



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



Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued
Faculté de la Technologie

Mémoire de Fin d'Etude
En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies
Filière : Industries pétrochimiques
Spécialité : Raffinage et Pétrochimie

Présenté par :
BOUDJELKHA Mohammed Toufik
BANNI Ahmed Chaouki

Thème

**Valorisation des produits d'origine pétrolières :
cas des matières plastiques
Etude bibliographique**

Soutenu le 28/05/2017

Devant le Jury :

Mr. BELFAR Med Lakhdar	Président	M.C.A	Université d'El Oued.
Mr. MENACEUR Souhila	Examineur	M.A.A	Université d'El Oued.
Mr. BOUGHEZAL Abdel Salem	Rapporteur	M.A.A	Université d'El Oued.

2016/2017

Remerciements

Louange à Dieu qui nous a donné le courage, la puissance, et la patience pour terminer ce modeste travail.

Nous tenons à remercier particulièrement *Mr.A.BOUGHEZAL*, notre encadreur pour nous avoir bien suivi durant notre travail et de nous faire profiter de son savoir, ainsi de ses conseils, et pour toute l'aide, les remarques constructives qui nous ont permis d'améliorer ce travail, et qui grâce à elles nous avons pu réaliser nos objectifs

Merci, à tous les amis qui nous ont soutenus et encouragé pendant toute cette épreuve.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

*À mon père et ma mère, pour leur amour inconditionnel
et leurs encouragements incessants*

*À mes frères et sœurs : Brahim, Samir, Youcef, Adel,
Karim, Wassim, Salima, Aicha, Karima.*

Et à tous mes proches de près et de loin

*À mon binôme : Med Toufik, pour tous les efforts qu'il
on fournis pour ce travail*

*À mon cher professeur : BOUGHEZAL pour son aide
et soutien continus*

*À Mes amis : Kamel, Kassem, Toufik, Abbes, Mahmoud,
Azzedine, Khaireddine, Bachir.*

Ahmed Chaouki

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

*À mon père et ma mère, pour leur amour inconditionnel
et leurs encouragements incessants*

À mes frères

À Mes amis

Mohammed Toufik

Résumé :

Le pétrole brut constitue la première source de production des matières plastiques ou polymères. Ces dernières occupent une place très importante dans le domaine de la pétrochimie et leur production et développement ne cesse de s'amplifier d'un jour à l'autre, ce qui explique leur présence exponentielle dans la nature. Malheureusement cette présence contribue fortement à la pollution de l'environnement.

La valorisation et le recyclage de ces matières plastiques font l'objet de plusieurs sujets de recherche et nous exposons par cette étude les principaux procédés de recyclage et de valorisation de quelques produits et matières de grande consommation et utilisation quotidienne, à savoir le PVC, le PE, le PET, ...etc.

Mots-clés : le pétrole brut, valorisation, recyclage, environnement, matières plastiques.

ملخص :

النفط الخام هو المصدر الاول لإنتاج المواد البلاستيكية او البوليمرات. وتحتل هذه الاخيرة مكانة هامة جدا في مجال البتروكيميا، ومازال انتاجها وتطويرها يتوسعان من يوم الى اخر، مما يفسر وجودها الهائل في الطبيعة. وهذا الوجود يساهم بشكل كبير في التلوث البيئي.

ان التثمين واعادة تدوير هذه المواد البلاستيكية موضوع من عديد مواضيع البحث ونقدم في هذه الدراسة العمليات الرئيسية لإعادة وتثمين بعض المنتجات والمواد الأكثر استهلاكاً واستعمالاً يومياً، وهي البولي كلوريد الفينيل، البولي تيريفتلات الإيثيلين، البولي إيثيلين.....الخ.

الكلمات المفتاحية: البترول الخام، التثمين، اعادة التدوير، البيئة، المواد البلاستيكية.

Sommaire :

Introduction générale :	1
-------------------------------	---

Chapitre I :

I. Définitions :	3
I.1. Monomères :	3
I.2. Polymères :	3
I.3. Matières plastiques :	4
II. Fabrication et transformations des matières plastiques :	5
III. Classification des polymères :	6
III.1. Classification basée sur la source :	6
Polymères naturels :	6
Polymères semi-synthétiques :	6
Polymères artificiels :	6
III.2. Classification basée sur la structure des polymères :	6
Selon la composition basique du polymère :	6
Selon l'arrangement des chaînes de polymères :	7
III.3. Classification selon le mode polymérisation :	7
Polymères d'addition :	7
Polymères de condensation :	7
III.4. Classification selon le comportement thermique :	8
Les thermoplastiques :	8
Les thermodurcissables :	8
Les élastomères :	8
IV. Réactions de polymérisation :	8
IV.1. Généralités :	8
IV.2. Classification des réactions de polymérisation :	9
IV.2.1. Réactions de polymérisation par étapes :	9
IV.2.2. Réactions de polymérisation en chaîne :	10

V. Mise en forme des matières plastiques :	11
V.1. Moulage par injection :	12
V.2. Thermoformage :	13
V.3. Moulage par soufflage :	13
V.4. Moulage par extrusion :	14
VI. Propriétés des polymères :	14
VI.1. Propriétés physiques des polymères :	14
VI.1.1. La masse volumique :	14
VI.2. Propriétés mécaniques :	15
VI.2.1. La résistance et la contrainte :	15
VI.3. Propriétés thermiques :	16
VI.3.1. La température :	16

Chapitre II :

I. Introduction :	18
II. Définition :	18
III. Principaux types de vieillissement :	18
III.1. Vieillissement physique :	18
III.1.1. Vieillissement par migration d'adjuvants :	18
III.1.2. Vieillissement par absorption de solvants :	19
III.1.3. Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif :	20
III.2. Vieillissement chimique :	20
III.2.1. Coupure de chaînes statistiques :	21
III.2.2. Dépolymérisation :	21
III.2.3. Réticulation :	22
III.2.4. Oxydation :	23
III.3. Dégradation thermique :	23
III.4. Dégradation photochimique :	23
IV. Les impacts de déchets plastiques sur l'homme et son environnement :	24
IV.1. Les impacts sur la nature :	24

IV.1.1. Sur le paysage :	24
IV.1.2. Sur les sols :	25
IV.1.3. Sur l'air :	25
IV.2. Les risques sanitaires chez l'homme :	26
Chapitre III :	
I. Valorisation des déchets plastiques :	28
I.1. Valorisation énergétique :	28
I.2. Valorisation chimique :	29
I.2.1. Thermolyse :	29
I.2.2. Ajout de réactifs chimiques :	29
I.3. Recyclage mécanique :	30
II. Synthèse bibliographique des travaux de recherches :	30
II.1. Recyclage et valorisation de PET :	30
II.1.1. Travaux de A. Dehghani et <i>all</i> :	30
II.1.2. Travaux de R. Lopez-Fonseca et <i>all</i> :	31
II.1.3. Travaux de Mohammed Nahid Siddiqui et <i>all</i> :	32
II.1.4. Travaux de P. Kannan, et <i>all</i> :	33
II.1.5. Travaux de A. Pticek Sirocie et <i>all</i> :	34
II.1.6. Travaux de Ashraf Mansour Habib Mansour, Subhi A. Ali :	35
II.1.7. Travaux de Brahim Safi et <i>all</i> :	35
II.2. Recyclage et valorisation du PVC :	36
II.2.1. Travaux de Chongqing Wang et <i>all</i> :	36
II.2.2. Travaux de Chongqing Wang, Hui Wang :	37
II.2.3. Travaux de Mishane.C. P.B. de Araujo et <i>all</i> :	38
II.2.4. Travaux de H. Yuan et <i>all</i> :	39
II.3. Recyclage et valorisation de PE :	39
II.3.1. Travaux de Ahmed K. Jassim :	39
II.3.2. Travaux de Laura C. Lerici et <i>all</i> :	40
II.3.3. Travaux de Maria Del Remedio Hernandez et <i>all</i> :	41

II.3.4. Travaux de Chinnathan Areeprasert et <i>all</i> :	41
II.3.5. Travaux de Mohammed Saleem Khan et <i>all</i> :	42
II.3.6. Travaux de D.S. Achilias et <i>all</i> :	43
II.4. Recyclage et valorisation de PS :	44
II.4.1. Travaux de H. Ukei et <i>all</i> :	44
II.4.2. Travail de Ayhan Demirbas :	45
II.5. Recyclage et valorisation de PP :	45
II.5.1. Travaux de Neeraj Mishra et <i>all</i> :	45
II.5.2. Travaux de Su-Hwa Jung et <i>all</i> :	46
II.5.3. Travaux de Dadi V. Suriapparao, R. Vinu :	47
II.6. Recyclage et valorisation d'équipement électriques et électroniques (WEEE) :	48
II.6.1. Travaux de E. Kantarelis et <i>all</i> :	48
II.6.2. Travaux de B.M. Caballero :	49
II.6.3. Travaux de Yamila V. Vasquez, Silvia E. Barbosa :	50
II.6.4. Travaux de S. Yokoyama and M. IJI :	51
II.6.5. Travaux de Wessim Aksa et <i>all</i> :	52
II.6.6. Travaux de Luca Rosi et <i>all</i> :	53
II.7. Recyclage et valorisation d'autres types de plastiques :	54
II.7.1. Travaux de Karima Aoudia et <i>all</i> :	54
II.7.2. Travaux de W. Kaminsky, M. Predel, A. Sadiki :	55
II.7.3. Travaux de Takaharu Nakagawa, Motonodu Goto :	56
II.7.4. Travaux de Pinero Hernanz et <i>all</i> :	57
II.7.5. Travaux de Einara Blanco et <i>all</i> :	57
II.7.6. Travaux de Kenji Ōkubo, Taichi Sugeno, Hideyuki Tagaya :	58
II.7.8. Travaux de Logan Jeremy Brown, et <i>all</i> :	59
Conclusion générale :	61
References	

Liste des figures :

Fig.I.1. Polystyrène (PS)	03
Fig.I.2. Styrène	03
Fig.I.3. Image de quelques objets en matière plastique	04
Fig.I.4. Etapes d'obtention des polymères	05
Fig.I.5	08
Fig.I.6. Appareillage utilisé pour le moulage par injection	12
Fig.I.7. Les différentes étapes du moulage par soufflage	12
Fig.I.8. Appareillage utilisé pour le moulage par extrusion	13
Fig.I.9. Grandeurs caractéristiques déterminées à partir des courbes contrainte-déformation (essai de traction) pour différents types de matériaux	15
Fig.II.1. Schématisation des principaux mécanismes physiques de perte d'adjuvants.....	18
Fig.II.2. Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère	18
Fig.II.3. Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif d'un tuyau de polyéthylène.....	19
Fig.II.4. Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires	20
Fig.II.5. Réaction de dépolymérisation amorcée par coupure statistique	21
Fig.II.6. Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel	03
Fig.II.7	23
Fig.III.1. Variation des propriétés mécanique en fonction du taux de la charge	29
Fig.III.2. Rendement de BHET dans la glycolyse de PET en présence des plusieurs catalyseurs dans la condition connue	30
Fig.III.3. Mécanisme de réaction PET avec du méthanol pour produire DMT et EG	31
Fig.III.4. Étapes impliquées dans un processus typique de gazéification	31
Fig.III.5. Processus de dépolymérisation du PET	32

Fig.III.6. Utilisation de bouteilles de plastique dans le bâtiment	33
Fig.III.7. Les échantillons de mortier auto-compactage avec une différence en déchets plastiques.....	34
Fig.III.8. Flux de lixiviation WPBs par HCL pour recyclage	35
Fig.III.9. Procédé de flottation pour la séparation par flottation de PVC et de PET.	36
Fig.III.10. Optimisation du poids du catalyseur pour la dégradation catalytique des déchets de plastique LDPE	37
Fig.III.11. Exemple de ciment plastique produit dans cette recherche avec un trou	38
Fig.III.12. S Rendement des produits obtenus de la thermodégradation des polymères sur zéolite H-Y	38
Fig.III.13. Rendement des composés volatils en dégradation thermique à 400 ° C et en pyrolyse avec HZSM-5 à 200 et 300 °C	39
Fig.III.14. Optimisation du poids du catalyseur pour la dégradation catalytique des déchets de plastique LDPE	40
Fig.III.15. Système d'un réacteur a lit fixe	41
Fig.III.16. Récupération de styrène monomère et du dimère par la dégradation catalytique de PS à 623 K.	42
Fig.III.17. Analyse élémentaire du mazout	44
Fig.III.18. Distribution des aromatiques BTX dans l'huile par rapport à la température de réaction.....	45
Fig.III.19. Composition de l'huile obtenue à partir de pyrolyse micro-onde de 5 g de PP avec différent susceptors à une puissance de micro-onde de 450W et PP : taux de graphite de 100...	46
Fig.III.20.	47
Fig.III.21. Echantillons de matières plastiques dérivé de téléphones utilisés.....	48
Fig.III.22 Courbes stress-strain de mélanges physiques et compatibiliseurs avec 2% et 20% de SAN.....	48
Fig.III.23. Processus de Pulvérisation et de séparation des déchets PWB.	49
Fig.III.24.	50

Fig.III.25. Des échantillons de déchets WEEE utilisent, les claviers et les organes de l'ordinateur.....	51
Fig.III.26. Contrainte à la rupture des matériaux composites en fonction de l'énergie du traitement	52
Fig.III.27. Schéma de débit de la plante de pyrolyse du lit fluidisé.	53
Fig.III.28. Effet de la température.	54
Fig.III.29. Schéma Recyclage des CFRC dans sch_2O , effet du KOH (0.5 M) sur le pourcentage en poids de la résine éliminé	54
Fig.III.30. Schéma simplifiés d'un procédé de gazéification de déchets pneu intégré à un système à cycle combiné (IGCC).....	55
Fig.III.31. Produits de réaction de la résine PPS dans le méthanol.....	56
Fig.III.32. Conversion d'énergie (EC) des produits de pyrolyse.....	57

Liste des tableaux :

Tableau.I.1. Différents types de polymères et leurs applications	04
Tableau.III.1. Le PCI des polymères les plus courants et d'autres matériaux	27
Tableau.III.1. Les niveaux de contamination des produits obtenus après le broyage à moins de 3 mm et le traitement utilisant des opérations d'une unité différente de traitement minéral	36
Tableau.III.2. Valeur de chauffage inférieur de matières premières et récupération de produit et d'énergie	40
Tableau.III.3. Distribution de produits en pyrolyse plastique (% en poids de déchets)	43

Liste des Abréviation :

PE : Polyéthylène.

PET : Poly téréphtalate d'éthylène.

BHET : bis (2-hydroxyethyl) téréphtalate.

DMT : Diméthyle-téréphtalate.

PP : Polypropylène.

PVC : Polychlorure de vinyle.

PS : Polystyrène.

PA : Polyamide.

PC : Polycarbonate.

HDPE : Polyéthylène haute densité.

LDPE : Polyéthylène base densité.

UV : Ultraviolet.

T_g : La température de transition vitreuse.

T_f : La température de la fusion.

PMMA : Le poly (méthacrylate de méthyle).

PCI : Pouvoir Calorifique Inferieur.

PCS : Pouvoir Calorifique Supérieur.

EG : Glycol d'éthylène.

Zn(Ac)₂ : L'acétate de zinc.

Na₂CO₃ : Le carbonate de sodium.

KMnO₄ : Le permanganate de potassium.

HCl : Chlorure d'hydrogène.

WPBs : Déchets d'ampoules pharmaceutiques.

DPM : Déchets de plastique municipaux.

HZSM-5 : la zéolite Haute Socony Mobil-5.

BaO : L'oxyde de baryum.

Ni : Nickel.

BTX : Benzène, Toluène et Xylène.

HTSG: High Température Steam Gasification.

HTP : High Température Pyrolyse.

PWBs : déchets moule de cartes à circuit imprimés.

WEEE : Déchets d'équipement électriques et électroniques.

CE : Epoxy-based chain exténuer.

rABS : Recycles d'acrylonitrile-butadiène-styrène.

WTR : Les déchets pneu en caoutchouc.

DGTR : Les grandes déchets pneu en caoutchouc.

IGCC : Integrated Gasification Combined Cycle.

PLA: poly (l-latic acid).

PPS : poly (p-phénylène sulfure).

FRP : Matières plastiques renforcée par fibre.

SFC : Un copolymère styrène-acide fumarique.

KOH : L'hydroxyde de potassium.

NaOH : L'hydroxyde de sodium.

Introduction générale :

La production de divers types de matières plastiques dans le monde a été considérablement augmentée pendant des années avec un développement continu et une grande partie d'entre eux est utilisée pour la production de biens de consommation d'emballages et d'autres produits à court terme et près de la moitié des produits en plastiques se termine comme un déchet.

La complexité (moléculaire et structurale) des matières polymères ainsi que leur composition (additifs, adjuvants, pigments et colorants...etc.) rend leur réutilisation de plus en plus difficile. Le rejet de ces matériaux, après usage, a des conséquences indésirables sur l'environnement et la santé humaine. Cependant, une bonne méthode de recyclage et de valorisation permet une diminution de ces conséquences.

Les méthodes traditionnelles de l'élimination des déchets plastiques consistent en l'incinération et la mise en décharge et sont déversés dans les mers et les océans provoquant ainsi un grave endommagement aux organismes vivants et à l'environnement. Plusieurs travaux de recherches, actuellement, sont accentués sur l'invention de nouvelles méthodes de valorisation y compris la production d'énergie et la fabrication de nouveaux matériaux...

L'objectif de cette étude est d'aborder les aspects les plus importants de déchets plastiques et ses effets sur l'environnement et l'homme ainsi que les solutions (méthodes) proposées dans la littérature pour l'élimination et la valorisation de ces matières.

- Le premier chapitre est un rappel de généralités et de notions fondamentales sur les polymères, les types, les procédés de leur obtention, les méthodes de préparation et leurs propriétés.
- Le deuxième chapitre est une étude des aspects de dégradation des polymères et l'effet de déchets plastiques sur l'environnement, l'homme, l'animale et l'air.
- Le troisième chapitre est une synthèse bibliographique consacré aux différents travaux de recherches sur les procédés et techniques utilisées pour le recyclage et la valorisation des déchets plastiques.

CHAPITRE 01

Généralités sur les matériaux polymères

I. Définitions :

I.1. Monomères :

Les monomères sont généralement des simples molécules organiques, dont le noyau est essentiellement constitué d'un atome de carbone et des atomes d'hydrogène, d'azote, plus éventuellement des atomes de chlore, fluor, soufre, etc., reliés entre eux par des liaisons covalentes [1, 2].

La matière principale utilisée dans la synthèse de monomères est constituée principalement par des fractions pétrolières issues de la distillation du pétrole brut et d'hydrocarbures légers (éthane, propane, butane) provenant du gaz naturel ou du gaz de raffinerie, une des matières de base de l'industrie pétrochimique est constituée par les coupes de naphta, dont le point d'ébullition varie entre 100 et 140°C (naphta léger) et entre 200 et 220°C (naphta lourd) [3].

I.2. Polymères :

Le nom de polymère est dérivé du grec *poly* et *meros* signifiant respectivement *plusieurs* et *parties*, un grand nombre de matériaux synthétiques sont des polymères, des molécules géantes constituées de chaînes ou de réseaux de petites unités répétitives appelées monomères [4, 5].

Certaines comme le polypropylène ou le Téflon, sont synthétiques, les matières plastiques sont simplement des polymères qui peuvent être transformés (mise en forme).

Le polystyrène s'écrit :

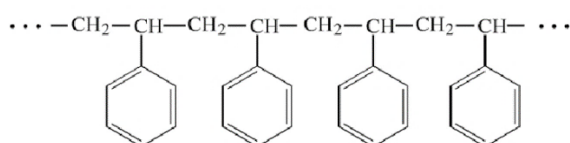


Fig.I.1. Polystyrène (PS).

L'unité constitutive de ce polymère est constituée par le groupe d'atomes suivant :

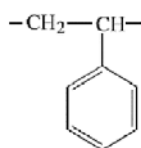


Fig.I.2. Styrène.

Monomères	Polymères	Applications
Ethylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Polyéthylène (PE) $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n$	Emballage d'aliments, films plastiques, flacons, bidons.
Propène $\text{CH}_2=\text{CH}$ $\quad\quad\quad\text{CH}_3$	Polypropylène (PP) $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n$ $\quad\quad\quad\text{CH}_3$	Objets moulés résistants, récipients, valises, pare-chocs.
Chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\text{CH}$ $\quad\quad\quad\text{Cl}$	Polychlorure de vinyle (PVC) $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n$ $\quad\quad\quad\text{Cl}$	Tuyau, canalisations, bouteilles, volets.
Styrène $\text{CH}_2=\text{CH}$ $\quad\quad\quad\text{C}_6\text{H}_5$	Polystyrène (PS) $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n$ $\quad\quad\quad\text{C}_6\text{H}_5$	Casiers de réfrigérateurs, mobilier transparent, jouets.

