique entre ces atomes, elle est caractéristique d'un groupement ou fonction chimique [2].



Figure 32 : L'appareil IRAffinity-1 utilisé pour l'analyse IRTF.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. Analyse du PET avant et après séchage dans le tank

Le séchage du PET est une étape importante dans le processus de recyclage. Il permet d'éviter ou du moins de limiter la dégradation hydrolytique des macromolécules. Il faut donc appliquer un cycle thermique au matériau en milieu sec et non oxygéné [2].

I.1. Résultats de mesure de l'indice de fluidité

Les mesures de l'indice de fluidité ont été effectuées dans le but de mettre en évidence l'effet de la cristallisation et par conséquent, l'aptitude des paillettes de PET recyclé à absorber l'humidité, sur sa viscosité. En effet, il est bien connu que la perméabilité d'un polymère à l'humidité est liée à la proportion de sa phase amorphe [42, 43]. Plus celle-ci est importante, plus la capacité du polymère à l'absorption d'eau est importante. Aussi, lors de la cristallisation d'un polymère, l'organisation des chaînes les unes par rapport aux autres, permet de chasser l'eau de structure prise entre elles. Ainsi, plus un polymère est cristallin, moins il contient de l'eau dans sa structure et moins il sera confronté au risque de dégradation hydrolytique responsable de la diminution drastique de sa viscosité. C'est pour cela qu'on s'est proposé d'étudier l'effet de la cristallisation dans le tank, sur l'indice fluidité. Il est, cependant, nécessaire de signaler que la cristallisation n'a pas concerné toutes les paillettes. Celles qui ne se sont pas cristallisées conservent une phase amorphe importante et par conséquent aussi, un taux consistant d'eau de structure qui nuira sur la viscosité et causera des fluctuations importantes sur les valeurs de l'indice de fluidité.

D'après les valeurs de tableau 13, on remarque que l'indice fluidité du PET dépend beaucoup de la cristallisation (l'efficacité du séchage). Les paillettes du PET avant cristallisation donnent des grandes valeurs de l'indice de fluidité, ceci s'explique par la dégradation hydrolytique et la présence d'humidité qui causent une scission de chaîne ce qui conduit une diminution de la masse moléculaire et donc l'augmentation de l'indice de fluidité. Par contre le PET cristallisé (après séchage) possède une structure cristalline qui donne des valeurs de l'indice de fluidité moyenne et efficaces pour la mise en œuvre (filage). Donc, on constate que la cristallisation influe directement sur le caractère rhéologique (fluidité) et donc sur certaines conditions de la mise en œuvre.

Tableau 13 : Valeurs de l'indice fluidité du PET recyclé avant et après séchage dans le tank.

Echantillon	Essais	IF (g/10min)	IF moyenne (g/10min)
PET avant tank (cristallisation)	1	25	26
	2	27	
PET après tank (cristallisation)	1	22,5	22,75
	2	23	

I.2. Effet de la température de cristallisation sur l'indice de fluidité

Afin de conclure sur l'effet de la température de cristallisation sur l'indice de fluidité des paillettes de PET recyclé, nous avons effectué des opérations de cristallisation à 100, 120, 150, et 160°C pendant une durée de 6 heures dans une étuve, au bout desquelles, nous avons effectué les mesures de l'indice de fluidité, dont les valeurs sont reportées dans le tableau 14. Nous concluons que l'indice de fluidité du PET recyclé s'accroît avec l'augmentation de la température de cristallisation. Ceci est expliqué par le fait que la mobilité des segments de chaînes lors de leur organisation est d'autant plus favorisée que la température est plus élevée, ce qui favorise l'atteinte de taux de cristallinité assez importants et donc une plus faible reprise de l'humidité qui équivaut à une moindre tendance à la dégradation hydrolytique.

Tableau 14 : Valeur de l'indice de fluidité du PET recyclé séché pendant 6h sous différentes températures.

Température de cristallisation (°C)	IF (g/10 min)
100	28
120	26
150	24.5
160	22,5

II. Effets des additifs sur la viscosité du PET recyclé

Le tableau 15 représente les valeurs de l'indice de fluidité du PET recyclé et PET avec des additifs. D'après ces valeurs, nous concluons que la présence des additifs contribue à l'augmentation de l'indice de fluidité.

Tableau 15 : Valeurs de l'indice de fluidité du PET recyclé avec et sans additifs.

Echantillon	Essais	IF (g / 10 min)	IF moyenne (g / 10 min)
PET recyclé sans additifs	1	24	23
	2	22	
	3	23	
PET recyclé avec additifs	1	26	27
	2	30	
	3	27	

III. Analyse DSC

III.1. Effets de séchage sur la cristallinité du PET recyclé

Des analyses thermiques ont été effectuées sur les PET recyclés avant et après séchage dans le tank de cristallisation afin de déterminer le taux de cristallinité et les températures caractéristiques du PET recyclé.

III.1.1. PET avant séchage

Le thermogramme donné par la figure 33 présente les résultats d'analyse DSC de l'échantillon de PET recyclé non cristallisés (avant séchage) dans le tank. Nous observons un pic de fusion endothermique principal du PET à 246,6°C, en plus d'un second pic de cristallisation exothermique centré vers 171,6°C et qui est caractéristique d'autres populations cristallines ayant des tailles et des degrés de perfectionnement plus faibles que les véritables cristaux du PET.

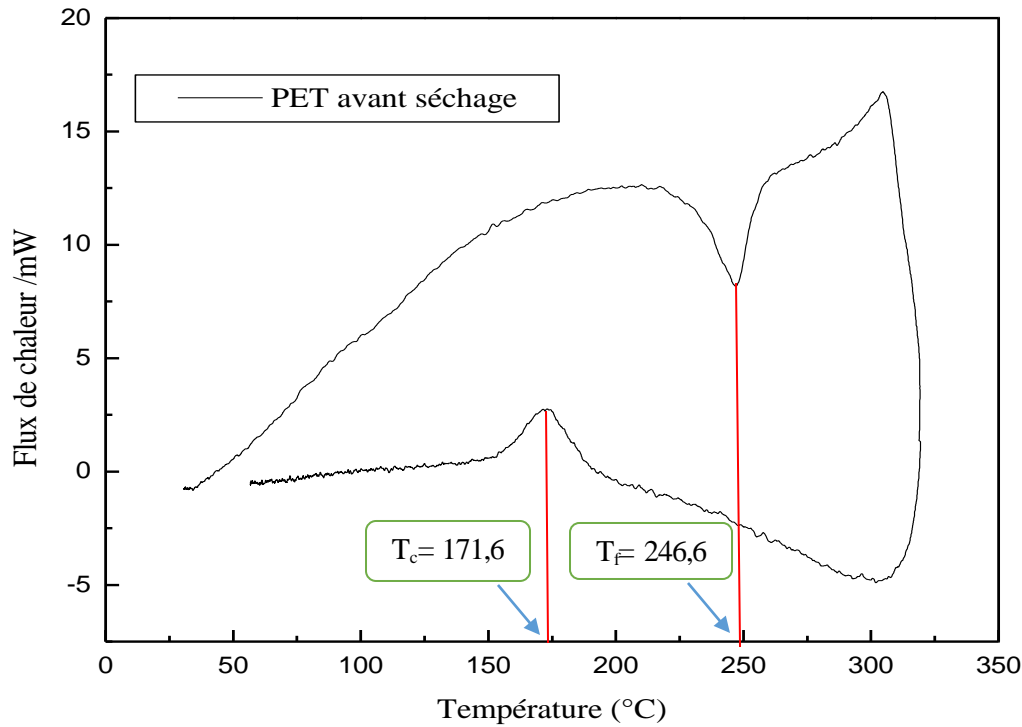


Figure 33 : Thermogramme DSC de l'échantillon de PET recyclé avant séchage dans le tank.

