

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE FERHAT ABBES-SETIF  
UFAS (ALGERIE)

## MEMOIRE

Présenté à la Faculté des sciences de l'ingénieur  
Département de Génie des Procédés  
Pour l'obtention du diplôme

## MAGISTER

Option : Génie des Polymères  
Par

M<sup>elle</sup> : **Bellili nadira**

### *Thème*

## ETUDE DES EFFETS DU RECYCLAGE SUR LES PROPRIETES MECANQUES THERMIQUES ET RHEOLOGIQUES DU PET

*Soutenu devant la commission d'examen :*

|                       |                                               |            |
|-----------------------|-----------------------------------------------|------------|
| Pr.N.BENACHOUR        | Professeur à l'université de Sétif            | Président  |
| Dr.M.T.BENANIBA       | Maître de conférences a l'université de Sétif | Examineur  |
| Dr.R.DEFNOUNE         | Maître de conférences a l'université de Sétif | Examineur  |
| Pr.N.HADDAOUI         | Professeur à l'université de Sétif            | Rapporteur |
| <b>Mme M.Guessoum</b> | <b>Membre Invité</b>                          |            |

## **DEDICACE**

Je dédie ce travail à:

- La mémoire de mon père
- Ma chère mère
- A mes frères :
  - Abdelmalek et sa petite famille
  - Djaafer et sa petite famille
  - Khaled
- Mes sœurs :
  - Farida et sa petite famille
  - Fatiha et sa petite famille
- A mon mari
- Et à toutes mes amis (e)

## **REMERCIEMENTS**

Je remercie dieu le tout puissant pour m'avoir donnée la force et la patience d'accomplir ce travail.

Monsieur le professeur N.HADDAOUI pour son aide à la réalisation de ce travail.

Je remercie chaleureusement Mme GUSSOUM a su diriger mes recherche avec beaucoup de patience, je tiens à lui exprimer tout ma reconnaissance pour l'aide efficace qu'elle ma apportée et les temps qu'elle ma consacré.

Je tiens également à remercier tout le personnel de :

SOFIPLAST (Sétif) : Monsieur HAZI, Melle FERDI

MAPROGAZ (Eulma) : M.BOULANOUAR, Melle F.TALHI; et Melle THABET.

Je remercie vivement : monsieur BENYAHIA, le directeur de l'institut de chimie et A.ZITOUNI, l'ingénieur de laboratoire de l'université de M'SILA.

Monsieur Dr BOUNAR et BENABAS, personnels de laboratoire de chimie de l'université de jijel.

Tout le personnel du laboratoire du génie des polymères (Sétif).

Un grand merci à N.MOUSSI, et N.BENHANAYA pour leurs aides.

Je désire exprimer ma profonde gratitude au professeur D.BENACHOUR qui m'a honoré de présider le jury et aux :T. BENANIBA, R. DOUFNOUNE d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Merci à tous de près ou de loin ont contribué la réalisation de ce travail

## SOMMAIRE

|                    |    |
|--------------------|----|
| Dédicace           |    |
| Remerciement       |    |
| Table de matière   |    |
| Liste des tableaux |    |
| Liste des figures  |    |
| Introduction ..... | 01 |

### **Chapitre I : Recyclage des Matières Plastiques**

|                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------|----|
| I-1-Introduction .....                                                  | 02 |
| I-2- Les Plastiques et l'Environnement.....                             | 03 |
| I-3- Origine des Déchets Plastiques.....                                | 03 |
| I-3-1– Déchets Plastiques Pré-utilisation .....                         | 04 |
| I-3-2- Déchets Plastiques Post-utilisation .....                        | 04 |
| I-4- Gestion des Déchets Plastiques.....                                | 05 |
| I-4-1- La Mise en Décharge.....                                         | 05 |
| I-4-2-Incineration Sans Valorisation Energétique .....                  | 05 |
| I-5- Valorisation des Matières Plastiques .....                         | 06 |
| I-5-1- Collecte et Tri des Déchets Plastiques.....                      | 06 |
| I-5-1-1-Collectes des Déchets Plastiques Post-Consommation.....         | 06 |
| a- Collecte en porte à porte .....                                      | 06 |
| b- Collecte par Apport Volontaire .....                                 | 06 |
| I-5-1-2- Tri des Plastiques Collectés.....                              | 07 |
| I-5-2-Valorisation Matière ou Régénération des Matières Plastiques..... | 08 |
| I-5-3- Valorisation Chimique (Recyclage Matière Première).....          | 08 |
| I-5-3-1- Dépolymérisation Thermique .....                               | 09 |
| I-5-3-2- Dissolution .....                                              | 09 |
| I-5-3-3- Dépolymérisation Chimique .....                                | 09 |
| I-5-4- Valorisation Energétique des Déchets Plastiques.....             | 10 |

## **Chapitre II : Recyclage du PET**

|                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II-A- Le Poly (éthylène Téréphtalate.....                                                      | 12 |
| II-A-1-Présentation .....                                                                      | 12 |
| II-A-2- Historique .....                                                                       | 12 |
| II-A-3- Matières Premières .....                                                               | 12 |
| II-A-4- Etapes de Préparation du PET .....                                                     | 13 |
| II-A-4-1- Production du PET à partir de l'acide téréphtalique et de<br>l'éthylène.....         | 13 |
| II-A-4-2- Production du PET à partir du diméthyl téréphtalate et<br>de l'éthylène glycol ..... | 14 |
| II-A-5- Propriétés du PET .....                                                                | 14 |
| II-A-5-1- Propriétés Physiques et Chimiques du PET.....                                        | 14 |
| II-A-5-2- Propriétés Thermiques.....                                                           | 15 |
| II-A-5-3- Propriétés Thermomécaniques .....                                                    | 16 |
| II-A-5-4- Propriétés Rhéologiques .....                                                        | 17 |
| II-A-6- Transformation Du PET .....                                                            | 17 |
| II-A-7- Dégradation du PET .....                                                               | 18 |
| II-A-7-1- Dégradation Thermique .....                                                          | 19 |
| II-A-7-2- Dégradation Par Hydrolyse .....                                                      | 19 |
| II-A-7-3- Dégradation Par Oxydation .....                                                      | 20 |
| II-A-8- Stabilisation du PET .....                                                             | 21 |
| II-A-9- Application du PET.....                                                                | 21 |
| II-B- Recyclage du PET .....                                                                   | 22 |
| II-B-1- Introduction au Recyclage des déchets de PET .....                                     | 22 |
| II-B-2- Recyclage Mécanique des déchets de PET .....                                           | 22 |
| II-B-2-1- Processus de Séparation et de lavage du PET en vue de son<br>Recyclage.....          | 23 |
| II-B-2-2- Applications du PET Recyclés par la Voie Mécanique .....                             | 23 |
| II-B-3- Recyclage Chimique du PET .....                                                        | 24 |
| II-B-3-1- Procédé de Glycolyse du PET .....                                                    | 25 |
| II-B-3-2- Procédé de Méthanolyse du PET .....                                                  | 25 |
| II-B-3-3- Procédé d'Hydrolyse du PET.....                                                      | 26 |
| II-B-3-4- Autres Procédés de Recyclage Chimique du PET .....                                   | 27 |
| a-Procédé de Recyclage Super Cycle .....                                                       | 27 |

|                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------|----|
| b- Procédé de Recyclage du PET à L'aide de Fluide Supercritique ..... | 27 |
| c- Le Procédé par Attaque Superficielle à la Soude.....               | 29 |

### **Chapitre III : Effets du Recyclage sur les Propriétés du PET**

|                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| III-1- Effets du Recyclage sur les Propriétés Rhéologiques du PET..... | 30 |
| III-2- Effets du Recyclage sur les Propriétés Mécanique du PET .....   | 31 |
| III-3- Effets du Recyclage sur les Propriétés Thermiques du PET .....  | 32 |
| III-4- Effet du Recyclage sur la Couleur du PET .....                  | 34 |
| III-5-- Décomposition du PET .....                                     | 34 |

### **Chapitre IV : Méthodologie Expérimentale**

|                                                        |    |
|--------------------------------------------------------|----|
| IV-1- Matériau Utilisé .....                           | 36 |
| IV-2- Préparation des Echantillons .....               | 36 |
| IV-3 - Caractérisations des Echantillons .....         | 36 |
| IV-3-1- Propriétés Rhéologiques .....                  | 36 |
| IV-3-2- Propriétés Mécaniques .....                    | 38 |
| IV-3-2-a- Essai de Choc .....                          | 38 |
| IV-3-2-b- Essai de Traction .....                      | 39 |
| IV-3-2-c- Essai de Dureté .....                        | 39 |
| IV-3-3- Propriétés Thermiques .....                    | 39 |
| IV-3-3- a- Analyse Calorimétrique Différentielle ..... | 39 |
| IV-3-3- b- Analyse Thermogravimétrique .....           | 39 |
| IV--4- Etude Spectroscopique Infrarouge .....          | 39 |

### **Chapitre V: Résultats et Discussions**

|                                                 |    |
|-------------------------------------------------|----|
| V-1- Propriétés Rhéologiques.....               | 41 |
| V-2-Propriétés Mécaniques .....                 | 45 |
| V-3-Propriétés Thermiques .....                 | 50 |
| V-4- Changement de Couleur du PET Recyclé ..... | 61 |

|                                                |    |
|------------------------------------------------|----|
| V-5-Analyse par Spectroscopie Infrarouge ..... | 61 |
| Conclusion.....                                | 65 |
| Recommandations.....                           | 66 |
| Références Bibliographiques.....               | 67 |
| Annexe.....                                    |    |

## LISTE DES TABLEAUX

|                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau III-1:</b> Comparaison des propriétés mécaniques des PET vierge et recyclé                                                                                                    | 32 |
| <b>Tableau IV-1 :</b> Caractéristiques du PET utilisé.....                                                                                                                               | 36 |
| <b>Tableau V-a-1:</b> les valeurs de la chute de pression ( $\Delta P$ ) pour les différents cycle de PET à différentes valeurs des vitesses du piston à $T = 260^{\circ}\text{C}$ ..... | 69 |
| <b>Tableau V-a-2:</b> les valeurs de la contrainte de cisaillement ( $\tau$ ) en fonction de la vitesse de cisaillement a différents cycles de PET.....                                  | 69 |
| <b>Tableau V-a-3:</b> les valeurs de l'indice d'écoulement en fonction de nombre de cycle du PET.....                                                                                    | 69 |
| <b>Tableau V-a-4:</b> les valeurs de la viscosité $\mu_{ap}$ (Pa.s) à différentes valeurs de vitesses cisaillement pour différents cycles de PET.....                                    | 69 |
| <b>Tableau V-a-5:</b> les valeurs de la viscosité $\mu_c$ (Pa.s) à différentes valeurs de vitesses cisaillement corrigé pour différents cycles de PET.....                               | 70 |
| <b>Tableau V-a-6:</b> les valeurs de l'indice de fluidité (IF) à différentes température pour différents nombre de cycle de PET.....                                                     | 70 |
| <b>Tableau V-B-1:</b> les valeurs de la contrainte, déformation à la rupture, et module d'élasticité pour les différents cycle du PET.....                                               | 70 |
| <b>Tableau V-B-2:</b> les valeurs de la résilience $a_N$ pour les différents cycle du PET.....                                                                                           | 70 |
| <b>Tableau V-B-3:</b> les valeurs de la variation de la dureté SHORE D pour les différents cycles du PET.....                                                                            | 71 |
| <b>Tableau V-C-1:</b> les valeurs de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), les valeurs de Température de fusion ( $T_f$ ) différents cycle du PET.....                        | 71 |
| <b>Tableau V-C-2:</b> les valeurs de l'enthalpie de fusion à différents cycles du PET.....                                                                                               | 71 |
| <b>Tableau V-C-3:</b> les valeurs de la température de décomposition, Température Correspond au maximum de perte de masse à différents cycles du PET.....                                | 71 |
| <b>Tableau V-C-4:</b> les valeurs de pourcentage de perte de masse à différents cycles du PET.....                                                                                       | 72 |



## **LISTE DES FIGURES**

|                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>FigureII-1</b> : Synthèse du PET à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol.....                                                         | 13 |
| <b>Figure II-2</b> : Synthèse du PET à partir du Diméthyl Téréphtalate et de l'éthylène glycol .....                                                       | 14 |
| <b>Figure II-3</b> : Thermogramme d'un échantillon de PET .....                                                                                            | 16 |
| <b>Figure II-4</b> : Représentation schématique des propriétés mécaniques (module de cisaillement) du PET en fonction de la température .....              | 17 |
| <b>Figure II-5</b> : Schéma réactionnel de la dégradation thermique du PET.....                                                                            | 19 |
| <b>FigureII-6</b> : les principales réactions utilisées pour le recyclage chimique du PET...                                                               | 20 |
| <b>FigureII-7</b> : les principales réactions utilisées pour le recyclage chimique du PET.....                                                             | 24 |
| <b>Figure III.1</b> :Thermogramme de PET cristallise a 160C°/1h .....                                                                                      | 34 |
| <b>Figure III.2</b> : Thermogramme de PET recuit 160C°/1h, pendant des temps de rétention de 0 à 30 min.....                                               | 34 |
| <b>Figure V-1</b> : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement après différents cycles d'extrusion du PET.....   | 43 |
| <b>Figure V -2</b> : Variation de la viscosité corrigé en fonction de la vitesse de cisaillement corrigé après les différents cycles d'extrusion du PET... | 43 |
| <b>Figure V-3</b> : Variation de l'indice d'écoulement en fonction du nombre de cycle de transformation du PET.....                                        | 44 |
| <b>Figure V-4</b> : Variation de l'indice de fluidité du PET en fonction de la température et du nombre de cycle d'extrusion.....                          | 44 |
| <b>Figure V-5</b> : Variation de la contrainte à la rupture en fonction du nombre de cycle d'extrusion du PET.....                                         | 47 |
| <b>Figure V-6</b> : Variation de l'allongement à la rupture en fonction du nombre de cycle d'extrusion du PET.....                                         | 47 |
| <b>Figure V-7</b> : Variation du module d'élasticité en fonction du nombre de cycle d'extrusion du PET.....                                                | 48 |
| <b>Figure V-8</b> : Variation de la résilience (Izod) des échantillons de PET en fonction du nombre de cycles d'extrusion.....                             | 48 |
| <b>Figure V-9</b> : Variation de la résilience (Charpy) des échantillons de PET en                                                                         |    |

|                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| fonction du nombre de cycles d'extrusion.....                                                                                                                               | 49 |
| <b>Figure V-10:</b> Variation de la dureté (Shore D) du PET en fonction du nombre de cycle d'extrusion.....                                                                 | 49 |
| <b>Figure V-11 :</b> Thermogramme du PET non extrudé.....                                                                                                                   | 52 |
| <b>Figure V-12 :</b> Thermogramme du PET extrudé une seule fois.....                                                                                                        | 52 |
| <b>Figure V-13 :</b> Thermogramme du PET extrudé deux fois.....                                                                                                             | 53 |
| <b>Figure V-14:</b> Thermogramme du PET extrudé trois fois.....                                                                                                             | 53 |
| <b>Figure V-15 :</b> Thermogramme du PET après la quatrième extrusion.....                                                                                                  | 54 |
| <b>Figure V-16 :</b> Thermogramme du PET après la cinquième extrusion.....                                                                                                  | 54 |
| <b>Figure V-17 :</b> Variations de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de la température de fusion ( $T_f$ ) en fonction du nombre de cycle d'extrusion..... | 55 |
| <b>Figure V-18 :</b> Variation de l'enthalpie de fusion $\Delta H_f$ en fonction du nombre de cycle d'extrusion du PET.....                                                 | 55 |
| <b>Figure V-19 :</b> Thermogramme de perte de masse en fonction de la température pour PET recyclé 1fois.....                                                               | 57 |
| <b>Figure V-20 :</b> Thermogramme de perte de masse en fonction de la température pour PET recyclé 2 fois.....                                                              | 57 |
| <b>Figure V-21 :</b> Thermogramme de perte de masse en fonction de la température pour PET recyclé 3fois .....                                                              | 58 |
| <b>Figure V-22 :</b> Thermogramme de perte de masse en fonction de la température pour PET recyclé 4 fois.....                                                              | 58 |
| <b>Figure V-23 :</b> Thermogramme de perte de masse en fonction de la température pour PET recyclé 5 fois.....                                                              | 59 |
| <b>Figure V-24:</b> Variation de la température de début de décomposition en fonction de nombre de cycle de PET.....                                                        | 59 |
| <b>Figure V-25:</b> Variations de la température correspondant au maximum de perte de masse en fonction du nombre de cycle d'extrusion du PET.....                          | 60 |
| <b>Figure V-26:</b> Evolution de pourcentage de perte de masse en fonction de nombre de cycle de PET.....                                                                   | 60 |
| <b>Figure V-27 :</b> Spectre infrarouge de premier cycle du PET.....                                                                                                        | 62 |
| <b>Figure V- 28 :</b> Spectre infrarouge de deuxième cycle du PET.....                                                                                                      | 62 |

|                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure V- 29 :</b> Spectre infrarouge de troisième cycle du PET..... | 63 |
| <b>Figure V- 30 :</b> Spectre infrarouge de quatrième cycle du PET..... | 63 |
| <b>Figure V- 31 :</b> Spectre infrarouge de cinquième cycle du PET..... | 64 |

## **Conclusion**

Au terme de ce travail dans lequel des études rhéologique, mécanique, thermiques et spectrale ont été entreprises, nous pouvons mettre les conclusions suivantes :

- La contrainte de cisaillement augmente légèrement avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement et diminue en augmentant le nombre de cycle d'extrusion.