Tableau.I.1. Différents types de polymères et leurs applications.

I.3. Matières plastiques :

Le terme **Plastiques** désigne communément une famille, toujours plus nombreuse, de produits constitués de macromolécules (ou polymères) caractérisés par la répétition du même groupe d'atome appelé monomère. Cette dernière diffère d'un polymère à l'autre et détermine en grand partie les propriétés physiques et thermomécaniques du produit fini (après mise en œuvre) [6].



Fig.I.3. Image de quelques objets en matière plastique.

II. Fabrication et transformations des matières plastiques :

Après avoir été extrait du sous-sol, le pétrole brut est envoyé dans une raffinerie. Le pétrole brut est un mélange complexes des différentes familles chimique (aromatiques, naphténiqes, paraffinées), qu'il faut séparer pour pouvoir les exploiter. En raffinant le pétrole, on obtient :

- Du fioul pour le chauffage.
- Du gaz, du kérosène et de l'essence pour les moyens de transport.
- Du naphta, transforme dans les usines chimiques.

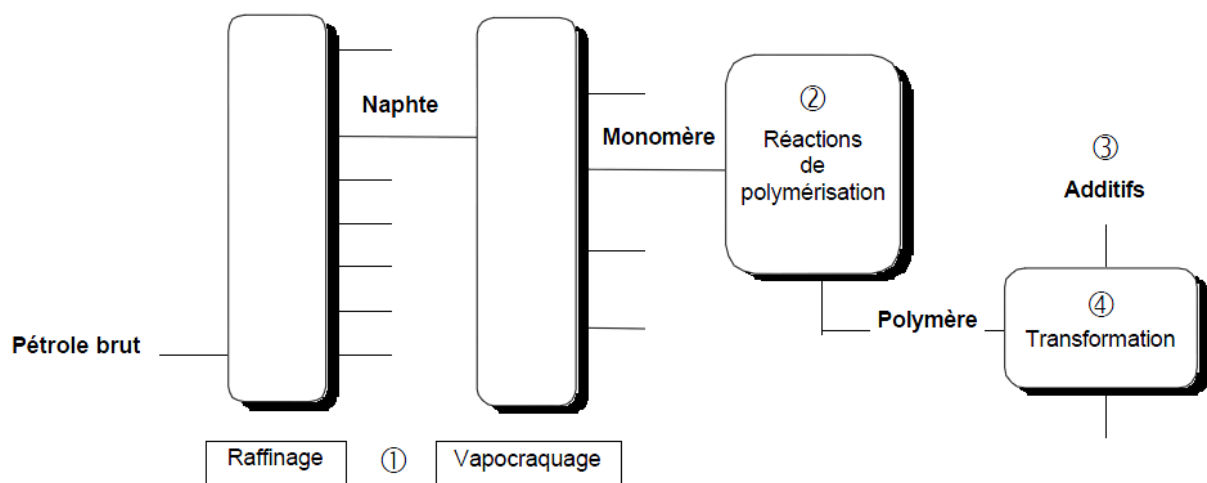


Fig.I.4. Etapes d'obtention des polymères.

La première étape consiste à séparer les constituants du pétrole, grâce au procédé de distillation fractionnée, car les constituants du pétrole ont des masses différentes et donc des points d'ébullition différents. Sous l'action de la chaleur, les molécules se transforment en gaz et s'élèvent dans la tour de distillation.

Elles se condensent progressivement. Le naphta se condense entre 180 °C et 40 °C. Il doit ensuite être transformé, lors de la phase de craquage. Par ce traitement on obtient de petites molécules, qui contiennent entre 2 et 7 atomes de carbone appelées monomères, des produits chimiques de base pour la fabrication des matières plastiques [7].

III. Classification des polymères :

Il y a plusieurs types de classifications des polymères basées sur certaines considérations spéciales à savoir [8]:

III.1. Classification basée sur la source :

Dans ce type de classification, il y a trois catégories :

a. Polymères naturels :

Sont obtenus à partir de sources végétales ou animales, exemples : coton, cellulose, protéines, caoutchouc naturel (1, 4 cis-polyisoprène), soie naturel, etc [9].

b. Polymères semi-synthétiques :

Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels [10].

c. Polymères artificiels :

Sont produits par des réactions de polymérisation en chaîne ou polycondensation, comme le plastique (polyéthylène), fibres synthétiques (nylon 6,6) et caoutchouc synthétiques [11].

III.2. Classification basée sur la structure des polymères :

La structure d'un polymère dépend de la composition de l'unité de base de polymère et de l'arrangement des chaînes, ils peuvent être classés comme suit [12]:

1. Selon la composition basique du polymère :

a. Homopolymères :

Le polymère est constitué d'unités de monomère similaires, par exemples : le polyéthylène est synthétisé par polymérisation d'un seul monomère qu'est l'éthylène [12].

b. Copolymère :

Le polymère est constitué de chaînes contenant deux ou plusieurs différents types de monomères [12].

2. Selon l'arrangement des chaînes de polymères :

a. Polymères linéaires :

Chaque unité monomère est liée à deux autres unités monomères de chaque côté, formant une chaîne linéaire continue. Exemples de nylon, du polyéthylène, du PVC, du caoutchouc naturel, etc [8].

b. Polymères ramifiés :

Il y a des chaînes polymériques primaires et les ramifications secondaires sont des petites chaînes attachées aux chaînes principales.

c. Polymères réticulés :

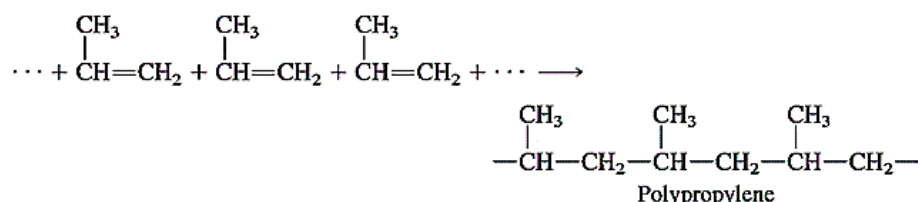
A partir de monomères trifonctionnels ou multifonctionnels, on pouvait obtenir des polymères dont les chaînes formaient un réseau tridimensionnel.

III.3. Classification selon le mode polymérisation :

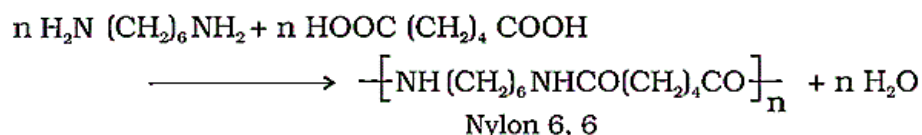
Les polymères peuvent être aussi classés selon le mode de polymérisation en deux groupes :

a. Polymères d'addition :

Les polymères d'addition sont obtenus à partir de monomères différents, généralement deux, porteurs de fonctions chimiques à chacune de leur extrémité. Exemples du propylène qui se polymérise en polypropylène sous pression et haute température et en présence d'un catalyseur [13].

**b. Polymères de condensation :**

Les polymères de condensation diffèrent de ceux d'addition par le fait que la réaction entre les groupes fonctionnels des deux monomères différents a lieu avec la perte (élimination) d'une petite molécule, généralement de l'eau.

**III.4. Classification selon le comportement thermique :**

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types :

a. Les thermoplastiques :

Ils sont constitués de macromolécules linéaires ou ramifiées, la cohésion entre les chaînes moléculaires est assurée par des liaisons secondaires (Van de Waal ou hydrogène...), ils sont sensibles à l'effet de la température et des solvants, l'arrangement des chaînes peut leur conférer une structure soit amorphe, soit semi-cristalline [14].

b. Les thermodurcissables :

Un thermodurcissable est un produit (poudre à mouler solide ou résine liquide) qui se transforme irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble que l'on qualifie de thermo durci [15].

c. Les élastomères :

Ce sont des matériaux amorphes, ils sont constitués de macromolécules linéaires avec quelques pontages entre les chaînes, ces liaisons étant assurées par des atomes (S, C ou O), la réaction chimique conduisant à ces liaisons covalentes entre chaînes s'appelle la vulcanisation.

IV. Réactions de polymérisation :**IV.1. Généralités :**

Les polymères sont synthétisés en reliant des molécules de monomère entre elles par des liaisons chimiques covalentes, cette réactivité chimique des monomères résulte de la présence de groupes fonctionnels capables de former des liaisons chimiques avec les autres molécules de monomère.

Une molécule de monomère comporte au moins un groupe fonctionnel, chaque groupe fonctionnel contient un ou plusieurs sites réactifs capables de former une liaison chimique avec une autre molécule de monomère [16].

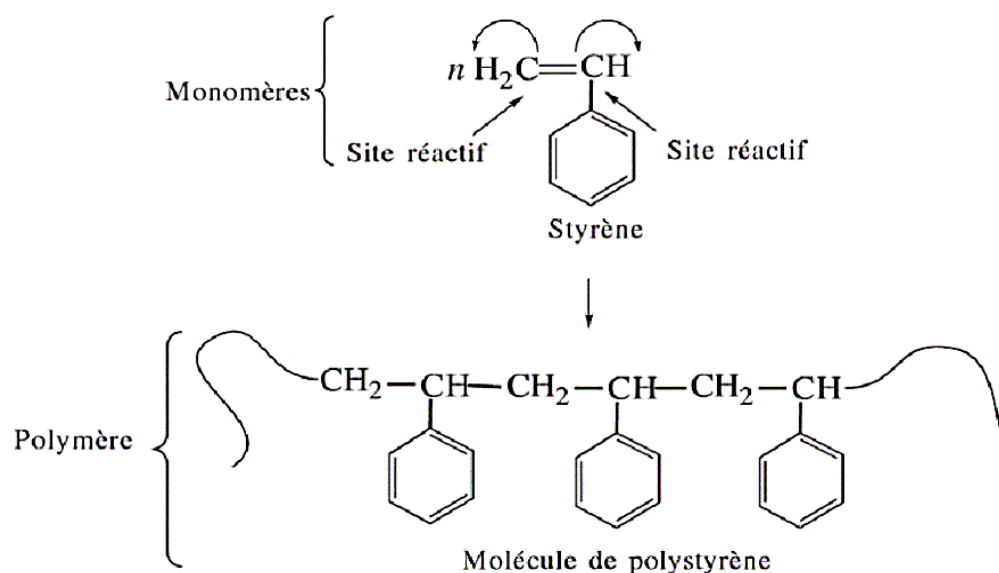


Fig.I.5. Polymérisation de styrène au polystyrène.

IV.2. Classification des réactions de polymérisation :

On distingue habituellement deux grandes méthodes de synthèse des polymères :

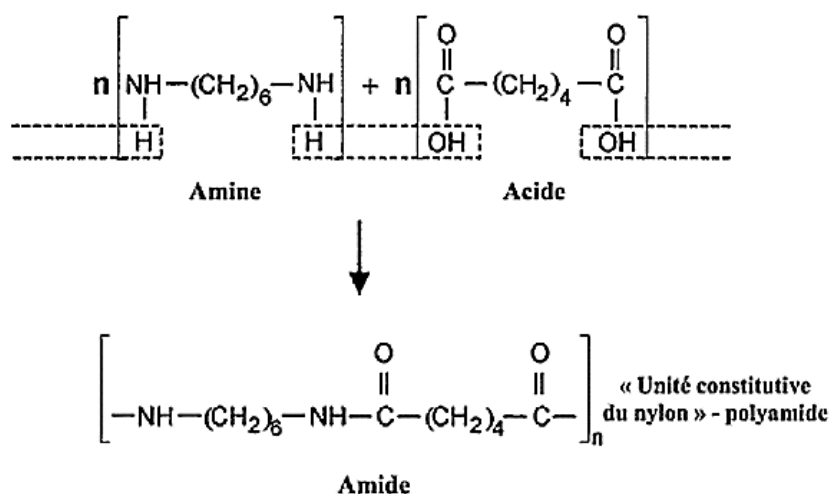
IV.2.1. Réactions de polymérisation par étapes :

La formation de macromolécules résulte de réactions successives entre deux fonctions chimiques (X, Y, ...) portées par des molécules comportant au moins deux fonctions chimiques, les réactions se produisent par simple chauffage ou en présence de catalyseur, elles s'arrêtent lorsque l'on refroidit le milieu actif ou lorsque l'un des réactifs initiaux est consommé par la réaction chimique.

Les réactions qui éliminent à chaque étape des petites molécules comme H₂O un alcool ou HCL..., sont appelées réactions de polycondensation.

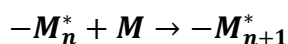
Les réactions où les monomères réagissent sans élimination de molécules, sont appelées réactions de polyaddition [17].

Exemple de polycondensation à partir de deux monomères :



IV.2.2. Réactions de polymérisation en chaîne :

Une réaction de polymérisation en chaîne est une réaction au cours de laquelle une molécule **M** est additionnée sur un centre actif porté par la chaîne macromolécules en cours de croissance, si l'on appelle **M_n^{*}** une chaîne active pour laquelle **DP = n**, la polymérisation peut être schématisée par [18]:



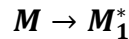
* Désigne un centre actif radicalaire, cationique, anionique ou organométallique.

IV.2.2.1. Les différentes étapes lors de la polymérisation en chaîne :

La polymérisation en chaîne passe par trois étapes importantes :

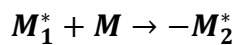
- **Amorçage :**

Ce terme désigne la réaction au cours de laquelle une molécule monomère M est transformée en centre actif M_1^* .



- **Propagation (ou croissance) :**

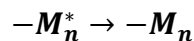
Il s'agit de l'étape au cours de laquelle se répètent un grand nombre d'additions successives de molécules monomères sur le centre actif ainsi formé :



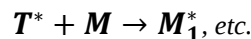
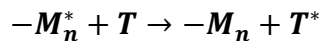
- **Terminaison :**

Cette étape peut donner lieu :

- Soit à la disparition du centre actif



- Soit à son transfert sur une autre molécule du milieu, laquelle à son tour, génère une nouvelle chaîne :



IV.2.2.2. Les différents types de polymérisation en chaîne :

L'étape d'amorçage est l'étape la plus importante dans le processus de la polymérisation, il existe plusieurs moyens d'amorceur la polymérisation en chaîne qui dépendent non seulement de la nature du monomère mais aussi de la nature du centre actif :

On distingue quatre types de polymérisation en chaîne :

- La polymérisation radicalaire, dans laquelle le centre actif est un radical M_i^* .
- La polymérisation anionique, dans laquelle le centre actif est un carbanion M_i^- .
- La polymérisation cationique, dans laquelle le centre actif est un carbocation M_i^+ .
- La polymérisation par complexe de coordination, dans laquelle la géométrie du centre actif est contrôlée [19].

V. Mise en forme des matières plastiques :

Dans la fabrication des objets en matière plastiques, l'industrie utilise principalement trois techniques : l'injection, l'extrusion et le thermoformage.

Vue les propriétés thermique et chimiques de la matière vierge (polymères sortant des unités de production), les polymères sont généralement utilisés avec l'ajout d'additifs à savoir [20]:

- **Des lubrifiants**, pour faciliter les opérations de moulage.
- **Des stabilisants**, pour empêcher les dégradations dues à la chaleur, à la lumière ou à l'attaque de produits chimiques, en particulier de l'oxygène, qui provoque, par oxydation, le vieillissement des matériaux.
- **Des plastifiants**, pour améliorer la souplesse des produits.
- **Des charges** (fibres de verre, talc, calcaire, farine de bois), pour augmenter la dureté et la résistance au choc.
- **Des fongicides** et des bactéricides.
- **Des antistatiques** pour limiter les phénomènes électrostatiques.
- **Des pigments et colorants**.

V.1. Moulage par injection :

Lors du moulage par injection, la matière plastique, introduite sous forme de granulés ou poudre, est fluidifiée par chauffage (Fig. a). Sous l'action d'un piston, le fluide obtenu est injecté dans le moule, dont il prend la forme (Fig. b). Les produits thermoplastiques sont alors refroidis, puis démoulés (Fig. c).

Le procédé peut être aussi appliqué aux thermodurcissables, mais dans ce cas, la matière est introduite dans le moule avant que la polymérisation ne soit terminée. Le produit est encore chauffé, avant d'être démoulé, afin d'assurer le durcissement définitif [20].

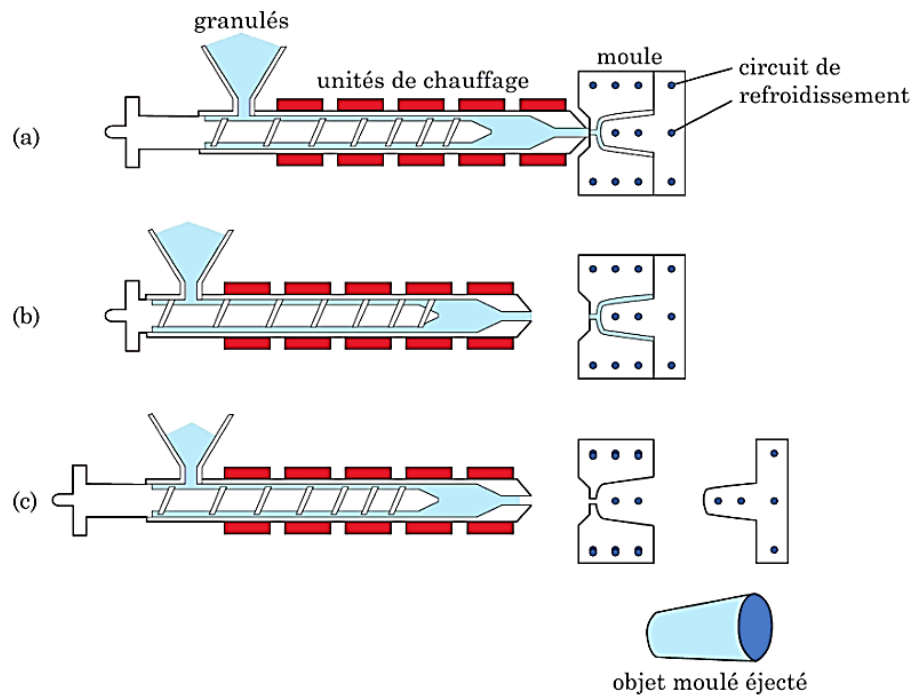


Fig.I.6. Appareillage utilisé pour le moulage par injection.

V.2. Thermoformage :

Le thermoformage consiste à préparer la matière sous forme de plaque et lors du chauffage, une presse est appliquée sur la plaque pour lui donner la forme désirée. Cette méthode est aussi bien appliquée pour les thermoplastiques que pour les thermodurcissables. Dans ce dernier cas, la pression est appliquée au cours du chauffage et est maintenue durant la réticulation du polymère. Le thermoformage est très fréquemment utilisé pour tout ce qui est destiné à l'emballage [20].

V.3. Moulage par soufflage :

Une éprouvette (pré forme) préparée par injection est soufflée à chaud dans un second moule. La matière s'étire et se gonfle jusqu'à prendre la forme du nouveau moule avant l'ouverture de ce dernier.

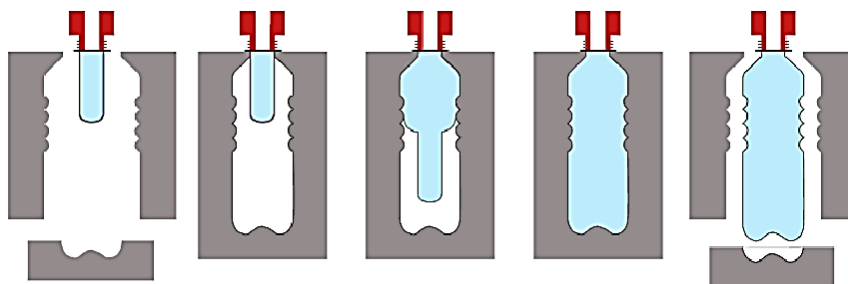


Fig.I.7. Les différentes étapes du moulage par soufflage.

V.4. Moulage par extrusion :

Cette méthode est utilisée pour fabriquer des tuyaux, des tubes profilés, des films, des fils, etc. La matière plastique fluidifiée par chauffage et entraînée par une vis sans fin, traverse une filière de forme appropriée. L'extrusion est un procédé continu. Il est notamment utilisé dans les tréfileries pour gainer des câbles [20].

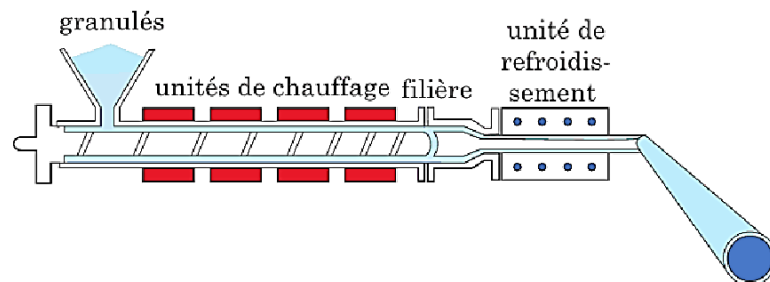


Fig.I.8. Appareillage utilisé pour le moulage par extrusion.

