



HAL
open science

Séparation de déchets de plastiques par voie physico-chimique (flottation-moussage) en vue de leur recyclage : applicabilité au mélange PVC/PET bouteilles

Cécile Le Guern

► **To cite this version:**

Cécile Le Guern. Séparation de déchets de plastiques par voie physico-chimique (flottation-moussage) en vue de leur recyclage : applicabilité au mélange PVC/PET bouteilles. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1997. Français. NNT : 1997INPL107N . tel-01751101

HAL Id: tel-01751101

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751101v1>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

97 INPL 107 N

Année 1997

THESE

présentée pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
en "Géosciences"**

par

Cécile LE GUERN

Ingénieur Géologue

SEPARATION DE DECHETS DE PLASTIQUES PAR VOIE PHYSICO-CHIMIQUE (flottation-moussage) EN VUE DE LEUR RECYCLAGE

APPLICABILITE AU MELANGE PVC/PET bouteilles

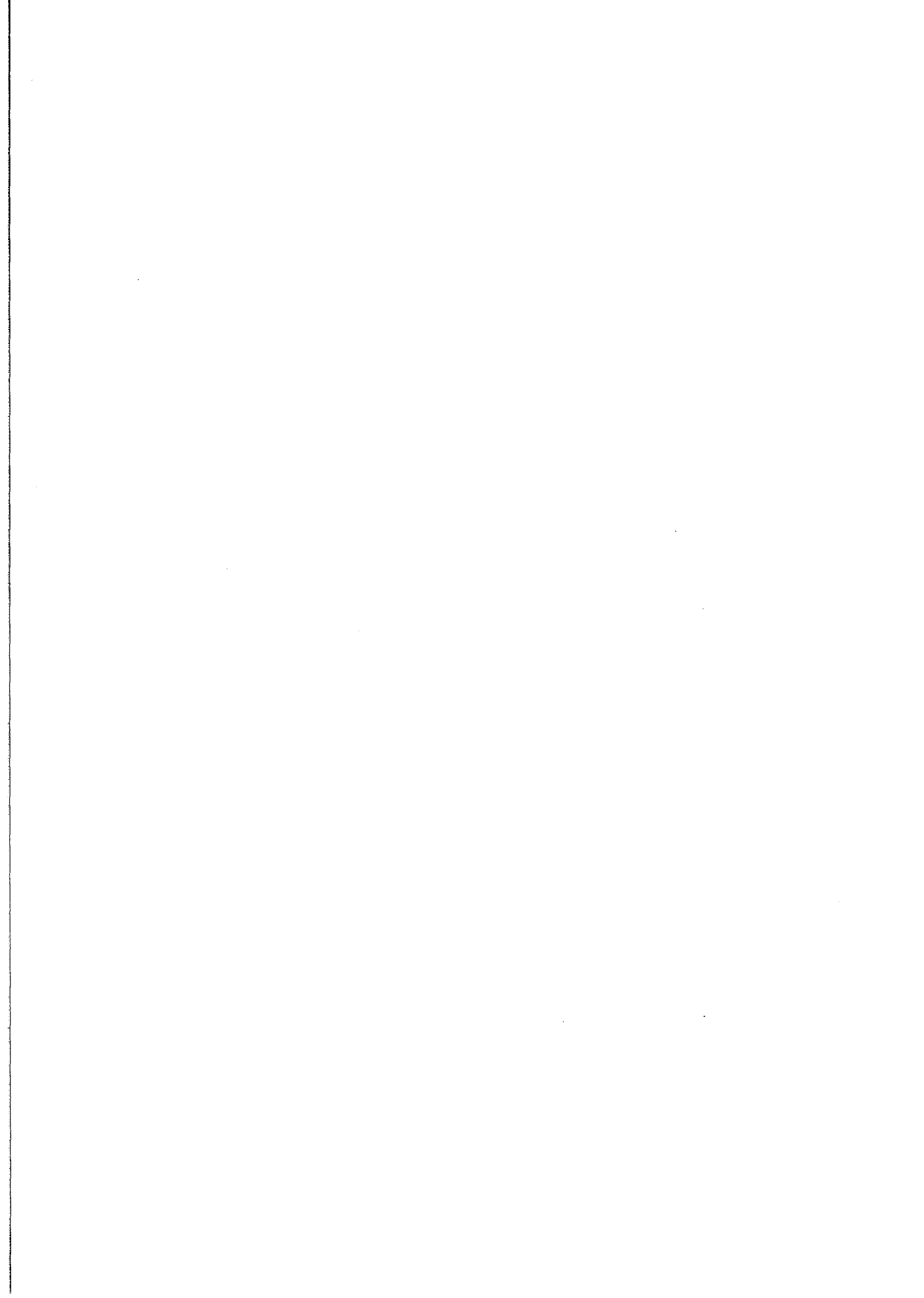
Soutenue le 22 Octobre devant la commission d'examen composée de

Messieurs	R. HOUOT	Président
	J. SCHULTZ	Rapporteur
	A. VAN LIERDE	Rapporteur
	P. CONIL	Examineur
	E. DARLOT	Examineur
	V. VERNEY	Examineur
		Examineur



Travaux réalisés avec le soutien financier du BRGM et de l'ADEME
et le suivi scientifique du LEM

Service Commun de la Documentation
 INPL
 Nancy-Brabois



13600 32780

[M] 1997 LE GUERN C.

97 INPL 107 ✓

Année 1997

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

THESE

présentée pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
en "Géosciences"**

par

Cécile LE GUERN

Ingénieur Géologue

SEPARATION DE DECHETS DE PLASTIQUES PAR VOIE PHYSICO-CHIMIQUE (flottation-moussage) EN VUE DE LEUR RECYCLAGE

APPLICABILITE AU MELANGE PVC/PET bouteilles

Soutenue le 22 Octobre devant la commission d'examen composée de

Messieurs	R. HOUOT	(Président)	Directeur de recherche au CNRS, LEM, Nancy
	J. SCHULTZ	(Rapporteur)	Professeur, ICSI, Mulhouse
	A. VAN LIERDE	(Rapporteur)	Professeur, UCL, Belgique
	P. CONIL	(Examineur)	Ingénieur au BRGM
	E. DARLOT	(Examineur)	Ingénieur à l'Ademe
	V. VERNEY	(Examineur)	Chargé de recherche au CNRS
	F. VILLIERAS	(Examineur)	Chargé de recherche au CNRS, LEM, Nancy

Travaux réalisés avec le soutien financier du BRGM et de l'ADEME
et le suivi scientifique du LEM

AVANT-PROPOS

Remerciements

Au cours de ces quelques lignes, je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à toutes les personnes et à tous les organismes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail, réalisé d'octobre 1994 à octobre 1997 au BRGM d'Orléans, en collaboration étroite avec le LEM de Nancy et L'ADEME.

Tout d'abord, merci aux personnes qui ont monté ce projet et qui m'ont accordé leur confiance pour traiter ce sujet fort intéressant.

Toute ma gratitude au BRGM, pour m'avoir accueillie pendant 3 ans au sein du Département Géomatériaux et Géoprocédés et pour les moyens financiers mis en oeuvre pour le bon déroulement des travaux. Dans cette équipe, P. CONIL mérite mes plus sincères remerciements pour son encadrement. Qu'il sache ici combien ses qualités techniques et humaines m'ont été bénéfiques. Une pensée également aux autres, ingénieurs, thésards, post-doc, techniciens et secrétaires, pour leurs apports personnels divers.

Tous mes remerciements à l'ADEME, pour le cofinancement et le sérieux avec lequel les bourses de thèses sont mises en place et suivies. Que messieurs E. DARLOT et V. VERNEY sachent combien les échanges que nous avons eus ont été positifs, l'un pour tout ce qui concerne les déchets de plastiques, l'autre pour l'aspect polymères.

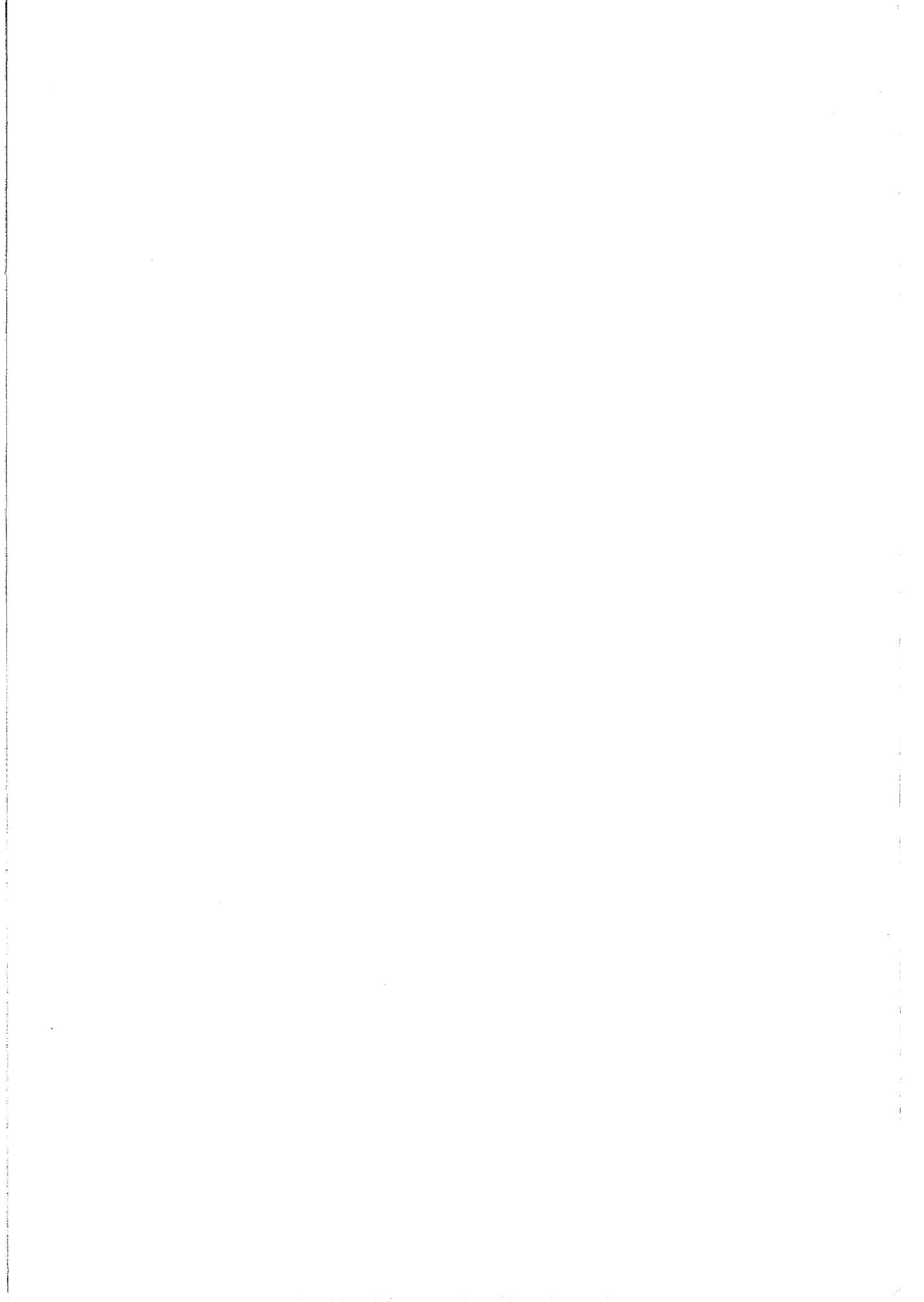
Toute ma reconnaissance au LEM, pour le suivi scientifique de qualité, l'accueil chaleureux lors de mes séjours nancéiens, la mise à disposition d'équipements et la formation à leur manipulation. Parmi les chercheurs de ce laboratoire, qui m'ont tous fait bénéficier de leur compétence et de leur disponibilité, et m'ont prodigué maints encouragements, je tiens plus particulièrement à remercier R. HOUOT, mon directeur de thèse et F. VILLIERAS, chargé de recherche, pour l'encadrement de qualité et l'intérêt qu'ils ont manifesté tout au long des travaux.