- La chute notable de la viscosité avec le nombre de cycle d'extrusion est directement liée aux divers processus de dégradation dont essentiellement les dégradations thermique, thermo-oxydante et mécanique qui ont largement contribué à la réduction de masse moléculaire à travers les coupures de chaînes du polymère au cours des ses extrusions répétées.

- Le PET garde un comportement pseudoplastique jusqu'au troisième cycle tout en montrant une augmentation de l'indice d'écoulement. Mais après le troisième cycle d'extrusion, le polymère change de comportement et son écoulement devient plus adapté à celui d'un fluide newtonien.

- L'augmentation de l'indice de fluidité est également engendrée par les dégradations mécanothermique, thermo-oxydante et hydrolytique se produisant durant l'extrusion du PET.

- Le changement remarquable dans le comportement de fusion du PET est une indication évidente des variations entraînées sur la forme, la taille et la perfection des différentes populations des cristaux produits après chaque cycle d'extrusion ajouté à l'histoire thermique du PET.

- Les résultats de l'analyse thermogravimétrique témoignent clairement que Les cycles de transformation du PET n'induisent aucun changement sur la stabilité thermique du PET.

- Les processus de dégradation auxquels a été sujet le matériau au cours de son recyclage mécanique, provoque la formation de certaines structures qui sont à l'origine de la coloration du polymère.

### **Recommandations**

Le domaine de recyclage des matériaux plastiques et surtout du PET est d'actualité car il offre l'opportunité de résoudre plusieurs problèmes dont principalement les problèmes de pollution et de gaspillage des ressources naturelles. Le recyclage mécanique du PET détient une place privilégiée dans le secteur de valorisation de ce matériau, cependant, il induit des changements irréversibles sur la structure du polymère. Il est donc nécessaire de devoir trouver les conditions les plus favorables pour que le matériau puisse conserver au maximum ses meilleures propriétés. Alors, pour l'enrichissement et la continuation de ce travail, nous proposons les recommandations suivantes :

- Etude des effets des conditions d'extrusion (température et vitesse d'extrusion) sur l'ensemble des propriétés du matériau recyclé.
- Dosage des groupements carboxyles en fonction du nombre de cycle d'extrusion du PET.
- Etude de l'effet de l'incorporation de stabilisants de masse moléculaire au cours du recyclage mécanique du PET.

## **Introduction**

Les plastiques font partie de notre vie, ils sont utilisés pour remplacer d'autres matériaux tels que le bois, les métaux et le verre. Par leurs fonctions, ils sont devenus indispensables pour l'homme. Mais quand il s'agit de nuisances pour l'environnement, ce sont les premiers matériaux qu'on montre du doigt [1]. En effet, les plastiques ne sont pas biodégradables, ils polluent la nature qui se dégrade de manière continue et à un rythme accéléré, vu la croissance considérable de leur emploi [2].

L'incinération des plastiques fait partie des méthodes couramment utilisées pour leur traitement. Elle présente l'avantage de réduire d'éventuels polluants, de diminuer la masse et le volume des décharges publiques à gérer et de fournir une source d'énergie. Cependant, elle a de graves conséquences sur la santé de l'homme et sur l'environnement. Ainsi, il est devenu nécessaire et urgent de trouver des méthodes adéquates pour gérer les déchets plastiques sans nuire ni à l'homme ni à la nature et ce à travers les modes de valorisation qui permettent à la fois de préserver les ressources naturelles et de soustraire de l'énergie [3].

Actuellement, le poly (éthylène téréphtalate) (PET) fait partie des matériaux les plus utilisés dans le domaine du flaconnage alimentaire. Au terme de leur utilisation dans les diverses et nombreuses applications pour lesquelles ils ont été conçus, les articles usés de PET ont des caractéristiques qui ne sont pas trop affectées par les conditions dans lesquelles ils ont été utilisés. Ceci fait que leur recyclage soit la solution la plus adaptée pour leur remise sur le marché. Cependant, on se trouve souvent confronté à des problèmes liés à la chute des propriétés mécaniques et à des difficultés de transformation, ce qui impose donc la connaissance des limites de recyclabilité de ce polymère [4].

Notre travail a été entrepris dans le but de connaître jusqu'à quel cycle d'extrusion, le PET peut garder des propriétés mécaniques, rhéologiques et thermiques acceptables, qui font que son recyclage soit une opération plus profitable. Notre mémoire est conçu en cinq chapitres dont le premier a été consacré essentiellement à exposer les principaux moyens de recyclage et de valorisation des matières plastiques. Dans le second chapitre du mémoire, nous nous sommes intéressés aux propriétés du PET et aux méthodes de valorisation les plus utilisées actuellement pour sa remise sur le marché sous forme de plastique recyclé ou encore sous forme de matière première pouvant être incluse dans la synthèse du PET vierge. Le troisième chapitre est une analyse bibliographique dans laquelle nous avons tenu à donner un aperçu sur l'ensemble des travaux de recherche qui ont été effectués sur l'étude des effets des cycles de transformation sur les propriétés du PET et sur les divers modes de valorisation des déchets de ce matériau de grande consommation. Le quatrième chapitre décrit le protocole expérimental adopté pour la réalisation de ce travail et est suivi du dernier chapitre qui expose l'ensemble des résultats accompagnés de leurs interprétations.

## **Chapitre I : Recyclage des Matières Plastiques**

### **I-1- Introduction :**

Les débuts de la production industrielle de pièces en matières plastiques remontent au milieu de XIX<sup>ème</sup> siècle avec la fabrication d'articles à base de cellulose et de caséine. Jusqu'au milieu des années 1920, d'importantes découvertes ont contribué au développement des matières plastiques afin de remplacer les matériaux traditionnels tels que le bois, le verre et la céramique.

Actuellement, les matières plastiques importantes à l'échelle industrielle correspondent à 30 ou 40 types de polymères différents proposés selon 13000 combinaisons et sous 25000 marques commerciales environ. En fonction de leurs applications, de leurs prix et des quantités produites, on peut les répartir en trois groupes : les plastiques standard comme le polychlorure de vinyle (PVC), le poly éthylène (PE), Le polypropylène (PP) et les polymères à base de styrène. Les plastiques techniques ou techno plastiques possèdent de meilleures propriétés mécaniques, thermiques et électriques. Cette classe de matériaux regroupe le polyamide (PA), le polycarbonate (PC), le polyéthylène téréphtalate (PET), le polybutadiène téréphtalate (PBT), les copolymères à base d'acrylonitrile de butadiène et de styrène (ABS), ainsi que des mélanges PC/ABS et PC/PBT.

Par ailleurs, Les plastiques de spécialité ou de haute performance ont d'excellentes propriétés, qui les rendent notamment utilisables à haute température comme les PA aromatiques, les polyimides (PI)

Dans le secteur de l'industrie l'automobile, la proportion de matières plastiques utilisées poursuit sa croissance en raison de des facteurs suivants :

- la fonctionnalité optimale
- la sécurité et confort.
- la réduction de la consommation d'énergie; la protection de l'environnement et la minimisation du coût global.

A l'intérieur des véhicules, certains revêtements ainsi que les composants fonctionnels et de contrôle et les éléments de l'habitacle comme les panneaux de portières et les tableaux de bord sont en matières plastiques.

Les applications des matières plastiques en électrotechnique sont également nombreuses, en particulier dans le secteur des télécommunications, de l'électroménager, de l'informatique [5].Le secteur de l'emballage est l'un des marchés présentant la croissance la plus forte au cours des dernières années en raison du développement des niveaux de vie qui ont entraîné

une demande de plus en plus importante [6]. En bref, les plastiques sont partout, et de par leurs fonctions ils sont devenus indispensables pour l'homme. En effet, au terme de leur utilisation, les tonnes de plastiques utilisées donnent une indication sur les quantités de déchets à gérer, et qui nécessite une stratégie de gestion adéquate visant à préserver l'environnement et la santé publique.

### **I-2- Les Plastiques et l'Environnement :**

Les matières plastiques sont ni altérables, ni biodégradables. Elles restent telles quelles si elles ne sont pas traitées. Du fait de leur imperméabilité, leur mise en décharges favorise la formation de poches de gaz (par exemple le méthane), ce qui augmente le risque d'incendies et d'explosions dans les décharges non contrôlées. De plus, certains plastiques sont riches en métaux lourds qui peuvent polluer les eaux souterraines, l'environnement et les terres agricoles.

Les plastiques sont légers, ils sont emportés par le vent et s'accrochent aux plantes : ils enlaidissent le paysage, c'est un aspect de la pollution visuelle.

D'autre part, la combustion de ces matières plastiques entraîne certains produits toxiques pour l'homme comme le fluorure d'hydrogène (HF), dont l'inhalation peut provoquer des hémorragies internes, des troubles cardiaques et de l'ostéoporose. Les produits toxiques issus de l'incinération sont très néfastes pour l'atmosphère. Ils sont à l'origine des pluies acides et sont nuisibles pour la couche d'ozone (gaz à effet de serre) [2].

Pour réduire ses inconvénients, il faut donc gérer ces déchets de façon adaptée et sûre pour protéger la santé humaine et dans le respect le plus total de l'environnement dont la conservation garantit un avenir écologique sain pour les générations futures. Afin de tirer le meilleur parti de ces matériaux, il importe donc de bien comprendre leurs impacts réels sur l'environnement et les techniques associées. En effet, ceci est possible si on se munie des clés pour maîtriser le cycle de vie des déchets de polymères et ce par les moyens suivants : la réduction à la source, le recyclage matière, les valorisations chimiques et énergétiques, la mise en décharge et enfin le développement des matériaux biodégradables[1].

### **I-3- Origine des Déchets Plastiques :**

La quantité totale de déchets plastiques générés est considérablement moindre que la quantité de plastiques produits. Ceci est attribué aux diverses applications dans lesquelles le plastique répond à un besoin à long terme et n'est donc pas encore entré dans les flux de déchets



en grande quantité. On distingue deux sources principales des déchets plastiques :

### **I-3-1– Déchets Plastiques Pré-utilisation :**

Les déchets plastiques pré-utilisation représentent généralement moins de 10 % des déchets produits. Ils sont générés durant la production des plastiques vierges à partir de matières premières (pétrole, gaz naturel...etc.) ainsi que durant la transformation des matières plastiques en produits finis. Ils peuvent souvent être récupérés et vendus, mais certains déchets plastiques ne peuvent plus être réutilisés comme matières premières dans aucun processus et c'est le cas :

- des matériaux composites.
- des plastiques qui sont trop dégradés pour avoir les propriétés requises.
- les déchets contaminés.

Les industries de la transformation plastique sont la source habituelle de ces déchets. La transformation peut produire des déchets soit au début ou à la fin de l'opération. Dans certaines conditions d'exploitation, les déchets ne peuvent être réutilisés sur le site en raison des contraintes de qualité (composition, risque de contamination ou de dégradation).

Les déchets générés par les industries de transformation peuvent être réutilisés dans la même application ou dans d'autres applications. Ils sont donc en général propres, séparés des autres résines, physiquement proches d'un lieu où ils peuvent être recyclés et enfin bien définis pour ce qui est de leur origine et de leurs propriétés physiques [7].

### **I-3-2- Déchets Plastiques Post-utilisation :**

La majeure partie des déchets plastiques vient de sources post-utilisation. Ils se trouvent essentiellement dans les résidus urbains solides (RUS), qui ne contiennent qu'une faible concentration en plastiques. Ils peuvent aussi être générés par :

- la distribution qui produit un volume de déchets plastiques qui n'est devancé que par celui des RUS. Dans ces déchets entrent les sacs, les fûts et les conteneurs pour les industries alimentaires et chimiques, les films d'emballages, les caisses...etc.

- la construction et démolition qui utilisent généralement les matières plastiques dans des applications où les durées de vie utiles sont beaucoup plus longues que dans tous les autres grands secteurs industriels.

- l'agriculture qui utilise des plastiques qui ont généralement une durée de vie utile courte ou intermédiaire. Les produits ayant un cycle de vie courte sont notamment les films plastiques pour la couverture des serres et les sacs à engrais. Les produits ayant une durée de

vie utile de longueur intermédiaire sont les tuyaux et les valves pour l'irrigation, les conteneurs, les fûts et les récipients.

-les industries automobiles et électroniques et les secteurs électriques [7].

#### **I-4- Gestion des Déchets Plastiques :**

Les déchets représentent la pierre angulaire de la problématique de l'environnement au sens large. Qu'il s'agisse de problèmes de pollution, de gaspillage des ressources naturelles ou de la qualité de vie, la plupart des politiques de gestion de l'environnement débouchent sur les questions de gestion de déchets [8].

##### **I-4-1- La Mise en Décharge :**

La mise en décharge est l'option la moins souhaitable pour la gestion des déchets plastiques car aucune des ressources représentées par le plastique n'est utilisée et elle exige de l'espace. Cependant, c'est encore la méthode d'élimination des déchets la plus couramment utilisée dans la plupart des pays. En raison du faible coût de la mise en décharge, les autres options de gestion des déchets sont souvent peu attrayantes du point de vue économique. Les décharges posent problème lorsque les matériaux organiques qu'elles contiennent sont fragmentés par l'action biologique et produisent du méthane inflammable. De plus, vu leur caractère non biodégradable, les plastiques ne finissent par se désagréger complètement qu'aux bouts de plusieurs milliers d'années ce qui est considérable comme période pour arriver à bout des immenses gisements de déchets plastiques [7].