III.1.2. PET après séchage

Pour ce qui est des échantillons de PET recyclé après séchage dans le tank et dont les paillettes diffèrent car il y'en a celles qui sont opaques et d'autres transparentes, nous en avons testé 2 échantillons, 1 opaque et 1 transparent. A première vue les pics endothermiques de ces échantillons semblent plus étroits que l'échantillon de PET recyclé non cristallisé. En effet, la cristallisation a permis de former des populations des cristaux avec des tailles et de degré de perfectionnement très proches, impliquant une plage de température de fusion assez étroite. Cependant, les cristaux de l'échantillon non cristallisé, présente de degré variable de perfectionnement et une distribution de taille assez large, faisant que leur que la plage de leurs températures de fusion soit plus étendue [44]. D'après les valeurs des températures de cristallisation (T_c) qui est donné dans le tableau 16 nous avons constaté que la cristallisation provoque le glissement de pic de cristallisation.

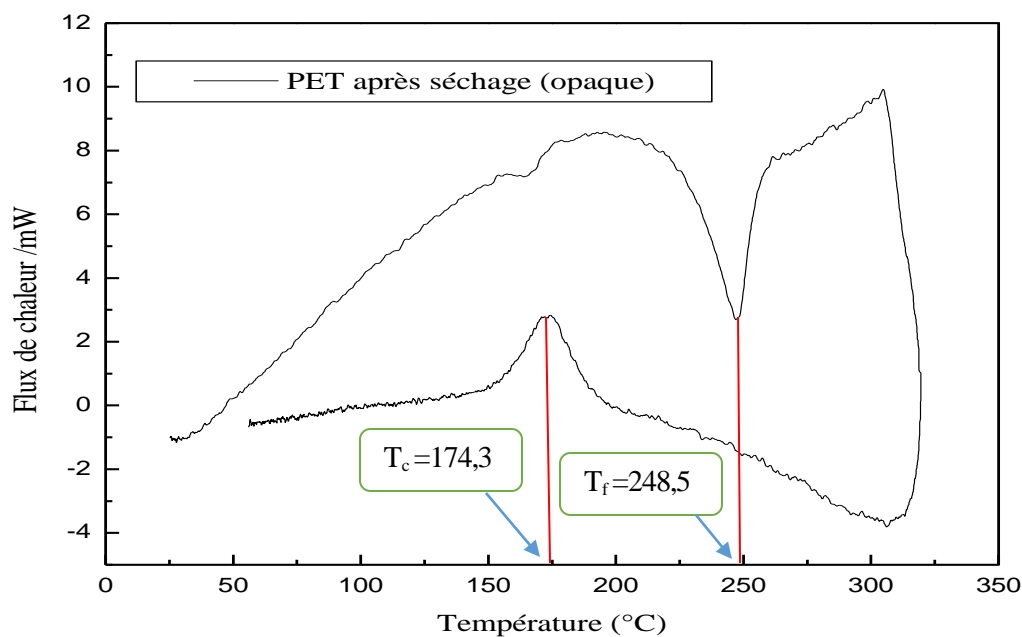


Figure 34 : Thermogramme DSC de l'échantillon de PET recyclé (opaque) après séchage dans le tank.

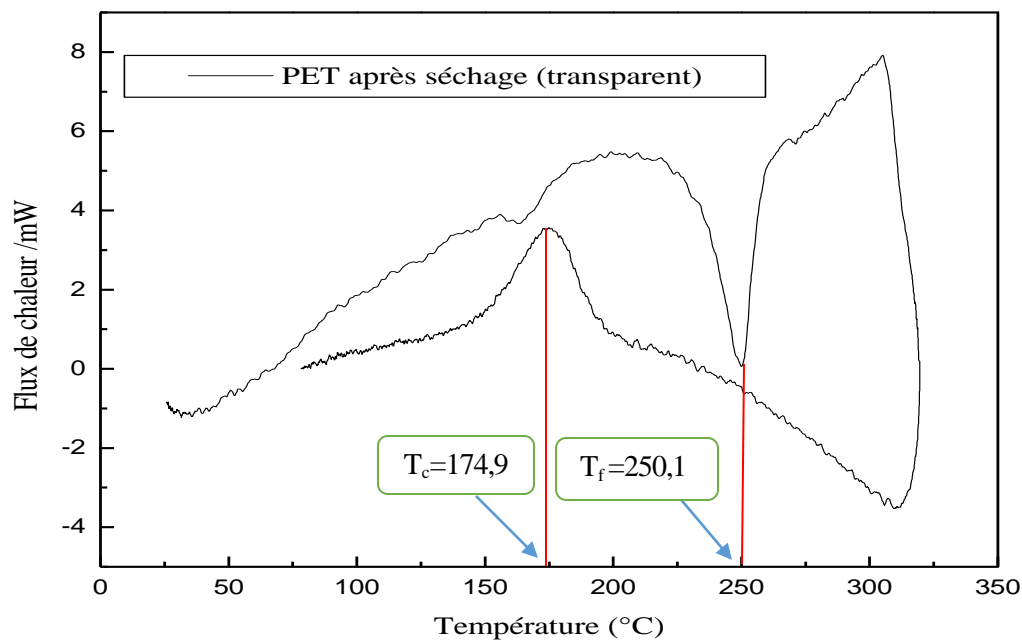


Figure 35 : Thermogramme DSC de l'échantillon de PET recyclé (transparent) après séchage dans le tank.

La superposition des thermogrammes du PET recyclé avant et après (opaque, transparent) séchage dans le tank qui est donné dans la figure 36 montre une légère augmentation des valeurs des températures de fusion des échantillons séchés à cause des cristaux qui se sont formés après cristallisation. Aussi, nous avons constaté une augmentation significative de la cristallinité des échantillons séchés surtout l'échantillon qui est opaque à cause de la différence de grade entre les polymères formant les paillettes. En effet, la cristallisation rend les échantillons du PET recyclé plus compacts (diminution de la partie amorphe susceptible d'absorber l'humidité en faveur de la partie cristalline).

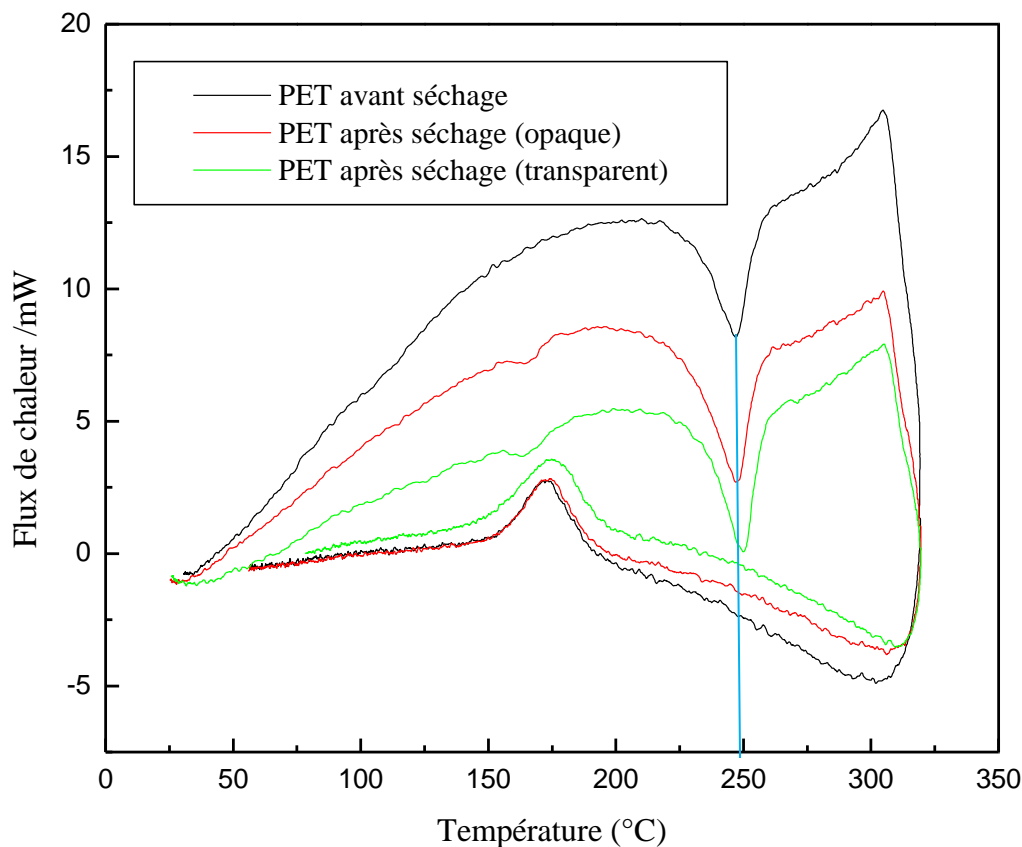


Figure 36 : Superposition des thermogrammes DSC du PET recyclé après et avant séchage dans le tank.