VI. Propriétés des polymères :

Les propriétés de matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques. Leur module d'élasticité est en générale inférieur de deux ordres de grandeur à celui des métaux.

Les caractéristiques de résistance peuvent différer seulement d'un ordre de grandeur. Hormis les paramètres spécifiques ou matériaux (masse molaire, taux de ramification, mobilité des chaînes, taux de réticulation, ...), et les conditions extérieures (humidité, agents chimiques, température, vitesse de sollicitation, type et intensité des contraintes appliquées) [21].

VI.1. Propriétés physiques des polymères :

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, une des caractéristiques physiques générales des polymères est :

VI.1.1. La masse volumique :

La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui au plus largement contribue à leur diffusion. En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques [21].

La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone).

VI.2. Propriétés mécaniques :

VI.2.1. La résistance et la contrainte :

Les grandeurs caractéristiques permettant de comparer le comportement mécanique des différents matériaux sont définies ci-dessous et illustrées sur Figure (I.9).

- Contrainte au seuil d'écoulement :

Définie comme la contrainte en traction pour laquelle la pente de la courbe (σ - ϵ) s'annule pour la première fois.

- Résistance en traction:

Elle caractérise, comme son nom l'indique la contrainte maximale supportée par l'éprouvette pendant l'essai de traction.

- Contrainte d'allongement :

Définie comme la contrainte en traction pour laquelle la courbe (σ - ϵ) est décalée, par rapport à la courbe initialement linéaire, d'une distance correspondante à un allongement de x %.

- Contrainte à la rupture:

Elle est déterminée à la rupture de l'éprouvette (quand il n'y a pas seuil d'écoulement et donc de contrainte ou qu'il n'est pas possible de déterminer la contrainte à x % allongement).

- La résistance en flexion :

Elle est calculée selon des normes et pour les thermoplastiques ductiles.

- La contrainte en compression :

Elle est mesurée sur des petites éprouvettes d'essai, pour limiter le risque de flambage, il est important de noter que dans l'essai de traction, puisque ces défauts morphologiques peuvent se fermer sous l'effet de pression. Pour cette raison, la résistance en compression des matériaux polymères est généralement plus élevée que la résistance en traction.

- La résistance en cisaillement:

Elle peut être déterminée à partir des éprouvettes cylindriques, soumis à une sollicitation de torsion. Les déformations non homogènes des éprouvettes sont à éviter pendant l'essai. La résistance en cisaillement est généralement mieux définie à partir de la résistance en traction.

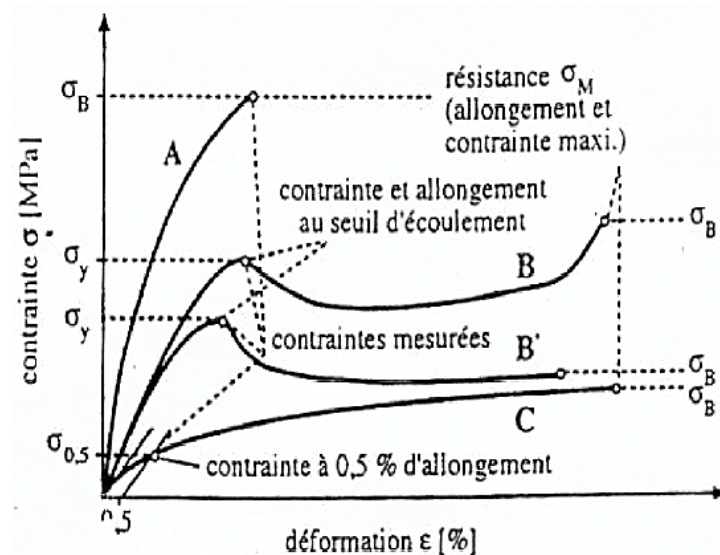


Fig.I.9. Grandeurs caractéristiques déterminées à partir des courbes Contrainte – déformation (essai de traction) pour différents types de matériaux.

A : fragiles, B, B' : ductiles avec seuil d'écoulement, C : ductile sans seuil d'écoulement.

VI.3. Propriétés thermiques :

VI.3.1. La température :

La température de transition vitreuse " T_g " et la température de la fusion " T_f " sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères. La température de transition vitreuse est particulièrement importante pour les polymères amorphes. Notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement.

Les zones cristallines ne fondent que bien au-delà température de transition vitreuse.

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < température de fusion < Température de décomposition thermique.

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température [21].

CHAPITRE 02

*Dégradation des polymères et ses effets sur
l'environnement*

I. Introduction :

Au cours du temps et selon les modes d'utilisation des matières plastiques, on observe souvent une altération des propriétés des polymères, altération qui peut entraîner la mise hors service de ces produits. Le vieillissement des matières plastiques se manifeste par une dégradation, souvent lente mais toujours irréversible de leurs propriétés.

Des effets de cette dégradation découlent la notion de « durée de vie » du matériau c'est à dire le temps nécessaire pour qu'une propriété (physique, chimique, ou électrique) atteigne un seuil au – dessous duquel le matériau devient inutilisable [5].

II. Définition :

Le terme de **Vieillessement** définit l'ensemble des processus chimiques et physiques irréversibles se produisant, au cours du temps, dans un matériau. Pour des conditions extérieures comme (température, agents chimiques, radiations UV ...) [21].

III. Principaux types de vieillissement :

III.1. Vieillessement physique :

Le terme vieillissement physique englobe tous les processus conduisant à une altération irréversible des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification chimique de la structure des macromolécules constituant le matériau.

Le vieillissement physique peut résulter de :

- Modifications de la configuration spatiale des macromolécules.
- Phénomène du transport (pénétration de solvants, migration d'adjuvants).
- Phénomène de surface (fissuration milieu tensioactif) [22].

III.1.1. Vieillessement par migration d'adjuvants :

Au cours du temps, ces adjuvants peuvent migrer ou s'évaporer hors des matériaux, dans tous les cas le départ de l'adjuvant se traduit par la perte des propriétés qu'il était censé d'apporter au polymère [5, 22].

Les principaux mécanismes physiques de perte d'adjuvants sont schématisés sur la figure (II.1).

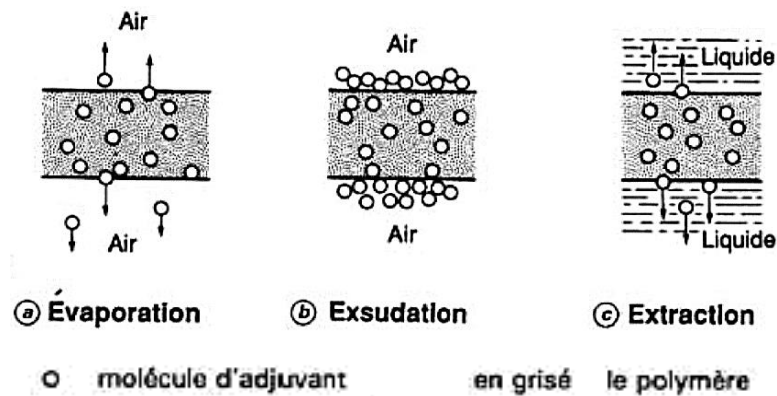


Fig.II.1. Schématisation des principaux mécanismes physiques de perte d'adjuvants.

III.1.2. Vieillessement par absorption de solvants :

Les solvants, dont l'eau, sont de petites molécules qui peuvent pénétrer entre les chaînes moléculaires du polymère. Ce faisant, les solvants agissent comme des plastifiants et, parce qu'ils augmentent la distance entre ces chaînes, la valeur du module d'élasticité du matériau diminué [5].

La pénétration de solvants a pour conséquence le gonflement du polymère aussi la plastification qui se traduit par une modification du comportement mécanique du matériau [22].

La pénétration d'un solvant dans un polymère est schématisée sur la figure (II.2).

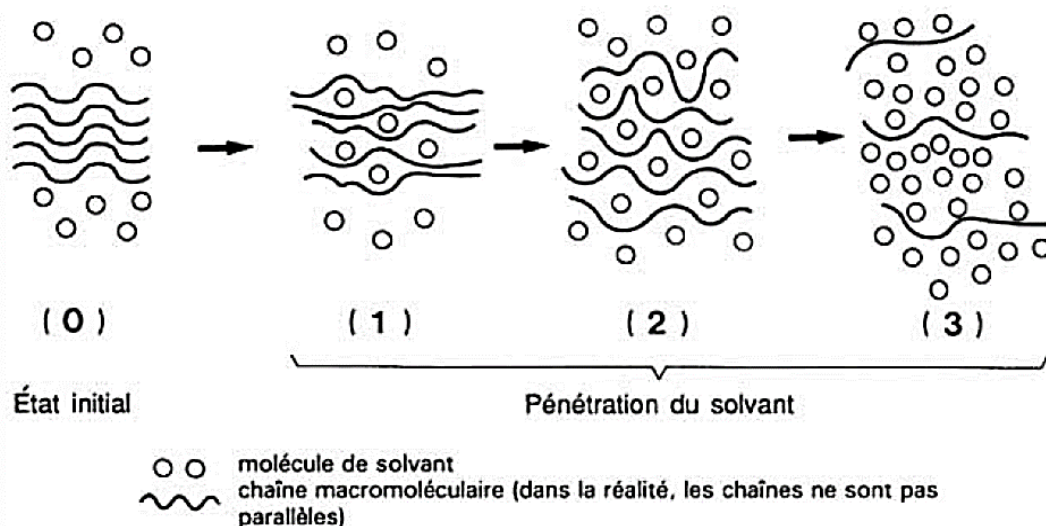


Fig.II.2. Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère.

III.1.3. Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif :

En milieu tensioactif, sous l'action de contraintes mécaniques, des fissurations peuvent se produire dans certains cas. Le phénomène de fissuration est lié au développement de forces de tension superficielle à l'interface polymère liquide [23].

La figure (II.3) montre un tuyau de PE monté sur un embout de PVC. Pour faciliter le glissement entre le tuyau et l'embout, l'installateur avait utilisé un savon liquide, qui constitue un milieu tensioactif. Des fissures sont apparues et se sont propagées en quelques jours [5].



Fig.II.3. Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif d'un tuyau de polyéthylène.

III.2. Vieillissement chimique :

On appelle vieillissement chimique tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau (polymère ou ses adjuvants) sous l'influence de l'environnement. En pratique, le vieillissement chimique se superpose souvent à un vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrents [21].

Les principaux types généraux de réaction intervenant lors du vieillissement chimique sont les suivants :

- Coupure de chaînes statistiques.
- Dépolymérisation.
- Réticulation.
- Oxydation.

III.2.1. Coupure de chaînes statistiques :

Les coupures de chaînes statistiques se produisent sur des sites distribués de manière aléatoire dans le réseau macromoléculaire. Une grande variété de mécanismes chimiques peut être la cause de coupure statistique des chaînes. On peut citer la thermolyse, coupure β , l'hydrolyse et la radiolyse [21].

Sur le plan de la structure, ces coupures de chaînes provoquent une diminution de la masse moyenne dans le cas des polymères linéaires et une diminution du taux de réticulation dans le cas des polymères tridimensionnels. Les propriétés physiques telles que les propriétés optiques, élastiques et thermiques sont très peu affectées par les coupures de chaînes statistiques.

Cependant, les coupures de chaînes affectent considérablement les propriétés mécaniques car elles sont responsables de la fragilisation du matériau [24].

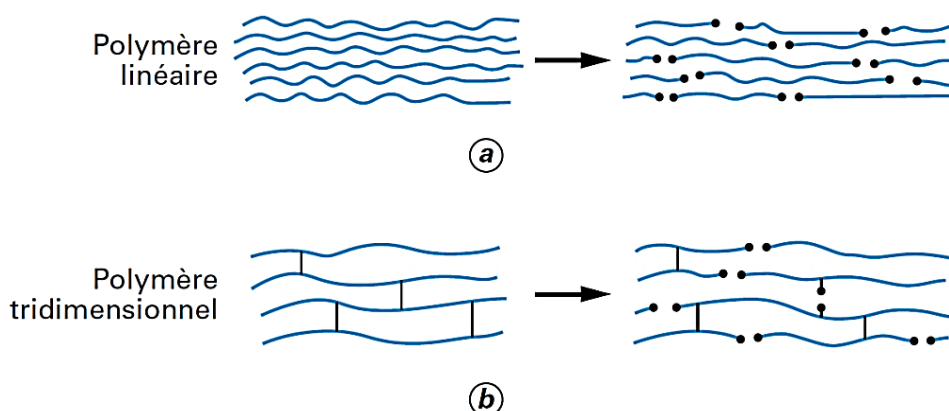


Fig.II.4. Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires.

III.2.2. Dépolymérisation :

La dépolymérisation est un cas particulier de la réaction de coupure de chaînes, elle conduit à l'élimination d'un fragment moléculaire (monomère) et à une diminution très faible et rapide de la masse moléculaire.

Une coupure de chaîne crée un site actif qui déstabilise la liaison monomère voisine et entraîne l'élimination séquentielle de molécules du monomère.

La dépolymérisation est donc l'inverse de la polymérisation, elle est d'autant plus facile que l'énergie de liaison monomère – monomère est faible [24].

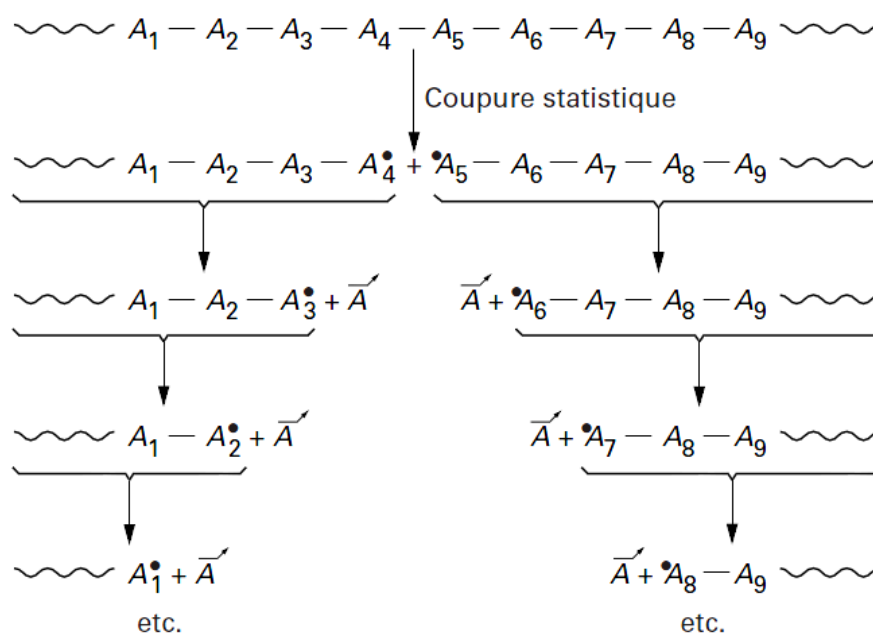


Fig.II.5. Réaction de dépolymérisation amorcée par coupure statistique.

III.2.3. Réticulation :

La réticulation est la réaction conduisant à la formation de ponts covalents entre les segments de chaînes voisines, elle se traduit par une diminution de la mobilité moléculaire.

Dans le cas des polymères linéaires de taux de réticulation modérés, la réticulation se traduit par l'apparition de chaînes plus ramifiées de masses moléculaires plus élevées que les chaînes initiales [24].

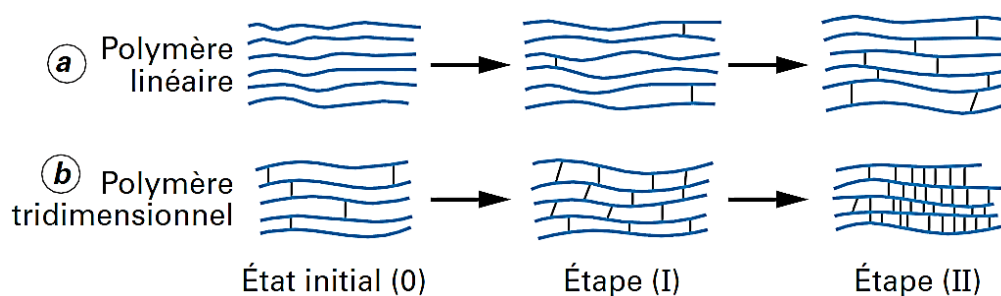


Fig.II.6. Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel.

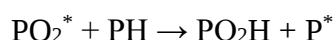
III.2.4. Oxydation :

L'oxydation est une réaction en chaîne amorcée par la rupture d'une liaison en radicaux libres, elle se traduit par l'accumulation de groupes tels que $-OH$ et $>C=O$, la stabilité d'un matériau dépend de la présence de liaisons faibles [21].

Le mécanisme d'oxydation des polymères, se compose essentiellement de trois étapes et qui peut être écrit comme suit :

- **Amorçage** : Polymère ou impureté $\rightarrow P^*$ (radicaux)

- **Propagation** : $P^* + O_2 \rightarrow PO_2^*$



- **Terminaison** : $PO_2^* + PO_2^* \rightarrow$ produits inactifs

Divers mécanismes de terminaison sont possibles :



III.3. Dégradation thermique :

Une élévation de température, que ce soit pendant l'utilisation du matériau ou pendant sa mise en œuvre entraîne une dégradation thermique des matières plastiques imputable à la modification de la structure des chaînes macromoléculaires.

Cette dégradation thermique peut provoquer soit une rupture des chaînes (cas du polyéthylène PE), soit une dépolymérisation (cas du polyméthylméthacrylate PMMA), soit une réaction sur les groupes latéraux (formation d'HCl au cours de la pyrolyse du chlorure de polyvinyle PVC). A la limite, la dégradation thermique peut provoquer une combustion, réaction fortement exothermique [5].

III.4. Dégradation photochimique :

La dégradation des matières plastiques par l'effet des rayonnements ultraviolets entraîne une diminution de leur résistance à la rupture. L'irradiation aux UV peut par ailleurs amorcer l'action de l'oxygène. Sous l'action de photons U.V (longueurs d'onde comprises entre 200 et 400 nm), il y a excitation de certains groupes chimiques, ce qui peut entraîner la rupture des molécules [5].

IV. Les impacts de déchets plastiques sur l'homme et son environnement :

Les matières plastiques rejetées dans la nature, particulièrement les sachets, participent à l'enlaidissement des paysages. Elles constituent aussi une menace pour les animaux et ont des influences négatives sur les sols et l'atmosphère. Elles présentent également des risques sanitaires pour les hommes surtout par le biais de la réutilisation et de certaines pratiques (méthode de remplissage des sachets plastiques, propagation de produits toxiques...).

IV.1. Les impacts sur la nature :

Selon la littérature il existe des impacts sur les paysages, le sol et l'air.

IV.1.1. Sur le paysage :

La nuisance visuelle des déchets plastiques rejetés dans la nature est un fait frappant qui s'observe sur les terrains vagues, dans les rues, les dépôts d'ordures et même sur les arbres.

Le poids très faible des sachets plastiques et surtout le fait d'être facilement transportés par le vent font que ces derniers s'accrochent au moindre obstacle. Le paysage se trouve ainsi encombré par les sachets plastiques surtout à l'entrée et à la sortie des grandes villes.

Les effets néfastes des matières plastiques sur la nature prennent de l'ampleur du fait de la dégradation des systèmes de collecte et d'élimination et touchent aussi bien les quartiers planifiés que les espaces périphériques, cela contribue à accroître les effets néfastes des matières plastiques sur la nature du fait de leur caractère non biodégradable surtout l'environnement quantitatif du paysage par les sachets plastiques. Les sachets usages sont visibles partout [25].



Fig.II.7. Des déchets plastiques rejetés.

IV.1.2. Sur les sols :

Les matières plastiques non biodégradables rejetés dans la nature sont des substances relativement stables contre lesquelles les micro-organismes du sol agissent difficilement. Le plastique non biodégradable reste intact, dans une décharge ou le compost a muri du fait de la lenteur de son processus de dégradation.

La présence des plastiques dans le sol présente également certains risques qui peuvent être liés à la nature même du plastique. Les échanges avec le sol en eau et en air peuvent être perturbés et gêner le métabolisme naturel.

Ces plastiques affectent gravement le sol parce qu'ils empêchent aussi le passage des rayons ultraviolets, nécessaires au déroulement normal du processus physiologique des plantes. La présence des plastiques à la périphérie immédiate des végétaux peut également la compétition végétale dans le biotope [25].

IV.1.3. Sur l'air :

Les effets directs de la matière plastique jetée dans la nature sur l'atmosphère du milieu ne sont pas encore évidents. Les sachets jetés contiennent souvent des matières organiques fermentescibles (débris de viandes, de poissons ou d'autres produits alimentaires...), qui pourrissent avec la température et le temps. Il se dégage ainsi, des gaz et des odeurs nauséabondes.