En raison des risques sur la santé et l'environnement, l'abandon de la mise en décharge comme mode de traitement des déchets est nécessaire pour renforcer les autres modes de traitement de ces matériaux [ 9].

##### **I-4-2-Incineration Sans Valorisation Energétique :**

L'incinération est un mode d'élimination des déchets plastiques en les brûlant à haute température. Or, l'image de l'incinération est mauvaise en raison des risques liés aux émissions toxiques sur la santé et l'environnement. Cependant, l'incinération conservera, encore pour longtemps, une place privilégiée dans les procédés de traitement des déchets en raison de son adaptation à traiter de gros gisements urbains. A l'inverse, les risques de pollution, les problèmes posés par les résidus et surtout l'acceptation sociale font que le recours à cette option de gestion des déchets soit plutôt forcé que souhaitable. Alors, malgré son avantage de pouvoir garantir la réduction des volumes des déchets de presque 90 % et la

rapidité du traitement, l'incinération ne contribue pas économiser les ressources ou à réduire les émissions de gaz à effet de serre. Elle devrait être remplacée par des procédés qui permettent de récupérer l'énergie dans toute la mesure du possible [7].

### **1-5- Valorisation des Matières Plastiques :**

Il a fallu de nombreuses années pour que les autorités politiques puissent décider, en connaissance de cause, de la politique à mener pour la bonne gestion des déchets. Pour cela, il a été décidé d'établir des bilans énergétiques et écologiques totaux dont le résultat devait permettre de classer les solutions possibles suivant le degré décroissant de pollution et de consommation d'énergie [ 5].

Actuellement, trois voies de valorisation sont autorisées pour autant qu'elles respectent l'environnement [ 7] :

- le recyclage matière (régénération).
- la valorisation énergétique (récupération d'énergie par la voie thermique).
- le recyclage chimique (dépolymérisation, pyrolyse etc.). Cependant, il n'y a pas de recyclage sans une bonne récupération des produits à recycler, c'est à dire sans une collecte adaptée et un tri de qualité.

#### **I-5-1- Collecte et Tri des Déchets Plastiques :**

##### **I-5-1-1-Collectes des Déchets Plastiques Post-Consommation:**

La collecte rassemble la totalité des opérations d'évacuation des déchets depuis leur lieu de production (cuisine par exemple pour les ordures ménagères), jusqu'à leur lieu de prise en charge par le service de collecte (collecte séparative). Cette phase peut constituer une première opération de tri [7].

##### **a- Collecte en porte à porte :**

C'est un mode d'organisation de la collecte dans lequel le contenant est affecté à un groupe d'utilisateurs nommément identifiables et où le point d'enlèvement des déchets est situé à proximité immédiate du domicile de l'utilisateur ou du lieu de production des déchets [10].

##### **b- Collecte par Apport Volontaire :**

C'est un mode d'organisation de la collecte dans lequel l'utilisateur ne dispose pas d'un contenant qui lui soit affecté en propre, mais où la collectivité met à disposition des utilisateurs un réseau de contenants, répartis sur le territoire et accessible à la population. La collecte se

fait des différents points où l'utilisateur a déposé volontairement des matériaux préalablement triés. Ainsi, l'utilisateur vient déposer les matériaux qu'il a triés, sur un site de collecte aménagé par la collectivité : déchetterie, conteneur sur la voie publique, sur les parkings ou les centres commerciaux. Il existe deux modes de collecte par apport volontaire :

**- collecte multi-matériaux :**

C'est la collecte de plusieurs produits à la fois. L'utilisateur dépose les différents matériaux dans un ou plusieurs contenants spécifiques (bacs cloisonnés par exemple), qui sont ensuite dirigés vers un centre de tri puis vers les filières de recyclage. Donc, on parle de collecte multi-matériaux lorsqu'un ensemble de plusieurs matériaux fait l'objet d'une collecte suivie d'une opération de tri.

**- collecte mono-matériau :**

C'est la collecte d'un seul produit à la fois. Chaque matériau est déposé par l'utilisateur ou les agents du service de collecte dans un contenant spécifique. Dans ce cas, les matériaux peuvent être directement conditionnés et dirigés vers les filières de recyclage, sans passer dans un centre de tri [10].

Les coûts de la collecte peuvent varier dans une large mesure. La dispersion géographique des déchets à collecter et la faible densité massique des plastiques sont les facteurs les plus importants expliquant les coûts élevés de la collecte des déchets plastiques [7].

### **I-5-1-2- Tri des Plastiques Collectés :**

Après la collecte des déchets plastiques qui est une phase qui peut constituer une première opération de tri, les différents types de déchets plastiques collectés sont triés selon différentes méthodes :

- la spectroscopie dans l'infrarouge à faible distance et la détection par rayons X fondée sur l'analyse de la nature chimique des plastiques.

- les scanners électromagnétiques qui peuvent séparer des bouteilles fabriquées de différentes sortes de plastiques.

- la séparation électrostatique qui peut être utilisée pour les plastiques qui se chargent différemment, par exemple le PET et le PVC.

- la séparation gravimétrique ou par type de densité qui consiste à plonger les paillettes des différents plastiques dans un liquide où les paillettes les moins denses flottent et les plus denses coulent. Par exemple, le polyéthylène (PE) qui a une densité de  $940\text{Kg/m}^3$  et le PVC

de 1030Kg/m<sup>3</sup> peuvent être triés par cette méthode dans un circuit d'eau à 1000Kg/m<sup>3</sup>. Or, certains plastiques sont difficiles à séparer par cette technique car leurs densités sont très proches comme c'est le cas pour le polyéthylène et le polypropylène.

- le tri manuel selon leurs compositions chimiques [11].

### **I-5-2- Valorisation Matière ou Régénération des Matières Plastiques :**

Parmi les différents modes de traitement, le recyclage matière paraît avoir actuellement la faveur de l'opinion publique. Le recyclage relève donc en fait, d'une part, de la gestion des déchets (en diminuant l'impact sur l'environnement) et d'autre part de la gestion des ressources naturelles (en évitant la surexploitation, en particulier dans le cas des ressources non renouvelables). Il apparaît ainsi comme un moyen à part entière et incontournable de la gestion des déchets plastiques dans la mesure où il contribue à en réduire le volume à éliminer tout en évitant un prélèvement supplémentaire de matière première [5].

La collecte et le tri des déchets plastiques sont en général les deux premières étapes du recyclage des déchets post-utilisation. Ce recyclage permet de régénérer les matières plastiques et de les retransformer. Ils sont d'abord triés selon leur composition, ils sont ensuite broyés grossièrement avant d'être lavés dans un bain spécial pour enlever toutes les impuretés (colle, papier, verre, aluminium.....). Par la suite, ils sont essorés puis séchés et broyés. Aux termes de ces opérations, on obtient des granulés de plastique qui peuvent être réutilisés pour la fabrication d'autres articles [7].

Pour des raisons d'hygiène, les plastiques recyclés sont rarement transformés en contenants alimentaires. La plupart d'entre eux sont plutôt recyclés d'ordinaire en fibres de tapis, en récipients d'huile pour moteur, en chariots, en caisses, en emballages pour les détergents et les divers produits d'entretien et enfin en fibres textiles [12].

### **I-5-3- Valorisation Chimique (Recyclage Matière Première) :**

Les matières plastiques sont triées et traitées chimiquement de façon à obtenir des produits de base tels que les monomères qui ont servi à les fabriquer [7]. Les procédés de recyclage chimique des plastiques peuvent être répartis dans les catégories suivantes [12].

- La dépolymérisation thermique ;
- La dissolution ;
- La dépolymérisation chimique ;

### **I-5-3-1- Dépolymérisation Thermique :**

Cette classe regroupe l'ensemble des technologies permettant de transformer des polymères en monomères ou oligomères par apport de chaleur, sans qu'un réactif chimique intervienne dans les réactions de coupure des chaînes. Cette classe comprend notamment plusieurs versions de pyrolyse des déchets plastiques, mais également des procédés utilisant des bains de métal fondu, des micro-ondes, des traitements à très haute température [12]. On site la **pyrolyse** : chauffage à des températures entre 400 et 800°C et en l'absence d'oxygène. La matière plastique est décomposée en ses produits pétrochimiques de départ (goudron, gaz, etc.) qui sont tous réutilisables [11]. Ou des réactions en présence de solvants, on site la **Solvolyse** : Le terme solvolyse définit un procédé pour le quel le solvant fait également le rôle de réactif. En fonction de la nature du solvant, différentes classes de solvolyse peuvent être distinguées : aminolyse (amine), ammonolyse (ammoniac), glycolyse (glycol), hydrolyse (eau) ou méthanololyse (méthanol).

Les procédés de solvolyse sont très étudiés et exploités industriellement par rapport aux autres procédés du recyclage chimique [12].

### **I-5-3-2- Dissolution :**

Les procédés de dissolution des plastiques permettent de récupérer des polymères purifiés, débarrassés des matériaux étrangers contenus dans les déchets. Ces procédées n'entraînent pas de modification chimique des molécules de polymères.

### **I-5-3-3- Dépolymérisation Chimique :**

Cette classe rassemble plusieurs procédés pour lesquels la dépolymérisation est réalisée par un réactif chimique particulier en vue d'aboutir aux matières premières pouvant servir à la fabrication des mêmes plastiques. Les polymères de condensation tels que le PET, les PA et le PC se prêtent mieux à la dépolymérisation chimique [12]. La dépolymérisation chimique peut s'effectuer selon les techniques suivantes [11]:

- Cracking hydrogérant : rupture des liaisons chimiques par addition d'hydrogène. Par ajout d'hydrogène à des températures de 300 à 500°C et sous des pressions d'eau élevées (200 à 300 bars). Les matières plastiques donnent des goudrons, des gaz, etc. Mais le procédé est coûteux à cause de l'utilisation d'hydrogène.

- Hydrolyse (de composition d'une substance par l'eau) : ce procédé est utilisé pour les mousses de polyuréthane qui sont décomposées en leurs composants chimiques, puis ceux-ci sont recombinaisonnés pour produire des mousses identiques.

#### **I-5-4- Valorisation Énergétique des Déchets Plastiques :**

Le pouvoir calorifique d'un combustible représente la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète de l'unité de masse (combustibles solides ou liquides). Il est exprimé en énergie par unité de masse [13].

Si certains déchets plastiques peuvent être recyclés de façon bénéfique pour l'environnement, une grande partie d'entre eux sont composés de petits objets dispersés parmi d'autres matériaux. La séparation et le nettoyage de ces déchets en vue du recyclage peuvent représenter une charge plus lourde du point de vue écologique que tout autre opération de recyclage, même avant la prise en compte des coûts économiques. En outre, le processus de recyclage peut produire des résidus qu'il sera impossible de recycler. Par conséquent, si le recyclage ne peut être justifié, la valorisation énergétique peut être un moyen efficace par rapport aux coûts de récupérer la valeur intrinsèque des ressources. Cependant, il convient de noter que même si une certaine quantité d'énergie est récupérée, l'énergie requise pour produire le plastique est toujours perdue. Pour certains types de plastiques, le montant de l'énergie nécessaire pour produire le matériau est du même ordre de grandeur que leur pouvoir calorifique à l'incinération.

Les plastiques ont en général un fort pouvoir calorifique même ceux contenant des halogènes dont le pouvoir calorifique est semblable à celui du papier et du carton. Lorsqu'ils sont mélangés à d'autres déchets, les plastiques facilitent l'incinération des déchets humides putrescibles.

Les recherches et la pratique au cours des dix dernières années ont montré de façon concluante que dans des conditions opérationnelles strictes, les déchets plastiques, même lorsque le mélange est riche en PVC, peuvent être incinérés de façon sûre et efficace. Une combustion à haute température permet de récupérer le maximum d'énergie du combustible et assure une décomposition complète des composés organiques toxiques. La méthode la plus efficace de valorisation énergétique est l'incinération des déchets de façon à former de la vapeur à haute pression pour la production d'électricité, de la vapeur à faible pression pour l'usage industriel et de l'eau chaude pour le chauffage domestique.

L'incidence sur l'environnement de la valorisation énergétique en fonction du type d'incinération est fonction de quatre facteurs essentiels :

- La nature des déchets incinérés.
- Le contrôle des conditions d'incinération.
- Le lavage des gaz de combustion.

- L'élimination des résidus.

Les gaz en refroidissement venant des chambres de combustion des incinérateurs contiennent une diversité de matériaux comme le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre, le chlorure ou le fluorure d'hydrogène et de la poussière. Tous les matériaux toxiques organiques formés dans les gaz de combustion en refroidissement sont vraisemblablement absorbés à la surface des particules de poussière. Il est indispensable de filtrer la poussière des gaz au moyen de filtres fins en tissu.

Les cendres fines issues du lavage des gaz de combustion contiennent généralement des matériaux comme les métaux lourds qui peuvent polluer l'environnement s'ils sont rejetés. Ces résidus doivent toujours être considérés comme dangereux et ne doivent être déposés que dans des décharges autorisées. Il est parfois considéré comme avantageux de stabiliser ces résidus avec du ciment avant de les déposer. Les cendres lourdes se trouvant au fond des incinérateurs sont sans doute suffisamment inertes pour constituer une enrobé de substitution dans la construction de routes, mais ce caractère inerte doit être établi avant une telle utilisation [7].

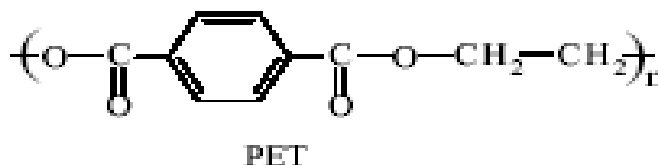


## **Chapitre II : Recyclage du PET**

### **II-A- Le Poly (éthylène Téréphtalate):**

#### **II-A-1-Présentation :**

Le poly (éthylène téréphtalate) (PET) est une matière plastique du groupe des polyesters. Il est produit entièrement à partir du pétrole ou du gaz naturel, près de 1,9 Kg de pétrole brut donnent environ 1Kg de PET. La structure chimique du PET est [14-15] :



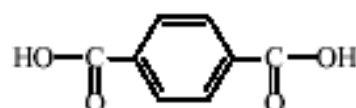
#### **II-A-2- Historique :**

Le PET a été employé pour la première fois en 1941 pour la production des fibres textiles. Ce matériau, de développement récent, s'est ainsi imposé pendant de nombreuses années dans l'industrie du vêtement. Depuis les années soixante dix, ce polyester est aussi la matière première d'emballages transparents, de goût neutre et surtout incassables, propriétés ayant contribué au succès foudroyant de ce matériau. De nos jours, le PET trouve son utilisation dans le monde entier, sous les formes les plus diverses mais principalement dans l'emballage [14].