A partir des aires des endothermes de fusion, nous avons calculé le taux de cristallinité χ_c selon la relation suivante :

$$\chi_c = \Delta H_f \times 100 / \Delta H_f^0$$

Avec :

- ΔH_f : L'enthalpie de fusion spécifique du polymère considéré.
- ΔH_f^0 : L'enthalpie de fusion du polymère 100 % cristallin à la température d'équilibre thermodynamique, égal à 117,6 J/g pour le PET [40].

Le tableau 16 donne les valeurs des taux de cristallinité du PET recyclé calculées avant et après séchage dans le tank :

Tableau 16 : Valeurs des taux de cristallinité, températures de fusion, température de cristallisation et de l'enthalpie de fusion des échantillons du PET recyclé avant et après séchage dans le tank.

Echantillon	T_f (°C)	T_c (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c (%)
PET après séchage dans le tank (opaque)	248,50	174,3	21,47	18,26
PET après séchage dans le tank (transparent)	250,1	174,9	21,1	17,85
PET avant séchage dans le tank	246,6	171,6	15,99	13,6

IV. Reprise d'humidité par les échantillons avant et après cristallisation

Comme nous l'avons déjà expliqué, la cristallisation du PET a le pouvoir de réduire, d'une manière importante, l'aptitude du PET à la reprise d'humidité ce qui va se répercuter positivement sur la transformation. L'évolution de ce facteur a été faite par les mesures de la teneur en eau et de l'absorption d'eau par les paillettes en PET avant et après séchage dans le tank de cristallisation.

IV.1. Teneur en eau avant cristallisation

La figure 37, représentant les variations de la teneur en eau des paillettes en PET recyclé avant cristallisation, montre que celle-ci peut atteindre des valeurs allant de 1 jusqu'à 5 % en masse de l'échantillon et ce en fonction de la proportion de volume libre incluse dans la phase amorphe de la paillette considérée.

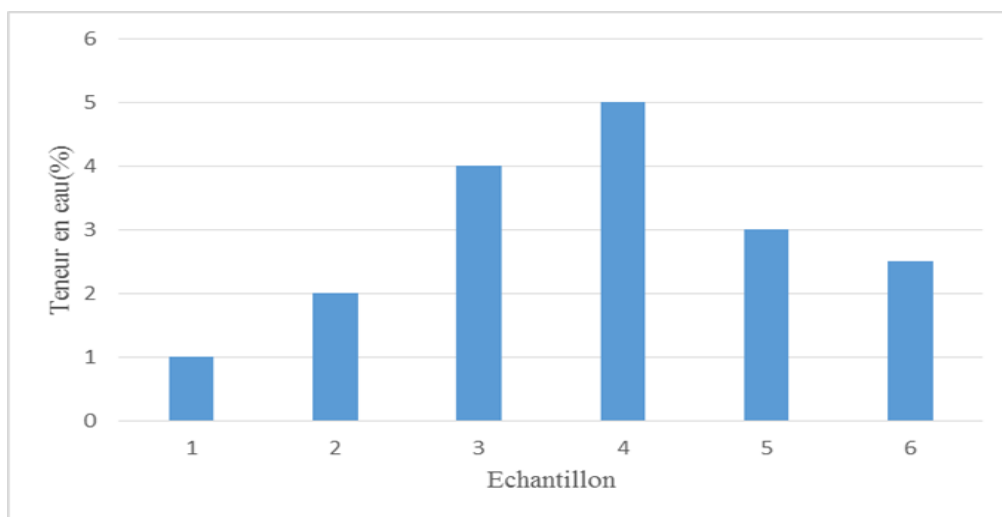


Figure 37 : Teneur en eau des écailles de PET recyclé avant séchage dans le tank.

IV.2. Teneur en eau après cristallisation

D'après la figure 38, on remarque que la teneur en eau est considérablement réduite à cause de la diminution de la proportion de la phase amorphe et donc aussi du taux de volume libre qui y est contenu.

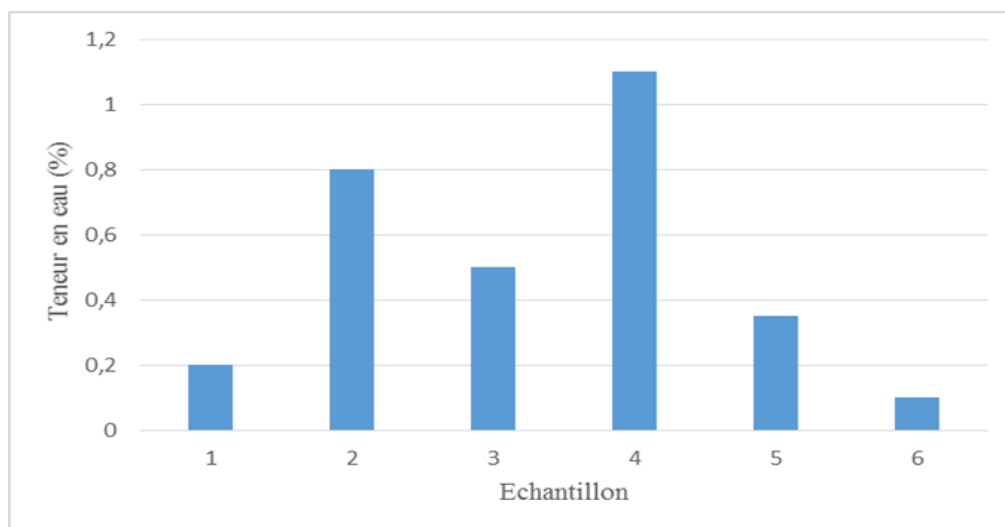


Figure 38 : Teneur en eau des écailles en PET recyclé après séchage dans le tank.

IV.3. L'absorption d'eau avant et après cristallisation

De la même manière, l'absorption d'eau est plus importante pour les échantillons non cristallisés ayant une proportion plus importante en volume libre que ceux cristallisés et dont la phase amorphe se trouve réduite, comme le montre les figure 39 et 40. Par conséquent il peut être déduit que la cristallisation des écailles de PET recyclé dans le tank contribue fortement

réduire la reprise d'humidité et diminue fortement le taux de dégradation hydrolytique qui se produit, malgré tout, car la cristallisation n'est pas généralisée.