Un grand merci également aux laboratoires extérieurs qui m'ont donné accès à leurs équipements : l'ENSIC (Nancy) pour le courant d'écoulement, l'ICSI (Mulhouse) pour la tensiométrie dynamique, l'ESEM (Orléans) pour l'ESCA. Dans ce cadre, je dois beaucoup à P. BAILLIF, qui a réalisé les analyses ESCA et m'a aidée à dépouiller les données.

Sincères remerciements à Messieurs les Professeurs J. SCHULTZ (ICSI) et A. VAN LIERDE (UCL) qui m'ont fait l'honneur d'accepter la fonction de rapporteur.

Je tiens à citer également les thésards européens travaillant sur la flottation des plastiques, et plus particulièrement N. FRAUNHOLCZ et B. STÜCKRAD, avec qui de nombreux échanges ont été possibles. Et je n'oublierai pas les élèves de l'Ecole de Géologie (ENSG) de Nancy qui ont effectué des travaux de qualité lors des projets que j'ai pu monter en collaboration avec l'Ecole et le LEM.

Merci à tous !



RESUME

Les problèmes de recyclage posés par l'incompatibilité chimique et mécanique des PVC et PET, présents dans un même mélange, impose une phase de tri. L'objectif de la séparation est de réduire à moins de 100 ppm la pollution d'une résine par l'autre. Compte tenu de leur densité similaire, ce tri est particulièrement délicat. L'objectif de nos travaux est d'évaluer si la physico-chimie des surfaces de ces plastiques et/ou sa modification, permet d'envisager une séparation par flottation-moussage.

La flottation s'appuie principalement sur les différences de mouillabilité entre particules. Les PVC et PET étant hydrophobes, un traitement de surface visant à rendre sélectivement hydrophile l'un d'entre eux est nécessaire. Dans le cadre du traitement physico-chimique envisagé, un lignosulfonate a été sélectionné au laboratoire (par des essais en tube Hallimond) pour son action déprimante sélective.

Une étude poussée en cellule pneumatique, adaptée au cas traité, a permis de fixer les conditions les plus favorables en terme de granulométrie des particules, concentration en réactif, pH. L'efficacité de la séparation est affectée par l'hétérogénéité du gisement français de PVC. Les différences de comportement à la dépression des PVC semblent déterminées par la teneur en chlore en surface, qui varie en fonction de la composition (adjuvants) et de la mise en oeuvre. La flottation apparaît donc ici comme un outil permettant de détecter de légères différences de surface. L'efficacité de la séparation est également liée à la taille et à la forme des particules, d'où l'importance du broyage.

Afin de mieux appréhender la dépression des plastiques et d'optimiser leur séparation, une méthodologie d'étude a été mise au point pour comprendre le mécanisme d'action du lignosulfonate (polymère organique) sur les plastiques (polymères organiques également). L'étude en cellule pneumatique des paramètres influençant l'action déprimante du réactif a permis de montrer le rôle capital joué par le calcium, et, plus globalement, par les cations bivalents. L'adsorption du lignosulfonate, en "patch", et la coadsorption de calcium ont été mises en évidence par comparaison de la chimie de surface (ESCA) avant et après traitement. L'adsorption, partiellement sélective, permet une hydrophilisation plus forte du PET. Le calcium interviendrait comme pont entre la surface de plastique et la macromolécule, permettant ainsi la mise en place d'interactions électrostatiques. La sélectivité partielle de l'adsorption du lignosulfonate sur le PET, par rapport au PVC, pourrait être due à des liaisons hydrogène.

L'application du traitement au lignosulfonate à des mélanges "réels" issus du circuit de recyclage actuel a donné des résultats encourageants, malgré l'hétérogénéité des PVC. A partir de pollutions initiales de 1600 à 2000 ppm, la séparation par flottation a permis, en une seule étape et sans optimisation, de baisser la teneur en PET à 1300 voire 1100 ppm. La quantité de PVC purifiée et la qualité de la séparation sont fonction à la fois du mode de lavage et de la forme des particules de PET. Ces paramètres valent aussi pour la purification du PET.

La méthodologie adoptée peut s'appliquer à d'autres mélanges de plastiques ou à d'autres mélanges contenant des plastiques.

TABLE DES MATIERES

RESUME	5
LISTE DES ABBREVIATIONS.....	17
INTRODUCTION GENERALE.....	19

Première partie : Contexte général Problématique de séparation_ Choix du mélange d'étude

I.1. DECHETS DE PLASTIQUES	21
I.1.1. Qu'est-ce qu'un plastique ?.....	21
I.1.2. Economie : production, utilisation	21
I.1.3. Evaluation du gisement des déchets de plastiques	22
I.2. ASPECTS LEGISLATIFS	23
I.2.1. Prise de conscience du problème déchets - Législation associée.....	23
I.2.2. Cas des emballages	23
I.2.3. Application aux déchets de plastiques	24
I.3. POSSIBILITES DE VALORISATION DES DECHETS DE PLASTIQUES	25
I.3.1. Valorisation énergétique	25
I.3.2. Recyclage chimique	26
I.3.3. Recyclage matière.....	28
I.3.4. Enjeu et évolution de la valorisation des déchets de plastiques	29
I.3.5. Problèmes de tri liés au recyclage.....	31
I.4. TECHNIQUES DE SEPARATION DES PLASTIQUES	32
I.4.1. Etat des lieux - Problèmes de séparation	32
I.4.2. La flottation	35
I.4.2.1. Principe.....	35
I.4.2.2. Cas des minerais.....	35
I.4.2.3. Applicabilité aux plastiques	36
I.4.2.3. Importance des paramètres liés aux particules.....	38
I.5. CHOIX DU MELANGE D'ETUDE	41
I.6. MATERIAUX POLYMERES UTILISES	44
CONCLUSION de la première partie	45

Deuxième partie : Méthodologie

II.1. BROYAGE - ECHANTILLONNAGE	47
II.1.1. Broyeurs	47
II.1.1.1. Broyeur à couteaux ou déchiqueteur	47
II.1.1.2. Broyeur à marteaux Forplex	48
II.1.1.3. Broyeur à marteaux Gondard.....	48
II.1.2. Echantillonnage.....	48

II.1.2.1. Tamisage.....	48
II.1.2.2. Division par quartage	48
II.1.2.3. Théorie de l'échantillonnage.....	49
II.2. CARACTERISATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES SURFACES	50
II.2.1. Chimie de surface : Spectroscopies	50
II.2.1.1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF).....	51
II.2.1.2. ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).....	53
II.2.2. Propriétés électrocinétiques.....	56
II.2.2.1. Théorie électrocinétique	56
II.2.2.2. Sélection de méthodes utilisables.....	58
II.2.2.3. Courant d'écoulement.....	59
II.2.2.4. Potentiel d'écoulement.....	62
II.2.3. Mouillabilité.....	65
II.2.3.1. Mouillabilité et tension de surface	65
II.2.3.2. Choix d'une technique de mesure des angles de contact	65
II.2.3.3. Mesure dynamique des angles de contact.....	66
II.2.4. Temps d'induction	69
II.3. MORPHOLOGIE, FORME ET STRUCTURE DES PARTICULES	71
II.3.1. Morphologie de surface, Forme des particules : observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	71
II.3.2. Chimie et Structure.....	72
II.4. FLOTTATION	73
II.4.1. Tube Hallimond (petite taille).....	73
II.4.2. Cellule pneumatique (4 l)	74

Troisième partie : Les matériaux et leur préparation

III.1. CALCUL DE LA TAILLE MAXIMALE FLOTTABLE POUR LES PARTICULES DE PVC ET PET BOUTEILLES	77
III.2 . BROYAGE DES BOUTEILLES NEUVES.....	78
III.2.1. Broyages "classiques".....	78
III.2.1.1. Comparaison de quelques conditions de broyage	78
III.2.1.2. Répartitions granulométriques obtenues	80
III.2.1.3. Production des lots pour les essais de flottation	81
III.2.2. Essais de broyage cryogénique.....	82
III.3. INCIDENCES DU BROYAGE SUR LA MORPHOLOGIE ET LA CHIMIE DES PARTICULES.....	83
III.3.1. Morphologie (forme, rugosité)	83
III.3.2. Chimie, structure	84
III.4. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS ISSUS DU CIRCUIT DE RECYCLAGE FRANCAIS.....	86