L'inhalation des gaz émis par l'incinération du plastique serait aussi à l'origine de certaines maladies, les incinérations de matières plastiques contenues dans les amas d'ordures ménagères émettent du gaz toxique qui aurait des propriétés cancérogènes. Cette toxicité vient du gaz émis qui exerce des impacts négatifs, selon le type de plastique sur tous les êtres vivants. La respiration de la fumée chez les sujets sensibles entraîne des allergies de toutes sortes et une insuffisance respiratoire.

Mais il semblerait qu'il faut une grande quantité de plastiques pour que le péril plastique affecte considérablement l'atmosphère. Néanmoins il est quand même nécessaire de donner l'alerte car les quantités de déchets plastiques évoluent à la hausse [25].

IV.2. Les risques sanitaires chez l'homme :

Ils sont souvent occasionnés par des pratiques de réutilisation dont font l'objet les sachets et dans certains cas les bouteilles plastiques rejetés dans les déchets urbains. En fonction de leur usage initial, certains contenaient auparavant des aliments, d'autres des produits toxiques. Dans tous les cas, il existe des risques sanitaires car les déchets urbains constituent le siège d'une multitude de vecteurs de différentes maladies.

Probablement cette pratique fait des sachets plastiques de vecteurs de maladies au niveau de la population, les sachets peuvent être utilisés plusieurs fois pour la conservation de viande, poissons et autres produits, cela peut donner lieu à des contaminations bactériennes [25].

CHAPITRE 03

Techniques de recyclage et procédés de valorisation

I. Valorisation des déchets plastiques :

L'ensemble d'opération permettant de réintroduire un déchet dans un processus de production ou de lui conférer une nouvelle valeur d'usage [26].

Il existe trois techniques principales de recyclage et de valorisation des déchets :

I.1. Valorisation énergétique :

La valorisation énergétique ou recyclage thermique consiste à transformer un déchet en énergie thermique et ceci grâce à son potentiel calorifique. Cette énergie sera utilisée pour la production de chaleur et/ou d'électricité [26, 27].

La valorisation énergétique s'applique à tous les types de plastiques et surtout à ceux qui n'ont pas été triés ou qui ont été contaminés par d'autres déchets ou qui sont composés d'un mélange de polymères [27].

Les déchets plastiques constituent un apport calorifique non négligeable qui peut être valorisé par récupération de la chaleur produite utilisable sous forme d'énergie électrique, le tableau suivant représente le PCI (pouvoir Calorifique Inferieur) des polymères les plus courants ainsi que celui d'autres matériaux et matières en comparaison [28] :

Polymères	PCI Polymères pur (MJ/Kg)	PCI Déchets (MJ/Kg)
PP	44	24
PE	43	22
PS	40	22
PET	22	12
PVC	17	9
Fioul domestique	44	
Aluminium fin	31	25
Houille	29	
Bois	1	

Tableau.III.1. Le PCI des polymères les plus courants et d'autres matériaux.

I.2. Valorisation chimique :

Lorsque les polymères de base ou des plastiques sont dissociés pour donner des composés chimiques utilisables pour de nouvelles applications. Ces composés peuvent être des monomères ou des oligomères [26].

La valorisation chimique s'applique aux matériaux thermoplastiques et thermodurcissables, elle a lieu par chauffage ou par ajout des réactifs.

I.2.1. Thermolyse :

La thermolyse s'applique aux polymères synthétisés par polymérisation en chaîne. Comme exemples de thermolyse on peut citer :

- **La pyrolyse** : réaction de décomposition thermique allant de 400 °C à 900 °C et sous pression réduite, procédé conduit à des hydrocarbures liquides ou gazeux utilisables ultérieurement dans les raffineries [6].
- **L'hydrogénation** : c'est le traitement par l'hydrogène et la chaleur des macromolécules qui sont craquées en huiles carbonées utilisables dans les raffineries et les usines de produits chimiques [28].
- **La gazéification** : les plastiques sont chauffées en présence d'air ou d'oxygène. Le gaz de synthèse résultant est constitué de monoxyde de carbone et d'hydrogène qui peut être utilisables dans la production de méthanol, d'ammoniac [28].

I.2.2. Ajout de réactifs chimiques :

Cette méthode s'applique aux polymères synthétisés par polymérisation par étapes. Le réactif peut être :

- **Le solvant** : On parle alors de solvolysse, hydrolyse (eau), aminolysse (amine), ammonolysse (ammoniaque), glycolysse (éthylène glycol), méthanolysse (méthanol). La solvolysse du PET peut par exemple donner :
 - L'acide téréphtalique par hydrolyse en milieu basique (NaOH).
 - Le téréphtalate de bis (2-hydroxyéthyle) par glycolysse.
 - Le téréphtalate de diméthyle par méthanolysse.
- **Autre que le solvant** :
 - Un acide.
 - Un ester de carbonate comme le carbonate diphényle [27].

I.3. Recyclage mécanique :

Lorsque la matière du déchet est réintégrée, sans destruction de sa structure chimique, dans la production d'un nouvel objet. Les plastiques utilisés dans ce cas sont ceux qui ont été triés et qui n'ont pas été contaminés.

Les déchets sont collectés, triés, lavés (si nécessaire) et fragmentés par broyage et éventuellement par micronisation, puis séchés. Ces fragments sont ensuite utilisés directement ou après compoundage par extrusion suivi par une granulation.

II. Synthèse bibliographique des travaux de recherches :

II.1. Recyclage et valorisation de PET :

II.1.1. Travaux de A. Dehghani et all :

Leur travail consiste en la valorisation de l'un des thermoplastiques les plus utilisés en domaine du flaconnage des eaux et boissons gazeuses qu'est le **PET**. La valorisation est basée sur l'incorporation d'une fibre végétale traitée (fibre de palmier dattier) dans la matrice du polymère recyclé.

Le matériau obtenu, par extrusion, et à différents taux de fibre (0 à 15% en poids) est un composite de propriétés mécaniques remarquables figure (III.1.). Le traitement de la fibre permet une bonne adhésion entre celle-ci et le **PET** recyclé. Ce matériau valorisé trouve ses potentiels d'utilisation, surtout, dans des applications internes.

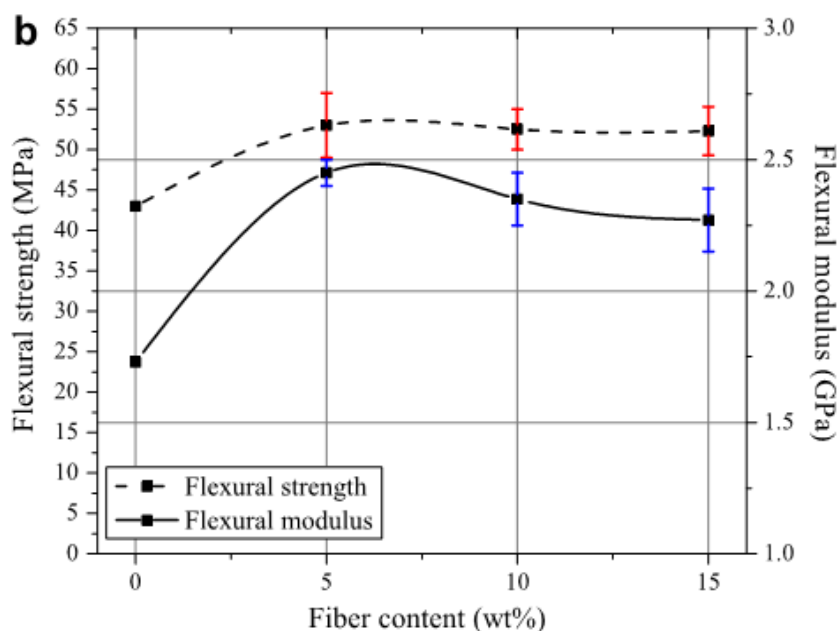


Fig.III.1. Variation des propriétés mécanique en fonction du taux de la charge.

II.1.2. Travaux de R. Lopez-Fonseca et *all* :

Dans ce travail, la glycolyse des granulés des déchets du **PET** a été effectuée en utilisant de l'éthylène glycol (EG) en excès en présence de différents produits chimiques simples, agissant comme catalyseurs, à savoir l'acétate de zinc et du carbonate de sodium, le bicarbonate de sodium, le sulfate de sodium et le sulfate de potassium, pour récupérer les monomères bis (téréphtalate de 2-hydroxyéthyle) (BHET).

Les rendements élevés ($\approx 70\%$) du (BHET) ont été obtenus avec $(\text{Zn}(\text{Ac})_2)$ et (Na_2CO_3) comme catalyseurs de dépolymérisation à 196°C avec un rapport molaire **PET** : catalyseur de 100 : 1 en présence de glycol.

Bien que le rendement de l'acétate de zinc est plus élevé, mais le carbonate de sodium est un catalyseur efficace et écologique pour la glycolyse.

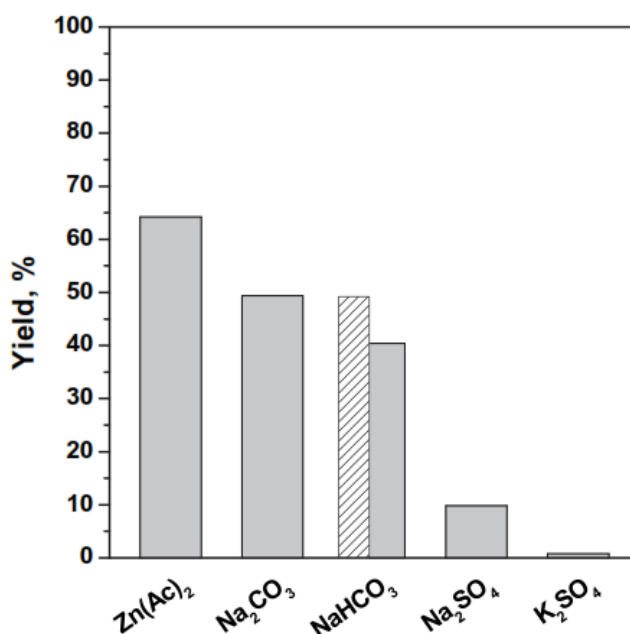


Fig.III.2. Rendement de BHET dans la glycolyse de PET en présence des plusieurs catalyseurs dans la condition connue.

II.1.3. Travaux de Mohammed Nahid Siddiqui et *all* :

Les déchets provenant des bouteilles de poly (téréphtalate d'éthylène) (**PET**) recyclés, sont traités par la pyrolyse méthanoïque (méthanolyse) c.-à-d. avec du méthanol en utilisant l'acétate de zinc comme catalyseur dans un réacteur à micro-ondes étanché dans lequel la pression et la température sont contrôlées et enregistrées.

La dépolymérisation du (PET) ou dégradation adéquate se produit à des températures supérieures à 180 °C, au cours de la 5^{ème} jusqu'au 10^{ème} minutes du départ. Il en résulte que cette technique de recyclage est simple et bénéfique.

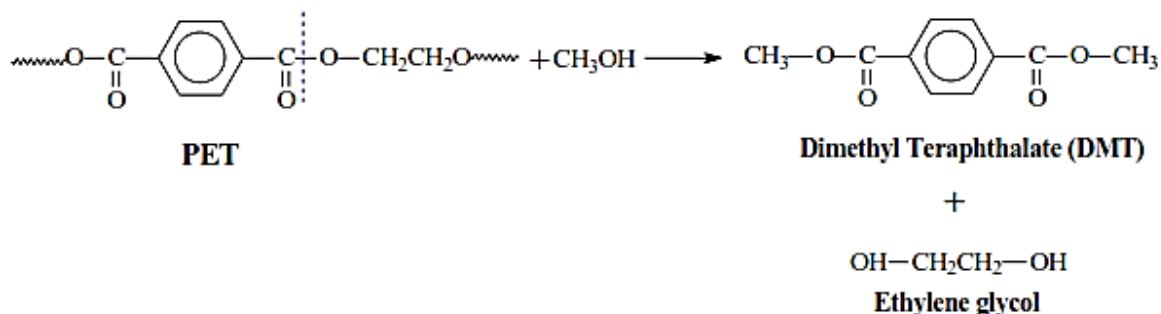


Fig.III.3. Réaction du PET avec du méthanol pour produire le DMT et l'EG.

II.1.4. Travaux de P. Kannan, et all :

Ce travail consiste en la valorisation d'énergie de la co-gazéification des mélanges de déchets de polymères de grande diffusion à savoir le polyéthylène (PE) et le poly éthylène téréphtalate (PET).

Le mélange du PET avec le PE à un effet positif significatif sur le rendement de la production du gaz de synthèse et valeur calorifique inférieure.

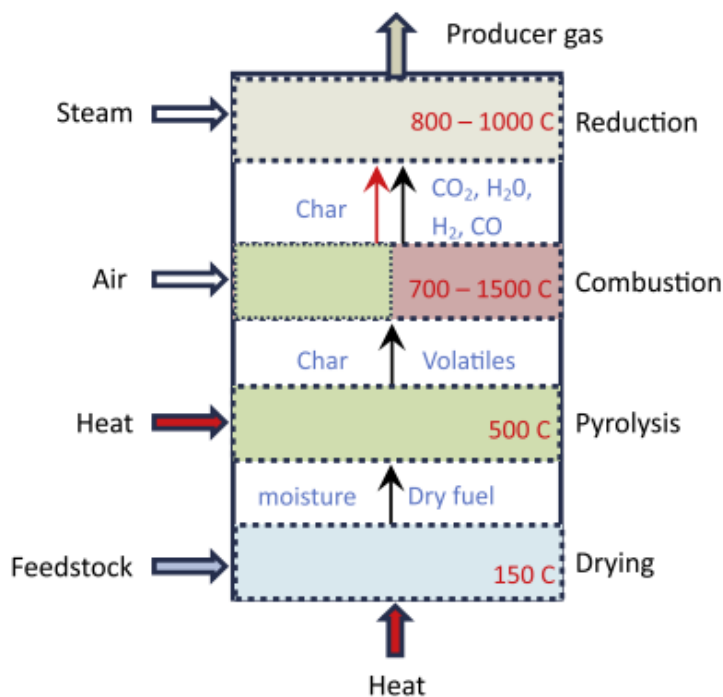


Fig.III.4. Étapes impliquées dans un processus typique de gazéification.

II.1.5. Travaux de A. Pticek Sirocie et *all* :

L'objectif de ce travail est d'étudier le recyclage chimique des déchets bouteilles de poly-éthylène-téréphtalate (**PET**) par procédé de glycolyse. La réaction de glycolyse a été réalisée à trois températures et temps différents : 170, 180, 190 °C et 1, 3, 6 heures respectivement avec un rapport de poids en éthylène glycol (EG) dans le **PET** 1 :18 et l'acétate de zinc comme catalyseur.

La réaction de glycolyse conduit à la formation de monomères bis (2-hydroxyethyl) téréphtalate (BHET) et d'éthylène glycol ainsi que divers types d'oligomères de PET.

A partir des résultats de caractérisation, les oligomères obtenus sont thermiquement très stable. Ils peuvent être utilisés pour obtenir d'autres polymères.

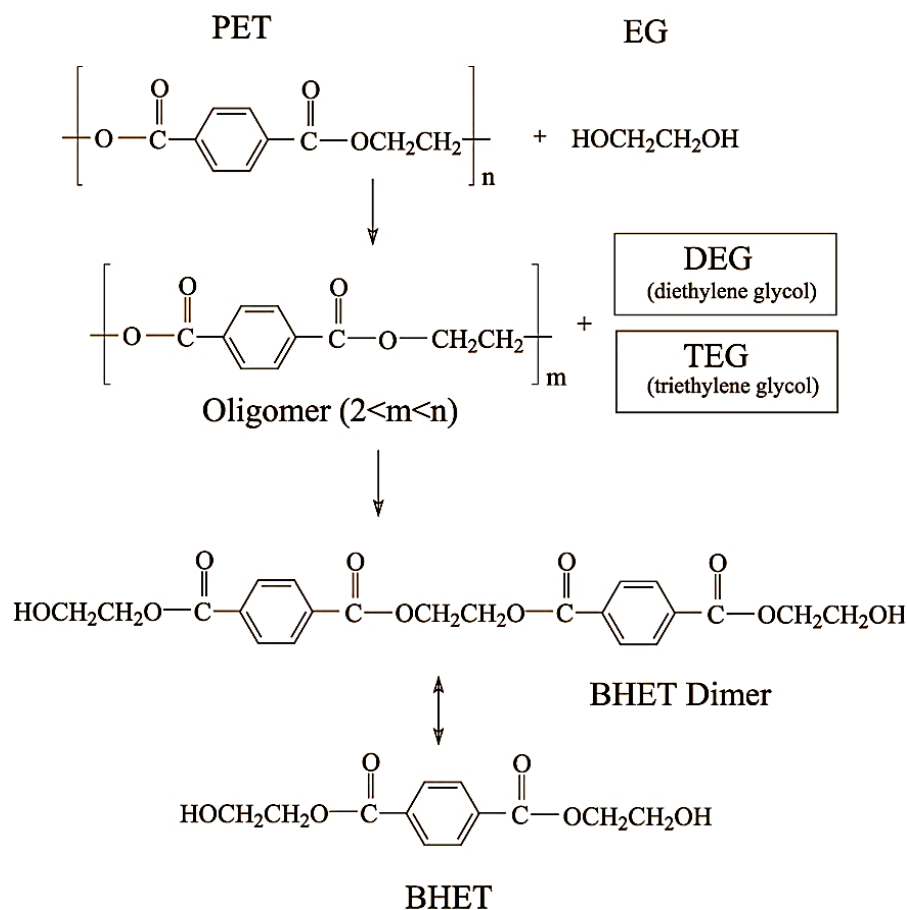


Fig.III.5. Processus de dépolymérisation du PET.

II.1.6. Travaux de Ashraf Mansour Habib Mansour, Subhi A. Ali :

Leur travail basé sur la valorisation du déchet de (**PET**) (bouteilles des boissons gazeuses et eaux minérales) en utilisant comme matériau de construction alternatif et durable.

Des essais ont été effectués après avoir rempli les bouteilles avec du sable sec, du sable saturé ou de l'air, lié par du mortier de ciment pour produire des parois stables et de conductivité thermique réduite.

Bien que la résistance brute de ces bouteilles en plastique soit bien inférieure à celle des blocs traditionnels (blocs en bitons), 670 KN/m^2 par rapport à 3670 KN/m^2 , mais les blocs de bouteilles remplies d'air peuvent encore être utilisés comme unités de construction appropriées pour les cloisons ou comme parois de palier pour une dalle de toit.

Il a été trouvé que les bouteilles remplies avec de l'air comprimé présentent une meilleure isolation thermique par rapport à la construction en bloc traditionnelle.



Fig.III.6. Utilisation de bouteilles de plastique dans le bâtiment.

II.1.7. Travaux de Brahim Safi et all :

Ce travail vise à étudier la possibilité de recycler des déchets de plastique (poly éthylène téréphtalate PET) en tant que concentré de fines au lieu du sable dans la fabrication des mortiers à auto compactage.

Pour cela, le sable est remplacé par le déchet plastique à des doses (0% ,10% ,20% ,30% ,50% en poids du sable).

Les mortiers avec 50% des déchets plastiques donnent de meilleurs résultats que l'autre proportion des déchets selon de densité pour les matériaux, et ils ont une résistance mécanique acceptable pour les matériaux légers, et une réduction de 15% et 33% pour le mortier contenant 20 à 50% des déchets plastiques. Il y a une adhérence entre le plastique et la pâte de ciment (cas 28 jours d'hydratation).

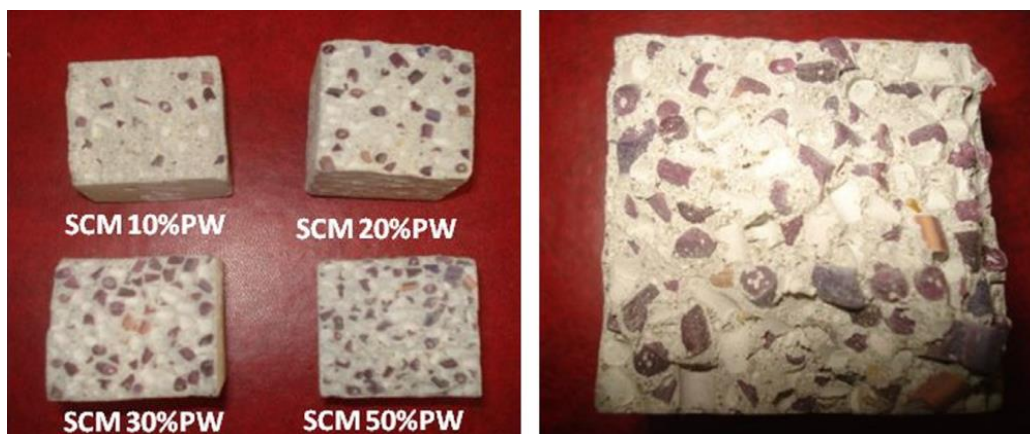


Fig.III.7. Les échantillons de mortier auto-compactage avec une différence en déchets plastiques.