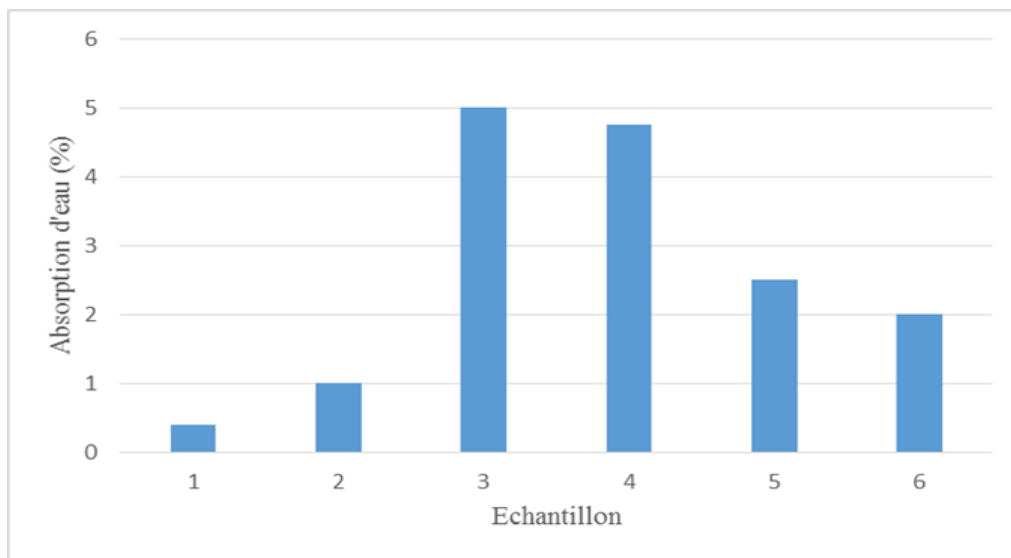


Figure 39 : Absorption d'eau par les écailles de PET recyclé avant cristallisation.

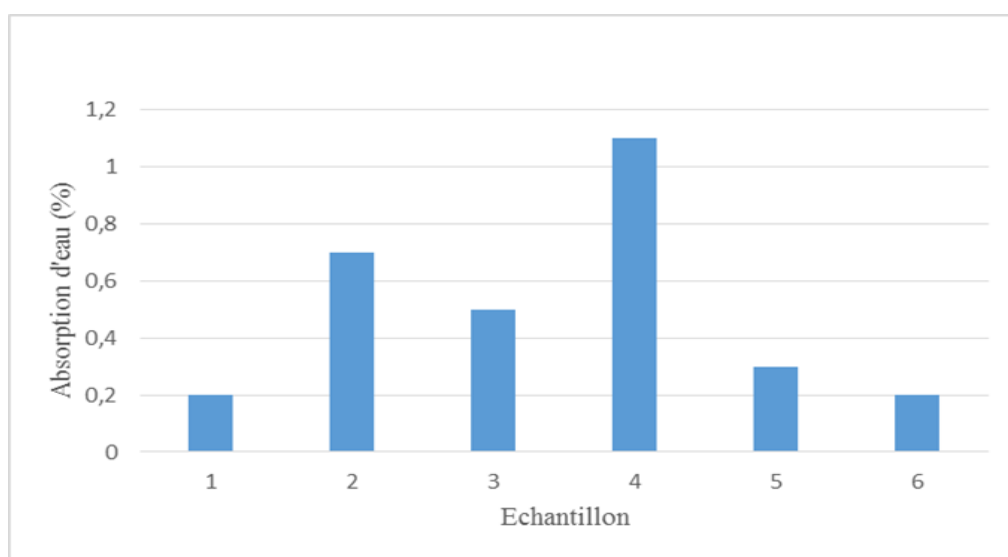


Figure 40 : Absorption d'eau par les écailles de PET recyclé après cristallisation.

V. Influence de paramètre rhéologique (MFI) du PET sur la ténacité de la fibre de polyester

L'étude mécanique et rhéologique de la fibre du PET montre que la ténacité de la fibre est inversement proportionnelle à l'indice de fluidité (figure 41, 42). Un indice de fluidité élevé indique que le PET recyclé est trop fluide, ce qui conduit à la dégradation progressive du thermoplastique (PET fondu) qui s'explique par :

- Une dégradation hydrolytique du thermoplastique à cause du manque de séchage au niveau des tanks de cristallisation, cette dégradation est responsable de la réaction de scission de chaînes conduisant ainsi à la diminution de la masse moléculaire, cela indique une augmentation de l'indice de fluidité de la matière plastique lors de la mise en œuvre et donc la perte des propriétés mécaniques de la fibre polyester.
- Une dégradation thermique due à la variation de la température de fusion pendant la mise en œuvre, ce qui induit une augmentation rapide de scission de chaîne macromoléculaire.
- La présence de contaminants (PVC, PE, impuretés, colles,...) dus au mauvais lavage et à un système de tri non performant (présence des bouteilles non compatibles avec le recyclage du PET), ce qui cause une dégradation de polymères et diminution de la résistance mécanique de la fibre.
- La dégradation thermo-oxydative qui est due à la variation de la température d'extrusion en présence de l'oxygène.

Cette dégradation, qui influe sur la rhéologie du PET recyclé, influe également sur les caractéristiques mécaniques surtout au niveau de filage, étirage et sur la résistance mécanique de la fibre de polyester (ténacité).

D'après les valeurs de tableau 17 on conclue que pour avoir une fibre de haute ténacité (bonne résistance mécanique), il faut que l'indice de fluidité soit adéquat pour le filage après l'extrusion (inférieure à 30g /10 min).

Tableau 17 : Valeur de l'indice de fluidité du PET recyclé séché et de ténacité de la fibre de polyester.

Echantillon	IF (g/10min)	Ténacité (CN/detex)
1	25,5	5
2	28	3,9
3	25	5,1
4	32	3
5	33	2,74
6	26	4,24

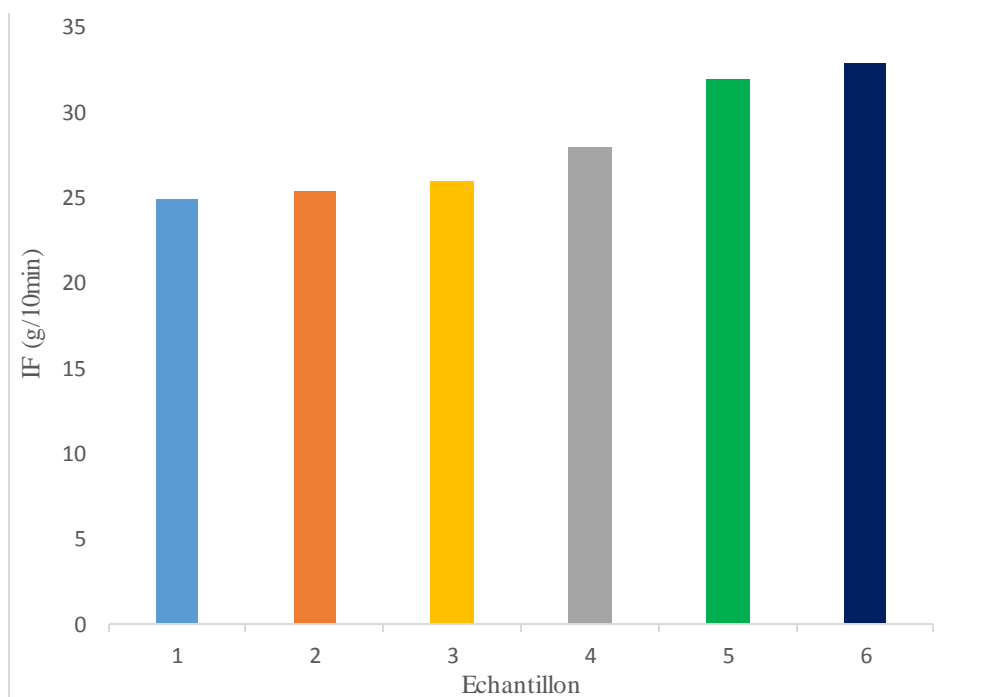


Figure 41 : Valeurs de l'indice de fluidité du PET séché.