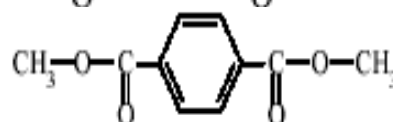
#### **II-A-3- Matières Premières :**

Quand le pétrole est raffiné, il donne après distillation, le naphte qui subit un craquage à la vapeur permettant d'obtenir les molécules chimiques indispensables à la production du PET [16]:

Acide téréphtalique (AT)



Dimethyl téréphtalate (DMT)



Ethylène glycol (EG)



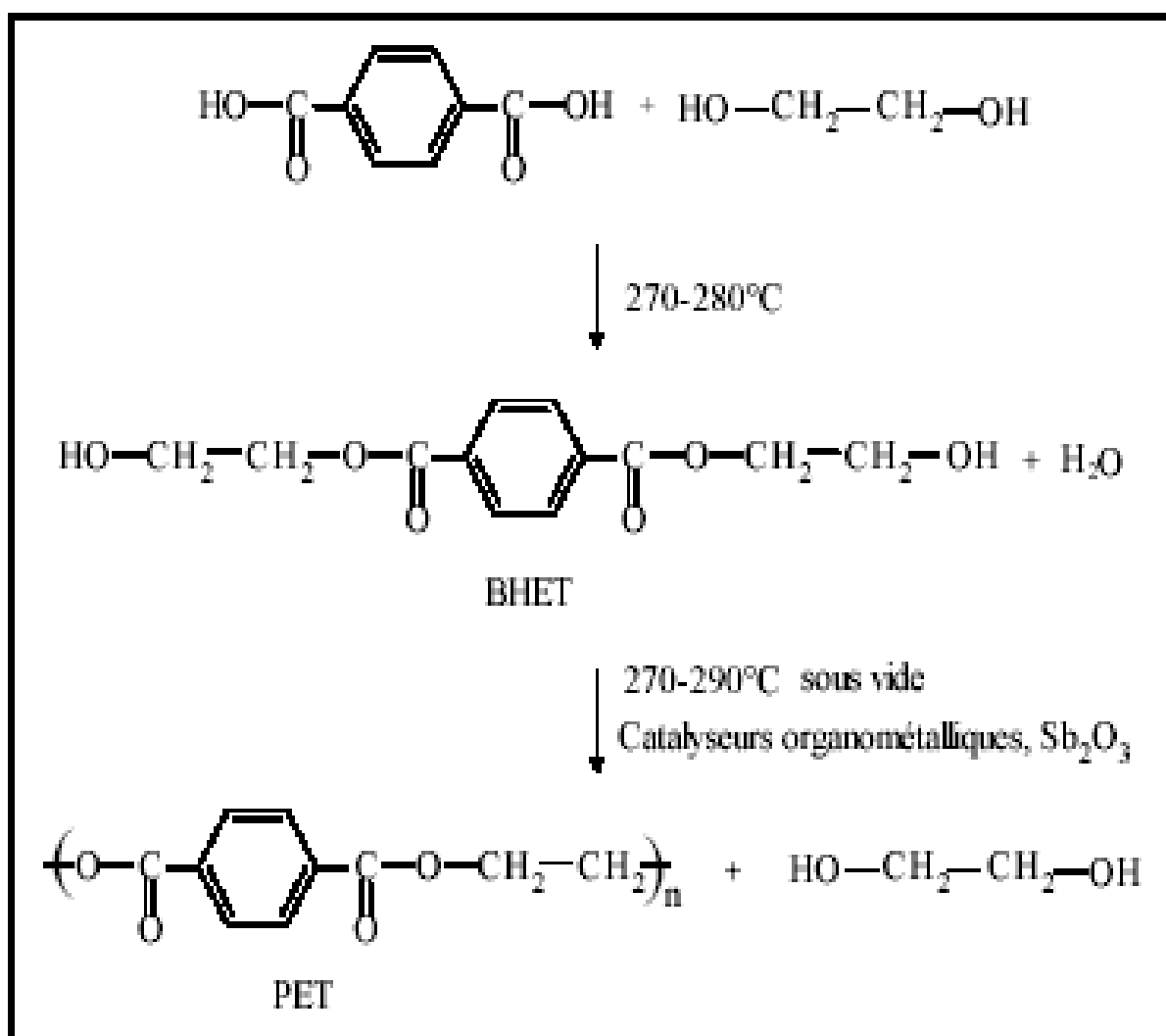
Catalyseurs organométalliques :

par exemple le trioxyde d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$

### II-A-4- Etapes de Préparation du PET :

Il existe plusieurs procédés de fabrication du PET, mais deux sont principalement utilisés dans l'industrie. Ils comportent deux étapes : La première consiste en la synthèse du monomère (bis)  $\beta$ -hydroxyéthyl téréphtalate (BHET) et puis sa polycondensation Figure II-1.

#### II-A-4-1- Production du PET à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol:



**FigureII-1 :** Synthèse du PET à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol [17].

### II-A-4-2- Production du PET à partir du diméthyl téréphtalate et de l'éthylène glycol :

Ce second procédé s'opère selon le schéma réactionnel présenté par la figure II-2 :

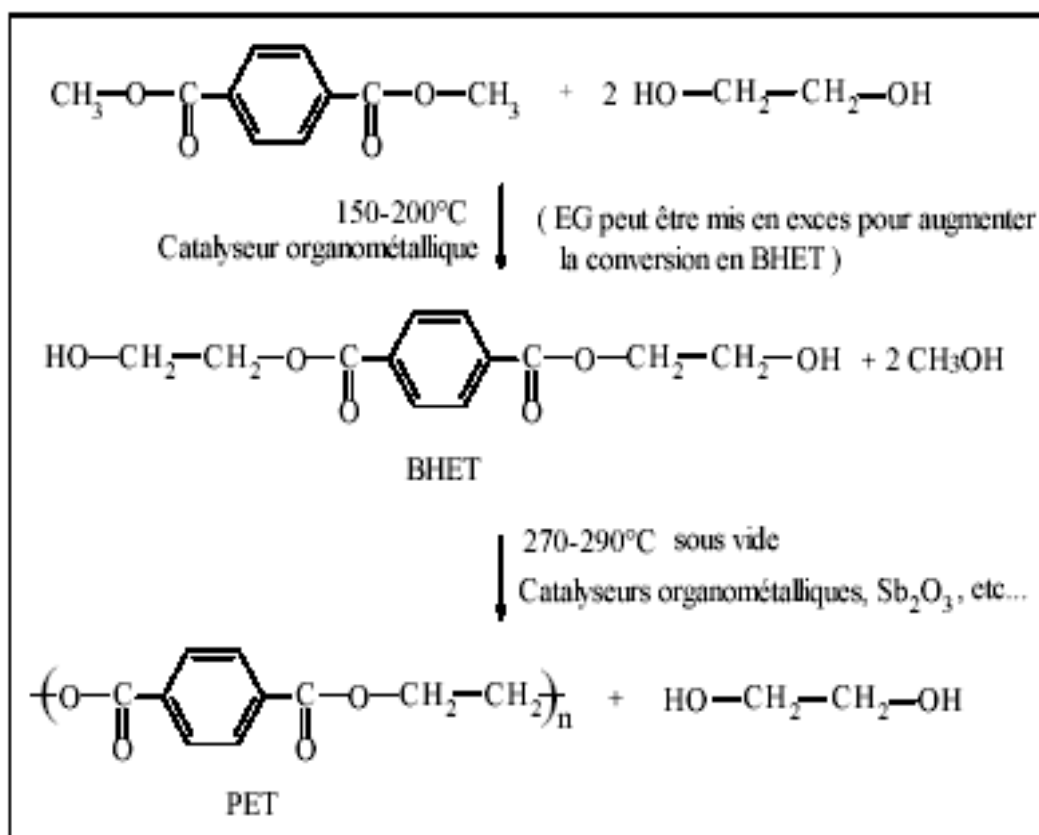


Figure II-2 : Synthèse du PET à partir du diméthyl téréphtalate et de l'éthylène glycol [17-19].

### II-A-5- Propriétés du PET :

#### II-A-5-1- Propriétés Physiques et Chimiques du PET:

Le PET est un matériau, rigide présentant une bonne stabilité dimensionnelle et un faible taux d'absorption d'eau (absorption d'eau sur 24 heures est de l'ordre de 0,1%). Il présente de bonnes propriétés de protection contre les gaz (indice limite d'oxygène est de 21 %). De plus il est extinguable. Le PET possède une excellente résistance chimique aux acides concentrés et dilués, aux alcools, aux cétones, aux graisses et aux huiles, mais s'hydrolyse en présence des produits alcalins. Il présente une bonne résistance aux ultra-violets et une

exceptionnelle transmission lumineuse, son indice de réfraction se trouve dans l'intervalle 1,58-1,64 [20].

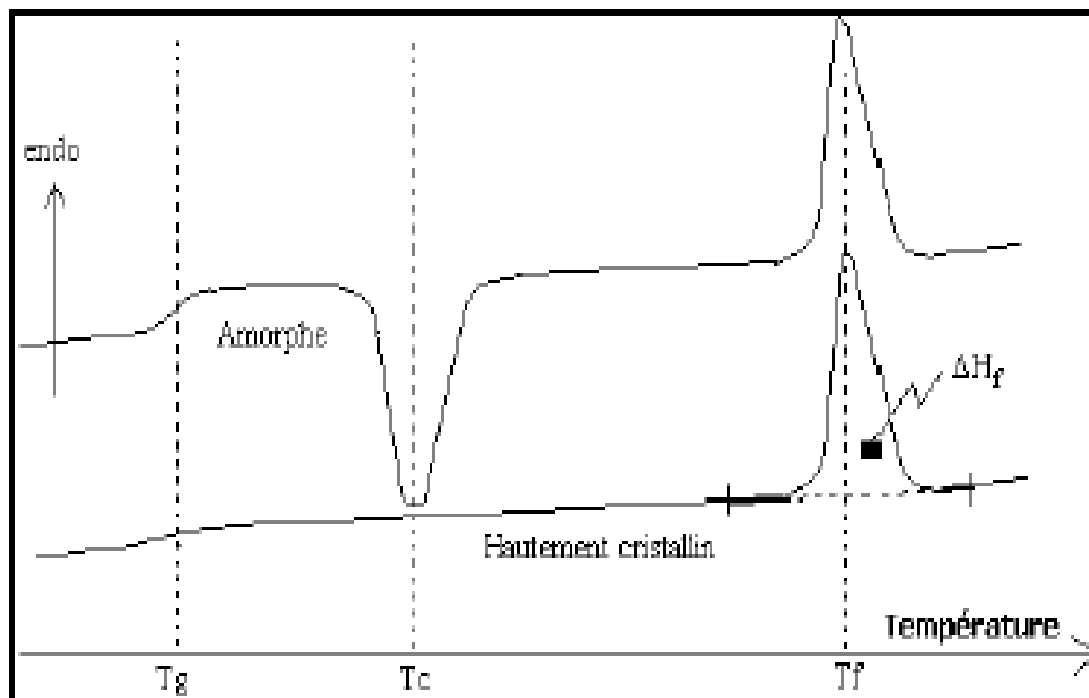
Le PET peut se trouver sous la forme amorphe ou semi-cristalline. Il peut être très transparent et incolore, mais les cristaux épais sont toujours opaques et blanchâtres. Sa densité varie de 1,30 à 1,40.

### **II-A-5-2- Propriétés Thermiques :**

L'analyse thermique du PET par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de montrer la présence de trois transitions principales [FigureII-3]. La première, réversible vers une température de 75°C, est la transition vitreuse et correspond à la variation de la mobilité moléculaire des chaînes de la phase amorphe. L'intensité de la transition vitreuse varie donc avec le taux de cristallinité. En dessus de cette température de transition vitreuse ( $T_g$ ), le polymère est figé par des interactions physiques fortes. Au dessus, la mobilité moléculaire augmente (phénomène endothermique) et le matériau devient caoutchoutique. Ses propriétés élastiques augmentent et il devient donc moins rigide. Sun et collaborateurs [21] ont montré que l'orientation d'un polymère entraîne un déplacement de sa  $T_g$  vers les hautes températures. Aussi wunderlich et collaborateurs [22] ont confirmé que ce phénomène est parfaitement plus visible pour le PET bi orienté. La  $T_g$  d'un échantillon obtenu par cristallisation à partir de l'état fondu est de 80°C, alors que pour un échantillon bi étiré, elle peut augmenter jusqu'à 100°C environ.

La seconde transition apparaît vers 145°C et correspond à une recristallisation du PET amorphe, spontanément et partiellement. Cette transition exothermique apparaît pour des matrices dont le taux de cristallinité initial est relativement faible, et disparaît progressivement lorsqu'il augmente.

En fin, la troisième transition est endothermique et se situe vers 260-270°C. Elle correspond à la fusion des cristallites et des superstructures. La rigidité des chaînes liée à la présence de cycles aromatiques explique le haut point de fusion du PET par rapport aux polyesters aliphatiques [23].

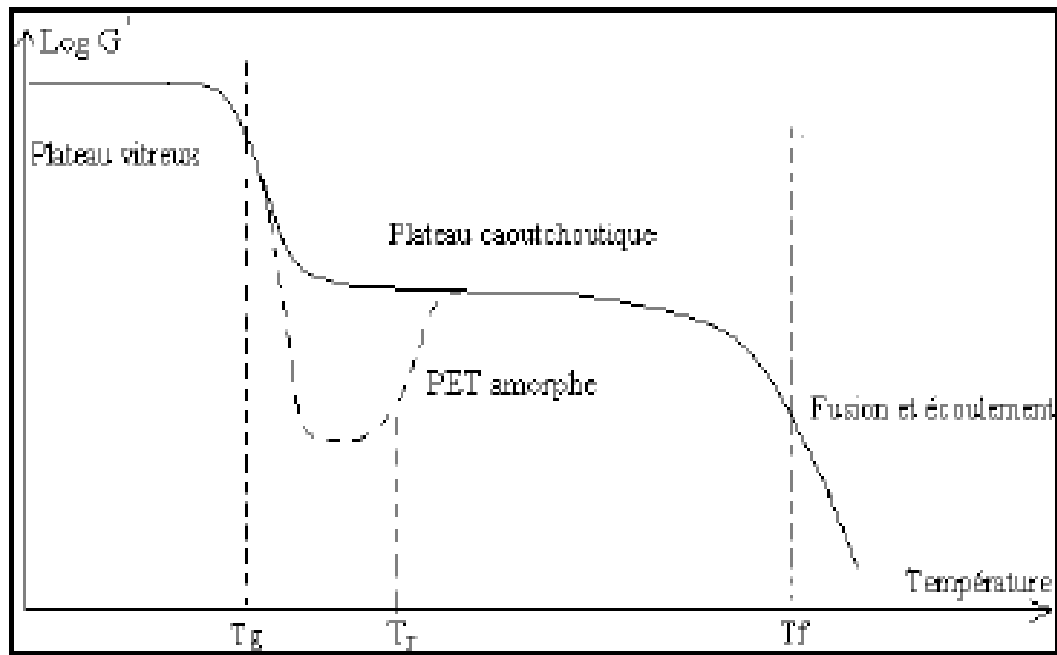


**Figure II-3 :** Thermogramme d'un échantillon de PET [23].

### II-A-5-3- Propriétés Thermomécaniques :

Le PET est principalement utilisé à la température ambiante. Il se présente dans un état vitreux et apparaît donc comme un matériau rigide. A la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), ces propriétés mécaniques chutent de façon importante. Au dessus de  $T_g$ , 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.

Lorsque le PET est amorphe, son module mécanique augmente vers  $145^{\circ}\text{C}$ , conséquence de la recristallisation 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. La mise en œuvre de ce polymère se fait généralement dans cet état (extrusion, injection) Figure II-4.



**Figure II-4 : Représentation schématique des propriétés mécaniques (module de cisaillement) du PET en fonction de la température [23].**

#### **II-A-5-4- 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 eu lieu [24].

Zimmermann et collaborateurs [18,25] 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. Aussi, il est important, avant la mise en œuvre du polymère, de le sécher parfaitement (vers 150°C pendant plusieurs heures). Aussi, 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 (inerte) pour éviter toute oxydation [21].