II.2. Recyclage et valorisation du PVC :

II.2.1. Travaux de Chongqing Wang et *all* :

Une méthode hydro métallurgique a été appliquée pour le recyclage des déchets d'ampoules pharmaceutiques (WPBs), lessivage de WPBs à l'aide de la solution d'acide chlorhydrique a été mené pour séparer l'aluminium à partir PVC.

Les effets de la température, concentration de HCL, temps de réaction, rapport liquide/solide et l'agitation sur la séparation de l'aluminium et du plastique a été étudiée dans des conditions fixes.

Dans des conditions optimales, la récupération d'Al est jusqu'à 100%, et une séparation complète de Al et PVC plastique en WPBs est réalisée par processus de lixiviation. Analyse économique confirme la faisabilité du recyclage de WPBs utilisant une méthode hydro métallurgique qui est une technique relativement respectueuse de l'environnement.

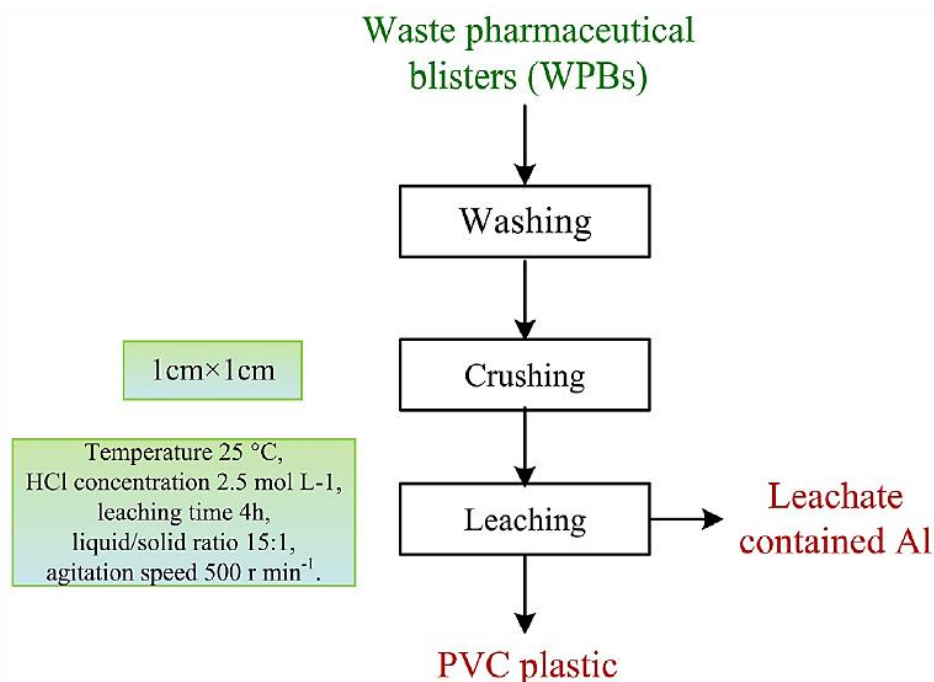


Fig.III.8. Flux de lixiviation WPBs par HCL pour recyclage.

II.2.2. Travaux de Chongqing Wang, Hui Wang :

L'objectif de cette recherche est la séparation de **PVC** et **PET** des déchets plastiques par flottation combinée avec la modification de surface. Modification de surface des particules de **PVC** et de **PET** avec une solution de permanganate de potassium (KMnO₄) suivie d'une flottation sélective a été développées et testées à l'échelle du laboratoire.

Les paramètres étudiés sont la concentration en KMnO₄, le temps de traitement, la température, le taux d'agitation, ainsi que la taille des particules, le temps de flottation et la concentration de flottation.

La pureté et la récupération des produits obtenus après la séparation de flottation sont respectivement de 99,30% et 99,73%. La modification de surface avec la solution de KMnO₄ est une méthode simple, rentable et pratique pour aider à la flottation de matières plastiques.

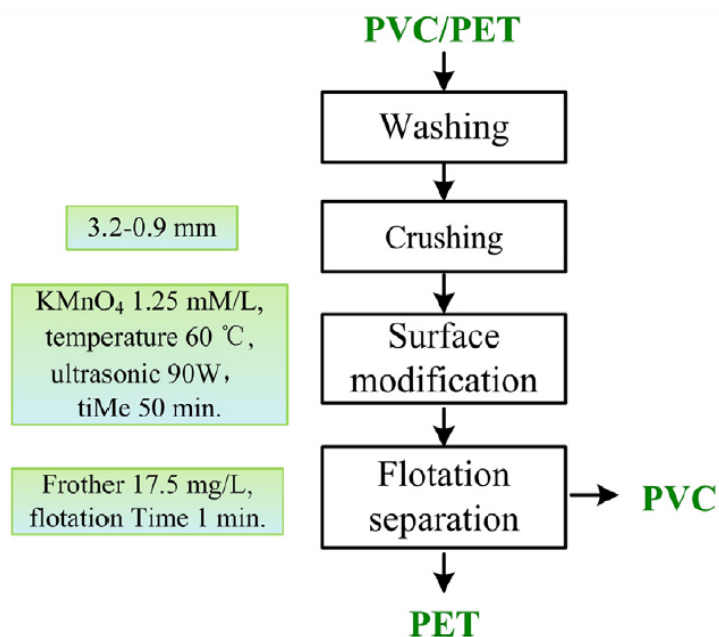


Fig.III.9. Procédé de flottation pour la séparation par flottation de PVC et de PET.

II.2.3. Travaux de Mishane.C. P.B. de Araujo et all :

L'objectif de ce travail est d'étudier le recyclage des matériaux à partir de câbles parallèles (composés de **PVC** et de cuivre) par des opérations unitaires de traitement minéral.

Les opérations de l'unité suivantes ont été testées : le broyage, la classification des tailles, la séparation moyenne dense, la séparation électrostatique, le lavage, le panoramique et l'élutriation.

On a conclu que la libération totale des matériaux a été réalisée après un broyage à moins de 3 mm, en utilisant un moulin à cage. Et la séparation utilisant le panoramique et l'élutriation a présenté les meilleurs résultats en termes de récupération et de contamination croisée.

Processus	PVC	Cu
Séparation de taille	Inefficace	Inefficace
Dense moyenne	Pas contaminé	1% contaminé
Séparation électrostatique	Inefficace	Inefficace
Lavage	0.2% contaminé	1,5% contaminé
Panoramique	0.1% contaminé	Pas contaminé
L'élutriation	Pas contaminé	0,1% contaminé

Tableau.III.1. Les niveaux de contamination des produits obtenus après le broyage à moins de 3 mm et le traitement utilisant des opérations d'une unité différente de traitement minéral.

II.2.4. Travaux de H. Yuan et *all* :

Ce travail étudie la séparation des particules de **PET** et de **PVC** sur la base de la différence de densité avec l'aide de dispersion de sédimentation centrifuge et cisaillement dans un hydrocyclone pour recyclage des déchets plastiques solides.

Les résultats des tests montrent que l'efficacité Newton peut atteindre plus de 80%, c'est-à-dire que la pureté du **PVC** pourrait atteindre 93,2% tandis que la pureté du PET pourrait atteindre 94,5%.

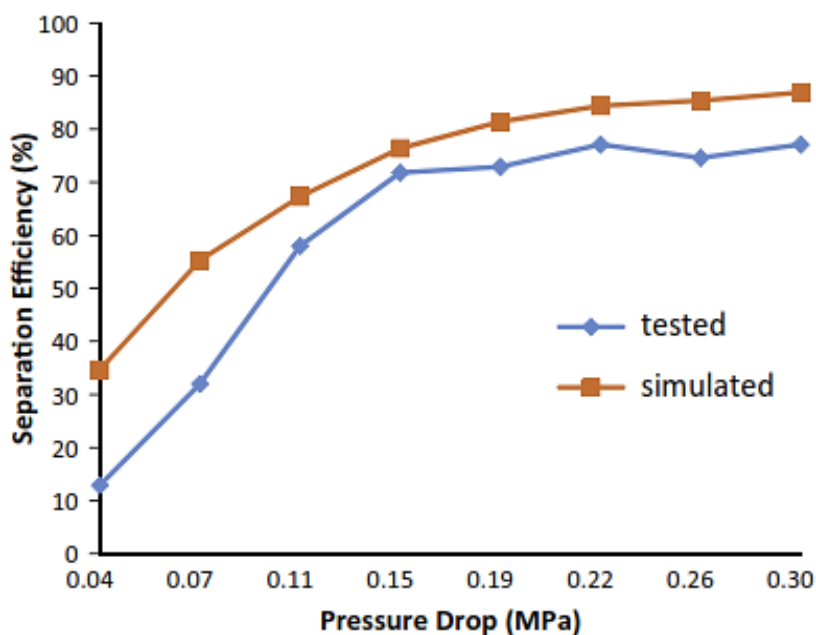


Fig.III.10. Efficacité de séparation par rapport à la chute de pression ($R_f = 0,43-0,48$).

II.3. Recyclage et valorisation de PE :

II.3.1. Travaux de Ahmed K. Jassim :

Dans cette recherche, des déchets de polyéthylène à haute densité sont mélangés avec du ciment Portland pour étudier la possibilité de produire du ciment plastique, et étudier l'effet de remplacer le sable par les déchets polyéthylène fins avec des pourcentages différents et étudier les propriétés du produit.

Les résultats montrent qu'il est possible de produire du ciment plastique des déchets de polyéthylène et du ciment portland en utilisant respectivement 60% et 40 %. En outre, leur densité a été diminuée (maximum densité est 1.972 mg/cm^3), ductilité augmente et la maniabilité améliorée, qui conduisent à produire des matériaux légers.



Fig.III.11. Exemple de ciment plastique produit dans cette recherche avec un trou.

II.3.2. Travaux de Laura C. Lericci et *all* :

Dans cet article ont été étudié la dégradation termocatalytique du polyéthylène de haute et basse densité (**HDPE**, **LDPE**), de polypropylène (**PP**) et de polystyrène (**PS**) à l'aide la zéolithe H-Y comme catalyseur, dans la condition de 500°C et le temps de réaction était de 43, 75 min.

Les rendements des produits liquides variaient de ≈ 44 et $\approx 44\%$ en poids pour les **PE** et les **PP**, et $\approx 71\%$ en poids pour les **PS**. Et les produits gazeux variaient entre ≈ 46 et 52 et 24% en poids pour **PE** et **PP** et **PS**.

Le **PP** a généré la plus grande quantité de résidus carbonés ($\approx 4\%$ en poids) tandis que le **LDPE** a produit le plus bas ($\approx 4\%$ en poids).

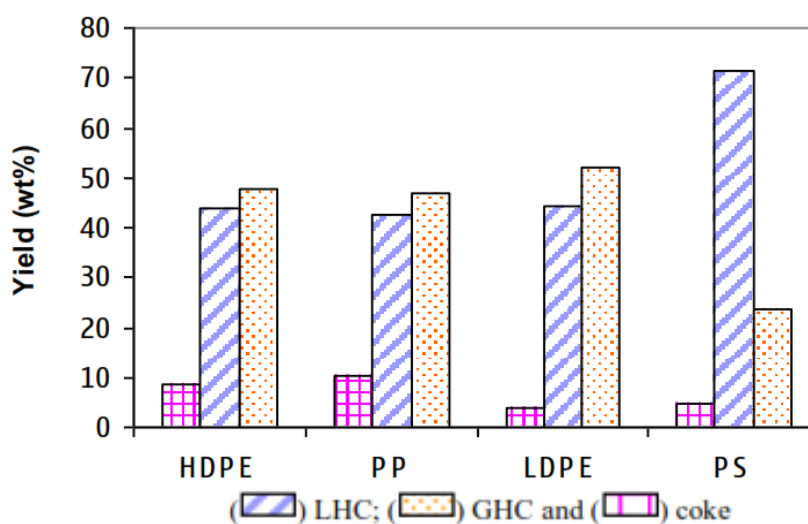


Fig.III.12. Rendement des produits obtenus de la thermodégradation des polymères sur zéolithe H-Y.

II.3.3. Travaux de Maria Del Remedio Hernandez et all :

Ce travail a étudié les gaz obtenus dans la pyrolyse thermique et catalytique du HDPE dans un réacteur à lit fluidisé.

Et a utilisé les catalyseurs HZSM-5 et HUSY dans une proportion de 20% en poids, et température de 400 à 800°C.

Les principaux composés obtenus avec les deux catalyseurs étaient les hydrocarbures en C₃ et C₄ (propane, propène, tans-butène, 1-butène, iso- butène et cis-2-butène) et les oléfines C₅ (1-pentène).

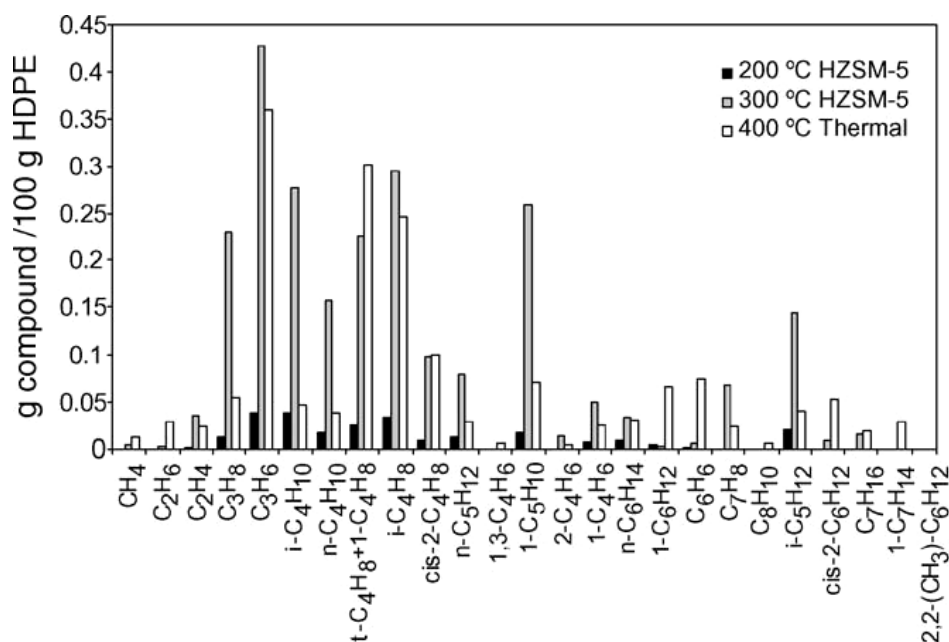


Fig.III.13. Rendement des composés volatils en dégradation thermique à 400 ° C et en pyrolyse avec HZSM-5 à 200 et 300 °C.

II.3.4. Travaux de Chinnathan Areepasert et all :

Ce travail étudie la pyrolyse des déchets de plastique municipaux de l'une des stations de transfert de déchets.

Les résultats ont montré que la valeur calorifique du produit pétrolier (49, 47, 43, 42 MJ/Kg, en **LDPE**, mélange de **HDPE** et de **LDPE**, **PP** et **HDPE**, respectivement), et le rendement du produit pétrolier par la pyrolyse du **LDPE** était le plus élevé (60%).

La récupération d'énergie du plastique par pyrolyse était de 75%, 59%, 50%, 49% pour le **LDPE**, mélange de **HDPE**, de **LDPE**, de **PP** et **HDPE**, respectivement.

Les résultats de GC-MS d'huile de pyrolyse ont montré les différentes matières premières : les alcènes et les alcanes.

Type of plastic	Raw LHV (kJ/kg)	Oil product LHV (kJ/kg)	Energy recovery from oil product (%)	LHV of oil product Miandad et al. [7]
PET	21,285	N/A	N/A	N/A
HDPE	34,105	42,139	49.4	41.45
LDPE	38,945	49,148	75.7	38-39
PP	42,427	42,799	50.4	45
PS	39,137	N/A	N/A	N/A
Mixture (HDPE : LDPE = 2:1)	35,718	46,845	59.0	40-40.5

Tableau.III.2. Valeur de chauffage inférieur de matières premières et récupération de produit et d'énergie

II.3.5. Travaux de Mohammed Saleem Khan et *all* :

Dans ce travail, polyéthylène basse densité (**LDPE**) dégradé par un procédé catalytique utilisant nouvel mixte catalyseur CaO/SiO₂ préparé dans laboratoire.

Les conditions de dégradation catalytique ont été optimisées pour la production maximum de carburant liquide, le rendement du produit liquide était jusqu'à 69,10% à l'état optimal de la température (350 °C), temps (90 min).

Les combustibles liquides obtenus à partir de la dégradation catalytique ont été séparés en différentes fraction par distillation fractionnée. Toutes les propriétés des combustibles obtenues sont en accord avec le carburant commercial propriété comme l'essence, kérosène et diesel.

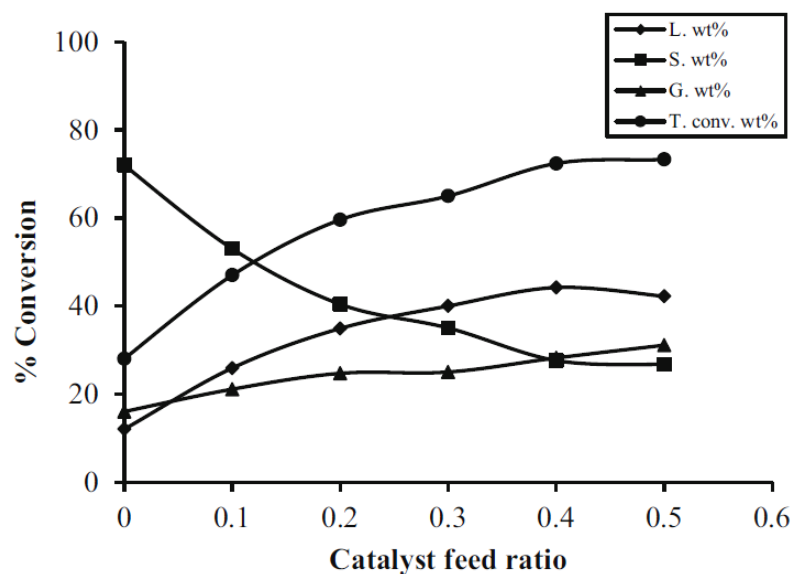


Fig.III.14. Optimisation du poids du catalyseur pour la dégradation catalytique des déchets de plastique LDPE.

II.3.6. Travaux de D.S. Achilias et *all* :

Le recyclage des polymères ou des produits à base de polyéthylène basse densité (**LDPE**), de polyéthylène haute densité (**HDPE**) ou de polypropylène (**PP**) est examiné à l'aide de la méthode de dissolution/précipitation, ainsi que de la pyrolyse.

Dans la première technique, différents solvants/non-solvants ont été examinés à montants pourcentage de poids différent et des températures utilisant comme matières premières à la fois des polymères modèles et des produits commerciaux (emballages, sacs, tuyaux).

La récupération du polymère dans tous les cas était supérieure à 90%. L'analyse des gaz et des huiles dérivées a montré que la pyrolyse donnait une composition principalement aliphatique constituée d'une série d'hydrocarbures (alcanes et alcènes), avec un grand potentiel pour être recycle dans l'industrie pétrochimique comme matière première pour la production de nouveaux plastiques ou de combustibles raffinés.