**Quatrième partie :
Caractérisation des surfaces
Modes de traitement**

IV.1. IDENTIFICATION DE PROPRIETES DISCRIMINANTES EN VUE DU TRAITEMENT DES SURFACES	88
IV.1.1. Généralités sur les surfaces des polymères	88
IV.1.2. Propriétés chimiques de surface.....	89
IV.1.3. Propriétés électrocinétiques	92
IV.1.4. Mouillabilité	94
IV.1.5. Conclusion.....	95
IV.2. MODES DE TRAITEMENT ENVISAGES	96
IV.2.1- Traitement physique	96
IV.2.2- Traitement physico-chimique (et chimique).....	97
IV.2.2.1-Théorie de la dépression physico-chimique.....	97
IV.2.2.2- Différentes catégories de réactifs déprimants envisageables	97
IV.2.2.3- Réactifs déprimants	98
IV.2.2.4. Conclusions et perspectives de traitement.....	99
Conclusion de la quatrième partie.....	100

**Cinquième partie :
Traitement physico-chimique des surfaces**

V.1. REACTIFS UTILISES.....	102
V.1.1. Lignosulfonates	102
V.1.2. Amidon.....	103
V.1.3. Soude	103
V.1.4. Triton.....	104
V.1.5. Chlorures ferreux, ferrique et sulfate ferreux	104
V.2. OPTIMISATION DE L'ESSAI EN TUBE HALLIMOND.....	105
V.2.1. Conditions d'agitation.....	105
V.2.2. Conditions de bullage.....	105
V.2.3. Temps de flottation.....	105
V.2.4. Mode de conditionnement	105
V.3. ETUDE EN TUBE HALLIMOND DE L'ACTION DE REACTIFS :	107
V.3.1- Action des différents réactifs	107
V.3.2. Influence de quelques paramètres	108
V.3.2.1. Concentration en réactif	108
V.3.2.2. pH.....	112
V.3.2.3. Temps de conditionnement.....	113
V.3.2.4. Granulométrie.....	114
V.3.2.5. Degré cationique des amidons- vieillissement de la solution.....	118
V.3.3. Choix d'un réactif déprimant sélectif pour la séparation.....	119
V.4. ETUDE COMPLEMENTAIRE EN Cellule pneumatique	120
V.4.1. Paramètres opératoires.....	120
V.4.1.1. Concentration	120
V.4.1.2. pH.....	120
V.4.1.3. Temps de conditionnement.....	121
V.4.1.4. Granulométrie.....	122
V.4.2. Sensibilité aux différences entre PVC	124

Conclusion de la cinquième partie	126
---	-----

Sixième partie :
Etude du mécanisme d'action
d'un lignosulfonate

VI.1. LIGNOSULFONATE.....	128
VI.1.1- Données du fabricant	128
VI.1.2- Propriétés en solution.....	129
VI.1.3- Configuration de la molécule	130
VI.1.4- Analyses chimiques	131
VI.2. HYDROPHILISATION LIEE A LA PRESENCE DE CATIONS BIVALENTS.....	132
VI.2.1. Influence des ions sur l'action déprimante du lignosulfonate.....	132
VI.2.2. Corrélation avec les résultats de mouillabilité.....	135
VI.3. ADSORPTION DE LIGNOSULFONATE - COADSORPTION DE CALCIUM.....	138
VI.3.1. Modification des propriétés chimiques de surface : étude par ESCA	138
VI.3.1.1. Adsorption de lignosulfonate - Coadsorption de calcium	138
VI.3.1.2. Part de calcium adsorbé liée à l'adsorption de lignosulfonate.....	139
VI.3.1.3. Influence de la qualité de l'eau (quantité d'ions)	140
VI.3.1.4. Influence de la concentration en lignosulfonate.....	141
VI.3.1.5- Influence de la chimie de surface des polymères	142
VI.3.1.6. Calcul du taux de recouvrement du lignosulfonate : Approche à partir des analyses ESCA	144
VI.3.2. Modification des autres propriétés de surface.....	149
VI.3.2.1. Mouillabilité	149
VI.3.2.2. Propriétés électrocinétiques.....	149
VI.3.3. Réversibilité de l'adsorption	152
VI.3.3.1. Rinçage en eau du robinet.....	152
VI.3.3.2. Rinçage en eau distillée.....	152
VI.3.3.3. Rinçage en eau distillée contenant 40 mg/l de calcium.	152
VI.3.4. Conclusion.....	153
VI.4. MECANISME D'ADSORPTION DU LIGNOSULFONATE	154
VI.4.1. Notions d'interaction entre un adsorbant et un adsorbant.....	154
VI.4.2. Description des différents types d'interactions	155
VI.4.2.1- Interactions non covalentes primaires	155
VI.4.2.2- Interactions non covalentes secondaires	158
VI.4.2.3- Interactions covalentes.....	158
VI.4.3. Discussion : probabilité de chacune des interactions.....	159
VI.4.3.1. Interactions hydrophobes	159
VI.4.3.2. Interactions électrostatiques	159
VI.4.3.3. Interactions acide-base.....	160
VI.5. ROLE DU CALCIUM.....	163
VI.6. ACTION DEPRIMANTE.....	164
CONCLUSION DE LA 6ème PARTIE.....	164

Septième partie :
Optimisation et développements possibles
Application à des cas concrets

VII.1- POSSIBILITE DE SEPARATION PVC/PET PAR TRAITEMENT AU LIGNOSULFONATE	166
VII.1.1. Problème de sélectivité : rappel	166
VII.1.2. Essais d'optimisation.....	167
VII.1.2.1. Baisse du temps de conditionnement.....	167
VII.1.2.2. Ajout de moussant lors de la flottation	168
VII.1.2.3. Augmentation de la tension superficielle de la solution.....	168
VII.1.2.4. Traitement complémentaire	169
VII.1.3. Essais de purification du PVC issu de mélanges réels.....	170
VII.1.3.1. Essais préliminaires sur mélange Micronyl.....	170
VII.1.3.2. Essais complémentaires sur des mélanges lavés dans différentes conditions.....	171
VII.2. POSSIBILITE DE SEPARATION PVC/PET PAR TRAITEMENT A LA SOUDE	173
VII.2.1. Essais de flottation en cellule pneumatique	173
VII.2.2. Evolution des angles de contact.....	174
CONCLUSION GENERALE	176
PERSPECTIVES.....	178

ANNEXES

Partie 1 :

Annexe 1 : ETUDE DES GISEMENTS DE DECHETS DE PLASTIQUES ET DES POSSIBILITES DE RECYCLAGE

Annexe 2 : LES METHODES DE TRI DES DECHETS DE PLASTIQUES

Annexe 3 : PRINCIPAUX POLYMERES THERMOPLASTIQUES

Annexe 4 : GENERALITES SUR LES PVC ET PET

Partie 2 :

Annexe 5 : SCHEMAS DES BROYEURS UTILISES

Annexe 6 : DETERMINATION DE LA POROSITE ET DE LA PERMEABILITE DES BOUCHONS POREUX DE PVC ET PET

Partie 3 :

Annexe 7 : ECHANTILLONNAGE

Annexe 8 : ESSAIS DE BROYAGE CRYOGENIQUE

Annexe 9 : INFLUENCE DU BROYAGE SUR LA MORPHOLOGIE DE SURFACE ET LA FORME DES PARTICULES (PHOTOS MEB)

Annexe 10 : ETUDE DE L'INFLUENCE DU BROYAGE SUR LES PLASTIQUES : ESSAI D'INTERPRETATION DES SPECTRES IR EN TERME DE STRUCTURE

Partie 4 :

Annexe 11 : SPECTRES IRTF des PVC et PET

Annexe 12 : ESSAIS DE MODIFICATION DE LA MOUILLABILITE DES PVC ET PET PAR PLASMA

Partie 5 :

Annexe 13 : INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE DES PARTICULES DE PVC ET DE PET SUR L'ACTION DE REACTIFS DEPRIMANTS

Partie 6 :

Annexe 14 : ANALYSES ESCA et IRTF du LIGNOSULFONATE N14

Annexe 15 : ANALYSE DE L'EAU DU ROBINET

Annexe 16 : CALCUL DU LIBRE PARCOURS MOYEN DE L'ELECTRON DANS LES POLYMERES

Annexe 17 : ANALYSES ESCA RELATIVES A L'ETUDE DE L'ADSORPTION DU LIGNOSULFONATE SUR LES PVC et PET

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Part des plastiques consommés en 1996 par secteur d'activité. Durées de vie associées	21
Tableau I.2 : Consommation par type de plastiques en 1996 en France	22
Tableau I.3: Estimation des tonnages de plastiques dans les différents types de déchets en 1992 en France	22
Tableau I.4 : Valorisation énergétique des déchets de plastiques - Quelques réalisations	26
Tableau I.5 : Techniques de recyclage chimique des polymères.....	27
Tableau I.6 : Recyclage chimique des déchets de plastiques - Quelques réalisations	27
Tableau I.7 : Recyclage monomatière des plastiques - Quelques réalisations.....	28
Tableau I.8 : Recyclage matière des plastiques mélangés - Quelques réalisations.....	29
Tableau I.9: Traitement des différents types de déchets de plastiques produits en 1992	29
Tableau I.10 : Modes de valorisation envisageables en fonction de la qualité des déchets de plastiques	30
Tableau I.11 : Techniques de tri des plastiques	33
Tableau I.12 : Classification des plastiques par famille de densité (sauf résines expansées) ; aperçu des divers domaines d'application de chacun des plastiques. (FV : fibre de verre)	33
Tableau I.13 : Différences entre la flottation des plastiques et celle des minerais.....	38
Tableau I.14 : Exemples de débouchés possibles pour les matières plastiques recyclées.....	41
Tableau I.15 : Potentiel français des principaux gisements accessibles de plastiques séparés en vue d'un recyclage.....	42
Tableau II.1 : Différentes techniques spectroscopiques et leur capacité d'analyse, applicables à l'étude des surfaces de polymères	51
Tableau III.1 : Modes de lavages et teneur en PET des différents lots de PVC issus de la chaîne de recyclage	86
Tableau IV.1 : Récapitulatif des groupements fonctionnels, liaisons et éléments de surface détectés par IRTF-RTA et ESCA	90
Tableau IV.2 : Composition moyenne (et écart type) de la surface des bouteilles en PVC et en PET, analysée par ESCA.....	91
Tableau IV.3 : Comparaison des potentiels zêta déterminés pour le PVC et le PET.....	93
par potentiel et courant d'écoulement (* valeur calculée).....	93
Tableau IV.4 : Potentiel zêta mesuré par Cheminant (1994) sur le PVC bouteilles neuves	93
par potentiel d'écoulement.....	93
Tableau IV.5 : Angles de contact à l'avancée et au retrait des PVC et PET.....	94
par rapport à l'eau distillée (72.6 mN/m)	94
Tableau IV.6 : Différentes équations de calcul de la tension de surface des solides.....	94
Tableau IV.7 : Déprimants connus de quelques plastiques	98
Tableau V.1.a : Caractéristiques analytiques des lignosulfonates en poudre utilisés (sauf lignosulfonate pur).....	102
Tableau V.1.b : Caractéristiques analytiques des lignosulfonates liquides utilisés.....	103
Les % sont exprimés sur les matières sèches.....	103
Tableau V.2: Taux de dépression des PVC et PET traités au N14 ou au C12 à différentes concentrations	120