#### **II-A-6- Transformation Du PET :**

Comme pour tous les thermoplastiques, le PET est transformé de l'état de granulés en produits finis par différentes méthodes [16]:

- Injection soufflage
- Extrusion, étirage
- Thermoformage

Durant la transformation, le polymère est amené à la température de fusion dans une extrudeuse où la vis de plastification est généralement animée d'un mouvement de rotation (50 à 150 tr /min) permettant le malaxage et le transfert de la matière fondue vers la buse d'injection. Le second mouvement de translation de la vis, permet alors de mettre sous pression le polymère fondu. Ce mouvement permet une augmentation de la vitesse de remplissage des empreintes de préforme. Ensuite, durant le recul de la vis d'alimentation en matière de l'extrudeuse et la plastification reprennent. C'est principalement au cours de cette étape d'extrusion (plastification), où la température du polymère est supérieure à 280°C, que la dégradation thermique du PET intervient. De plus, un cisaillement mécanique important favorise les scissions de chaîne. Il est donc important que les dimensions de l'extrudeuse soient optimisées afin de limiter les temps de séjour du matériau [21].

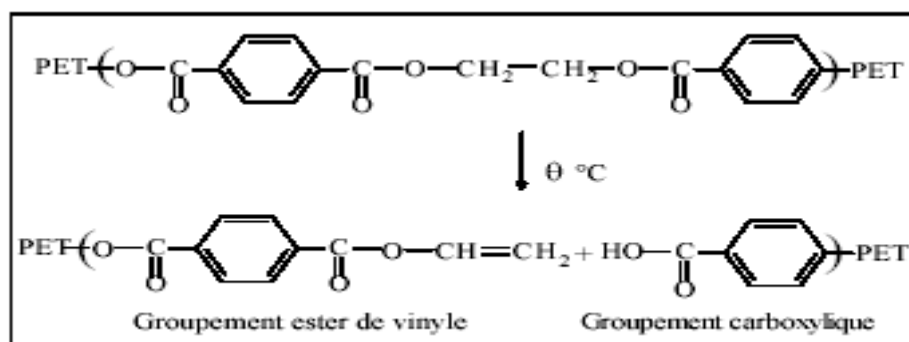
#### **II-A-7- Dégradation du PET :**

Le PET est relativement sensible aux hautes températures (>250°C) qui provoquent des réactions de transestérification, qui sont d'autant plus importantes que la quantité de catalyseur résiduel est plus élevée. A ces réactions de dégradation, viennent également s'ajouter des décompositions par hydrolyse ou par oxydation dans l'air [26].

Les cinétiques des dégradations thermique et thermooxydative du PET ont été étudiées en fonction de la température, du temps de résidence à l'état fondu et de l'environnement. Les taux de dégradation ont été mesurés en terme de perte de masse des produits volatiles, de réduction de viscosité inhérente et de variation de la concentration des groupements carboxyliques. Le temps et la température de fusion jouent un rôle déterminant car avec l'augmentation de la température et le prolongement du temps de résidence à l'état fondu, le taux de dégradation exprimé par la perte de masse, l'apparition de la couleur, la diminution de la viscosité et l'augmentation de la concentration des groupements -COOH, est élevé. Aussi dans des conditions expérimentales équivalentes, le taux de dégradation est plus important sous air que sous un environnement inerte. Par ailleurs il a été conclu que la concentration des -COOH est plus élevée lorsque la température de fusion est supérieure à 300 °C [24].

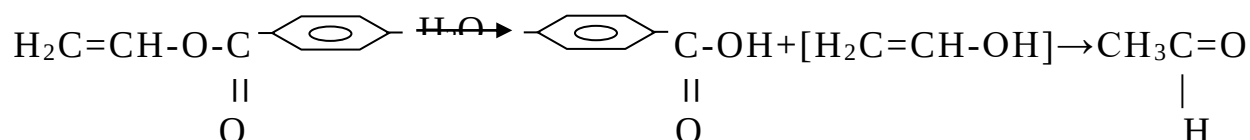
### II-A-7-1- Dégradation Thermique :

Le PET possède, par rapport à nombreux polymères, une bonne tenue thermique (jusqu'à 150°C) permettant son utilisation à chaud. Cependant à des températures proches ou supérieures à la température de fusion, les dégradations par scission de chaînes augmentent rapidement et suivent le schéma réactionnel suivant figure II-5 :



**Figure II-5 : Schéma réactionnel de la dégradation thermique du PET [23].**

Au cours de cette dégradation, il y a donc formation de bouts de chaînes vinyliques qui peuvent réagir avec un bout de chaîne alcool pour former de l'acétaldéhyde et une fonction ester entre les deux chaînes de PET. Il y a également formation de bouts de chaînes carboxyliques dont l'hydrogène, fortement labile, favorise les réactions d'hydrolyse.

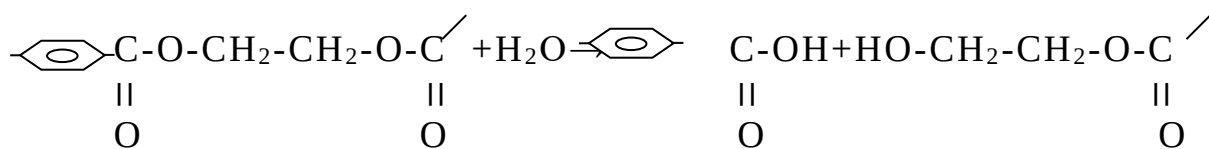


La dégradation thermique en présence de l'oxygène est caractérisée par la diminution du poids moléculaire et l'augmentation de la concentration des bouts de chaînes carboxyliques. La dégradation ne dépend pas seulement de la température, mais aussi des catalyseurs utilisés pendant le processus de synthèse [26].

### II-A-7-2- Dégradation Par Hydrolyse :

L'absorption d'eau par le PET est relativement faible et dépend fortement du taux de cristallinité et de l'humidité relative [21]. Elle est de l'ordre de 0,5 % en général, et peut atteindre un maximum de 1,05 %. Cependant le PET est très sensible à la dégradation par hydrolyse, notamment aux hautes températures. En effet, les réactions d'hydrolyse aboutissent à la formation de groupement carboxyles et hydroxyles, qui à leur tour catalysent l'hydrolyse.



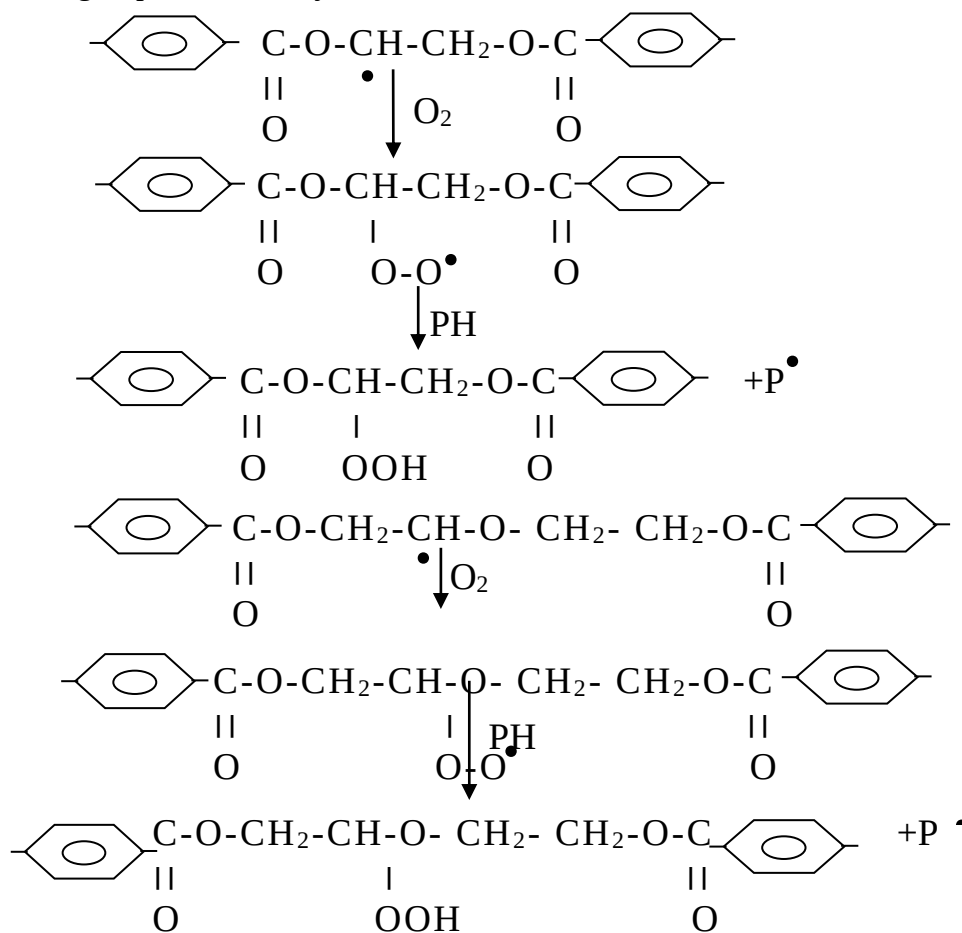


L'hydrolyse du PET, entraînant souvent la formation d'une faible quantité d'acétaldéhyde, est particulièrement indésirable dans la production des bouteilles à boisson à cause de son influence sur le goût du contenu [26].

### II-A-7-3- Dégradation Par Oxydation :

Les réactions de dégradation par oxydation commencent par la formation d'hydro peroxydes et des radicaux libres et de bouts de chaînes ester vinyliques.

Le groupement méthylène est le point privilégié à l'attaque par l'oxydation. Ainsi les groupements méthylène situés dans la position  $\alpha$  des atomes d'oxygène d'éther dans le diéthylène glycol (DEG) sont plus susceptibles que les groupements méthylène de l'éthylène glycol (EG). Donc la formation de l'éthylène glycol (EG) est encore non désirée, mais on ne peut l'empêcher complètement. Elle est fonction de la température de polycondensation et le catalyseur utilisé. Le DEG est l'un des facteurs déterminants du taux de stabilité à la dégradation thermo-oxydante du PET. Les premiers intermédiaires formés au départ pour les deux types de groupements méthylène sont montrés dans les réactions suivantes [26]:



**Figure II-6 : Schéma réactionnel de la dégradation par oxydation du PET [26].**

**II-A-8- Stabilisation du PET :**

Les phosphites et les phosphates sont généralement utilisés pour maintenir le poids moléculaire et la viscosité du PET constantes. Cette stabilisation est attribuée à la chélation du métal du catalyseur de synthèse par ces produits et à la diminution de la concentration des groupements carboxyles ce qui améliore la tenue de ce polymère dans les atmosphères humides. L'addition des antioxydants de nature phénolique réduit significativement la dégradation oxydative. Cependant, l'incorporation des phosphites améliore nettement la stabilité thermo oxydative du PET et ne confère pas de couleur initiale aux produits contrairement aux anti-oxydants de phénolique [26].

**II-A-9- Application du PET :**

Transparence cristalline, légèreté, solidité et longue durée de vie sont les caractéristiques essentielles du PET. Grâce à ces propriétés exceptionnelles ainsi qu'à sa capacité de recyclage, le PET trouve toujours plus de débouchés et les possibilités de son utilisation sont pratiquement illimitées. Les principales applications du PET sont :

- Textiles : fils textiles polyesters, tissus.....etc.
- Films : emballage, supports du film photos.
- Corps creux : bouteilles pour boissons gazeuses.
- Automobiles : ventilateur, alternateur, poignées de pièces pour circuit d'allumage.
- Applications médicales : tricot tubulaire pour :
  - prothèse vasculaire
  - prothèse du larynx et de l'œsophage
- Technologies de pointe, supports magnétiques des outils informatiques 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

bouteille date de 1984 et depuis cette année, il est devenu le matériau de choix dans le domaine du flaconnage et de l'emballage [4].

## **II-B- Recyclage du PET :**

### **II-B-1- Introduction au Recyclage des déchets de PET :**

En 1996, 2,4 millions de tonnes de granulés de PET ont été utilisées pour la fabrication de l'emballage et ce à travers le monde entier [27]. Cette indication apporte en parallèle une information quant à la taille des gisements de déchets de PET à devoir gérer d'une manière à réaliser le compromis protection de l'environnement et conservation des ressources. Ainsi, Au terme de leur utilisation dans les diverses et nombreuses applications pour lesquelles ils ont été conçus, les articles usés de PET ont des caractéristiques qui ne sont pas trop affectées par les conditions dans lesquelles ils ont été utilisés. Ceci fait que leur recyclage soit la solution la plus adaptée pour leur remise sur le marché. De plus, la robustesse de ce matériau lui permet d'atteindre un nombre élevé de remises en circulation. En considérant le problème d'un point de vue écologique, le recyclage du PET est profitable puisqu'il permet d'une part de réduire le tonnage des ordures ménagères à incinérer et d'autre part de ménager certaines ressources. Aussi, par rapport à la production du PET neuf, le recyclage du PET usagé représente une économie d'énergie d'environ 60 % [28].

### **II-B-2- Recyclage Mécanique des déchets de PET :**

Le recyclage du PET est une solution incontournable à la fois des points de vue écologique et économique. Toute fois, il existe certaines contraintes qui font que la valorisation des déchets de ce matériau, au large éventail d'utilisation, soit une opération plutôt complexe et onéreuse. Entre autres on peut citer :

- collecte et tri assez coûteux.
- traces d'adhésives et de contaminants qui peuvent altérer la transparence du PET et éventuellement le colorer
- traces d'humidité pouvant engendrer la dégradation hydrolytique du matériau lors de son recyclage.
- sensibilité du PET à la dégradation thermo-oxydante qui cause le jaunissement du polymère et la chute de ces propriétés mécaniques.

Le problème de contamination constitue l'une des barrières à surmonter lors du recyclage du PET. En effet la présence de contaminants tels que les traces de PVC, les colles, le papier, l'encre, les colorants, les traces de métaux (issus des catalyseurs de synthèse:

antimoine, cobalt), l'acétaldéhyde et enfin les traces de détergents ou de pesticides (présents lorsque les bouteilles de boissons ont été utilisées à d'autres fins) contribue largement à la coloration, à l'altération des propriétés et enfin à la génération de composés indésirables dans les produits recyclés [29].

### **II-B-2-1- Processus de Séparation et de lavage du PET en vue de son Recyclage :**

La collecte du PET peut se faire par la voie sélective ou par la voie de collecte multi matériaux, ce qui fait que l'étape de tri soit indispensable pour le séparer des autres plastiques collectés. Le tri se fait couramment sur la base de la différence de densité entre les plastiques collectés. Le PET et le PVC coulent au fond des bacs de lavage alors que le PP et le PE flottent. Le PET est ensuite séparé du PVC par d'autres techniques (IR ou RX).

Le lavage et la décontamination du PET ainsi séparée, se fait d'abord à l'eau chaude à 80°C puis à l'eau froide afin d'éliminer les traces de détergents utilisés. La contamination peut se faire par des solvants appropriés ou peut être assurée seulement par le lavage du polymère broyé. L'obtention d'un polymère pur peut être également effectuée par la dissolution du PET dans des solvants et puis sa précipitation dans le méthanol. Le PET récupéré est très pur et complètement décontaminé.

Le polymère ainsi provenant de l'un des processus (dissolution ou lavage et décontamination), est introduit dans une extrudeuse, granulé et mis en sac en vue de l'acheminer vers un site de recyclage comme il peut être transformé sur place [29].