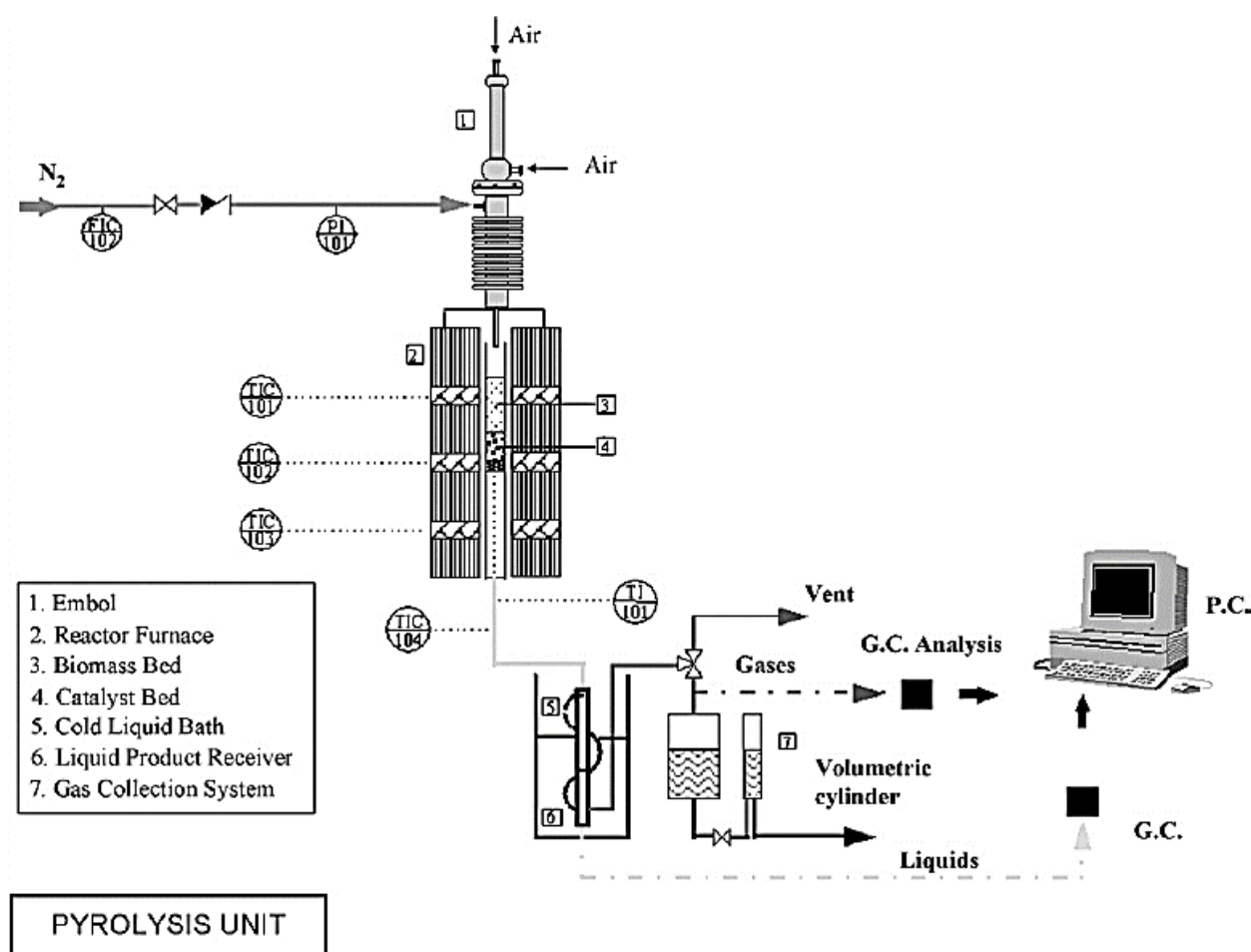


Fig.III.15. Système d'un réacteur a lit fixe.

II.4. Recyclage et valorisation de PS :

II.4.1. Travaux de H. Ukei et *all* :

Leur travail étudie le recyclage de polystyrène (PS) à styrène, y compris les monomères et les dimères par la dégradation catalytique, en utilisant divers types d'acides solides et de bases comme catalyseurs.

Parmi les bases solides utilisées, on a trouvé que le BaO était le catalyseur le plus efficace, et environ 90 % en poids de polystyrène a été converti en styrène lorsque du polystyrène dégradé thermiquement a été admis en poudre de BaO à 623 K.

Les résultats indiquent que des quantités considérables de benzène et d'éthylène benzène ont été produites par dégradation catalytique sur les acides solides, et le résultat fin que les bases solides sont des catalyseurs efficaces pour le recyclage chimique des déchets de PS à le styrène : en comparaison avec les catalyseurs acides solides, parce qu'il conduit à plus de craquage et hydrogénation, et le catalyseur BaO est le plus efficace.

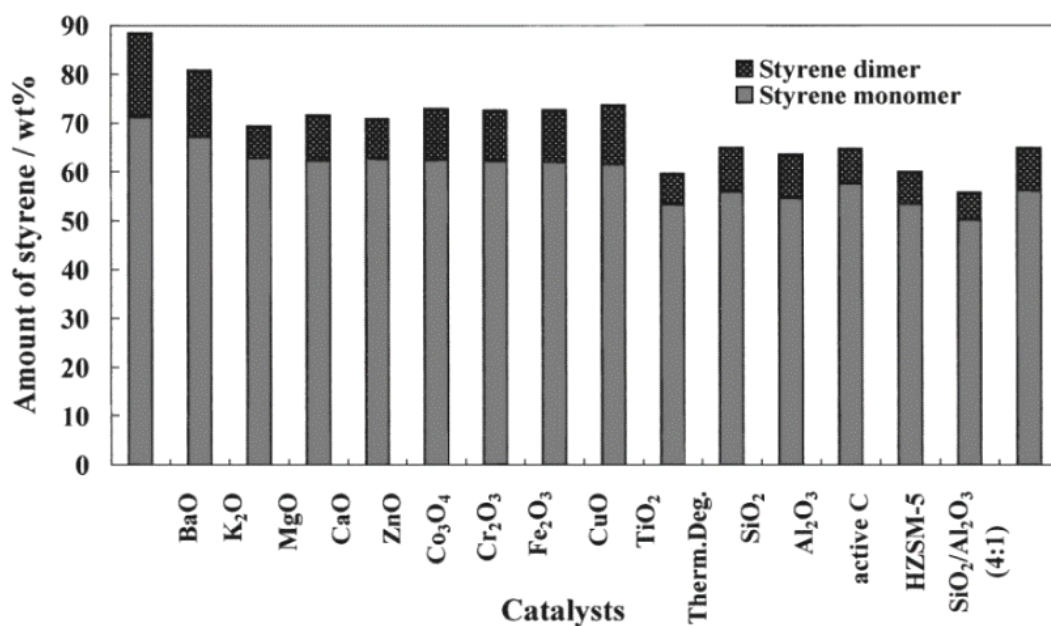


Fig.III.16. Récupération de styrène monomère et du dimère par la dégradation catalytique de PS à 623 K.

II.4.2. Travail de Ayhan Demirbas :

Ce travail a été la pyrolyse sans catalyseur de trois déchets de plastique : le polystyrène (**PS**), le polyéthylène (**PE**) et le polypropylène (**PP**), pour production des trois fractions : gaz, résidus liquides et solides. Le chauffage a été effectué de 298 à 1025 K dans le courant d'azote.

Les résultats ont montré que les déchets de PS produisaient des liquides plus élevés, et les déchets de **PE** et de **PP** donnaient des produits gazeux plus élevés. Et le produit liquide pyrolytique dominant des déchets PS était le styrène.

Déchet	(T=°K)	Gaz	Huile	Résidu	Autre
Polyéthylène (PE)	1033	55,8	42,4	1,8	-
Polypropylène(PP)	1013	49,6	48,8	1,6	-
Polystyrène(PS)	854	9,9	24,6	0,6	64,9 styrène
Mélange PE/PP/PS	1023	52	46,6	1,4	-

Tableau.III.3. Distribution de produits en pyrolyse plastique (% en poids de déchets).

II.5. Recyclage et valorisation de PP :

II.5.1. Travaux de Neeraj Mishra et al :

Ce travail sur le recyclage des déchets de sacs en plastique de polypropylène (**PP**) (> 20 µm) pour la production de sous-produits commercialement viables, par le procédé de pyrolyse sous écoulement continu d'argon, à l'aide de formes nanométriques de nickel comme catalyseur.

L'efficacité de conversion de la pyrolyse catalysée par Ni est 90%, pour une huile de pétrole élevée à 550 °C, et les propriétés physicochimiques du mazout obtenu peuvent être exploitées pour fabriquer un carburant ou une huile de chauffage hautement efficace après mélange avec d'autres produits pétroliers.

De ce résultat, on peut conclure que les propriétés du combustible de l'huile de pyrolyse catalytique correspondent aux propriétés des combustibles pétroliers.

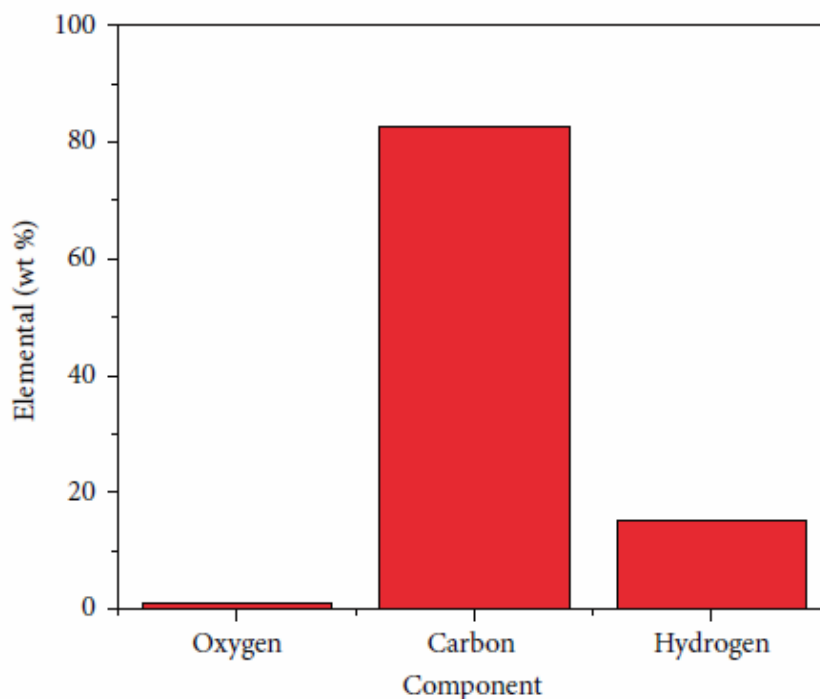


Fig.III.17. Analyse élémentaire du mazout.

II.5.2. Travaux de Su-Hwa Jung et *all* :

Leur travail étudie la pyrolyse de déchets de polyoléfines fractions Polypropylène (**PP**) et Polyéthylène (**PE**) pour le recyclage des aromatiques BTX à l'aide d'un réacteur à lit fluidisé, Dans différentes conditions de réaction, température (650 à 750°C), débit d'alimentation et milieu de fluidisation.

La pyrolyse des fractions des **PP**, **PE** ont produits des huiles jusqu'à 43%, et 60% en poids du produits et le composé cible était le BTX aromatique, dont la quantité dans les huiles a atteint 53% en poids à 746°C pour la fraction de **PP** et 32% en poids à 728°C pour la fraction de **PE**.

On a constaté qu'un taux d'alimentation plus élevé et l'utilisation d'un gaz produit comme milieu de fluidisation sont plus efficaces pour la production d'huile.

Les huiles obtenues dans les expériences n'avaient presque aucun contenu en métal et en chlore. Et la valeur de chauffage maximale du gaz obtenu dans les deux cas était d'environ 50 MJ / kg.

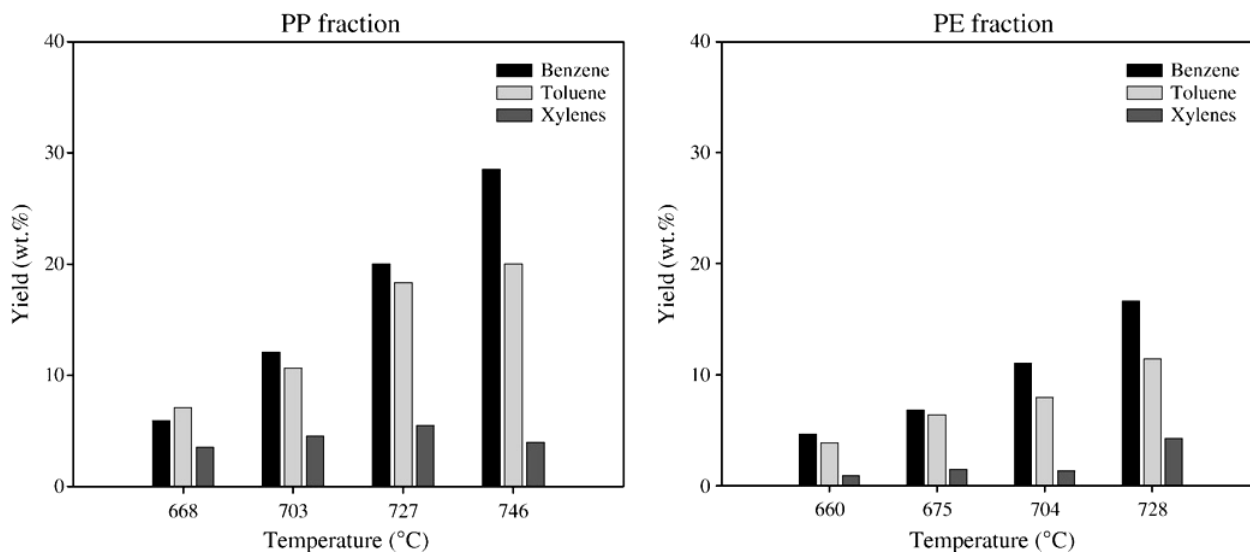


Fig.III.18. Distribution des aromatiques BTX dans l'huile par rapport à la température de réaction.

II.5.3. Travaux de Dadi V. Suriapparao, R. Vinu :

Ce travail étudie la pyrolyse de polypropylène (**PP**) à l'aide de différents susceptors de micro-ondes tels que : le graphite, l'aluminium, le carbure de silicium, le carbone actif, la lignine et les cendres.

Dans des conditions optimales de puissance de micro-ondes de 450W et 100 :1 en poids : en poids de **PP** (5g) : graphite.

Les résultats trouvés : 48% en poids d'huile de chauffage avec valeur de 44,45 MJ/Kg et de 50% en poids d'hydrocarbures gazeux en C₃-C₆, et un maximum de 89% en poids d'huile correspondant à une récupération d'énergie de 83% a été obtenu avec 50 g de **PP**.

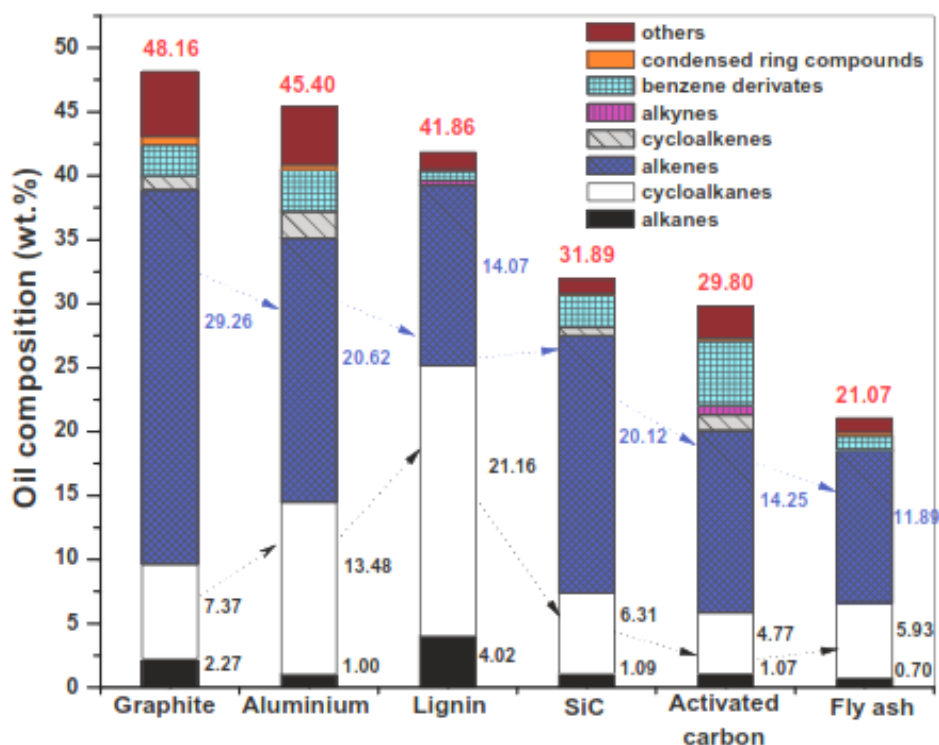


Fig.III.19. Composition de l'huile obtenue à partir de pyrolyse micro-onde de 5 g de PP avec différent susceptors à une puissance de micro-onde de 450W et PP : taux de graphite de 100 :1.

II.6. Recyclage et valorisation d'équipement électriques et électroniques (WEEE) :

II.6.1. Travaux de E. Kantarelis et *all* :

La valorisation énergétique des résidus de broyeurs de câbles électriques (matières plastiques mixtes) a été étudiée dans cet article. La conversion thermochimique par des moyens HTSG (High Temperature Steam Gasification) et HTP (High Temperature Pyrolyse), les effets de la température et du temps de réaction – paramètres de processus – ont été étudiés.

La comparaison des résultats a montré que le HTSG semble un processus plus approprié en termes de qualité de gaz de synthèse qui produite que le HTP en raison du rendement H_2 plus élevé et de la teneur en goudron plus faible

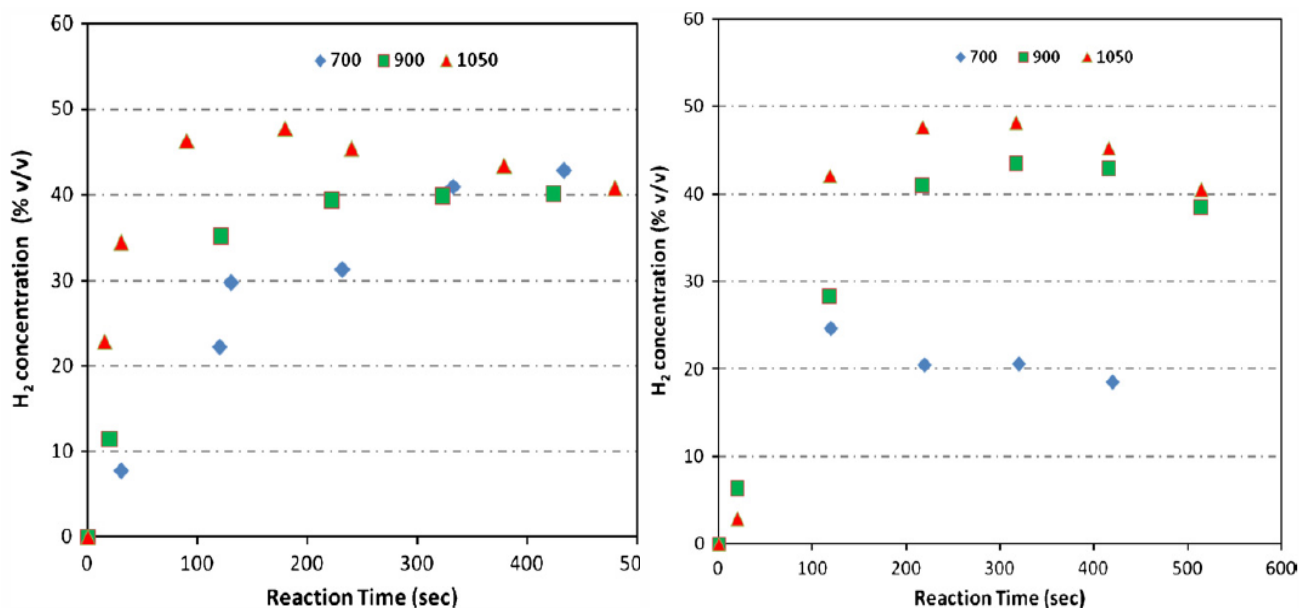


Fig.III.20. Concentration d'H₂ à partir HTSG et HTP en températures différents.

II.6.2. Travaux de B.M. Caballero :

Dans ce travail une caractérisation complète des solides, des liquides et gaz obtenus par pyrolyse des fractions riches en matières plastiques dérivé de téléphones (fixe ou portables), ce qui permet d'évaluer les possibilités et les limites de la pyrolyse comme moyen de recyclage des déchets rejetés de téléphones.

Les possibilités de valoriser par pyrolyse des fractions riches en plastiques rejetée de téléphone a été évalué. La pyrolyse donné 48 et 54.5% liquide, 16.7 et 12.6 % de gaz et 28.3 et 32.4 % de solide, pour téléphones fixes et mobiles respectivement.

Le solide est composé d'environ 50% en poids de métaux et 50% en poids de charbon (produit carbonisé) qui peut être facilement séparé par des méthodes physiques et individuellement valorisées. Le liquide est un mélange complexe d'organique composés (C₄-C₁₆) principalement aromatique, une application immédiate pour les liquides serait leur distillation pour obtenir des carburants (essences, gasoil, etc.). Les gaz sont composés d'hydrocarbures (C₁-C₆), CO, CO₂ et H₂ simplement utilise comme une source d'énergie



Fig.III.21. Echantillons de matières plastiques dérivé de téléphones utilisés.

II.6.3. Travaux de Yamila V. Vasquez, Silvia E. Barbosa :

L'objectif de cet article est de faire une analyse comparative de la performance et efficacité de SAN, SBS et SBR comme compatibilisateur des HIPS et ABS mélange à partir WEEE avec une proportion de 80/20.

Une caractérisation complète de chaque WEEE a été réalisée et la comptabilisation a été étudiée par une étude comparative de l'effet de chaque copolymère utilisé sur la morphologie et l'amélioration des propriétés mécaniques d'un mélange HIPS/ABS spécifique.