Tableau VI.1 : Caractéristiques analytiques moyennes spécifiques du lignosulfonate considéré.....	128
Tableau VI.2 : Résultats d'analyse ESCA et IRTF pour le lignosulfonate N14.....	131
Tableau VI.3 : Comparaison des résultats ESCA (rapports élémentaires) pour les plastiques témoins et traités dans une solution de lignosulfonate N14 (1 g/l) préparée à partir d'eau du robinet contenant 40 mg/l de calcium.	139
Tableau VI.4 : Analyse ESCA du taux de calcium adsorbé par les plastiques plongés dans l'eau du robinet (Ca : 40 mg/l).	140
Tableau VI.5 : Influence de la qualité de l'eau sur la quantité de soufre et de calcium détectés en surface des PVC et PET traités au lignosulfonate.	141
Tableau VI.6 : Influence de la concentration en lignosulfonate sur les quantités de soufre et de calcium détectées en surface des plastiques traités.	141
Tableau VI.7 : Analyses de la chimie de surface par ESCA des lots de PVC 01.96, 03.96 et 09.96 (bivis et monovis). Comparaison avec le classement par taux de dépression décroissant des plastiques traités au lignosulfonate (cellule pneumatique).	143
Tableau VI.8 : Composition globale des trois résines PVC étudiées en Ca, Zn et Cl2.	143
Tableau VI.9 : Taux de recouvrement calculés pour le PET, le PVC 03.96 et le PVC 01.96 pour 2 concentrations en lignosulfonate (lors du traitement) et 3 configurations possibles de la macromolécule.	148
Tableau VI.10 : Taux de dépression des PVC 01.96 et PET traités au lignosulfonate (0.02 g/) dans de l'eau du robinet puis rincé dans différentes qualités d'eau.....	152
Tableau VII.1 : Augmentation de la tension superficielle de l'eau par différents électrolytes	168
Tableau VII.2 : Résultats de flottation obtenus avec le lot Micronyl traité au lignosulfonate N14 en cellule pneumatique (échantillon de 100 g).....	170

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Pouvoir calorifique des plastiques comparé à celui du fioul et des papiers/cartons.....	25
Figure I.2 : Evolution souhaitée des modes de traitement des déchets de plastiques par Elf Atochem.....	30
Figure I.3 : Contact entre une bulle d'air et une surface solide hydrophobe.....	35
Figure I.4 : Schéma d'une cellule de flottation.....	36
Figure I.5 : Schéma d'une colonne de flottation de minerais.....	37
Figure I.6 : Interface triple solide-liquide-gaz entre une bulle d'air et une particule cubique, en milieu aqueux.....	40
Figure I.7 : Composition chimique des PVC et PET.....	44
Figure II.1 : Schéma du principe d'action de la spectroscopie Infra-Rouge en mode de réflexion totale atténuée (ERI : Elément de réflexion interne).....	53
Figure II.2 : Schéma du principe d'action de la spectroscopie Infra-Rouge en mode de réflexion diffuse.....	53
Figure II.3 : Schéma de montage de l'ESCA.....	55
Figure II.4 : Schémas simplifiés de la double couche électronique d'après la théorie de Stern.....	57
Figure II.5 : Schéma général du circuit de courant d'écoulement.....	59
Figure II.6 : Détail de la cellule et des électrodes du montage de courant d'écoulement.....	60
Figure II.7 : Schéma de montage du potentiel d'écoulement.....	63
Figure II.8 : Goutte de liquide posée sur une surface solide en milieu gazeux. Les tensions interfaciales à l'interface triple solide-liquide gaz sont : g_{sl} (solide-liquide) , g_{lv} (liquide-gaz) , g_{sv} (solide-gaz).....	65
Figure II.9 : Schéma du ménisque (S : solide, V : air, L : liquide).....	66
Figure II.10 : Schéma de l'appareillage utilisé en tensiométrie dynamique.....	67
Figure II.11 : Allure des courbes force = f (profondeur d'immersion) pour les plastiques, lors de la détermination des angles de contact avec une solution.....	68
Figure II.12 : Allure des courbes force = f (profondeur d'immersion) avec une lame de verre en vue de déterminer les tensions de surface de liquides.....	68
Figure II.13 : Représentation schématique de la méthode de mesure du temps d'induction.....	70
Figure II.14 : Détermination du temps d'induction à partir de la distribution des fréquences d'attachement en fonction du temps de contact.....	70
Figure II.15 : Schéma de principe du MEB.....	71
Figure II.16 : Schéma de montage du tube Hallimond.....	74
Figure II.17 : Schéma de la cellule pneumatique de volume 4 litres.....	75
Figure III.1 : Variation de la répartition granulométrique en fonction de la vitesse de rotation du rotor du broyeur Forplex pour le PET et le PVC.....	79
Figure III.2 : Répartition granulométrique du PVC et du PET pour 3 broyeurs.....	81
(D : déchiqueteur, F : broyeur Forplex, G : broyeur Gondard).....	81
Figure III.3 : Photos MEB montrant une particule de PET (en haut) sur laquelle le broyage Forplex a développé une forte rugosité, et une particule de PVC (en bas), moins affectée.....	85
Figure III.4 : Répartition granulométrique des échantillons du circuit de recyclage traités.....	86
Figure IV.1 : Potentiel zêta des PVC et PET déterminé par courant d'écoulement pour deux forces ioniques (10^{-2} et 10^{-3} M).....	92
Figure V.1 : Monomère courant du lignosulfonate.....	102
Figure V.2 : Amylose et amylopectine.....	103
Figure V.3 : Schéma de la réaction de la soude sur le PET.....	104
Figure V.4 : Schéma de la partie supérieure du tube Hallimond servant au conditionnement.....	106

Figure V.5 : Taux de dépression du PVC et du PET obtenus avec différents réactifs après un conditionnement d'une journée pour la soude et 10 minutes pour les autres réactifs, sans modification de pH.	107
Figure V.6 : Comparaison des taux de dépression du PVC et du PET obtenus avec différentes concentrations en lignosulfonates (pH naturel)	109
Figure V.7 : Influence de la concentration en amidon sur le taux de dépression du PET et du PVC..... (temps de conditionnement : 10 min.).....	110
Figure V.8 : Influence de la concentration en soude sur le taux de dépression du PVC et du PET (temps de conditionnement : 19h).....	110
Figure V.9 : Influence du pH sur l'action déprimante de différents lignosulfonates sur le PVC et le PET (tranches granulométriques < 2mm, broyage Gondard).....	112
Figure V.10 : Influence du temps de conditionnement sur l'action déprimante de quelques réactifs.....	113
Figure V.11 : Taux de dépression du PVC et du PET par tranche granulométrique pour quelques réactifs déprimants, à pH "naturel" a) Exemple des lignosulfonates (1g/l); b) Exemple d'un amidon (0.2g/l); c) Exemples de chlorure ferreux (1g/l) et de la soude (5%).....	115
Figure V.12 : Influence de la granulométrie sur le temps d'induction des PVC et PET traités à la soude.....	117
Figure V.13 : Taux de dépression du PVC et du PET obtenus en petit tube Hallimond avec trois amidons à caractère cationique croissant (concentration en réactif : 1 g/l).....	118
Figure V.14 : Influence du pH sur les taux de dépression du PVC et du PET traités soit au lignosulfonate N14, soit au lignosulfonate C12 (pendant 10 min.)	121
Figure V.15 : Influence de la taille des particules sur les taux de dépression des PVC et PET.	122
Figure V.16 : Photo montrant la séparation de particules centimétriques de PVC (en haut) et du PET (en bas) en cellule pneumatique, après traitement dans une solution de lignosulfonate à 1g/l.	123
Figure V.17 : Comparaison des taux de dépression obtenus avec les PVC 01.96 et 03.96 traités au lignosulfonate N14, à 1g/l et 0.02g/l, et au lignosulfonate C12 à 0.02g/l.....	124
Figure V.18 : Influence du type d'extrusion sur la dépression du PVC (lot 09.96, de formulation différente des deux autres lots) par le lignosulfonate N14.	124
Figure VI.1 : Evolution de la tension superficielle de l'eau distillée en fonction de la concentration en lignosulfonate.....	129
Figure VI.2 : Evolution en fonction du pH de la tension superficielle d'une solution aqueuse à 0.02 g/l en lignosulfonate.	129
Figure VI.3 : Schéma montrant la complexité de la macromolécule de lignosulfonate, et ne prenant pas en compte les dissociations des groupements en solution	130
Figure VI.4 : Forme probable du lignosulfonate en solution aqueuse.....	130
Figure VI.5 : Comparaison de l'action déprimante du lignosulfonate N14 en eau distillée et en eau du robinet, pour le PVC 03.96 et le PET.....	132
Figure VI.6 : Influence de quelques ions (aux concentrations de l'eau du robinet) sur l'action déprimante du lignosulfonate (0.02 g/l) pour le PVC 03.96 et le PET	133
Figure VI.7: Influence de cations mono- et bivalents sur l'action déprimante du lignosulfonate N14 (0.02 g/l) sur le PVC 03.96 et le PET.	134
Figure VI.8 : Influence du couplage ion/lignosulfonate sur les angles de contact à l'avancée et au retrait des PVC (haut) et PET (bas). Solutions préparées avec de l'eau bidistillée ; angles mesurés par rapport à l'eau bidistillée ; concentration en lig.....	135
Figure VI.9 : Angles de contact dynamique (mesurés par rapport à l'eau du robinet) induits par un conditionnement dans une solution à base de lignosulfonate (0.02 g/l) et d'eau du robinet sur le PET et deux PVC (03.96 et 01.96).....	137
Figure VI.10 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour le PVC 01.96 et le PET en contact avec une solution aqueuse (eau déminéralisée de bonne qualité) contenant 0.02g/l de lignosulfonate N14 (à gauche) et C12 (à droite).....	149
Figure VI.11 : Potentiel zêta des PVC 01.96 et 03.96, et du PET dans une solution contenant du calcium à 10 ⁻² M.	151
Figure VI.12 : Potentiels zêta du PVC 01.96*, du PVC 03.96* et du PET à pH 6.8 (+/- 0.4) pour deux séries de traitement	151