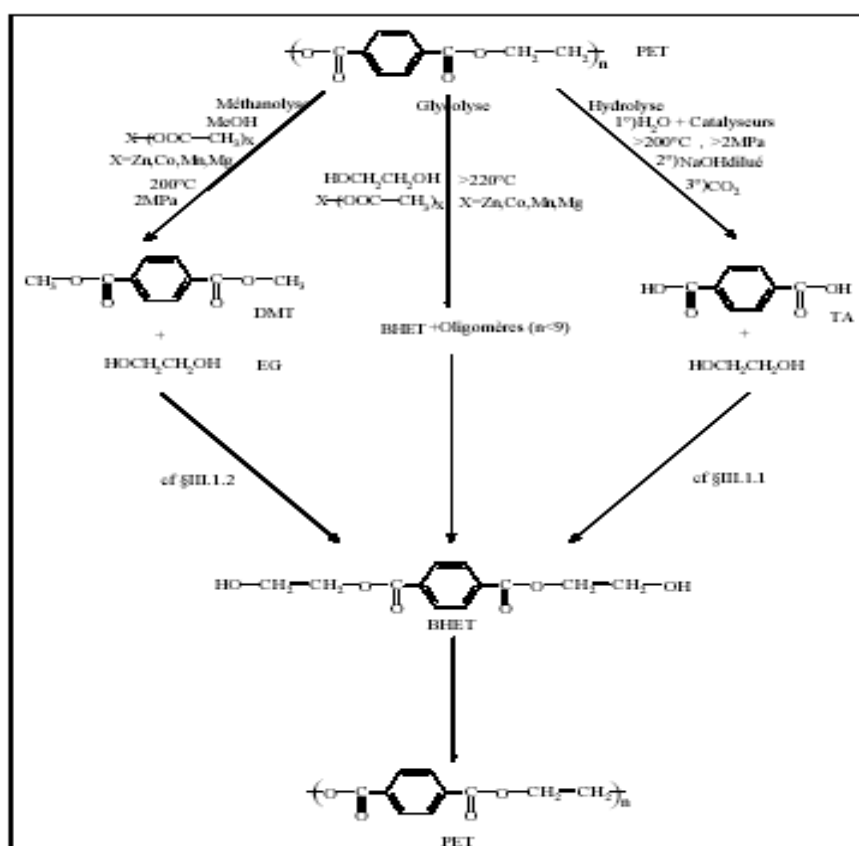
### **II-B-2-2- Applications du PET Recyclés par la Voie Mécanique :**

Les applications du PET recyclés varient de l'industrie des fibres et des filaments, des feuilles, de films, de matériaux multicouches, à des applications comme résines d'ingénierie. En effet, le PET recyclé peut être orienté vers la fabrication de fibres pour vêtements, de tapis, de films pour l'emballage des différents produits non alimentaires et de bouteilles pour détergents et produits d'entretien.

Dans le domaine d'ingénierie, le PET recyclé est utilisé dans l'industrie automobile et optoélectronique. Il peut également être mélangé à d'autres matériaux tels que le polycarbonate afin d'allier la ductilité de ce dernier à la résistance au solvant du PET ou utilisé sous forme de composites par l'incorporation de quelques charges [29].

### II-B-3- Recyclage Chimique du PET :

Le recyclage chimique du PET permet la suppression de tous les contaminants liés aux chaînes du polymère par la purification des monomères et des oligomères. Il résulte de la dépolymérisation totale en monomères ou partielle en oligomères. Les agents chimiques pouvant être utilisés pour la dépolymérisation du PET sont l'eau (hydrolyse), le méthanol (méthanolyse), l'éthylène glycol (glycolyse) et le butane diol (diolyse) [10]. La figure II-6 résume les réactions principales utilisées pour le recyclage chimique du PET.



**FigureII-7 : les principales réactions utilisées pour le recyclage chimique du PET [23].**

Après dépolymérisation, les monomères et/ou les oligomères sont récupérés, purifiés, puis polymérisés pour avoir du PET vierge. Les principaux procédés de dépolymérisation ayant atteint le niveau de production commerciale sont la glycolyse et la méthanolyse. Le choix de la technique la plus appropriée est fonction de la réserve du PET disponible et du type de produit désiré. Toutefois, le recyclage chimique peut révéler certains inconvénients car malgré que le PET résultant puisse être utilisé pour l'emballage alimentaire, le prix de

revient du PET recyclé est plus élevé que celui du PET vierge. Aussi, en plus du AT et de EG, le PET recyclé peut contenir d'autres monomères qui peuvent rendre le matériau hétérogène [10].

### **II-B-3-1- Procédé de Glycolyse du PET :**

La glycolyse du PET a été décrite la première fois sous forme de brevet en 1965 [29]. Elle est actuellement effectuée sous pression à des températures variant de 180°-220°C et donne du BHET et des oligomères. Elle est préformée dans une ambiance inerte pour éviter l'oxydation des polyols produits. Le BHET est purifié par filtration, sous pression afin de supprimer les impuretés. Ceci est suivi d'un traitement au charbon actif pour désorbiter les impuretés responsables de la dégradation du produit.

#### **- Avantages et Inconvénients de la Glycolyse :**

L'avantage principal de la glycolyse est sa facile intégration aux équipements de production du PET ce qui rend possible l'utilisation directe du BHET récupéré avec le BHET vierge. Les inconvénients de la glycolyse sont nombreux :

a- La glycolyse ne permet pas d'éliminer les colorants car c'est généralement une dépolymérisation partielle.

b- Le mélange réactionnel obtenu par la glycolyse du PET est difficile à purifier par les techniques conventionnelles.

c- La glycolyse ne peut être effectuée que si le PET destiné à ce procédé est de sources bien définies et de haute qualité.

### **II-B-3-2- Procédé de Méthanolyse du PET :**

C'est une réaction d'alcoolyse du PET qui résulte en la formation de téréphtalate de diméthyl et d'éthylène glycol en proportion stœchiométrique. Ce procédé est apparu en 1957 sous forme de brevet publié par du Pont de Nemours et qui a été par la suite amélioré par Eastman kodak en 1991 [4].

La méthanolyse se fait en deux étapes. En premier lieu, le PET dissout entretenant une glycolyse partielle qui est suivie de la réaction avec le méthanol pour donner le DMT et EG. Le DMT est purifié par cristallisation et puis par distillation. Le procédé amélioré propose la dissolution des paillettes de PET dans du PET ayant subi la glycolyse. Le méthanol est ensuite ajouté plutôt sous forme de vapeur. Le DMT est aussi récupéré sous cette forme. L'avantage de cette dernière méthode est qu'il est facile de vaporiser les esters et les alcools

et permet donc la dépolymérisation de PET contaminé et n'exige pas de gisements de haute qualité[29].

**- Avantages et Inconvénients de la Méthanolyse :**

Les principaux avantages de la méthanolyse sont :

- a- Le DMT issu de la méthanolyse est d'une qualité identique au DMT vierge.
- b- L'éthylène glycol et le méthanol sont facilement récupérés et recyclés.
- c- La méthanolyse peut convertir le PET coloré en DMT et en éthane diol pour produire du PET clair non coloré.

En parallèle, la méthanolyse présente aussi certains inconvénients dont :

- a- Le prix de revient de la méthanolyse plus élevé que celui de la glycolyse.
- b- Les produits de la méthanolyse du PET post consommation sont nombreux d'où une séparation coûteuse et exigeante.
- c- La présence d'humidité altère les catalyseurs et rend la séparation des produits plus difficile.
- d- L'énorme difficulté de la méthanolyse est d'être confrontée souvent à des ruptures de réserves de bouteilles de PET post consommation et elle n'arrive donc pas à compenser l'énorme capital investi pour l'implantation de son installation.

**II-B-3-3- Procédé d'Hydrolyse du PET:**

En 1962, Eastman kodak a déposé un brevet portant sur l'hydrolyse du PET [4]. Ce procédé repose sur l'utilisation de hautes pressions et températures pour dépolymériser le PET en AT et EG. Ce procédé n'est pas très utilisé à l'échelle industrielle pour produire du AT pouvant être employé pour la synthèse du PET alimentaire car la purification revient très chère.

L'hydrolyse des paillettes de PET peut être catalysée par des acides (acides minéraux) ou des bases (NaOH). Le AT résultant est traité au charbon actif pour supprimer les impuretés puis recristallisé afin d'obtenir du AT aussi pur que le AT commercial.

**- Avantages Et Inconvénients De L'hydrolyse :**

L'avantage principal de l'hydrolyse est qu'il est possible de dépolymériser du PET très contaminé.

Or, ses inconvénients sont :

- a- La difficulté de purification du AT rend l'hydrolyse un procédé coûteux.
- b- La lenteur du processus d'hydrolyse comparé à la méthanolyse et à la glycolyse

c- Les réactions de dépolymérisation qui emploient du NaOH doivent être neutralisées par un acide minéral très fort (par exemple le  $H_2SO_4$ ) pour produire du AT solide. Cette étape produit de grandes quantités de résidus (sulfate de sodium) à prendre en considération.

d- La neutralisation par l'acide permet également la dissolution de certains pigments pouvant produire des effets indésirables sur le PET [4].

#### **II-B-3-4- Autres Procédés de Recyclage Chimique du PET :**

##### **a- Procédé De Recyclage Super Cycle :**

C'est un autre procédé de recyclage du PET, apparu en 1996 en Europe et basé sur l'utilisation des résines Nu cycle et super cycle. Ces deux résines sont des résines de PET recyclées, faites à partir de bouteilles de boisson usagées et ayant les mêmes propriétés physiques et mécaniques que la résine de PET vierge. Contrairement à la résine Nu cycle, la résine super cycle est approuvée pour les contacts alimentaires directs. Le procédé de recyclage comprend les étapes suivantes : le déchargement des silos de stockage, l'élimination des paillettes et des morceaux en PVC, le séchage, l'extrusion, la filtration, la granulation, la cristallisation, la purification avancée, le dépoussiérage et la mise en silos de stockage. Le produit fini est une résine recyclée super cycle. Ce procédé de recyclage permet de fermer la boucle des emballages rigides en PET : une bouteille en devient une nouvelle.

La seule contrainte de ce système de recyclage est la coloration des bouteilles. En effet, il ne peut être utilisé que par des paillettes claires. Ainsi, toutes les bouteilles non transparentes ne peuvent être utilisées pour le recyclage super cycle. Cette contrainte peut donc entraîner des difficultés au niveau marketing ou la coloration des emballages est un facteur très important pour la vente du produit [30].

##### **b- Procédé de Recyclage du PET à L'aide de Fluide Supercritique :**

Ce procédé a été développé à l'aide de dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) supercritique pour résoudre le problème de la présence de contaminants et d'impuretés dans le PET provenant des bouteilles [31].

##### **- Définition D'un Fluide Supercritique :**

Quand un liquide est chauffé dans une enceinte fermée, il s'évapore jusqu'à un point critique où la densité de la vapeur formée et celle du liquide subsistant sont égales. Au-delà de ce point, le système entre dans "un état particulier, le fluide devient supercritique" (FSC).



Le FSC est caractérisé par une température critique au delà de laquelle il est impossible de le condenser à l'état liquide par une augmentation de pression. Dans cet état, les molécules se comportent indépendamment les unes des autres comme dans un gaz. Au delà des points critiques correspondants à la pression et à la température critique respectivement  $P_c$  et  $T_c$ , les états liquides et gazeux ne peuvent plus être distingués.

Le fluide se comporte comme un gaz dans la mesure où il se dilate et prend tout le volume du contenant. Il acquiert, comme un liquide, la capacité de dissoudre des composants, mais il garde la propriété d'un gaz de pénétrer des structures fines sans être limité par la grande tension de surface des liquides. Il possède, par sa densité une bonne capacité de solvation, similaire à celle des hydrocarbures légers pour la plupart des solutés.

D'autre part, les viscosités des FSC sont semblables à celles des gaz (10 % de celles des liquides). Ces faibles viscosités associées à une diffusion moléculaire élevée les rendent parfaits pour les transferts de matière.

#### **- Recyclage par le Fluide Supercritique :**

Ce procédé consiste en l'utilisation d'une extrudeuse à double vis qui fond le polymère à haut poids moléculaire et le cisaille de manière à le mettre en contact intime avec un autre matériau, de l'éthylène glycol ou du méthanol, qui réduit le poids moléculaire de manière substantielle. La réaction de dépolymérisation (solvolysé) fournit les oligomères constituants qui peuvent être utilisés directement dans une unité de polymérisation.

Le  $\text{CO}_2$  supercritique est très soluble dans une large gamme de polymères et agit comme plastifiant. Il permet de réduire la viscosité de plus de 50% et facilite le contact entre phases. A la fin du processus, il est purgé de l'extrudeuse, entraînant avec lui toutes impuretés qu'il a dissoutes. Il est envoyé dans un condenseur où celles-ci sont extraites. Le fluide est ensuite recyclé.

La réaction de base de l'éthylène glycol ou du méthanol avec le polymère est connue mais l'utilisation de  $\text{CO}_2$  super critique l'accélère de plusieurs ordres de grandeur. Le coût de l'opération est ainsi réduit.

Les variables qui affectent le procédé sont la vitesse d'écoulement du polymère, les quantités de fluide et de solvant, la température, la pression de  $\text{CO}_2$  et la configuration de la machine [31].

**c- Le Procédé par Attaque Superficielle à la Soude:**

Ce procédé de recyclage est utilisé en Europe (suisse) par la société Recy PET AG sous la licence de la firme américaine URRC(united Recovery corporation) [17]. Ce procédé suit les différentes étapes du tri sélectif (broyage, élimination des impuretés grossières, des restes d'étiquettes, de la colle, des capsules....). Ensuite, le PET est séché (pour éviter sa dissolution à haute température lorsqu'il est humide) et humecté avec une lessive de soude dans un mélangeur rotatif en colimaçon chauffant. Ce mélange avec la soude caustique permet l'hydrolyse des fonctions esters de la partie superficielle du PET, en générant du téréphthalate de sodium et de l'éthylène glycol et en libérant des fonctions acide et alcool sur le polymère. Après un traitement de quelques heures, une matière formée, mélange de sel et de broyat de PET est obtenue. Après un criblage mécanique pour séparer les sels et le broyat de PET, le mélange est lavé à l'eau pour éliminer les restes de sels. Le PET subit alors une nouvelle étape de triage par colorimétrie (séparation du PET coloré et du PVC) couplée à des buses pneumatiques.

Ce procédé de recyclage consiste donc en fait en un décapage des premières couches de l'épaisseur du PET. Si le PET a été mis en contact avec un polluant potentiel pendant un temps relativement court et un coefficient de diffusion faible (début de sorption), La pollution n'est qu'une pollution de surface et le procédé URRC permet effectivement de supprimer une grande partie de polluants. Cependant, si la pollution est plus proche de l'équilibre de sorption, alors ce lavage ne permet pas, à priori, d'éliminer le polluant en profondeur. Or ce type de recyclage est prévu pour produire de nouvelles bouteilles pour un contact direct de la matière recyclée et de l'aliment [23].

## **Chapitre III : Effets du Recyclage sur les Propriétés du PET :**

### **III-1- Effets du Recyclage sur les Propriétés Rhéologiques du PET :**

G. P.Karayaunidis et collaborateurs [32], Ont étudié la polycondensation du PET recyclé à partir des bouteilles de boisson, obtenu par la dissolution de PET dans différents solvants et sa précipitation dans le méthanol. Les solvants utilisés étaient sous forme d'un mélange d'alcool benzylique- chlorophénol (60/40). Ils ont étudié l'effet de la température (180, 200, 220, et 230°C) et du temps sur la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  et sur la concentration des groupes carboxyles et hydroxyles en bouts de chaînes. Après la dissolution du PET recyclé, l'estérification et la transesterification ont été observées à 230°C après 8 heures. Un maximum de poids moléculaire en nombre de l'ordre de 60200 a été obtenu.