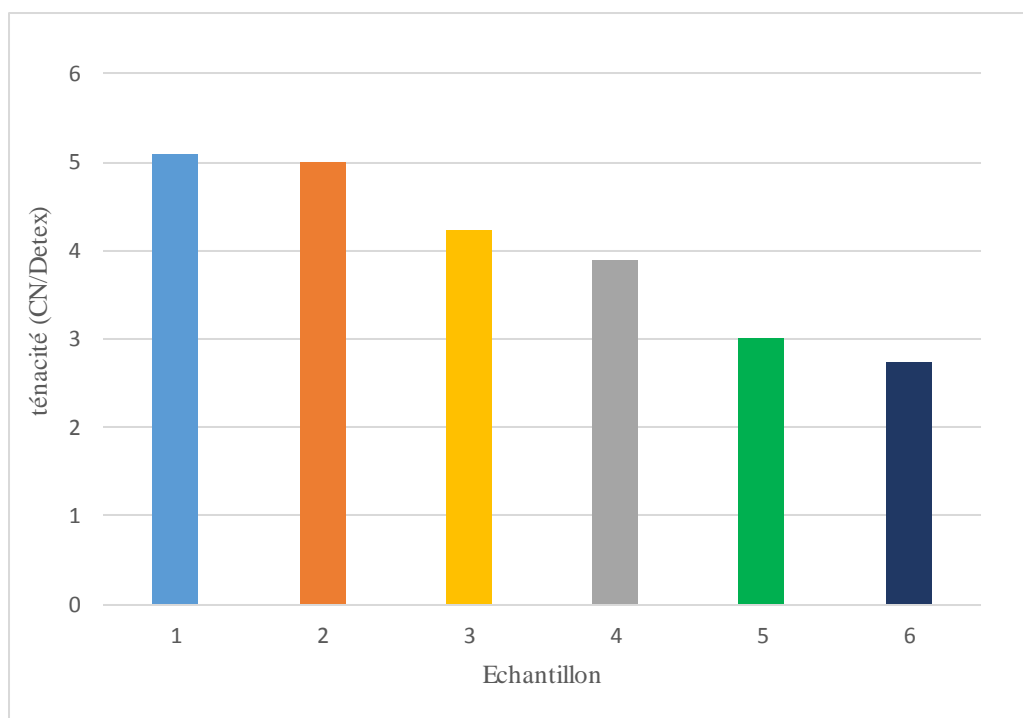


Figure 42 : Valeurs de la ténacité de la fibre de polyester.

VI. Analyses IRTF

VI.1. Caractérisation structurale du PET recyclé

Le spectre du PET recycle révèle les bandes des vibrations d'élongation des OH vers 3400 cm^{-1} ainsi que celles des liaisons C-H des groupements $-\text{CH}_2$ à 2970 et 2870 cm^{-1} . La bande de la vibration de valence du groupement carbonyle est détectée vers 1740 cm^{-1} . Aux alentours de 1600 et 1500 cm^{-1} , nous observons les vibrations caractéristiques du noyau aromatique alors que les bandes assignées aux déformations des $-\text{CH}$ de la chaîne alkyle sont notées à 1470 et 1380 cm^{-1} . Les bandes intenses se trouvant entre 1200 et 1100 cm^{-1} et vers 700 cm^{-1} sont attribuées, respectivement, aux vibrations de déformation de la liaison C-O de l'ester et C-H du groupement phényle.

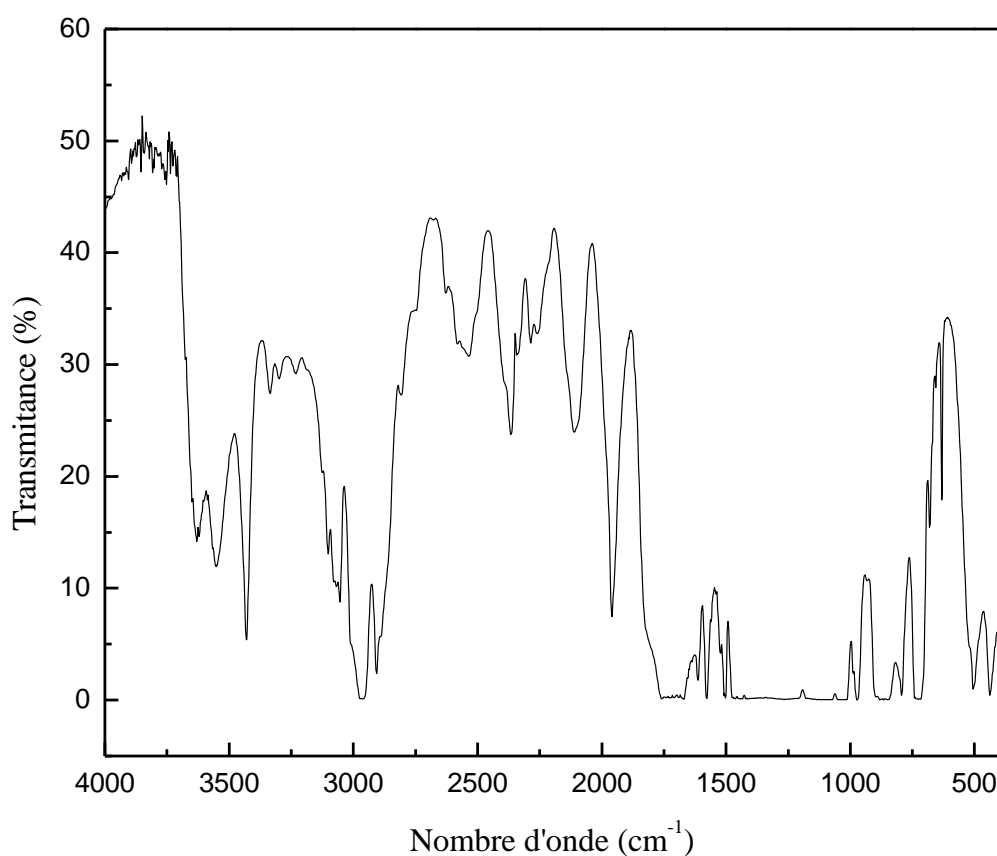


Figure 43 : Spectre infrarouge du PET recyclé.

VI.2. Caractérisation structurale des additifs TiO₂ et OB-1

Les spectres infrarouges des additifs TiO₂ et OB-1 sont donnés par les figures 44, 45. Le spectre IRTF du TiO₂ montre, essentiellement, les vibrations de valence des groupements hydroxyles entre 3700 et 3100 cm⁻¹ et de la liaison O-H de l'eau absorbée à la surface des grains du TiO₂ vers 1630 cm⁻¹. Une large bande est observée entre 900 et 500 cm⁻¹ et attribuée aux déformations de la liaison Ti-O [45]. Le spectre de l'OB-1 révèle les bandes de vibrations d'élongation des groupements hydroxyles OH sous forme d'un massif s'étendant entre 3600 et 3000 cm⁻¹ et celles des C-H alkyle à 2920 cm⁻¹. On aperçoit également les vibrations de déformation des C-H dans la région de 1470 cm⁻¹.