Figure VI.13 : schématisation des liaisons possibles pour une molécule de tensio-actif adsorbée sur une surface solide.....	154
Figure VI.14 : Exemple d'interaction électrostatique, l'échange d'ions (Rosen, 1978).....	156
Figure VI.15 : Exemples de liaisons hydrogène entre une surface et une molécule adsorbée.....	157
Figure VI.16 : Hypothèses d'interactions du calcium lors de l'adsorption du lignosulfonate sur les plastiques.....	163
Figure VII.1 : Problèmes de sélectivité rencontrés avec différents lots de PVC, lors de la séparation en cellule pneumatique après traitement au lignosulfonate.....	166
Figure VII.2 : Angles de contact dynamique induits par un conditionnement dans une solution à base de lignosulfonate (0.02g/l) et d'eau du robinet sur le PET et deux PVC (03.96 et 01.96).....	167
Figure VII.3 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour le PVC 01.96 et le PET en contact avec une solution aqueuse contenant 0.02g/l de lignosulfonate N14 (à gauche).....	167
Figure VII.4 : Résultats de séparation obtenus en cellule pneumatique avec le mélange Micronyl PVC/PET, issu du circuit de recyclage.....	170
Figure VII.5 : Résultats de séparation obtenus en cellule pneumatique pour les différents mélanges.....	172
PVC/PET (99:1) issus du circuit de recyclage.....	172
Figure VII.6 : Taux de dépression des PVC 01.96 et PET à pH 11 à 60°C pour deux temps de traitement : 10 et 30 min.	173
Figure VII.7 : Comparaison des valeurs des angles à l'avancée et au retrait des PVC 01.96 et PET avant et après traitement dans une solution de soude à pH 11 à 60 °C.....	174

LISTE DES ABBREVIATIONS

PVC :	Polychlorure de vinyle	SPMP :	Syndicat des producteurs de matières plastiques
PET :	Polytéréphthalate d'éthylène	CSEMP :	Chambre syndicale des emballages en matières plastiques
PEbd :	Polyéthylène basse densité	CFF :	Compagnie française des ferrailles
PEhd :	Polyéthylène haute densité	PSA :	Peugeot S.A.
PP :	Polypropylène	GRBA :	Groupement du recyclage et du broyage automobile
PS :	Polystyrène	UIOM :	Usine d'incinération des ordures ménagères
ABS :	Acrylonitrile butadiène styrène	DIB :	Déchet industriel banal
SAN :	Polystyrène acrylonitrile	PEEFV :	Produits électriques et électroniques en fin de vie
PMMA :	Polyméthacrylate de méthyl	VHU :	Véhicules hors d'usage
PTFE :	Polytétrafluoroéthylène	RBA :	Résidus de broyage automobile
POM :	Polyoxyméthylène	CPA :	Comité des plastiques en agriculture
PA :	Polyamide	ESCA :	Spectroscopie de photoélectrons
PPO :	Polyphénylène	IRTF :	Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier
PC :	Polycarbonate	MEB :	Microscope électronique à balayage
CA :	Acétate de cellulose		
CAB :	Acétobutyrate de cellulose		
CP :	Propionate de cellulose		
UP :	Polyesters insaturés (thermodurcissables)		
PSU :	Polysulfone		
PUR :	Polyuréthane réticulé		
EVA :	Ethylène-acétate de vinyle		
SMC-BMC :	Thermodurcissables		
FV :	Fibres de verre		

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Du fait de leurs performances techniques et économiques, les plastiques couvrent aujourd'hui une gamme très diversifiée d'utilisations pour lesquelles ils sont souvent devenus indispensables (électricité, électronique, électroménager, protection anti-corrosion, emballages, transports, agriculture, loisirs ...). Après avoir rempli leur rôle, les objets deviennent déchets et il faut gérer leur devenir.

Afin de réduire le volume croissant de déchets de toutes sortes mis en décharge, la législation mise en place oblige à les valoriser au maximum. Différentes voies de valorisation existent pour les déchets de plastiques, telles que la valorisation énergétique ou le recyclage. Dans le cadre du recyclage, des opérations préliminaires sont nécessaires pour rendre la matière à recycler utilisable. En raison de l'incompatibilité des différents plastiques entre eux (mécanique, chimique) lors du recyclage, une des étapes clef de la préparation est la séparation des différents déchets de plastiques les uns des autres. C'est dans ce cadre que se place la thèse.

Un certain nombre des techniques développées pour le tri des déchets sont issues du secteur de la valorisation des minerais. C'est le cas en particulier des procédés utilisant les propriétés physiques de densité des matériaux. Parmi les nombreuses techniques de séparation de la minéralurgie, d'autres peuvent encore être adaptées, notamment celles s'appuyant sur les **propriétés physico-chimiques des surfaces**. L'objet de cette thèse est d'évaluer **l'applicabilité de ces procédés de séparation au tri des déchets de plastiques en vue de leur recyclage**. Nous nous intéresserons plus précisément à la séparation par **flottation**, qui se déroule en voie humide.

Déjà testée dans les années 70, la séparation par flottation des déchets de plastiques avait donné des résultats encourageants. L'efficacité de la séparation était cependant limitée par des contraintes liées aux équipements de l'époque. Ces contraintes semblent pouvoir être minimisées dans les nouveaux matériels mis au point ces dernières années.

Avant d'utiliser ces nouveaux équipements, il convient :

- 1) de faire le point sur les déchets de plastiques à traiter actuellement et de choisir un mélange d'étude pour lequel la flottation est une solution de séparation potentiellement intéressante,
- 2) de mettre au point une méthodologie d'étude expérimentale et de l'appliquer.

Cette méthodologie comprend notamment :

- a) l'étude du comportement au broyage des plastiques,
- b) la caractérisation des surfaces en vue de déterminer l'existence de propriétés physico-chimiques potentiellement discriminantes pour la séparation par flottation,
- c) un traitement des surfaces, si nécessaire, en vue d'induire une différence de mouillabilité des plastiques pour les séparer par flottation,
- d) la compréhension des phénomènes impliqués lors du traitement des surfaces, afin d'optimiser ce dernier en même temps que la séparation,
- e) l'estimation de la capacité de la flottation, au laboratoire, à séparer ou purifier le mélange de plastiques étudié.

Ces différents points correspondent aux parties développées dans le manuscrit.

Première partie :

Contexte général

Problématique

Choix du mélange d'étude

I.1. DECHETS DE PLASTIQUES

I.1.1. Qu'est-ce qu'un plastique ?

Les plastiques sont des polymères constitués d'entités identiques (monomères) liées en chaîne. Ce sont des matières synthétiques fabriquées à partir des sous-produits de la pétrochimie : 4 % du pétrole consommé annuellement en France servent ainsi à leur fabrication. Il existe deux grandes familles de plastiques :

- les thermoplastiques, qui représentent environ 80 % du tonnage des plastiques, et qui ont la propriété de pouvoir être refondus et retransformés avec peu d'altération. Ils sont de ce fait, en majorité, facilement recyclables.
- les thermodurcissables et composites, qui représentent 20 % du tonnage des plastiques. Ayant subi une transformation irréversible lors de leur fabrication, ils ont moins de possibilités techniques de recyclage.

La raison principale de leur développement est qu'ils contribuent largement aux économies d'énergie (faible utilisation de pétrole à la fabrication, allègement des emballages, des véhicules, isolation des bâtiments). De plus, leur rapport qualité/prix est particulièrement intéressant comparé à d'autres matériaux qu'ils concurrencent.

I.1.2. Economie : production, utilisation

La grande variété des matières plastiques permet de nombreuses applications dans des secteurs très variés, comme l'emballage, l'automobile, l'électronique ou l'agriculture.

Du fait du développement de certaines applications et de l'apparition de nouvelles applications, la production de plastique augmente tous les ans. 4.4 millions de tonnes de plastiques ont été ainsi consommées en 1996 en France, selon la répartition présentée dans le tableau I.1.

<i>Domaine d'utilisation</i>	<i>Consommation (%)</i>	<i>Durée de vie (année)</i>	<i>Matières principales</i>
Emballages	38	<1	PE, PVC, PP, PS, PET
B.T.P	25	>20	PVC, PE, Aminoplastes
Automobile, Transport	13	7-10	PP, PU, PE, PVC, ABS
Electr/Electronique	10	15	PP, PVC, PE
Agriculture	4	1-3	PE
Divers	10		
Total	4.4 Mt		

Tableau I.1 : Part des plastiques consommés en 1996 par secteur d'activité. Durées de vie associées. (SPMP, 1997)

La faible valeur marchande de certains plastiques (< 5 F/kg) encourage leur utilisation massive (Tableau I.2) : PVC, PE, PP, PS (Coughanowr, 1995).

PVC :	19 %
PEbd :	18 %
PP :	15 %
PEhd :	11 %
PS :	6 %
Thermodurcissables :	9 %
Autres :	22 %

*Tableau I.2 : Consommation par type de plastiques en 1996 en France
(SPMP, 1997)*

I.1.3. Evaluation du gisement des déchets de plastiques

Depuis une cinquantaine d'années, la production et l'utilisation des matières plastiques n'ont cessé d'augmenter. Il en est de même pour les déchets de plastiques. Produits "universels", les plastiques se retrouvent dans quasiment tous les types de déchets (Tableau I.3), qu'ils soient ménagers, industriels, ou agricoles.