Par ailleurs, R. Assadi, X. Colin et J. Verdu [33] ont étudié les changements structuraux irréversibles se produisant sur PET durant son extrusion répétée par la chromatographie par exclusion stérique (SEC) et la rhéométrie. Ils ont observé que la gélification de ce polymère se produit après le 3ème cycle d'extrusion du fait de la formation de liaisons transversales conduisant à la réticulation du matériau. Ce processus se produit seulement en présence de l'oxygène et est le résultat de la recombinaison des radicaux libres générés par le processus d'oxydation du PET lors de son extrusion.

L'étude rhéologique a montré que le PET exhibe un comportement Newtonien. La comparaison des valeurs du poids moléculaire calculées sur la base de leurs résultats expérimentaux avec celles évaluées par les analyses chromatographiques a montré que celles-ci diminuent avec le nombre de cycle d'extrusion. Ce fait a été expliqué par les changements de la polydispersité ou bien par la production de branchement. Cette dernière hypothèse est confirmée par la réticulation observée durant le 4ème cycle. L'accroissement des branches dans le PET est confirmé par la mesure viscosimétrique. La formation des chaînes transversales devient importante avec l'augmentation du nombre de cycle, ce qui est à l'origine de l'augmentation de la viscosité.

La viscosité du polymère augmente durant la première heure de l'exposition et après diminue lentement. Pour interpréter ce résultat, ils ont proposé que le processus de branchement n'existe pas et que réellement, l'augmentation initiale de la viscosité est due seulement à la polycondensation [34].

Aussi, la diminution lente de la viscosité à long terme a été expliquée par le processus de dégradation thermique qui implique la scission des chaînes du polymère en fonction du nombre de cycles d'extrusion.

A. Silva Spinacé et M.A. De Paoli [35], ont caractérisés le PET au terme de plusieurs cycles d'extrusion. Ils ont utilisé une extrudeuse mono vis comportant 5 zones et programmé le profil de température suivant : (220, 260, 285, 290 et 295°C de la zone d'alimentation jusqu'à la filière). La vitesse de rotation de la vis était de 102 tours par minutes pour chaque essai. Après chaque extrusion, le polymère est trempé dans l'eau froide et est réduit en granulé.

Ils ont conclut que le choix des températures d'extrusion et de la vitesse de rotation de la vis est primordiale car il conditionne fortement l'indice de fluidité et la concentration groupements carboxyliques terminaux. Le temps de séjour dans l'extrudeuse a une influence directe sur ces deux paramètres car il est à l'origine de la promotion des processus de dégradation. En effet, l'augmentation de l'indice de fluidité de 23 g /10min pour le PET vierge à 80 g /10min après le cinquième cycle est probablement engendrée par la dégradation mécano-thermique de polymère.

De plus, la dégradation thermo-oxydante et l'hydrolyse se produisant durant l'extrusion favorisent aussi la formation de bouts de chaînes carboxyliques dont la concentration s'accroît fortement en fonction du nombre de cycles d'extrusion.

S. Japon et collaborateurs [36], ont étudié le processus de dégradation au cours du recyclage du PET contaminé par les traces de PVC et de PE et l'on comparé a celui des déchets des bouteilles en PET sans contaminants (R-PET). Les couples de malaxage du PET vierge et du PET recyclé ont été évalués durant le malaxage. Après une phase de fusion initiale, une diminution progressive du couple a été notée pour chacun des deux matériaux, résultant des processus de dégradation. La présence des contaminants tels que le PVC dans R-PET conduit à une dégradation remarquable, malgré que au delà de 4 min de malaxage, le couple diminue de la même façon pour les deux matériaux.

### **III-2- Effets du Recyclage sur les Propriétés Mécanique du PET :**

A. Silva et collaborateurs [35], ont étudié les propriétés mécaniques du PET recyclé qu'ils ont également comparé à ceux du PET vierge. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant [tableau III-1].

**Tableau III-1: Comparaison des propriétés mécaniques des PET vierge et recyclé [35] :**

| Nombre de cycle | Contrainte à la rupture<br>(MPa) | Allongement à<br>la rupture% | Contrainte au seuil<br>d'écoulement (MPa) | Indice de<br>coloration |
|-----------------|----------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------|
| 0               | 25                               | 112                          | 63                                        | 9                       |
| 1               | 26                               | 167                          | 60                                        | 14                      |
| 2               | 27                               | 140                          | 60                                        | 17                      |
| 3               | 52                               | 6.0                          | 52                                        | 27                      |
| 4               | 54                               | 6.0                          | 54                                        | 48                      |
| 5               | 55                               | 6.0                          | 55                                        | 52                      |

La valeur de la contrainte à la rupture est de 25 MPa pour le PET vierge, et reste constante après le deuxième cycle, puis elle augmente jusqu'à une valeur de 55 MPa après 3 extrusions. L'allongement à la rupture est réduit considérablement et varie de 112% pour PET vierge à 6% pour PET recyclé trois fois. Ces changements sont probablement dus à la variation de la distribution du poids moléculaire et aux changements dans le comportement de cristallisation du PET.

### **III-3- Effets du Recyclage sur les Propriétés Thermiques du PET :**

A. Silva et collaborateurs [35], ont également étudié l'effet du recyclage sur les propriétés thermiques du PET. Jusqu'au cinquième cycle d'extrusion, aucun changement n'a été observé sur les valeurs des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de fusion ( $T_m$ ) du PET, cependant une augmentation notable de la température de cristallisation ( $T_c$ ) de 160 à 200°C a été notée. La constance de  $T_g$  à une valeur de 80 °C approximativement, indique que la dégradation produite par le recyclage n'influe pas sur la viscosité du polymère. La température de fusion  $T_m$  correspondant au maximum du pic endothermique montré dans les thermogrammes de DSC, n'a montré aucun changement. Cependant un second pic moins intense a été observé à des températures inférieures à  $T_m$ . Ceci a été considéré comme une indication de la variation de la distribution de la taille des cristaux qui sont d'autant plus imparfaits que le nombre de cycles d'extrusion augmente. Cependant, la scission de chaînes améliore la condensation des chaînes et augmente donc la cristallisation et par conséquent  $T_c$  se déplace vers les températures élevées.

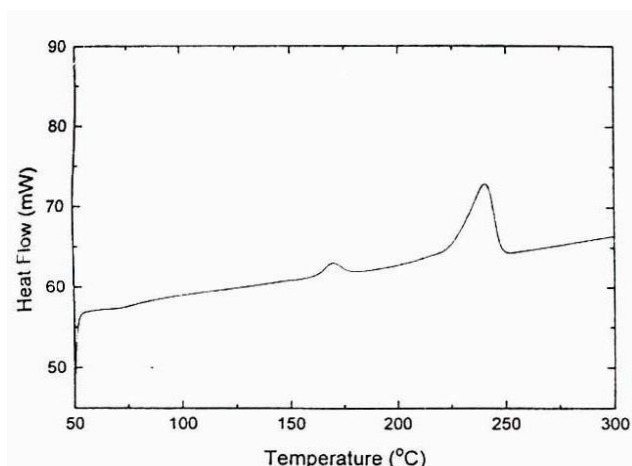
La stabilité thermique du PET recyclé a été évaluée par l'analyse thermogravimétrique (ATG). Cette analyse a été effectuée dans le but d'évaluer l'effet du recyclage sur la température de début de perte de masse. Les thermogrammes des PET vierge et recyclé ont

montré qu'aucune perte de masse n'a été amorcée avant 350°C, sous l'argon ou sous air ce qui indique que le recyclage mécanique du PET ne cause aucun changement dans le processus de dégradation thermique du PET.

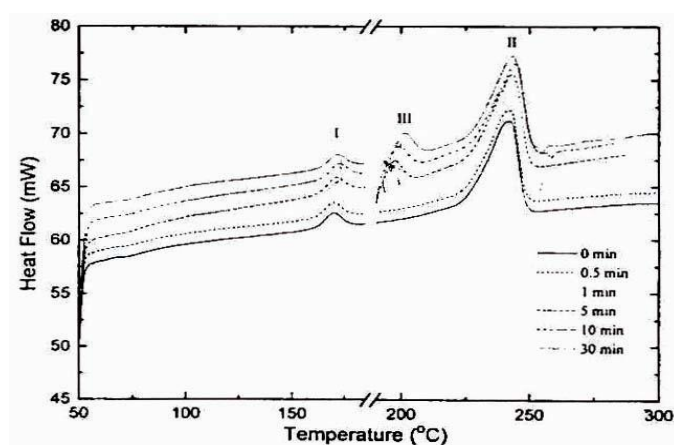
S. Tan et collaborateurs [37], ont étudié le comportement de fusion et de cristallisation du PET. Les échantillons de PET préparés par transesterification entre le diméthyl téréphtalate et l'éthylène glycol et puis par la polycondensation du bis –hydroxy éthylène téréphtalate (BHET) à 280°C, ont été soumis à différentes histoires thermiques.

Les traitement thermiques effectués comprennent le recuit des films amorphes à 120°C pendant 24 heures ou à 160°C pendant 1 heure, ensuite la trempe dans l'eau froide. La figure III-1 montre le diagramme de PET cristallisé à 160,00°C pendant 1 heure. Deux pics de fusion ont été observés. Murayama [37] et Roberts [37] ont attribué ces pics à l'existence de deux formes différentes de cristaux.

En effet, les histoires thermiques subies par le PET ont provoqué la formation de diverses populations de cristaux. Celles-ci ont différentes tailles et possèdent des degrés de perfection variables. Ils ont également montré que le nombre de pics de fusion apparaissant à des températures inférieures à  $T_m$ , peut augmenter jusqu'à atteindre le nombre de trois pics en fonction des traitement thermiques subies par les échantillons. La figure III-2 donne les spectres de DSC du PET recuit à 160°C pendant 1 heure. Lors de la réalisation de l'analyse, les échantillons ont été maintenus à 187°C pendant des temps de rétention variant de 0 à 30 minutes. Lorsque le temps de rétention est de l'ordre de 30 secondes, les thermogrammes ne montrent que deux pics de fusion. Or, quand le temps de rétention est supérieur à 30 secondes, ils ont observé l'apparition d'un troisième pic dont la position est fonction du temps de rétention.



**Figure III.1 : thermogrammes de PET cristallisé à 160°C/1h [37].**



**Figure III.2 : thermogrammes de PET recuit 160°C/1h, pendant des temps de rétention de 0 à 30 min [37].**

### **III-4- Effet du Recyclage sur la Couleur du PET :**

Le changement de couleur dans la production du PET est un grand inconvénient. Si le PET est dégradé, sa couleur devient jaune puis marron, et finalement il devient noir. Le PET vierge est transparent et son recyclage montre un changement de couleur après chaque cycle. L'indice de jaunissement augmente six fois après le cinquième cycle. Les valeurs colorimétriques sont aussi confirmées visuellement. La scission de chaînes est à l'origine de la formation de substances chromophores, qui sont difficiles à séparer, et qui sont responsables de la facilité d'absorption dans le domaine UV-visible. Le matériau devient opaque probablement à cause de la diminution de la longueur des chaînes et qui résulte en la condensation des chaînes, l'augmentation du degré de cristallisation et de la taille des cristaux [37].

### **III-5-- Décomposition du PET :**

A. Oku et collaborateurs [38], ont étudié la décomposition du PET sous l'action de l'hydroxyde de sodium (NaOH) en présence de l'éthylène glycol. Ils ont utilisé du PET en poudre qui est chauffé dans l'éthylène glycol anhydre et du NaOH de 0 à 150°C pendant 80 min, puis à 180°C pendant 15 min pour obtenir du téréphtalate de sodium (Na<sub>2</sub>TPA) et EG.

L'analyse magnétique nucléaire du proton (RMN<sup>1</sup>H) a été utilisée pour détecter l'EG résiduel. Il a été observé que le poids du PET diminue en fonction du temps et que le taux de décomposition est accéléré par l'augmentation de la température. Le temps exigé pour une décomposition complète est 80, 50, 30 et 15 min à 150, 160, 170 et 180 °C respectivement. Le rendement de AT est important à 180 °C pendant 15 min. La décomposition alcaline du

PET dans l'EG est considéré comme une méthode efficace pour la production d'acide téréphtalique (AT) et éthylène glycol (EG) pour la récupération des résidus de PET sous des conditions douces.

H .Huang et collaborateurs [39] ont étudié la décomposition des déchets de polyester en monomère DMT et EG par la méthode du méthanol supercritique. Ils ont utilisé du PET (viscosité : 0.7-1 dl/g, ayant un degré de cristallinité de 45%) issus de déchets de bouteilles. Par cette méthode, la dépolymérisation complète du PET a été réalisée. Il a été possible d'atteindre un rendement de 96.6% de DMT et de 95.5 % de EG sous une pression de 8 MPa.

G .P. karayannidis et collaborateurs [40] ont étudié le recyclage de poly (éthylène téréphtalate) et la récupération de l'acide téréphtalique pur par hydrolyse alcaline. Il a été observé que l'augmentation de la température augmente le rendement de AT, à 200°C, un rendement de AT de 98% est obtenue après une heure. Il a été observé aussi que l'addition du dioxane ou du THF dans une solution alcaline non aqueuse accélère le taux de décomposition chimique de PET. L'augmentation la concentration de KOH augmente le rendement de AT, alors que le taux d'hydrolyse observé diminue.



## **Chapitre IV : Méthodologie Expérimentale**

### **IV-1- Matériau Utilisé :**

Le PET utilisé dans cette étude est le BANGKOK V080P fourni sous forme de granulé, ses propriétés sont résumées dans le tableau suivant :

**Tableau IV-1 : Caractéristiques du PET utilisé**

| Propriétés            | unité | spécification | appareil            |
|-----------------------|-------|---------------|---------------------|
| Viscosité intrinsèque | dl/g  | 0,80          | ZIMMER WN-B010-7040 |
| L'humidité            | wt-%  | <0,4          | ZIMMER WN-B010-7109 |
| Point de fusion       | °C    | 240           | ZIMMER WN-B010-7089 |
| densité               |       | 1,40          | ZIMMER WN-B010-7016 |

### **IV-2- Préparation des Echantillons :**

La préparation des échantillons de PET issus des différents cycles d'extrusion a été effectuée au moyen d'une extrudeuse mono vis, type Controlab ayant un diamètre de vis de 25 mm et un rapport (L/D=20). Les températures qui ont été utilisées dans chaque zone sont :

- température de la zone 1 : 225°C.
- température de la zone 2 : 235°C.
- température de la zone 3 : 260°C.

La vitesse de rotation de la vis est de 25 tours/min. Chaque cycle d'extrusion a été précédé d'un étuvage soigné à 100°C pendant 24 heures.

### **IV-3 - Caractérisations Des Echantillons :**

Pour mieux cerner l'effet de recyclage du PET sur les propriétés rhéologiques, mécaniques et thermiques, plusieurs études ont été réalisées.

#### **IV-3-1- Propriétés Rhéologiques :**

L'étude des propriétés rhéologiques a été effectuée en régime permanent à une température de 260°C en utilisant un rhéomètre à capillaire du type Controlab modèle " 102 cop 10 ". La filière employée lors des essais présente une longueur de 40 mm et un diamètre de 1,8 mm alors que le piston est de 20 mm de diamètre. Avant l'extrusion de la matière, un préchauffage de 10 min est toujours effectué. Les vitesses linéaires du piston appliquées sont comprises entre 2 et 70 mm / min.