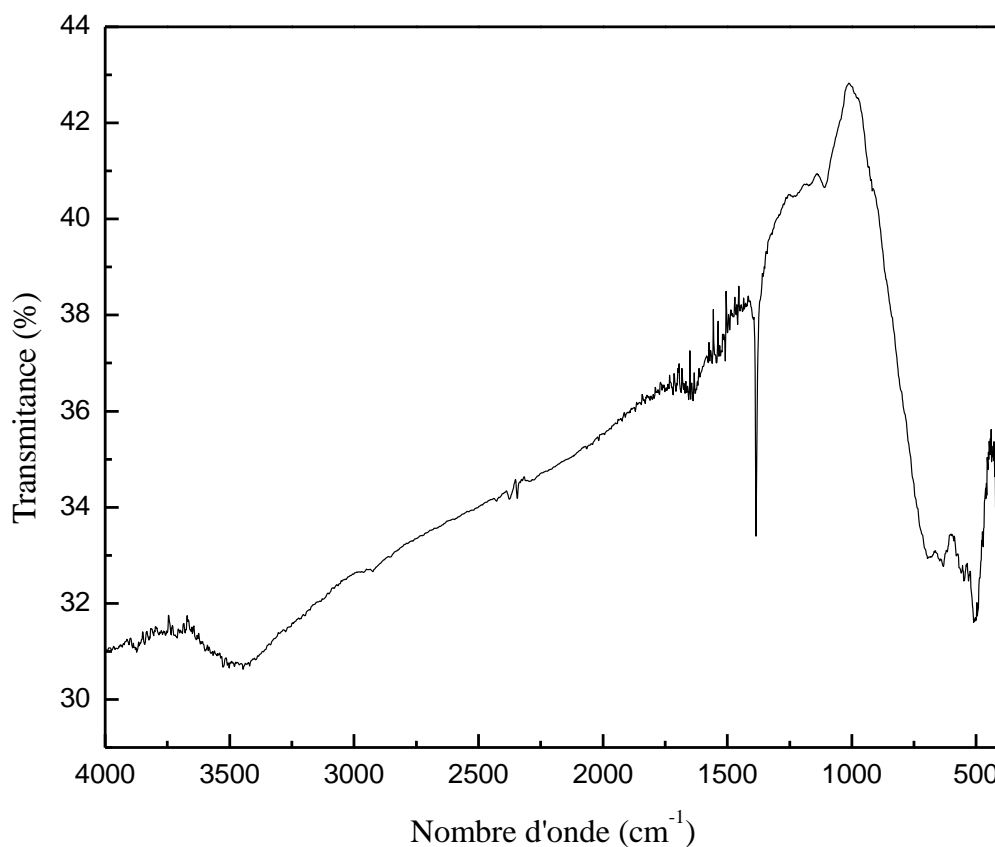


Figure 44 : Spectre infrarouge du TiO₂.

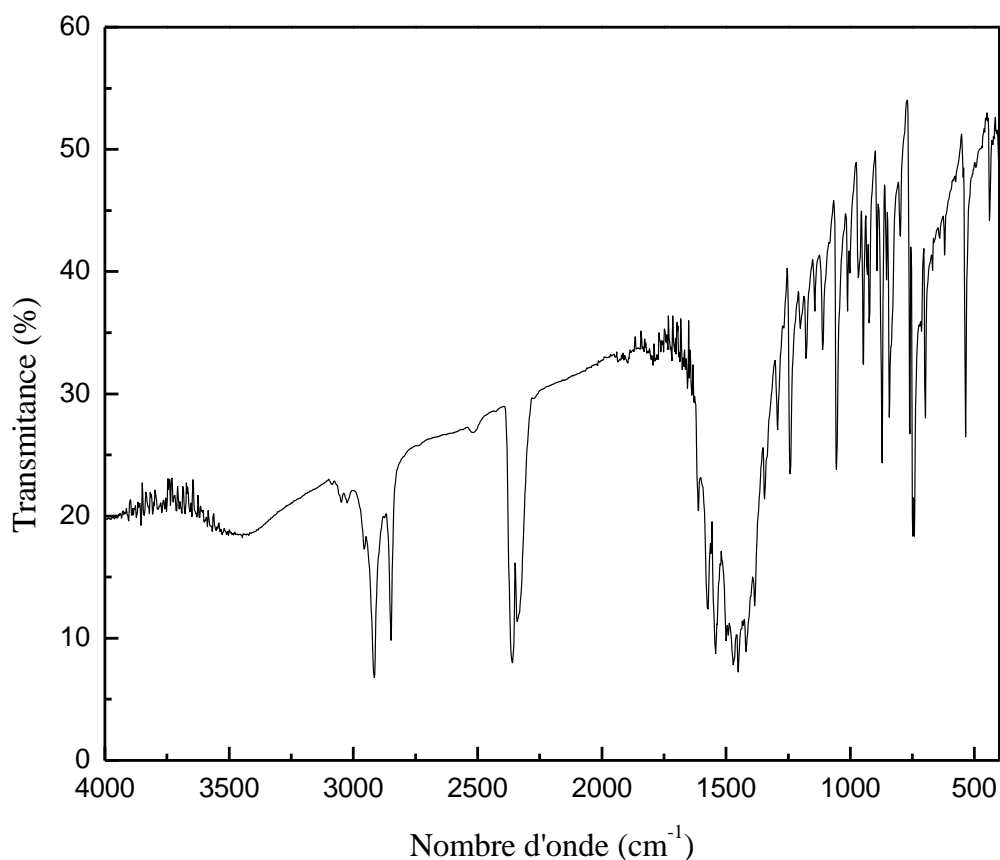


Figure 45 : Spectre infrarouge de l'OB-1.

VI.3. Caractérisation structurale du PET recyclé et de PET avec des additifs

La figure 46 présente une comparaison du spectre infrarouge du PET recyclé et du PET avec des additifs TiO_2 et OB-1. Nous observons une légère augmentation de l'intensité des bandes liées aux groupements hydroxyles détectée entre 3000 et 4000 cm^{-1} du mélange de PET recyclé avec les deux additifs. Une autre zone, située entre 1700 et 1500 cm^{-1} , aurait pu confirmer la présence de l'additif TiO_2 . Aux alentours de 900 et 500 cm^{-1} , nous observons une large bande attribuée aux déformations de la liaison Ti-O. L'analyse IRTF du mélange de PET avec les deux additifs précédents regroupe les bandes de l'ensemble des composants (TiO_2 , OB-1), qui montre des variations importantes de l'intensité relativement au spectre du PET recyclé.

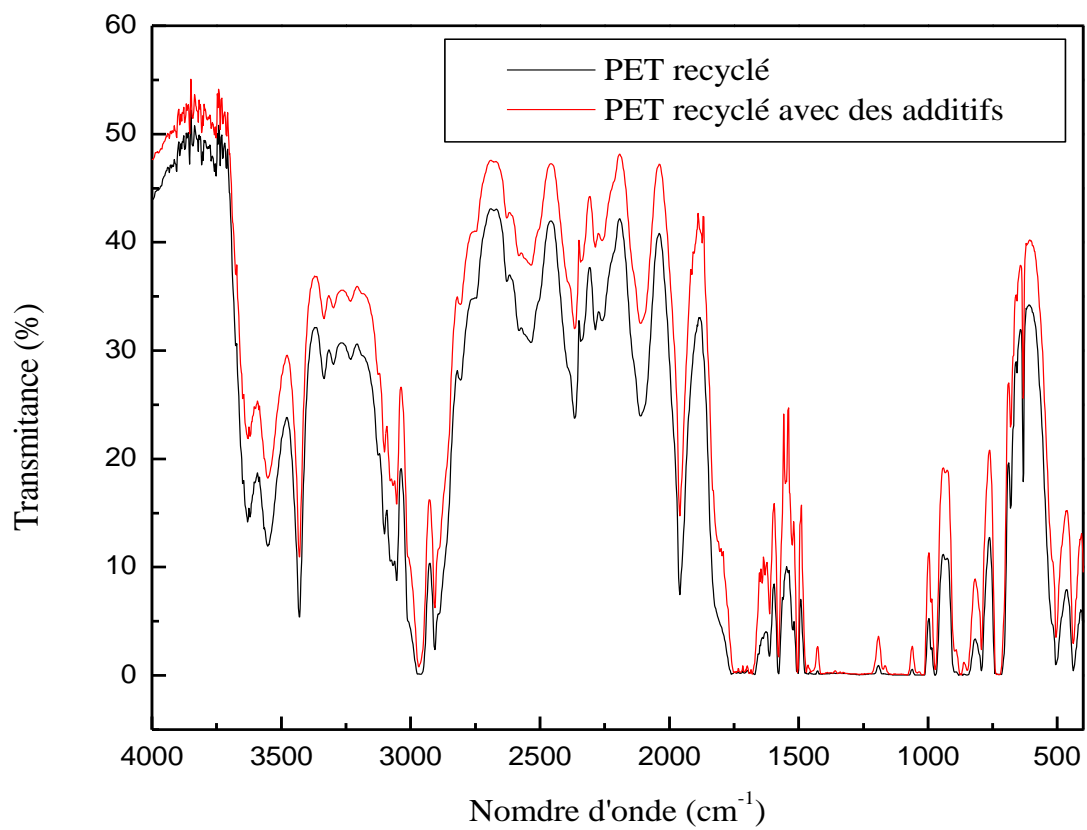


Figure 46 : Superposition des spectres infrarouge du PET recyclé et PET avec des additifs.