La meilleure performance a été obtenue en utilisant 2% de SAN, obtenant des mélanges compatibles avec une double résistance finale, et aussi améliorer les propriétés mécaniques initiales en matières plastiques de WEEE.

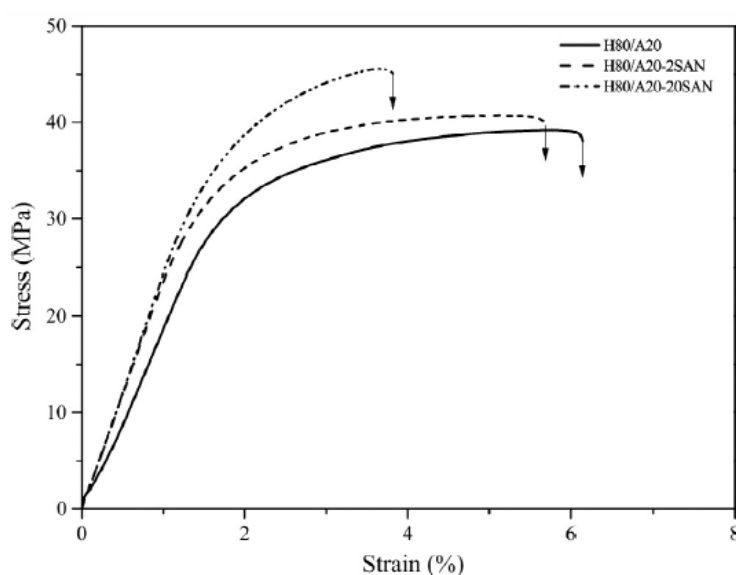


Fig.III.22. Courbes stress-strain de mélanges physiques et compatibiliseurs avec 2% et 20% de SAN.

II.6.4. Travaux de S. Yokoyama and M. IJI :

Cet article décrit le recyclage des déchets moule de cartes à circuit imprimées (PWBs) ainsi que le moulage résine utiliser pour les emballages IC, qui sont les principaux types de déchets plastiques thermodurcissables produits dans les processus de production de composants électroniques.

Utilisant ce procédé, jusqu'à 94 % du cuivre a été récupéré à partir d'un PWB pulvérisé de taille de particule moyenne de 100 à 300 μm , la poudre de résine-verre récupérée s'est avérée pour être plus utile que le talc, carbonate de calcium ou silice à améliorer la résistance mécanique et les propriétés de dilatation thermique des produits polymères, tels que les peintures et les colles.

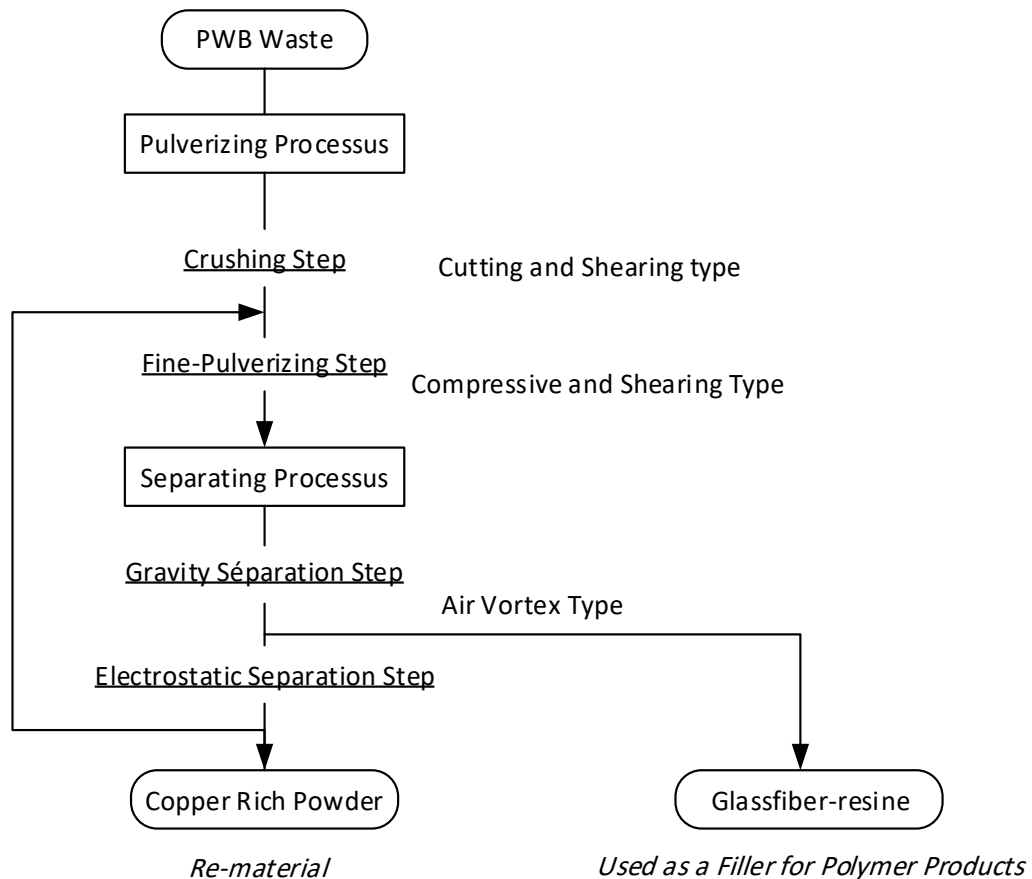


Fig.III.23. Processus de Pulvérisation et de séparation des déchets PWB.

II.6.5. Travaux de Wessim Aksa et *all* :

Le but de l'étude était d'évaluer l'efficacité d'une nouvelle installation de recyclage des matières plastiques à partir de déchets granules d'équipements électriques et électroniques utilisant un séparateur électrostatique de deux étages. L'installation se compose de deux sections, les produits d'un premier séparateur tribo-electrostatique étant ensuite traités dans deux séparateurs électrostatiques à chute libre. Les tests ont été effectués sur un mélange de polycarbonate (**PC**) et de polyamide (**PA**).

L'analyse de la pureté des produits obtenus a été effectuée utilisant un programme de traitement d'image MATLAB. Des produits de très haute pureté (environ 95% pour **PC** et **PA**) ont été obtenus à un taux de récupération supérieur à 70%.

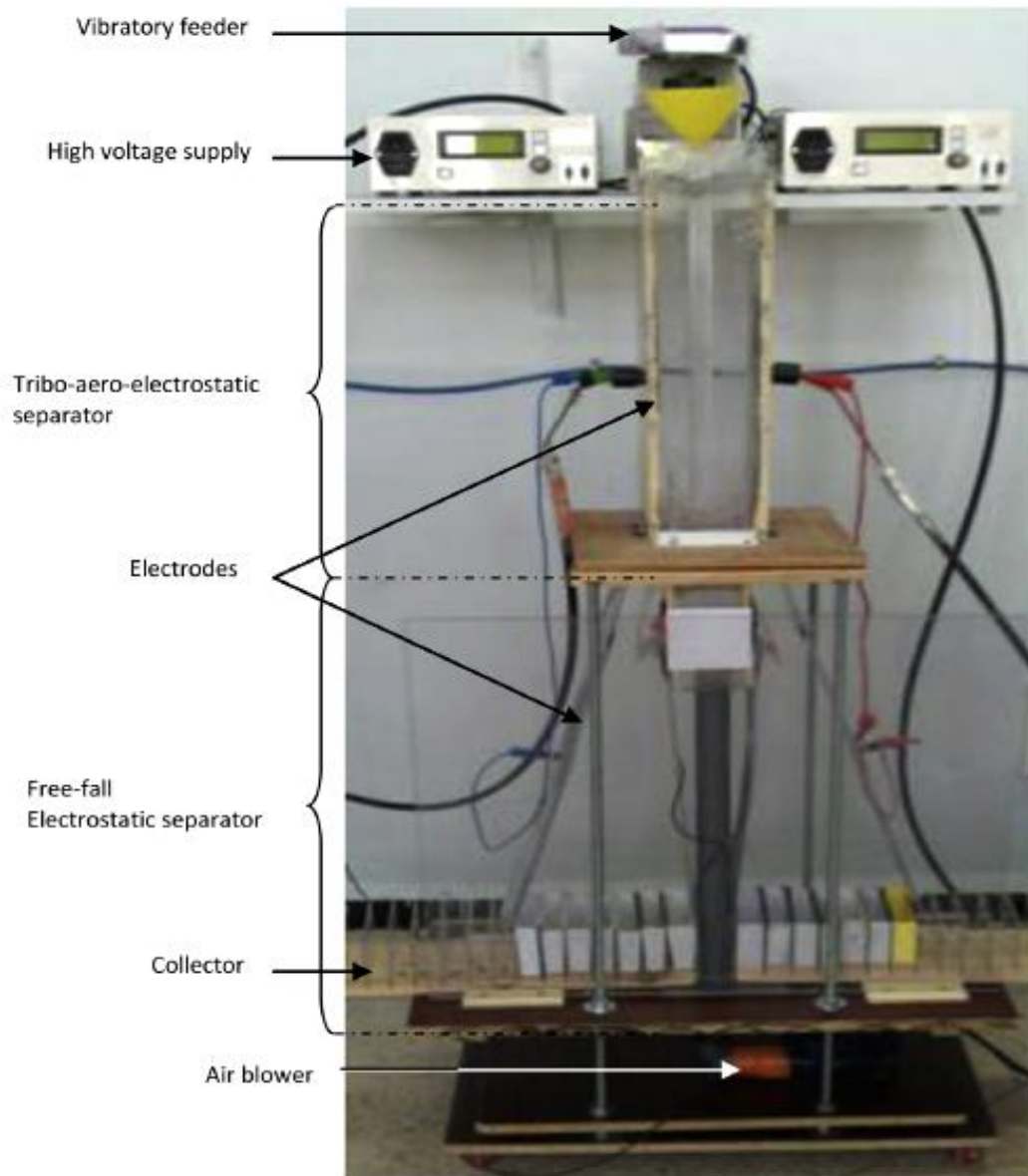


Fig.III.24. Photographie d'experimental setup.

II.6.6. Travaux de Luca Rosi et all :

Leur travail a étudié la pyrolyse assistée par micro-onde de la fraction plastique des déchets des ordinateurs avec différents absorbeurs et configurations dans un réacteur discontinu multi mode.

Une grande quantité de diverses fractions liquides différentes jusqu'à 76,6% en poids ont été formées avec une réduction remarquable du résidu solide jusqu'à 14,2% en poids.

Les fractions liquides ont montré une faible densité et viscosité, ainsi qu'une forte concentration de produits chimique utiles tels que le styrène (jusqu'à 117,7mg/ml), le xylène (jusqu'à 25,6 mg/ ml) alors que les composés halogénés étaient absents ou présents en une quantité très faible.



Fig.III.25. Des échantillons de déchets WEEE utilisés, les claviers et les organes de l'ordinateur.

II.7. Recyclage et valorisation d'autres types de plastiques :

II.7.1. Travaux de Karima Aoudia et all :

Cette étude s'est concentrée sur la possibilité de recycler les déchets pneu en caoutchouc (WTR) pour être utilisé comme polymère modifié, WTR a été broyé en poudre. Énergie électromagnétique des micro-ondes est utilisée dans le but de casser les liaisons S—S et C—S du caoutchouc en poudre dérivé de WTR, conduisant au caoutchouc pneumatique dévulcanisé (DGTR).

GTR (Ground Tire Rubber) et DGTR servent ensuite séparément pour préparer des composites époxy base, il est apparu que les composites époxy remplis de DGTR ont de meilleures propriétés mécaniques que celles remplies de GTR non traite.

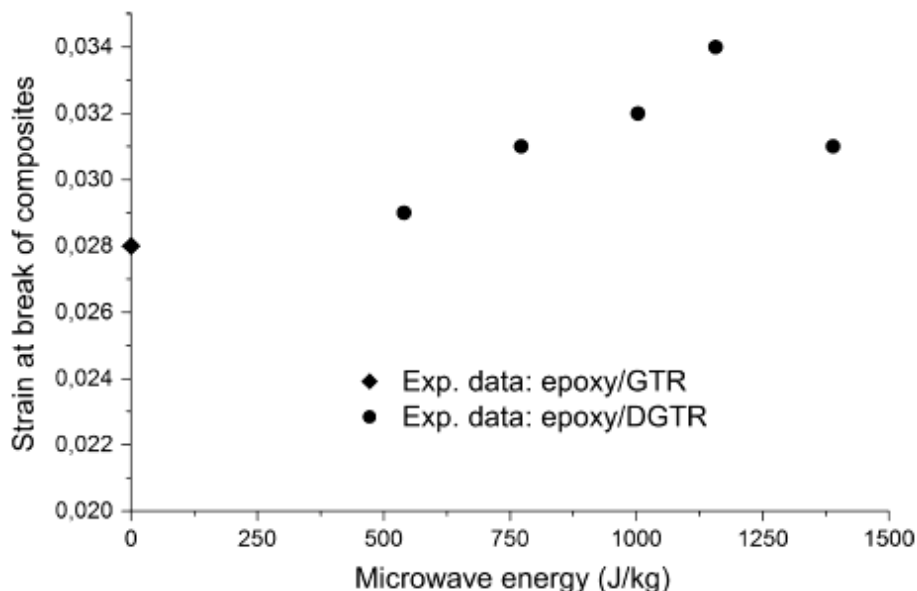


Fig.III.26. Contrainte à la rupture des matériaux composites en fonction de l'énergie du traitement.

II.7.2. Travaux de W. Kaminsky, M. Predel, A. Sadiki :

Ce travail étudie le recyclage de monomères à partir de déchets plastiques purs tels que **PMMA**, **PS**, **PTFE**, **PET** par Le procédé de **Hambourg** Pyrolyse à l'aide d'un lit fluidisé chauffé indirectement, et a étudié l'influence des charges sur le rendement des monomères dans les conditions des températures de 450 à 550°C.

Les résultats sont les suivants le poly (méthacrylate de méthyle) (**PMMA**) est dépolymérisé à plus de 98% en monomère, et le Polystyrène peut être converti à 520 ° C dans du Styrène à une vitesse de 76,8% en poids et 20% en poids sont présents sous forme de Styrène Oligomère.

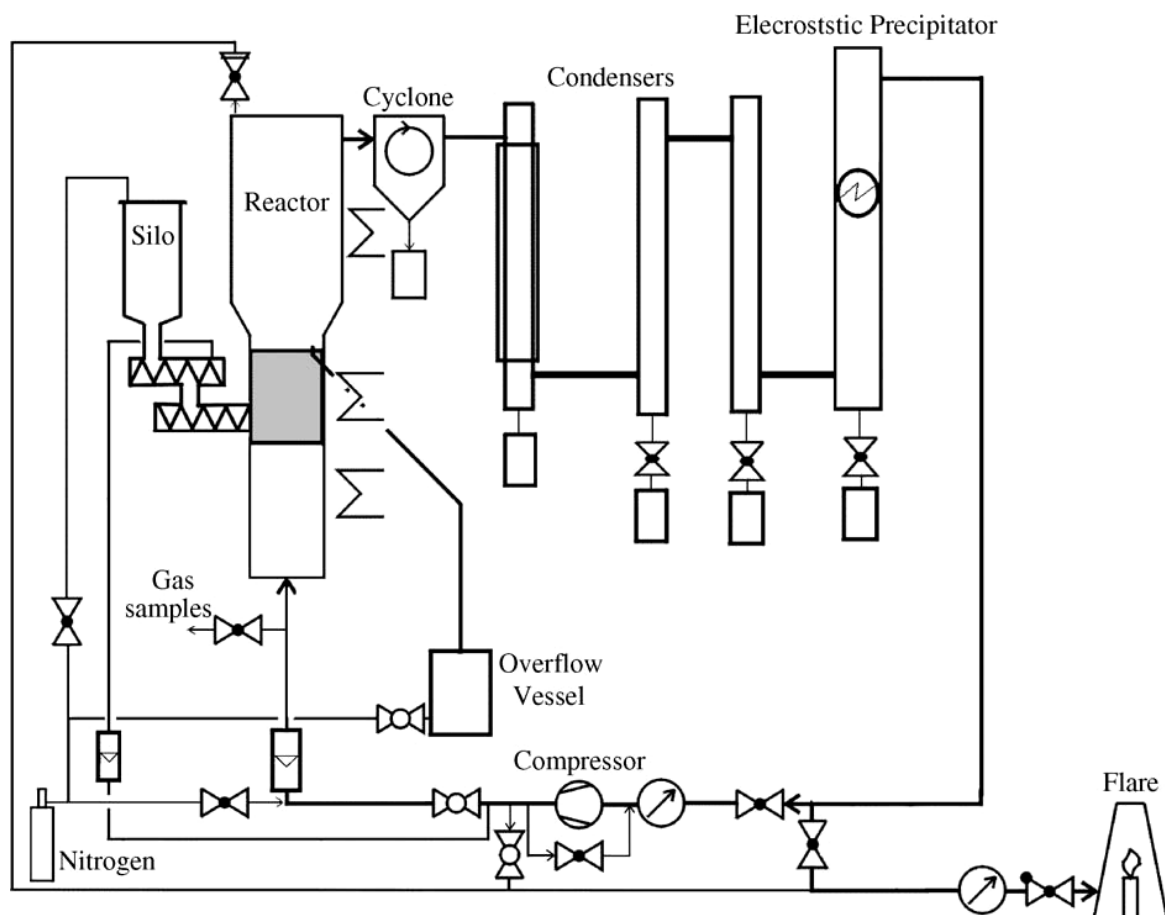


Fig.III.27. Schéma de débit de la plante de pyrolyse du lit fluidisé.

II.7.3. Travaux de Takaharu Nakagawa, Motonodu Goto :

Ce travail étudie l'hydrolyse des résines de polyester thermodurcissables en matières plastiques renforcée par fibre (FRP) pour récupérer un copolymère styrène-acide fumarique (SFC) à l'aide l'hydroxyde de potassium (KOH) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) à haut rendement.

Les conditions de réaction optimale à une température de 230°C, à un temps de réaction de 2 h, et à une concentration de (KOH) de 0,38 mol/L, soit de 230°C ,1h et 0,72 mol/L pour l'hydrolyse de sodium (NaOH).

Le résultat de taux de conversion de résine et le taux de production de SFC ont atteint respectivement 92% et 99,6% avec KOH et 82% et 90% respectivement avec de NaOH. Et nous concluons qu'il est la méthode efficace.

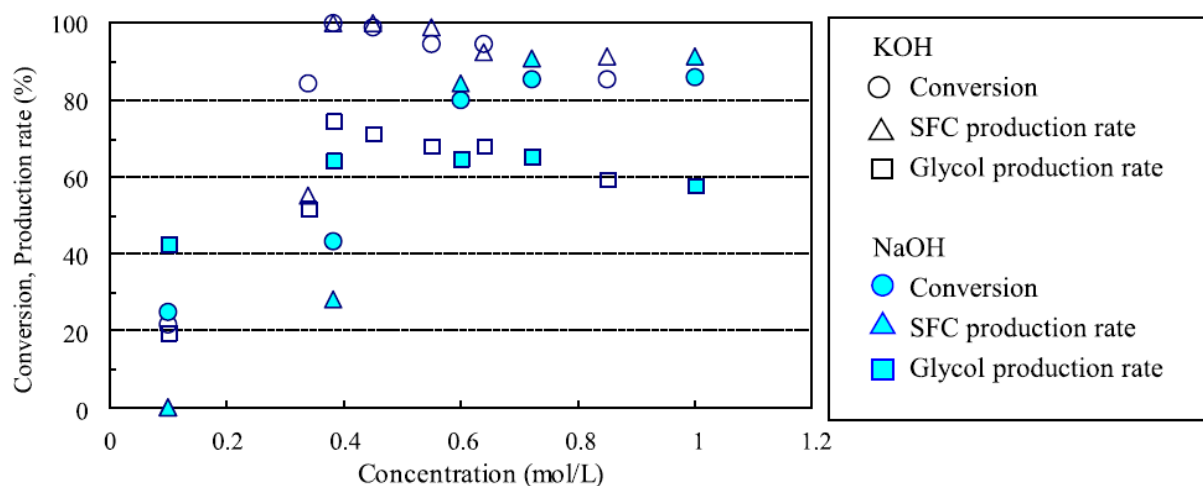


Fig.III.28. Effet de la réaction temps.

II.7.4. Travaux de Pinero Hernanz et *all* :

Le potentiel de recyclage des composites époxy renforcés par des fibres de carbone dans l'eau à des conditions supercritiques ou critiques a été étudié. L'expérience a été effectuée dans un réacteur de type discontinu (10 ml) sans agitation, avec des températures allant de 523 à 673 K, des pressions de 4.0 à 27.0 MPa et des temps de réaction de 1 à 30 min.