Déchets municipaux :	1450 kt	63 %
Déchets industriels et commerciaux :	504 kt	22 %
Automobile :	150 kt	7 %
Agriculture :	125 kt	5 %
BTP :	63 kt	3 %

*Tableau I.3: Estimation des tonnages de plastiques dans les différents types de déchets en 1992 en France
(Burgaud, 1994)*

Les plastiques des ordures ménagères représentent à eux seuls plus des deux tiers de tous les déchets de plastiques. De plus, l'étude des gisements de déchets de plastiques par domaines d'activité (Annexe 1) montre que les emballages ménagers, industriels et commerciaux dépassent largement le tiers du tonnage de l'ensemble des déchets de plastiques.

Selon les utilisations, les plastiques n'ont pas la même durée de vie : de quelques jours à quelques mois pour les emballages, elle s'élève à plus de 20 ans pour certaines applications du BTP (Tableau I.1). Etant donnée également la consommation croissante des plastiques, les quantités de déchets générées sont inférieures aux quantités de résines utilisées. Evaluée à 2.3 millions de tonnes en 1992, cette quantité de déchets plastiques continue à croître : elle a été estimée à 2.5 millions de tonnes pour 1995 (Delaunay, 1996).

Comparée aux 600 millions de tonnes de déchets produits par an en France, cette quantité semble négligeable. Toutefois, n'envisager que le poids ne rend pas compte du problème des déchets de plastiques : du fait de leur faible densité (densité apparente autour de 100 kg/m³), les plastiques sont très volumineux par rapport à la masse qu'ils représentent. Ils sont de ce fait encombrants pour un transport (une compaction préalable peut être nécessaire), et aussi très visibles.

Outre les problèmes posés par les déchets en général, les déchets de plastiques présentent donc certaines particularités : quantités croissantes, volumes importants, non biodégradabilité (pour la plupart), impact visuel (Coughanowr, 1995).

I.2. ASPECTS LEGISLATIFS

Par définition, un déchet est : "tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon" (loi n°75-633 du 15 juillet 1975).

I.2.1. Prise de conscience du problème déchets - Législation associée

Depuis longtemps, la solution de facilité a consisté à rejeter les produits en fin de vie directement dans le milieu naturel, ou indirectement en décharge. Cependant, avec la croissance, l'urbanisation, le volume des déchets a considérablement augmenté, et il est devenu indispensable de mieux le gérer. Une politique de réduction du volume des déchets, s'appuyant sur la valorisation de ces derniers a donc été mise en place.

Tout d'abord, la loi du 15 juillet 1975 fixe la responsabilité des producteurs ou détenteurs de déchets quant à leur bonne élimination.

De plus, à partir du 1er juillet 2002, seuls les déchets "ultimes", c'est-à-dire les déchets finaux issus de déchets qui auront été valorisés au maximum, dans la limite des contraintes techniques et économiques du moment, seront autorisés à être stockés en décharge (Centres d'Enfouissement Techniques) (loi n°92-646 du 13 juillet 1992).

I.2.2. Cas des emballages

Pour l'instant, la réglementation concerne plus particulièrement les emballages, en raison de leur quantité, de leur courte durée de vie et aussi de leur visibilité. Deux décrets fixent ainsi les responsabilités des différentes parties intéressées à la prise en charge des déchets d'emballages ménagers (décret n° 92-377 du 1er avril 1992) et des déchets d'emballages industriels et commerciaux (décret n° 94-609 du 13 juillet 1994).

Dans le cas des emballages ménagers (tous matériaux), les conditionneurs qui mettent l'emballage sur le marché cotisent à Eco-Emballage (Point Vert), pour que Eco-Emballage paie aux collectivités locales les déchets collectés et triés, et garantisse la reprise de certains d'entre eux. Pour les autres emballages, le détenteur final, c'est-à-dire celui qui déballe, doit valoriser ou faire valoriser les emballages par des entreprises agréées. Ce décret est peu appliqué.

L'Union Européenne s'est également intéressée au problème : la directive 94/62/CE s'applique aux d'emballages de toute nature (ménagers, industriels et commerciaux). Elle fixe des objectifs ambitieux de valorisation : d'ici juillet 2001, au moins 50 % en poids des déchets d'emballages devront être valorisés (avec un assouplissement pour certains pays comme la Grèce ou l'Irlande). La part prévue pour le recyclage s'élève à 15 % minimum par matériau. La première difficulté est de savoir mesurer ce chiffre.

I.2.3. Application aux déchets de plastiques

La législation sur les emballages s'applique en priorité aux plastiques : alors qu'ils représentent 15 % du poids des emballages, les plastiques protègent la moitié des produits emballés (en poids). Les autres types de déchets de plastiques, hors déchets ménagers, sont considérés comme des déchets industriels banals (DIB) et sont soumis à la législation globale de juillet 1992.

I.3. POSSIBILITES DE VALORISATION DES DECHETS DE PLASTIQUES

Les déchets de plastiques disposent d'une multitude de voies de valorisation. Outre la réutilisation ou le réemploi, les principales voies sont la valorisation matière, souvent appelée recyclage matière (incluant le recyclage au sens strict du terme), la valorisation chimique (souvent appelée recyclage chimique) et la valorisation énergétique. L'objet de ce chapitre est de décrire les principales voies de valorisation des déchets de plastiques, afin de déterminer la place de la séparation des plastiques entre eux dans chacune des voies.

Glossaire

- recyclage (réintroduction directe d'un déchet dans le cycle de production dont il est issu, en remplacement partiel ou total d'une matière première) ;
- réemploi (nouvel emploi d'un déchet pour un usage analogue à celui de sa première utilisation) ;
- réutilisation (utilisation d'un déchet pour un usage différent de son premier emploi, ou fabrication, à partir du déchet, d'un autre produit que celui qui lui a donné naissance) ;
- régénération ou valorisation matière (procédé chimique ou physique qui redonne à un déchet les caractéristiques permettant de l'utiliser comme une matière neuve) ;
- valorisation énergétique (récupération d'énergie par incinération des déchets) ;
- valorisation chimique (retour aux produits de base).

I.3.1. Valorisation énergétique

Dérivés du pétrole, les plastiques bénéficient d'un fort potentiel énergétique (Figure I.1).

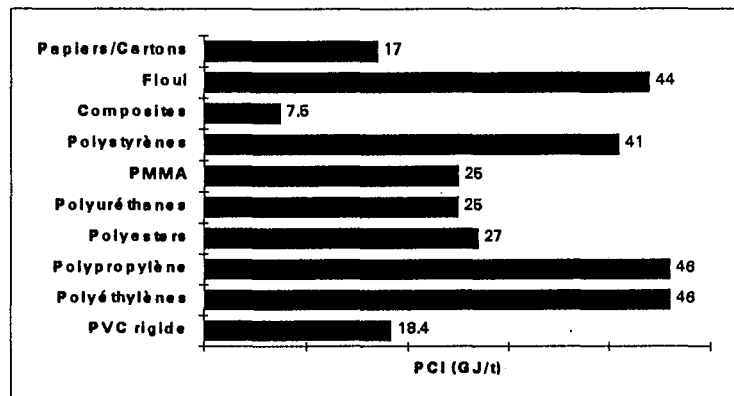


Figure I.1 : Pouvoir calorifique des plastiques comparé à celui du flouil et des papiers/cartons (SPMP, 1995)
Les ordures ménagères ont un pouvoir calorifique inférieur à 10 GJ/t.

Pour valoriser ce pouvoir calorifique, plusieurs voies sont possibles. Elles concernent en général des plastiques mélangés et souillés, comme par exemple ceux des ordures ménagères.

1) Incinération avec récupération d'énergie :

La présence des matières plastiques dans les ordures ménagères est indispensable pour une bonne combustion. Les plastiques pourvoient en effet à la moitié du pouvoir calorifique des

déchets ménagers et évitent de ce fait l'ajout d'autres combustibles à fort pouvoir calorifique, assurant ainsi le bon fonctionnement des usines d'incinération.

Lorsqu'elle est utilisée sous forme de vapeur, l'énergie libérée doit être consommée dans un périmètre réduit, mais son rendement est élevé. Sous forme d'électricité, le rendement est moins bon, mais le périmètre d'utilisation est plus large. Quoi qu'il en soit, les matières plastiques, qui représentent seulement 10% des ordures ménagères, contribuent à la moitié des économies d'énergie réalisées lors de l'incinération (600 000 TEP en tout en 1994) (Métais, 1995).

2) Utilisation comme combustible :

Les déchets de plastiques peuvent aussi servir d'apport énergétique à des incinérateurs industriels tels que les cimenteries ou les centrales thermiques.

3) Pyrolyse

Ce procédé était testé à l'échelle pilote en 1995.

Les contraintes principales pour la valorisation énergétique sont liées au fait que toutes les usines d'incinération, d'ordures ménagères en particulier, ne sont pas équipées en système d'épuration des fumées adapté au traitement de gaz produits par les plastiques. Certaines (les plus anciennes) sont de plus limitées par la puissance thermique qu'elles peuvent transférer. Le tonnage de déchets incinérés est alors fonction de la teneur en matières énergétiques.

Quelques exemples de valorisation énergétique sont présentés dans le tableau ci-dessous:

Source de plastiques	Procédé
*Plastiques mélangés au reste des ordures ménagères	Nantes procédé Arc-en-Ciel (CGEA-Onyx) (Meyer, 1994a) Mantes (Yvelines) : lit fluidisé (Meyer, 1994b)
*Plastiques mélangés triés	Centrales thermiques, ajoutés au charbon (EDF) Centrale thermique de Brest (Générale de Chauffage)

Tableau I.4 : Valorisation énergétique des déchets de plastiques - Quelques réalisations

1.3.2. Recyclage chimique

La valorisation chimique des plastiques, ou valorisation matière première, consiste à revenir à des produits de base chimiques ou pétrochimiques, sous l'action de réactifs ou de la chaleur (Tableau I.5). Les procédés principaux sont la dépolymérisation et la décomposition. Le premier permet (par solvolysse par exemple) de revenir aux monomères. Le deuxième permet un retour aux hydrocarbures de base par pyrolyse, hydrogénation ou gazéification. Un troisième procédé, la biométhanisation, est testé également. Les produits obtenus après conversion chimique par l'un de ces procédés, peuvent intégrer un cycle de production et remplacer un produit vierge.