CONCUSION GENERALE

Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés à la caractérisation du polyéthylène téréphtalate recyclé (PET) utilisé par l'unité RET PLAST de Mezloug pour la production de fibres de polyester.

Lors de cette étude, nous avons déterminé les propriétés ci-dessous avant et après séchage du PET recyclé.

- L'indice de fluidité.
- La température de cristallisation.
- Le taux de la cristallinité.
- Absorption d'eau.
- La teneur en eau.
- La ténacité.

Les résultats obtenus montrent que :

La caractérisation des paillettes en PET avant et après séchage dans le tank de déshumidification, a permis d'évaluer l'importance du séchage sur les conditions de mise en œuvre.

Les mesures de l'indice de fluidité des paillettes en PET avant et après séchage montrent que la cristallisation diminue l'indice de fluidité. D'autres parts, l'étude de séchage à différentes températures des paillettes en PET montre que l'indice de fluidité diminue quand la température de séchage augmente.

L'étude par analyse calorimétrique différentielle montre que le séchage augmente le taux de la cristallinité du PET recyclé.

Les mesures de la teneur et de l'absorption en eau confirment l'augmentation du taux de cristallinité du PET après séchage.

L'étude mécanique de la fibre du PET montre que la ténacité est inversement proportionnelle à l'indice de fluidité.

L'analyse IRTF du mélange de PET recyclé et du PET recyclé avec les deux additifs (TiO₂, OB-1), montre l'augmentation de l'intensité des pics des bandes superposés avec celles des additifs.

A l'allumière de ces résultats, il semblerait que la rupture de la fibre de PET produite par l'unité RET PLAST lors de l'étirage soit engendrée par :

- La non maîtrise des paramètres de séchage tel que, la température, la pression et le temps de séjour dans le tank.
- La non homogénéité de la déshumidification du PET recyclé séché.
- La présence des déchets dans le PET recyclé.
- L'extrusion en présence de l'oxygène qui engendre la dégradation thermo-oxydative.

Pour améliorer la qualité de la fibre de polyester du PET, un ensemble de recommandation est proposé :

- Utilisation des paillettes de bonne qualité (propres, pas d'impuretés...etc.).
- Respecter les paramètres de déshumidification (la température, la pression, le temps de séchage).
- Respecter la quantité d'additifs (TiO₂, OB-1) ajoutée au tank lors de séchage.
- Vérification de la température de fusion et d'injection du PET fondu (240°C à 260°C).
- Eviter la présence d'oxygène dans l'extrudeuse au cours de mise en œuvre.
- Respect du caractère rhéologique du PET fondu.

ANNEXE

PRESENTATION DE LA SARL RET PLAST

La SARL RETPLAST est spécialisée dans la collecte et le recyclage des déchets d'emballage en matière plastique et PET en particulier. Cette activité se situe dans le cadre des objectifs fixés par le ministère de l'environnement en matière de protection de l'environnement et en particulier concernant la gestion rationnelle de la reprise et la valorisation des emballages utilisés.

La société RET PLAST est opérationnelle depuis le 01 janvier 2007. Elle a été créée conformément à la loi N° 01- 19 du 21 ramadan 1422 correspondant au 12 Décembre 2001 relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets, et au décret exécutif N° 02/327 DU 11/11/2002 relatif aux déchets d'emballages.

Toute quantité de déchets industriels prise en charge fera l'objet d'une attestation justificative qui sera émise par la société qui est reconnue et agréée par le ministère de l'environnement. L'action se situe dans le cadre des normes en vigueur relatives à la décontamination et à la protection de l'environnement.

I. ACTIVITES DE RET PLAST

L'entreprise RET PLAST est agréée par le ministère de l'environnement : (Réf : 756/SG/02 du 30/07/2002). Elle s'étend sur une superficie de 5 hectares et emploie actuellement 150 ouvriers permanents. Elle a une direction générale à ANNABA et une unité de production de fibres polyester à SETIF. Le plastique ainsi récupéré est d'abord broyé puis lavé avant d'être transformé en fibres de polyester utilisée par les fabricants de couettes et autres. Il sert également comme matière première pour les fabricants de ouate comme la SPA AL FADITEX. (SIDI AICH, BEJAIA).

II. IMPACTS ECONOMIQUES ET ENVIRONNEMENTAUX

De cette récupération, l'entreprise participe à la dépollution de l'environnement en utilisant ces déchets pour en fabriquer un produit qui était auparavant à 100% importé de l'étranger. D'autre part, elle participe à la création d'emploi directe (150) et un nombre inestimable de chiffonniers informels encouragés par le débouché, en plus du circuit de collecte propre à l'unité.

D'autres fournisseurs agréés tels la déchetterie de Blida, la société IFRI, l'établissement BOUKHEZZAR de Constantine, les établissements DAFRI et BOUKARI de ANNABA.

III. CAPACITES ET OBJECTIFS

Actuellement, l'entreprise récupère environ 250 tonnes /mois (3000 tonnes /an) de déchets et produit environ 190 tonnes /mois soit 2280 tonnes /an de fibre de polyester.

Les objectifs de l'entreprise RET PLAST compte atteindre en production sont de 15 000 tonne /an et pour cela elle a besoin de développer ses capacités de production. Pour ce faire, la création de nouveaux centres de collecte régionaux et également des unités régionales de broyage et de lavage seront nécessaires.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIES

- [1] **P.Y. PENNARUN**, « Migration à partir de bouteilles en PET recyclé - Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles », Thèse de Doctorat en chimie, Université de Reims Champagne, U.F.R. Sciences Exactes et Naturelles, Ardenne, (2001).
- [2] **K.L. NAÏT-ALI**, « le PET recyclé en emballages alimentaires: Approche expérimentale et modélisation, Thèse de doctorat en Chimie des Matériaux », Univ Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc, France, (2008).
- [3] **B. GANTILLON et R. SPITZ**, Mckenna, T. Macromol. Mater. Eng, 289-88, (2004).
- [4] **N. KERBOUA**, « Etude de recyclage de déchets de polyéthylène téréphtalate (PET) utilisé pour la fabrication de bouteilles (eaux minérales) », Thèse doctorat en Génie des Procédés Université A-Mira Béjaia, Algérie, (2010).
- [5] **F. SALHI et M. SALHI**, « Etude et optimisation de quelque paramètre de valorisation des bouteilles en polyéthylène téréphtalate (PET) en fibres polyester », Mémoire de Master, Université A-Mira Béjaia, (2012).
- [6] **L. GOUISSEM**, « contribution à l'amélioration des propriétés du poly (éthylène téréphtalate) (PET) recyclé », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas, Algérie, (2007).
- [7] **I. GOODMAM**, In: **H.F. MARC, N.M. BIKALES, C.G. OVERBERGER et G. MENGESN**, « Encyclopedia of Polymer Science and Engineering », Vol. 12, Edition John Wiley and Sons, New York, (1988).
- [8] **N. MEDJDOUB**, « Effets du triphenylphosphite et du SEBS-g-MA sur les propriétés du système (PET/ PEHD) à base de matériaux recyclé », Mémoire de Master, Université Ferhat Abbas, Algérie, (2011).
- [9] **V. CHAFFRAIX**, « Etude de l'extrusion du polyéthylène téréphtalate et de ses mélanges non-compatibilisés avec le polyéthylène haute densité - Application au recyclage », Thèse doctorat en Sciences et Génie des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, (2002).
- [10] **R. DAUBENY, C.W. BUNN, C.J. BROWN**, Proc. Roy. Soc., A226, 531 (1954).
- [11] **J.P. QUENTIN**, « PET ou polyéthylène téréphtalate », Techniques de l'Ingénieur, J6488, (2004).