L'efficacité de l'élimination de la résine a atteint environ 79.3 % en poids dans des conditions d'eau supercritique avec une amélioration supplémentaire grâce à l'utilisation d'hydroxyde de potassium comme catalyseur alcalin (jusqu'à 95.3 % en poids). La résistance des fibres récupérées était comprise entre 90 % et 98% par rapport à celle des fibres vierges.

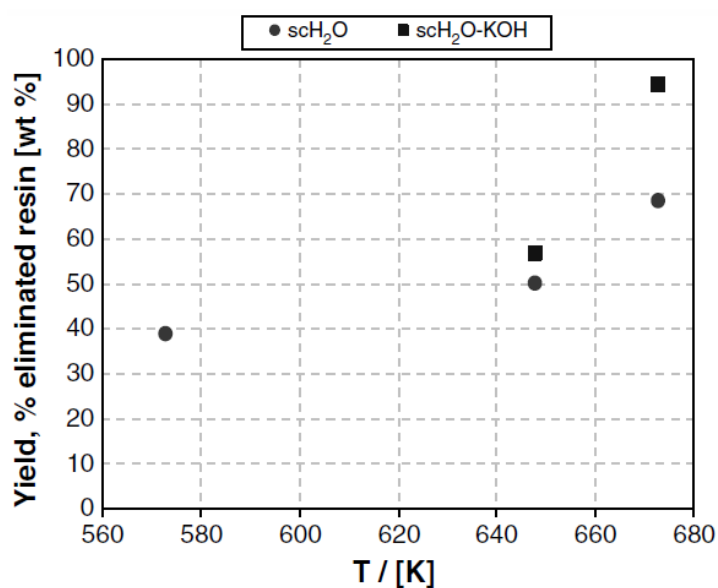


Fig.III.29. Recyclage des CFRC dans scH₂O, effet du KOH (0.5 M) sur le pourcentage en poids de la résine éliminé.

II.7.5. Travaux de Einara Blanco et al :

Cette étude a proposé deux solutions pour la valorisation énergétique des pneus déchets basée sur la gazéification du courant ascendant dans une conception de réacteur modifiée, en raison de l'avantage de ce procédé de gazéification.

La première alternative concerne un gazéificateur à grande échelle a courant ascendant avec une conception modifiée dans IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) pour la gazéification, capable de produire entre 10.8 et 16.1 MJ d'énergie électrique par Kg de pneu use alimente au réacteur.

La deuxième alternative considère un gazéificateur a courant ascendant de petit taille pour alimenter un moteur à combustion interne, couple a un générateur d'électricité pour la production jusqu'à 8.2 MJ d'énergie électrique par Kg de pneu use, il est également possible d'utiliser le gaz production de combustible de deuxième génération par le procédé Fisher Tropsh.

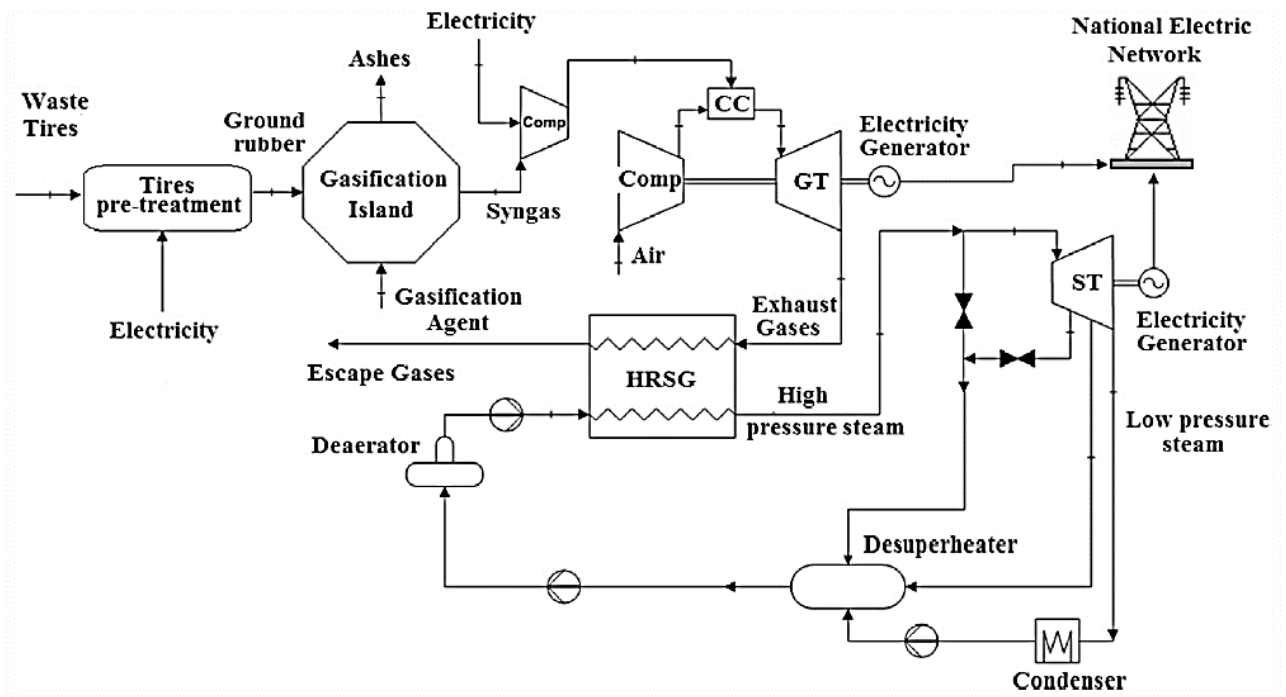


Fig.III.30. Schéma simplifiés d'un procédé de gazéification de déchets pneu intégré à un système à cycle combiné (IGCC).

II.7.6. Travaux de Kenji Ōkubo, Taichi Sugeno, Hideyuki Tagaya :

Le travail étudie le recyclage chimique du poly (p-phénylène sulfure) (PPS) dans les fluides (l'eau et méthanol) à haute température, la conversion atteinte à 50% a été atteinte à 430 °C en ajoutant le composé basique, une solubilisation parfaite a été atteinte par la réaction dans du méthanol à haute température à 430 °C, et la conversion a atteint 75% par la réaction dans le méthanol pendant 5 h à température 370°C.

Les principaux produits de réaction de PPS dans des fluides à haute température étaient des oligomères et des composés monomères tels que le thiophénol, le diphenyle sulfure, le thioanisole et le dibenzothiophène, et on s'attend à ce que les composés oligomères utilisent comme matières premières en mélangeant avec des prés polymères PPS vierges.

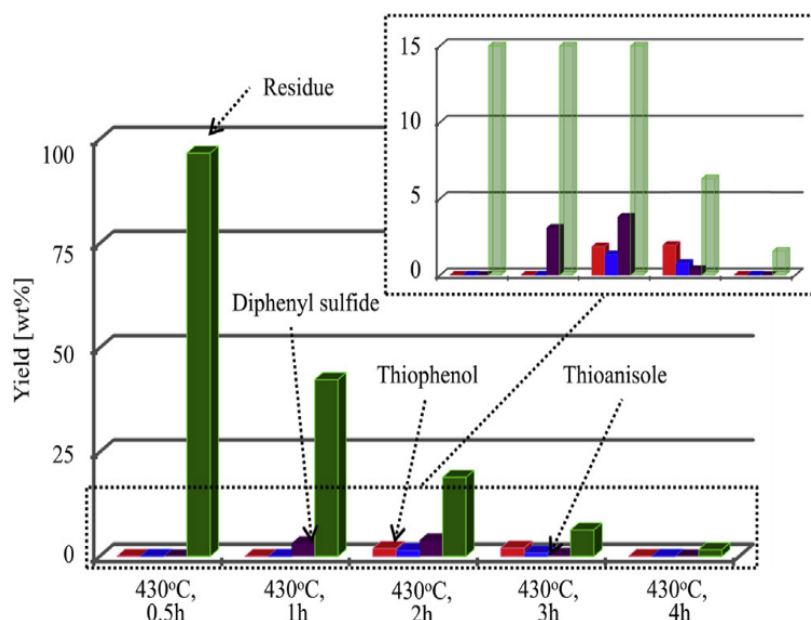


Fig.III.31. Produits de réaction de la résine PPS dans le méthanol.

II.7.8. Travaux de Logan Jeremy Brown, et all :

Leur travail étudie la pyrolyse lente des trois flux de déchets, composés de résidus de fibres contaminés par différents mélanges plastiques, en produits à base de charbon et de goudron pour récupération d'énergie à trois températures différentes (300, 425, 550°C).

La conversion d'énergie (CE) des trois de déchets à 300°C dans le produit charbon (>80%) avec un pouvoir calorifique supérieur (PCS) jusqu'à 32,9 MJ/Kg, et dans la température de 425°C à la fois un charbon et une phase de goudron la (CE) à (>74%) avec (PCS) jusqu'à 42,8 MJ/Kg

La conversion complète du plastique à 550°C a augmenté le rendement en phase de goudron mais a diminué le pouvoir calorifique supérieur de charbon (<21 MJ/Kg).

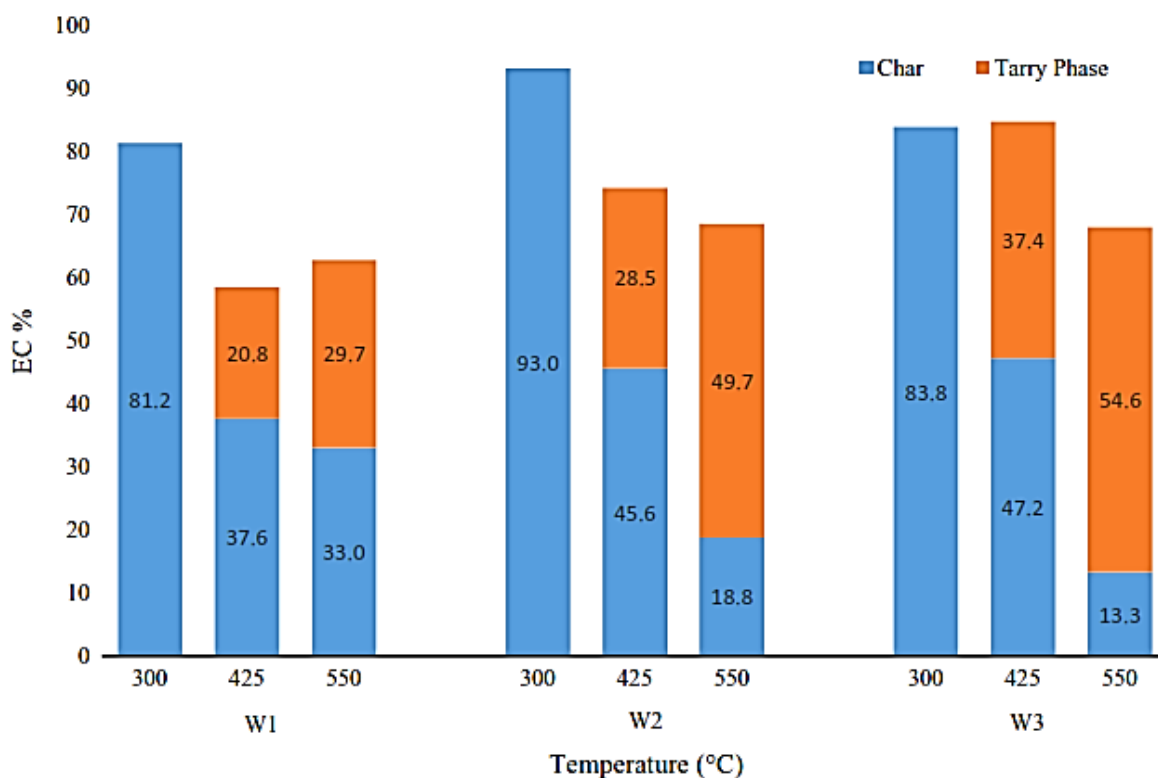


Fig.III.32. Conversion d'énergie (EC) des produits de pyrolyse.

Conclusion générale :

En basant sur la bibliographiés et les nombreux travaux de recherches dans le domaine de recyclage et valorisation des déchets d'origine plastique, on peut conclure que :

- Les matières plastiques (comme d'autres matériaux) ont un impact négatif sur l'environnement et la santé humaine mais les recherches dans ce domaine ne cessent de s'amplifier d'un jour à l'autre.
- Les méthodes classiques d'élimination des déchets plastiques à savoir l'incinération et la décharge commencent à s'incliner devant les nouvelles techniques et procédés de recyclage et de valorisation (pyrolyse, traitement chimique...etc.).
- Le traitement des déchets d'origine plastique est un domaine avantageux et très important ;
 - C'est une source de production d'énergie.
 - Il joue un rôle très important au point de vue économique (diminution du coût).
 - Il diminue et minimise les problèmes et impacts environnementaux liés à l'utilisation des matériaux plastiques.

Références :

- [1] A. Ravve, Principles of polymer Chemistry, New York 1995, P 1, 2, 3.
- [2] Alberto Ciferri, Superpermolecular Polymers, 2005, P 6.
- [3] Jean-Pierre Mercier et Pierre Godard, Chimie organique : une initiation, 2001, P244.
- [4] Nicolas Susperregui, Mémoire de doctorat, Etude théorique de la polymérisation par voie organométallique et organiques, mémoire doctorat.
- [5] Jean-Paul Bailon et Jean-Marie Dorlot, Des matériaux, Presses inter Polytechnique, 2000, P 549.
- [6] BOUZID Latifa, modelisation moleculaire des copolymeres PMMA-PSn, mémoire de magister, 2011.
- [7] www.valorplast.com/le-campus/college/petrole-et-plastique/, Du pétrole au plastique.
- [8] Vijay Sarda, A C Handa et K K Arora, Chemistry Volume II, India 2015, P1263.
- [9] Alfred Rudin et Philip Choi, The Elements of Polymer Science and Engineering, Troisième Edition, 2013,
- [10] Medja Fairouz, Etude des polymères et de leurs mélangés (état fondu) additionnés de composés d'origine minérale, mémoire master, 2014.
- [11] Harry R. Allock, Introduction to Materials Chemistry, 2011, P 263.
- [12] Bhupinder Mehta et Manju Mehta, Organic Chemistry second edition, 2015, P 1086, 1087.
- [13] Darrell Ebbing et Steven D. Gammon, General Chemistry 7th edition, 2013, P356.
- [14] Guerira Belhi, Contribution dans l'exploration des phénomènes viscoélastiques non linéaires de composites thermoplastiques, mémoire doctorat, 2015.
- [15] C. Chassanieux Herve, Lefebvre et Sagrario Pascual, L'indispensable en Polymères, 2008.
- [16] Jean Pierre Mercier et Ernest Marechal, Chimie des polymères : synthèses, réactions, dégradations, 1993, P2, 3, 4.
- [17] Patrick Combette, Ernoult et Isabelle, Physique des polymères : structure, fabrication, emploi, 2005, P 188.

- [18] Michel FONTANILLE et Jean-Pierre VAIRON, Polymérisation, Technique de l'ingénieur, A3040.
- [19] Jean Louis Halary et Françoise Laupretre, De la macromolécule au matériau polymère : Synthèse et propriétés des chaînes, 2006, P40.
- [20] Martine Rebstein et Chantal Soerensen, Chimie avancée : préparation au bac et à la maturité, 2011, P198, 199.
- [21] Djoudi Lynda, Etude de la stabilisation du polychlorure de vinyle (PVC) et les phénomènes de dégradation, mémoire magister, 2007.
- [22] Jacques VEDRU, Vieillissement physique des plastiques, Technique de l'ingénieur, A3150, 1984.
- [23] BESSI Assia, Etude des propriétés thermiques et caractérisation des mélanges à base de polystyrène (PS) – Polyéthylène (PE), 2005.
- [24] Jacques VEDRU, Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux, A3151, 1980.
- [25] GERTRUDE Marie Mathilda ZOMBRE COULIBALY, Production domestiques, récupération et recyclage des déchets plastiques : cas des sachets plastiques à DAKAR, mémoire de doctorat, 1997.
- [26] Philippe GAUTRON, Valorisation et recyclage des déchets, Technique de l'ingénieur.
- [27] Wikipédia, Valorisation des déchets en matière plastique, A3830, 1998.
- [28] CHALA Khaoula, Elaboration et caractérisation d'un matériau à base de polyéthylène basse densité recyclé et chargé par le Talc.
- [29] Les emballages plastiques : de la fabrication à la valorisation.
- [30] Alireza Dehghani et al., Mechanical and thermal properties of date palm leaf fiber reinforced recycling poly (ethylene terephthalate) composites, 2013.
- [31] R. Lopez-Fonseca et al., Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts, 2010.
- [32] Mohammad Nahid Siddiqui, et al., Recycling of poly(ethylene terephthalate) waste through methanolic pyrolysis in a microwave reactor, 2012.
- [33] P. Kannan, et al., Energy recovery from co-gasification of waste polyethylene and polyethylene terephthalate blends.

- [34] A. PtièekSiroèic, et all, Chemical Recycling of Poly(ethylene-terephthalate) Bottles - Depolymerization study, 2013.
- [35] Ashraf Mansour Habib Mansour et all, Reusing waste plastic bottles as an alternative sustainable building material, 2015.
- [36] Brahim Safi, et all, The use plastic waste as fine aggregate in the self-compacting mortars: Effect on physical and mechanical properties.
- [37] Chongqing Wang Hui Wang et all, Separation of aluminum and plastic by metallurgy methodfor recycling waste pharmaceutical blisters, 2015.
- [38] Chongqing Wang, Hui Wang, et all, Flotation separation of polyvinyl chloride and polyethyleneterephthalate plastics combined with surface modification for recycling, 2015.
- [39] Mishene Christie PinheiroBezerra de Araujo, et all, Electronic scraps – Recovering of valuable materialsfrom parallel wire cables.
- [40] H. Yuan, et all, Study on the hydrocyclonic separation of waste plastics with different density.
- [41] Ahmad K. Jassim,et all, Recycling of Polyethylene Waste to Produce Plastic Cement, 2016.
- [42] Laura C. Leric, et all, Chemical Catalyzed Recycling of Polymers: Catalytic Conversion of PE, PP, and PS into Fuels and Chemical over H-Y, 2013.
- [43] Maria del Remedio Hernandez, et all, Study of the gases obtained in thermal and catalytic flashpyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor, 2014.
- [44] ChinnathanAreeprasert, et all, Municipal Plastic Waste Composition Study at Transfer Station of Bangkok and Possibility of its Energy Recovery by Pyrolysis, 2016.
- [45] Mohammad Saleem Khan, et all, Conversion of Mixed Low-density Polyethylene Wastes into liquid Fuel by Novel CaO/SiO₂ Catalyst, 2016.
- [46] D.S. Achilias, et all, Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP), 2007.
- [47] H. Ukei, et all, Catalytic degradation of polystyrene into styrene and a design of recyclable polystyrene with dispersed catalysts, 2009.
- [48] Ayhan Demirbas, Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons, 2009.

- [49] Neeraj Mishra, et al, Facile Route to Generate Fuel Oil via Catalytic Pyrolysis of Waste Polypropylene Bags: Towards Waste Management of >20 μ m Plastic Bags, 2014.
- [50] Su-Hwa Jung, et al, Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor, 2010.
- [51] Dadi V. Suriapparao, et al, Resource recovery from synthetic polymers via microwave pyrolysis using different susceptors, 2015.
- [52] E. Kantarelis, et al, Sustainable valorization of plastic wastes for energy with environmental safety via High-Temperature Pyrolysis (HTP) and High-Temperature Steam Gasification (HTSG), 2009.
- [53] B.M. Caballero, et al, possibilities and limits of pyrolysis for recycling plastic rich waste streams rejected from phones recycling plants, 2016.
- [54] Yamila V. Vazquez, et al, Recycling of mixed plastic waste from electrical and electronic equipment. Added value by compatibilization, 2016.
- [55] S. Yokoyama, et al, Recycling of Thermosetting Plastic Waste from Electronic Component Production Processes, 1990.
- [56] Wessim Aksa et al, Two stage electrostatic separator for the recycling of plastics from waste electrical and electronic equipment, 2013.
- [57] Luca Rosi, et al, Microwave assisted pyrolysis of halogenated plastics recovered from waste computers, 2011.
- [58] Karima Aoudia, et al, Recycling of waste tire rubber: Microwave, 2016.
- [59] W. Kaminsky, Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed, 1995.
- [60] Takaharu Nakagawa, Recycling et al, thermosetting polyester resin into functional polymer using subcritical water, 2015.
- [61] Raul Pinero-Hernanz, et al, Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water, 2010.
- [62] Einara Blanco Machin, et al, Energetic valorization of waste tires, 2016.
- [63] Kenji Okubo, et al, Chemical recycling of poly(p-phenylene sulfide) in high temperature fluids, 2015.
- [64] Logan Jeremy Brown, et al, Pyrolysis of fibre residues with plastic contamination from a paper recycling mill: Energy recoveries, 2013.