Traitement	Méthode	Résines traitées	Produits obtenus
Dépolymérisation	hydrolyse	Polyamides	amides
	alcoolyse, glycolyse, hydrolyse	Polyuréthanes	uréthanes
	alcoolyse, glycolyse, saponification	polyesters	esters
Décomposition	pyrolyse, thermolyse ou procédé thermique (400-800°C, pression réduite)	tous plastiques PVC PMMA	Hydrocarbures liquides ou gazeux idem + HCl méthacrylate de méthyle
	craquage, hydrocraquage ou procédé catalytique (200-500°C, pression réduite)	Polyamides, PET	monomères, glycol, acides, amines
	gazéification ou oxydation partielle (800-1200°C, sous pression)	tous plastiques	Gaz de synthèse CO+H ₂

Tableau I.5 : Techniques de recyclage chimique des polymères (modifié d'après Gloriot, 1996)

Le recyclage chimique peut être réalisé à partir de plastiques mélangés, ou, de préférence, à partir de plastiques purifiés (Tableau I.6). Quoi qu'il en soit, les procédés de conversion sont précédés d'une préparation de la matière comprenant les opérations de collecte, tri, transport et traitements divers. Le coût de ces opérations, ajouté à celui du traitement chimique, font du recyclage chimique une alternative économiquement peu viable pour le moment, mais potentiellement intéressante. Des installations existent déjà en Allemagne, où les subventions ont permis les investissements nécessaires. En France, le recyclage chimique du PET est développé au stade prototype par la firme TBI. Quelques réalisations sont données pour information dans le tableau ci-dessous.

Source de plastiques	Procédé
*Plastiques mélangés emballages usagés, (80% polyoléfines, 15% polyesters, 5% PVC)	craquage à 400-500°C (20-30% de gaz, 60-70% d'hydrocarbures) (BASF) (Meyer, 1994c)
*Plastique pur - PET	-méthanolyse haute pression (Kodak, Hoeschst) (Guyot, 1994) -saponification : procédé RecoPET (IFP, Technochim Engineering) (Guyot, 1994) (Burgaud, 1994)
- PMMA	- dépolymérisation (Burgaud, 1994)

Tableau I.6 : Recyclage chimique des déchets de plastiques - Quelques réalisations

1.3.3. Recyclage matière

Le recyclage matière concerne deux types de déchets de plastiques : les déchets de fabrication et les déchets post-utilisation. Le recyclage des rebuts de fabrication ne pose pas de problème car il est opéré au sein même des entreprises. Actuellement, il concerne entre 400 000 et 500 000 tonnes de plastiques, qui n'entrent pas dans le flux de déchets industriels. En revanche, le recyclage des autres déchets est plus délicat car ils sont en général mélangés (à d'autres résines et à d'autres matériaux). Suite aux décrets de 1992 et 1994, il est en cours de développement, mais son évolution est globalement assez lente.

Le recyclage matière concerne des plastiques purs ou mélangés, à partir desquels d'autres objets sont produits. Il nécessite, comme le recyclage chimique, une préparation de la matière avant la réintroduction des résines dans des cycles de fabrication. Après tri, décontamination, lavage, broyage, régénération, la mise en oeuvre peut enfin avoir lieu. Toutes ces étapes font du recyclage matière une valorisation coûteuse, où il est difficile d'obtenir une matière recyclée meilleur marché que la matière neuve (Métais, 1995), d'autant plus qu'on cherche à obtenir un produit de bonne qualité (pureté).

Il est donc plus intéressant de recycler des matières plastiques issues d'un lot de déchets homogène peu souillé. Dans ce cadre, le recyclage matière des emballages plastiques a été développé. La gestion des emballages ménagers est assurée par Valorplast, filiale d'Eco-Emballage, qui garantit la reprise et le recyclage (Tableau I.7) des déchets triés par les collectivités. Valorplast est chargé de faire purifier ces déchets jusqu'à ce qu'ils soient vendables. Eco-Emballage finance le déficit de cette opération. Pour les emballages industriels et commerciaux, Ecofût gère les emballages rigides (fûts et conteneurs : PE, PP principalement), Recyfilm les films de palettisation (PE), et EcoPSE les emballages en polystyrène expansé.

	Plastiques (source)	Produits fabriqués
PVC	(ménager : bouteilles)	tubes, tuyaux
PEhd	(industriel) (ménager : bouteilles)	sacs poubelle (Sopave) flaconnage
PET	(ménager : bouteilles)	fibres

Tableau I.7 : Recyclage monomatière des plastiques - Quelques réalisations.

Pour les thermoplastiques autres que les emballages, l'organisation des filières de recyclage est bien moins avancée. On peut noter toutefois la création par Elf Atochem de l'association Autovynile (recyclage du PVC des véhicules usagés), et l'existence du recyclage d'autres résines telles que le PU, le PA et le PC.

Pour les composites, les possibilités de recyclage sont plutôt au stade de l'étude. En ce qui concerne les thermodurcissables, leur recyclage est très peu développé.

Les recherches en matière de recyclage portent également sur les plastiques mélangés, car les coûts de traitement pourraient être réduits et des produits meilleur marché pourraient être fabriqués. Quelques procédés sont présentés dans le tableau I.8. Seul le procédé utilisé à

Grenoble par OTVD permet de produire plusieurs milliers de tonnes de produits mélangés par an. Il consiste à extraire mécaniquement les déchets de plastiques des ordures ménagères.

Source de plastiques	Procédé
- triés de déchets ménagers	procédé Athanor (piquets de clôtures...) : Grenoble, OTVD (Meyer, 1994)
- non décontaminés	procédé A.R.T. ET/I (profilés longs) (Gobron, 1988)
- emballages (PVC), films agricoles	procédé CEP-ADOUR (piquets de vigne) (Boucher, 1988)
déchets industriels	
- divers	procédé Plasterre de renforcement des sols (Coulet et al, 1988) bacs à compost (Ecobac, Bayonne)

Tableau I.8 : Recyclage matière des plastiques mélangés - Quelques réalisations.

I.3.4. Enjeu et évolution de la valorisation des déchets de plastiques

Tandis que les déchets de production ne posent pas de problèmes quant à leur identification et à leur recyclage, les déchets de fin d'usage ne sont en revanche presque jamais récupérés. En fait, les gisements de plastiques ne sont pas toujours accessibles, les matières y sont mélangées, voire souillées, et de plus ils suscitent un faible intérêt économique (Métais, 1995) du fait du prix bas et fluctuant des matières vierges.

En 1992, la mise en décharge concernait la majorité des déchets de plastiques (60 %) et l'incinération sans récupération d'énergie 13 % du gisement. L'essentiel de la valorisation a été effectuée sous forme énergétique (22 %), alors que le recyclage matière n'a pas atteint 5 %. Le tableau ci-dessous décrit pour chaque grand domaine d'utilisation la part de valorisation des déchets de plastiques.

Origine	OM	Distrib. Industrie	Automobile	Agriculture	BTP	Total
Recyclage matière	10	70	6	15	10	111
Incineration						
- avec récupération d'énergie	440	70				510
- sans récupération d'énergie	230	20		50		300
Décharge	770	344	144	60	53	1371
Total déchets (kt)	1450	504	150	125	63	2292

Tableau I.9: Traitement des différents types de déchets de plastiques produits en 1992 (Métais, 1995)

Peu de plastiques ont donc été valorisés en 1992. La valorisation des matières plastiques en fin de vie a cependant augmenté depuis et devrait augmenter dans les années futures (Figure I.2). Ainsi pour l'automobile par exemple, alors que la quantité de déchets est restée à peu près constante, la part de plastiques valorisés est passée de 6 kt en 1992 à 50 kt en 1996.

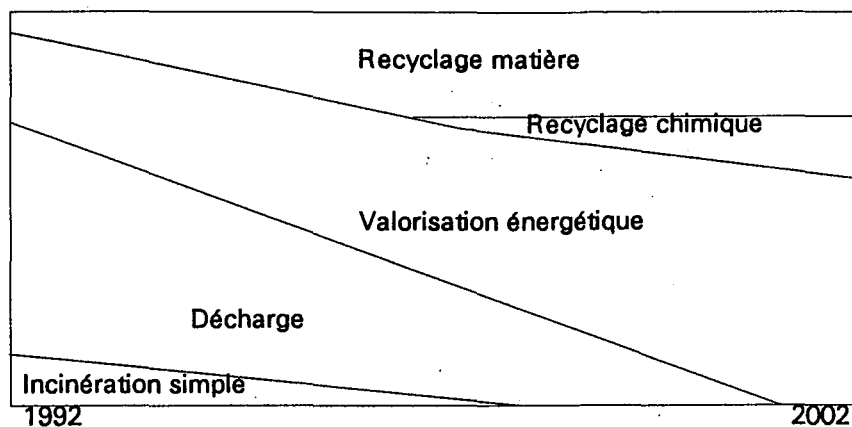


Figure I.2 : Evolution souhaitée des modes de traitement des déchets de plastiques par Elf Atochem (d'après Gloriot, 1996)

Même si diverses filières de valorisation s'offrent aux plastiques, les objectifs de valorisation se heurtent à plusieurs obstacles : capacitaires, techniques, économiques. Le choix d'une voie ou d'une autre se fait essentiellement en fonction de la qualité des déchets (Tableau I.10), car les débouchés envisageables et les coûts mis en jeu en dépendent.

Qualité	<i>mélange très souillé + thermodurcissables</i>		<i>mélange peu souillé</i>	<i>trié lavé</i>	
	Valorisation	<i>thermique</i>	<i>charge</i>	<i>chimique</i>	<i>matière</i>
Utilisation	chaleur	revêtement routier	polymère monomère	pièces (en mélange ou en addition)	matière vierge
Concurrence	sources d'énergie courantes	pétrole		matériaux traditionnels	plastiques
Métiers	thermiciens	chimiste		plasturgiste	
Quantité	forte	moyenne		faible	

Tableau I.10 : Modes de valorisation envisageables en fonction de la qualité des déchets de plastiques (Métais, 1995)

L'évolution montre donc une montée en puissance des filières de recyclage. Or ces dernières nécessitent une préparation de la matière incluant une étape clef de tri. Les différents aspects du tri sont développés dans les chapitres suivants.