- [12] **G. LI, S.L. YANG, J.M. JIANG et C.X. WU**, *Polymer*, 46, 11142-11148, (2005).
- [13] **U. KONCKE, G. ZACHMANN et F.J. BALTA-CALLEJA**, *Macromolécules*, 29, 6019-6022, (1996).
- [14] **M. RULE**, « *Polymer Handbook* », (1987).
- [15] **S.A. JABARIN, E.A. LOFGREN**, « *Thermal Stability of PET* », *Polymer Engineering Science*, Vol. 24, (1056-1063), (1984).
- [16] **N. ZERDOUMI, F. NOUAR**, « *Comportements du PET vierge et recyclé en présence d'un allongeur de chaînes de type phosphites - études par extrusion et par malaxage interne* », Mémoire d'Ingénierat, Université Ferhat Abbas, Algérie, (2011).
- [17] **http://www.produits-recyclés.Com/matériau/petOL.Html** (consulté 10 avril 2016).
- [18] **http://www.strid.ch/Pdf/pet.pdfarchive**. (Consulté 15 Avril 2016).
- [19] **R. ASSADI**, « *Recyclage du poly (terephthalate d'éthylène)* », Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (Paris), spécialité Mécanique et Matériaux, 104 p, (2002).
- [20] **R. ASSADI, X. COLIN, J. VERDU**, « *Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion* », in *Polymer*, volume 45, pp. 4403-4412, (2004).
- [21] **M. PACI, F.P. LA MANTIA**, « *Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly (ethylene terephthalate)* », in *Polymer Degradation and Stability*, volume 61, pp. 417-420, (1998).
- [22] **http://www.contactalimeentaire.com/fileadmin/ImageFichier-Archive/contactalimetaire/Fichiers-Documents/Avis-AFSSA-CSHPF/avis-du-26-11-2006rap.pdf**. (Consulté le 19 avril 2016).
- [23] **J. SCHEIRS**, « *Polymer Recycling, science, Technology and application* », Edition John Wiley and Sons, England, (1998).
- [24] **N. BELLILI**, « *Etude des effets du recyclage sur les propriétés mécaniques, thermique et rhéologiques du PET* », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas, Algérie, (2006).
- [25] **M. PACI et F.P. LA MATIA**, « *Polym. Degrad stab* », 63, 11, (1999).
- [26] **N. TORRES, J.J. ROBIN, B. BOUTEVIN**, « *Eur Polym* », 36, 2075, (2000).

- [27] **PH. GAUTRON**, « Valorisation et recyclage des déchets », technique de l'ingénieur A3830, 11, (1993).
- [28] **F. AWAJA, D. PAVEL**, « Recycling of PET », European Polymer Journal, 2005 volume.41, pp.1453-1477, (2005).
- [29] **E. MARECHAL, P.H. GEIL, V.B. GUPTA et Z. BASHIR**, « Handbook of thermoplastic polyesters », Volume 1: Homopolymers and copolymers, Edité par Stoyko FAKIROV, WILEY-VCH, Allemagne, (2002).
- [30] **B. SWOBODA**, « Amélioration du comportement au feu de PET et d'alliages PET/PC recyclés », Thèse doctorat en Chimie des Matériaux, Univ Montpellier II : Sciences et Techniques du Languedoc, France, (2007).
- [31] **L.A. UTRACKI et M.R. KAMAL**, « Polym. Eng ». Sci, 22, 96, (1982).
- [32] **R. PERRIN et J.P. SCHARFF**, « Chimie industrielle », Edition Masson, Univ de Claude Bernard de Lyon, (1995).
- [33] **D. WEIDMANN**, «Textiles Techniques », Aide-mémoire de l'ingénieur, (2010).
- [34] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Dioxyde-de-titan>, (consulté 5 Mai 2016).
- [35] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Agent-azurant>, (consulté 5 Mai 2016).
- [36] **L. CARETTE**, « Antistatiques, Lubrifiants, Antichocs », Techniques de l'ingénieur, 3236, (1990).
- [37] **C. AUBRY**, « Développement et mise en oeuvre de structures textiles multifonctionnelles contenant des nanotube de carbone – Application aux capteurs chimiques pour la detection de solvants », Thèse de doctorat, Univ des Sciences et Technologiques de Lille, (2009).
- [38] **V. CHAFFRAIX**, « Etude de l' extrusion du polyethylene téréphtalate et de ses mélanges non-compatibilisés avec le polyéthylène haute densité », Thèse de doctorat en Sciences et Génie des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, France, (2002).
- [39] **Y. LEI, W. QINLING, C.M. CLEMONS et W. GUO**, « Phase structure and properties of poly (ethylene terephtalate) high density polyethylene based on recycled materials », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 113, (1710-1719), (2009).

- [40] **E. PECARD**, « Etude et modélisation du transport de petites molécules dans les nanocomposites à charges lamellaires, en vue de l'optimisation des propriétés barrières », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1, (2006).
- [41] **D. SALARRBASHI, S. TAJIK, M. GHASEMLOU, M.S. NOGHABI et R. KHAKSRA**, « Characterization of soluble soybean polysaccharide film incorporated essential oilintented for food packaging », Carbohydrate Polymers Journal, Vol. 98, (1127-1136), (2013).
- [42] **N. BELLILI**, « Etude des effets du recyclage sur les propriétés mécanique, thermiques et rhéologiques du PET, Mémoire de Magister », Université Ferhat Abbas, Algérie, (2006).
- [43] **M. FROUNCHI**, « Studies on degradation of PET in mechanical recycling », Macromolecular Symposia, Vol. 144, 465, (1999).
- [44] **Y.KONG, N. HAY**, « Multiple melting behavior of poly(ethylene terephthalate) », Polymer, Vol. 44, (623-633), (2003).
- [45] **R.M. SILVERSTEIN, F.X. WEBSTER et D.J. KIEMLE**, « Identification spectroscopique de composés organiques », 7^{ème} édition, édition de Boeck, Univ Bruxelles, (2007).

Résumé :

Le poly (éthylène téréphtalate) est un polymère thermoplastique très utilisé dans l'emballage alimentaire. Malheureusement, pour des raisons de sécurité sanitaire. Le principal processus de valorisation de ce dernier consiste en sa transformation en fibre polyester utilisée pour la fabrication de tissu et comme matière de rembourrage. Ce procédé résume le secteur d'activité de l'unité RET PLAST de Mezloug, qui se trouve, toutefois confronté à un désagrément causé par la coupure de la fibre lors de son étirage. L'objectif de cette étude consiste essentiellement en la mise en évidence des principales causes pouvant être à l'origine de ce problème pour proposer des solutions qui pourront aider à améliorer la qualité de la fibre. L'étude pratique a été orientée de façon à caractériser les paillettes en PET avant et après cristallisation ainsi qu'à l'effet des additifs et de séchage sur la viscosité du PET recyclé au niveau de l'extrusion sur la qualité mécanique de la fibre polyester synthétisée. Pour cela nous avons réalisé des caractérisations rhéologiques, physiques, mécaniques, thermiques. Au terme de cette étude, nous avons montré que la déshumidification contribue à l'augmentation de la cristallinité et la diminution de l'indice de fluidité et le taux d'absorption d'eau, et donc limiter la dégradation hydrolytique. Enfin, nous pouvons conclure de cette étude, que la rupture de la fibre lors de l'étirage soit engendrée par l'humidité résiduelle du fait que la cristallisation n'est pas totale et la variation des paramètres de déshumidification et de l'extrusion.

Mots clé : Recyclage, polyéthylène téréphtalate, cristallisation, hydrolyse, indice de fluidité, fibre polyester, ténacité.