Les rhéogrammes sont obtenus à partir des paramètres expérimentaux suivants :

-contrainte de cisaillement  $\tau$  (Pa).

$$\tau = \frac{\Delta P}{4} \frac{D_c}{L_c}$$

Où  $\Delta P$  : pression appliquée (Pa).

$D_c$  : Diamètre de la filière (mm).

$L_c$  : longueur de la filière (mm).

-vitesse de cisaillement  $\gamma$  ( $\text{sec}^{-1}$ ).

$$\gamma = 8 \frac{D_p^2}{D_c^3} V_p$$

$D_p$  : Diamètre du piston (mm).

$V_p$  : Vitesse de descente du piston (mm/min).

-viscosité apparente  $\mu_a$  (Pa. Sec).

$$\mu_a = \frac{\tau}{\gamma}$$

La correction de Rabinowitsch est exprimée par la relation suivante :

$$\gamma_c = \frac{(3n+1)}{4n} \gamma$$

Où  $\gamma_c$  : vitesse de cisaillement corrigée ( $\text{sec}^{-1}$ ).

$$n : \text{L'indice d'écoulement. } n = \frac{\delta(\log \tau)}{\delta(\log \gamma)}$$

La détermination des indices d'écoulement du PET après différents cycles d'extrusion a permis de déduire leur viscosité réelle.

$$\mu_c = \frac{\tau_c}{\gamma_c}$$

#### **- Détermination de l'Indice de fluidité :**

Le but de cet essai est de mesurer l'indice de fluidité du PET après chaque cycle d'extrusion, ceci permet de mettre en évidence l'effet du recyclage sur les cycles ultérieurs de transformation du polymère. Le fluidimètre utilisé pour cet effet est de marque Ceast présentant les caractéristiques suivantes :

- Diamètre de la filière : 0,9mm.
- Longueur de la filière : 5mm.

- La charge appliquée : 1,2Kg.

La détermination de l'indice de fluidité (IF) effectuée à une température de 260°C selon la norme ASTM D1238, se fait par la mesure de la masse extrudée à travers une filière sous l'action d'une pression pendant un temps donné.

L'équation utilisée pour calculer l'indice de fluidité IF est :

$$IF = 600 \frac{m}{t} (gr / 10 min).$$

Ou  $m$  : la masse de l'échantillon (gr).

$t$  : Temps (min).

#### **IV-3-2- Propriétés Mécaniques :**

Les échantillons destinés à la détermination des propriétés mécaniques ont été préparés par moulage par compression dans une presse hydraulique type "Fixher et Kreche", à une température de 260°C sous une pression de l'ordre de 180 Kgf / cm<sup>2</sup>, pendant une durée de compression de 5 minutes précédée d'un préchauffage de 10 minutes.

##### **IV-3-2-a- Essai de Choc :**

Il est réalisé pour déterminer le comportement des éprouvettes sous l'action d'une énergie absorbée due à un choc et pour évaluer la fragilité ou la ténacité de ces éprouvettes dans les limites imposées par les conditions de l'essai. Il permet aussi de définir la zone de transition ductile- fragile.

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil du type de Ceast modèle 6546/000 et qui consiste fondamentalement en une pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau, un emplacement pour l'éprouvette, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée aux cours d'un choc. Les essais performés sont du type Izod et Charpy. Les normes selon lesquelles les essais ont été réalisés sont :

| Essai  | Norme   |
|--------|---------|
| Izod   | Iso 180 |
| Charpy | Iso 179 |

La résistance au choc pour éprouvette sans entaille est donnée par l'équation suivante :

$$a_N = \frac{A_N}{e.L} (kJ / m^2).$$

$A_N$  : Énergie moyenne absorbée (kJ).

$e$  : Épaisseur de l'éprouvette (m).

$L$  : longueur de l'éprouvette (m).

#### **IV-3-2-b- Essai de Traction :**

L'essai de traction est effectué en utilisant des éprouvettes obtenues selon la norme Iso 527-2

#### **IV-3-2-c- Essai de Dureté :**

Il est réalisé pour déterminer la dureté des éprouvettes issues des différents cycles. La méthode utilisée est du type Shore D.

#### **IV-3-3- Propriétés Thermiques :**

Les propriétés thermiques du PET sont déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) et par analyse thermogravimétrique (ATG).

##### **IV-3-3- a- Analyse Calorimétrique Différentielle :**

Les échantillons de chaque cycle de PET sont pesés précisément et placés dans une capsule d'aluminium. Les températures de transition vitreuse, de fusion et les enthalpies de fusion ont été déterminées par DSC à l'aide d'un appareil de marque Mettler Tolédo. Les essais ont été effectués en chauffant le polymère de la température ambiante à 300°C avec une vitesse moyenne de 10°C/ min.

##### **IV-3-3- b- Analyse Thermogravimétrique :**

C'est une méthode qui consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. La perte de masse et la température de décomposition pour chaque cycle de PET ont été déterminées à l'aide d'un appareil du type TGA51H 07-20.

#### **IV--4- Etude Spectroscopique Infrarouge :**

Pour pouvoir détecter l'ensemble des changements structuraux auxquels a été sujet le PET lors de sa transformation répétée, nous avons effectuée l'analyse infrarouge à transformée de Fourier. L'appareillage utilisé est du type Perkin Elmer modèle Spectrum

1000. Les résultats sont présentés sous forme de spectre dans un repère dont les coordonnées correspondent à la transmittance et au nombre d'onde du rayon électromagnétique.

## Références bibliographiques

- [1] "Matières Plastiques et Environnement", [en ligne]. Disponible sur : <http://www.amazon.fr/exec/obidos/a55n/2100068350/171-0880139-4446665htm>
- [2] " Les matières Plastiques", [en ligne]. Disponible sur : <http://www.cesifs.emse.fr/buulles/buulles-1/air/pagexain/plastiques.html>
- [3] "Traitement des Déchets Plastiques", [en ligne]. Disponible sur: <http://www.alterpresse.org/article.php3?id-article=539.htm>.
- [4] J. Scheirs, "Technology and Application", Polym. Recy. Sci, ed. John wiley and Sons, New York, PP: 121-145, (1998)
- [5] W. Gehrenstein, et F.Montagne,"Matériaux Polymères: Structure, Propriétés et Applications ", 2<sup>ème</sup> ed. Hermes Science Publications, Paris, PP: 10-24, (2000).
- [6] H. H. Kausch, N. Heymans, C.J.Plumer, P. Decroly, "Matériaux Polymères : Propriétés Mécaniques et Physiques ", ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romande, Lausanne, PP : 625-632, (2001).
- [7] "Programme des Nations Unies pour L'environnement ", Conférence sur le contrôle des mouvements transfrontières de déchets dangereux et de leur élimination, 9-13 décembre 2002, Genève [en ligne]. Genève : convention de Bâle, 2002. Disponible sur : <http://www.basel.int/meetings/cop/cop6/French/21f.pdf.htm>
- [8] J.P. Hanne Quart, "Gestion des Déchets", [en ligne]. Disponible sur : <http://www.ulb.ac.be+/22GESTION+DES+DECHETS/22+J.P.+Hannequart/29.&btnG=Recherche&.htm>
- [9] "Recyclage et Valorisations des Déchets Ménagers, l'incinération", [en ligne]. Disponible sur : <http://www.senat.fr/rap/098-415/098-41513.html>
- [10] "Le recyclage", [enligne]. Disponible sur : [http://Perso.wanadoo.fr/olivier.albenge/page\\_site/sit\\_mat/mat\\_auto/recycl.2.htm](http://Perso.wanadoo.fr/olivier.albenge/page_site/sit_mat/mat_auto/recycl.2.htm)
- [11] " V. Dentant, G. Fouret, V. Englebert - lecomte," Le Recyclage des Matières Plastiques : outil pour un module d'enseignement, deuxième partie ", [en ligne]. Disponible sur: <http://www.agers.cfwb.be/@librairie/documents/ressources/040/techno/doc/plastique.pdf.htm>
- [12] " Recyclage Chimique des Matières Plastiques", [en ligne]. Disponible sur : [http://www.ademe.fr/htdocs/publication/publipdf/plastiques\\_synth.pdf.htm](http://www.ademe.fr/htdocs/publication/publipdf/plastiques_synth.pdf.htm)
- [13] J.P. Pothet,"Technique de l'ingénieur " Traité Génie Industriel, PP: A 9730,3-12, (1993).
- [14] "Renonciation a la Consigne des Bouteilles de Boissons en PET", [en ligne]. Disponible sur: [http://www.miosphere.ch/f/trackingstorgs/pet\\_a.php.3.htm](http://www.miosphere.ch/f/trackingstorgs/pet_a.php.3.htm)
- [15] G.Choeretien, and D. Hatat,"Initiation aux Plastique et Composite, 2<sup>ème</sup> ed. Lavoisier, PP: 2-184, Paris, (1990).

- [16] "BUWAL Recyclage du PET", [en ligne ]. Disponible sur: <http://www.unwelt-scweiz.ch/buwal/fr/fachgebiete/fg-abfall/anlagen/recycling/pet.html>.
- [17] J. Zimmermann, "Polymers for Fibers", *Comprehensive Polym., Sci.*, Vol.7, 253-256, (2000).
- [18] H.Zimmermann,"New advances in poly (Ethylene Terephthalate) Polymerization and Degradation ", Vol. 51, N° 10, 923-930, (2002).
- [19] F.Pilati,"Comprehensive Polymer Science : Step Polymérisation", V.5, 305-307, (1989).
- [20] J. Bost, " Matières plastiques", tome II, 2<sup>ème</sup> éd., technique et documentation, Lavoisier, Paris, PP : 103-119, (1995).
- [21] "Les Matériaux et Objets en Matière Plastique destinés à entrer en contact avec les denrées Européennes, [en ligne]. Disponible sur : [http://europa.eu.int:80scad\\_plus/leg.fr.htm](http://europa.eu.int:80scad_plus/leg.fr.htm)
- [22] I. Okazaki, and B. Wunderlich,"Reversible melting in polymer crystals detected by Temperature-Modulated Differential Scanning Calorimetry», *Macromolecules*, Vol.30, PP: 1758-1764, (1997).
- [23] P.Y.Pennarun,"Migration a partir de bouteilles en PET recyclé : Elaboration et Valorisation d'un modèle Applicable aux Barrières Fonctionnelles", thèse de doctorat, Université de Reims Champagne – Ardenne, France, (2001).
- [24] S. A. Jabarin, and E. A. Lofgren, "Thermal Stability of PET", *Polym.Eng.sci.*Vol.24, N° 13, PP: 1056-1063, (1984).
- [25] H. Zimmermann, N.T. Kim, "Investigation on Thermal and Hydrolytic Degradation of Poly (Ethylene Terephthalate)", *Polym. Eng. Sci.*, Vol.20, PP: 680-683, (1980).
- [26] "F. Gugumus, "Plastics Additives Handbook", ed. R. Gaichter and H. Muller, Hanser Gachter, Cincinnati, PP: 1-103, New York (1993).
- [27] "Le Guide des Déchets Ménagers", [en ligne]. Disponible sur : [http://www.geneve.ch/diae/environnement/guide\\_dechets/homed.html](http://www.geneve.ch/diae/environnement/guide_dechets/homed.html)
- [28] S.Fussery, "Technique de L'ingénieur", *Traité Plastique et Composites*, PP : AM 3375, 2-06, (1997).
- [29] "Produits de Plastiques Recyclé", [en ligne]. Disponible sur : [http://www.plastics.ca/bouteillestout\\_plastique.htm](http://www.plastics.ca/bouteillestout_plastique.htm)
- [30] M. J.F. Bazin and M. M. Bernard, "Recyclage, Allégement, Logistique", [en ligne]. Disponible sur : < <http://www.embalier.com/downloadé/dossiers/1998-01-16.pdf.htm>>.
- [31] "Recyclage de PET a l'aide de fluide supercritique", [en ligne]. Disponible sur : <http://www.crif.be./crif/fr/publication/techniwatch/2003-09/recyclage.pet.09-fr.pdf.htm>
- [32] G.P. Karayamanidis, D.E. Kokkalas, D.N. Bikiaris, "Solid-State Polycondensation of Poly (Ethylene Terephthalate) Recycled from Postconsumer Soft Drink Bottles .II. *J.Appl.Polym.Sci*, Vol.56, PP : 405-410, (1995).

- [33] R. Assadi, X. Colin, J. Verdu, "Irreversible Structural Changes during PET Recycling by Extrusion", Vol.45, PP: 4403-4412, (2004).
- [34] R. Assadi «Recyclage du poly (Téréphtalate d'Éthylène)», PhD thesis, ENSAM de Paris, (2002).
- [35] M.A. Silva Spinacé, M.A. de Paoli " Characterization of Poly(Ethylene Terephthalate) After Multiple Processing", J.Appel.polym.sci. ,Vol.80 , PP : 20-25, (2001).
- [36] S. Japon, Y. Ieterrier, E. Jan-Anders, Manson, "Recycling of Poly (Ethylene Terephthalate) into closed-cell foams", Polym. Eng.and Sci. Vol.40, N°8, (2000).
- [37] S. Tan, A. Su, W.Li, E. Zhou" New Insight into Melting and Crystallization behavior in Semicrystalline Poly (Ethylene Terephthalate)", J. Polym. Sci. Vol. 38, PP: 53-60 (2000).
- [38] A. Oku, L.C. Hu, E. Yamada, "Alkali Decomposition of Poly (Ethylene Terephthalate) with Sodium Hydroxide in Nanoaqueous Ethylene Glycol: a Study on Recycling of Terephthalic. Acid and Ethylene Glycol", J. Appl. Polym. Sci. Vol.63, PP: 595-601, (1997).
- [39] X. Huang, X. Wen, X. Chen, Shao, "The Resourcization Study of Decomposition of waste polyester bottl monomer DMT and EG with super critical methanol", [en ligne]. Disponible sur : <http://www.chinacp.com/eng/cpconfer/iccp01/iccp37.htm>
- [40] G.P. Karayannidis, A.P. Chatziavgoustis, D.S. Achilias, "Poly (Ethylene Terephthalate) Recycling and Recovery of Pure Terephthalic Acid by Alkaline Hydrolysis", Adv. Polym. Tech., Vol. 21, N°4, PP: 250-259, (2002).





## Résumé :

U terme de ce travail dans lequel des études rhéologique, mécanique, thermiques et spectrale ont été entreprises, nous pouvons mettre les conclusions suivantes : La contrainte de cisaillement augmente légèrement avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement et diminue en augmentant le nombre de cycle d'extrusion. - La chute notable de la viscosité avec le nombre de cycle d'extrusion est directement liée aux divers processus de dégradation dont essentiellement les dégradations thermique, thermo-oxydante et mécanique qui ont largement contribué à la réduction de masse moléculaire à travers les coupures de chaînes du polymère au cours des ses extrusions répétées.

M-K : Recyclage ; PET ; Chaînes du polymère ; Etrusions répétées

## Abstract :

At the end of this work, which included rheological, mechanical, thermal, and spectral studies, we can draw the following conclusions: Shear stress increases slightly with increasing shear rate and decreases with increasing number of extrusion cycles. The significant drop in viscosity with increasing number of extrusion cycles is directly related to various degradation processes, primarily thermal, thermo-oxidative, and mechanical degradation, which largely contributed to the reduction in molecular mass through polymer chain breakage during repeated extrusions.

M-K : Recycling; PET; Polymer chains; Repeated extrusions