I.3.5. Problèmes de tri liés au recyclage

Comme on vient de le souligner, les opérations de tri sont une étape clef de la préparation de la matière avant le recyclage des résines. Elles permettent d'une part d'éliminer les minéraux et métaux. En effet, les impuretés bloquent le procédé de transformation (seuil d'injection ou gaine soufflée) et dégradent les performances du produit du point de vue de l'aspect ou des propriétés mécaniques. Lors du recyclage, le taux maximal de minéraux et métaux est de 0.01 %, alors qu'il est de 70 % dans certains déchets agricoles. Le papier, dont la teneur peut atteindre 10 % dans le déchet, produit les mêmes effets que les minéraux et les métaux. Sa teneur limite dans les plastiques à recycler est de 0.01 % également.

Il faut aussi éliminer l'eau, qui peut être présente jusqu'à 30 % dans certains films : sa vaporisation crée des défauts (de porosité par exemple) sur les produits. Le PET par exemple y est particulièrement sensible, car il se dégrade par hydrolyse. Le taux d'eau dans les résines doit être inférieur à 0.005 % lors du recyclage du PET. Il peut atteindre 0.1 % pour d'autres plastiques.

Une séparation des différents plastiques entre eux est également nécessaire, à cause des incompatibilités (chimiques et mécaniques) interpolymères. Les performances du mélange sont en effet très inférieures à la moyenne pondérée des performances des constituants. La teneur maximale d'un plastique dans un autre est de 1 %. Le PVC est un cas un peu particulier. Sa dégradation thermique dégage en effet de l'acide chlorhydrique gazeux qui provoque la corrosion des équipements. Dans le cadre d'une régénération, il cause en plus des points noirs dans les produits. En conséquence, cette filière tolère au maximum 0.01 % de PVC dans un autre plastique. Dans le cadre du recyclage chimique, il engendre la présence de chlore, indésirable, dans les produits chimiques. La teneur maximale acceptable est alors de 1 à 10 %, pour une teneur originelle pouvant atteindre 30 %. Notons également qu'il est responsable de la présence de chlore dans les résidus d'épuration ou dans le ciment lors de sa valorisation en cimenterie. Sa teneur limite est alors de 1 %.

Une séparation par couleur est souvent nécessaire également. En effet, les applications d'un plastique coloré doivent être compatibles avec sa couleur. En particulier, la valeur d'un PET incolore est nettement plus élevée que celle d'un PET coloré, dont le recyclage est limité aux fibres foncées. En moyenne, la contamination d'une couleur par une autre doit être inférieure à 1 %.

Si la séparation des plastiques des autres matières présentes dans les déchets s'opère en général assez facilement, la séparation entre résines n'est pas toujours aisée.

I.4. TECHNIQUES DE SEPARATION DES PLASTIQUES

La revue des différentes techniques de tri des plastiques doit permettre de mettre en évidence les problèmes de séparation existant et les types de plastiques concernés.

I.4.1. Etat des lieux - Problèmes de séparation

Diverses techniques, s'appuyant sur différentes propriétés des plastiques, peuvent être utilisées. Elles sont présentées rapidement dans le tableau ci-dessous (Tableau I.11), et plus en détail en annexe 2.

Paramètre de séparation	Procédé de séparation	Taille de particule	Conditions	Réalisations
Propriétés physiques (densité et coefficient de forme)	<u>à sec</u> courant gazeux (pneumatique)	>1mm	Taille de particules homogène par résine Grandes différences de densité entre résines	
	aéraulique (zig-zag)			
	<u>humide</u> hydraulique	>1mm		Plastique-papier (Suède)
	milieu dense	2-6 mm	Différence de densité >0.02 g/cm ²	Polyoléfines, PS, PVC
	centrifugation	peu importe		Polyoléfines : rendement 99%
hydrocyclone	>1mm		PS/PVC PE, PS (boissons) purs à 99% PE (de déchets industriels) pur à 98%	
	fluides critiques			
Propriétés optiques	tri automatique utilisant des ondes électromagnétiques - visible - infra-rouge - rayons X (fluorescence)	Corps entiers ou particules >1cm	Particules propres	Plastiques par couleur ex : PVC (blanc/teinté) (SCR Vision, ESM Int.Inc, USA) Plastiques par résine (SITA, France) PVC par détection du chlore ex : PVC/PET (Micronyl, Wellman, France)
Propriétés thermiques	filtration des résines ramollies à température donnée	>1cm		PET/PEhd (TransTech Research and Development corporation, USA)
Propriétés mécaniques	broyage (résistance différentielle aux chocs)			- PP/PEbd (pare-chocs) - PVC/PS, PVC/PET (emballages : Micronyl, Sorepla, France)
Propriétés chimiques	solvolysé (dissolution sélective dans un solvant)			

(suite)

Paramètre de séparation	Procédé de séparation	Taille de particule	Conditions	Réalisations
Propriétés physico-chimiques de surface	Electrostatique (voie sèche)	>1mm	- Haute tension - Taille des particules homogène - Surfaces propres	PVC/PET et PET/PS (Kali & Salz, filiale de BASF)
	Flottation (voie humide)	>0.1mm	Surfaces propres	purification PET (Recovery Process Inc., USA)

Tableau I.11 : Techniques de tri des plastiques (modifié d'après Bahr, 1980)

En fait, la plupart des techniques de séparation des plastiques actuellement appliquées s'appuient sur la densité. La majorité des résines présentent en effet des écarts de densité suffisants. Pour les plastiques de densité voisine, ce type de séparation n'est pas adapté. Plusieurs groupes de densité peuvent ainsi être distingués (Tableau I.12).

Groupe	Plastique	Densité	Domaines d'utilisation
I	PEbd	0.91-0.94	Agriculture, emballages, bâtiment, électrique, électronique,...
	PEhd	> 0.955	Emballages, divers
	PP	0.90-0.91	Emballage, agriculture
II	PEhd + FV	1.09	Emballages, ménager, électroménager, ... Electroménager, automobile, ... Electroménager... Automobile, électronique, électroménager Automobile, électroménager
	PS	1.04-1.05	
	ABS	1.03-1.08	
	SAN	1.08	
	PPO (+FV)	1.06 (1.27)	
III	PA	1.04-1.05	Automobile
	PP renforcé talc, mica (40%)	1.23-1.24	
	FV (48%)	1.15	
	PMMA	1.18	
	PC	1.20-1.24	
	PSU	1.24	
	CAB	1.19	
	CA	1.26	
	CP	1.17	
	UP	1.13-1.3	
IV	PVC rigide	1.38	Emballages, bâtiment, automobile... Bâtiment, électricité, ménager Emballages, ménage, électroménager, électricité, automobile Electroménager, automobile
	PVC souple	1.3-1.7	
	PET	1.30-1.34	
	POM	1.41	
	PC + FV (20 %)	1.35	
V	PC + FV (40%)	1.52	Industrie chimique et mécanique
	POM + FV (30%)	1.56	
	PTFE	2.14-2.18	

Tableau I.12 : Classification des plastiques par famille de densité (sauf résines expansées) ; aperçu des divers domaines d'application de chacun des plastiques. (FV : fibre de verre)
(Données issues de Trotignon, 1994 ; Stückrad, 1996 ; Gauthier, 1993)

On notera à ce propos que, pour une même résine, et un type d'application donné, la densité du plastique varie en fonction de la nature ou de la proportion des renforts (fibres de verre, argiles).

Pour les plastiques de densité proche, la séparation doit donc s'appuyer sur d'autres propriétés que la densité. Dans le cas du mélange PVC/PET, qui fait l'objet de nombreuses études, on peut citer l'utilisation des propriétés suivantes :

- la **résistance aux chocs** (Gauthier, 1993) (Faméchon, 1989)
- la **réaction à des diluants** : dissolution sélective du PVC au THF (tetrahydrofurane) (Gauthier, 1993) (Tersac, 1993) (Super, 1991)
- la **réaction aux fluides supercritiques** (Gauthier, 1993) (Tersac, 1993) (Super, 1991)
- la **température** de ramollissement ou la température de liquéfaction (Gauthier, 1993) (Tersac, 1993)
- la **chimie**, par détection du chlore par fluorescence X (Gauthier, 1993) (Tersac, 1993) ou radiation électromagnétique ;
- la **modification de densité** par action d'un mélange eau-méthyléthylcétone (Grimm, 1986) (Tersac, 1993)
- la **physico-chimie de surface** en voie sèche (tribo électricité) (Fraunholz, 1995)(Stahl et Beier, 1996), ou en voie humide (flottation) (Fraunholz et al, 1995) (Sisson et Tompkin, 1992) (Sisson, 1992)

La flottation fait partie des techniques de séparation prometteuses, tant du point de vue de la séparation que du point de vue économique. De plus, comme elle s'applique sur des particules, donc des matériaux broyés, et qu'elle se déroule en phase aqueuse, elle a l'avantage de s'intégrer facilement à la suite de certaines étapes de préparation (Cf. 3.2.3) des matériaux à recycler comme le broyage et le lavage. Comme l'objectif de notre travail (Cf. introduction générale) est d'évaluer la capacité de la flottation à séparer des mélanges de plastiques, nous allons détailler un peu plus en quoi consiste cette technique.

I.4.2. La flottation

La flottation est une technique de séparation très couramment utilisée dans l'industrie minière. Elle intervient par exemple dans 80 % de la production mondiale de cuivre.

I.4.2.1. Principe

Principe général

La séparation par flottation s'appuie principalement sur les propriétés (naturelles ou induites) d'hydrophobie et d'hydrophilie de surface des particules. Les bulles d'air, introduites dans la phase aqueuse contenant les particules solides à séparer, adhèrent aux particules hydrophobes qui sont alors entraînées vers la surface. Les particules hydrophiles, en revanche, restent au fond de la cellule.

Les phénomènes de base de la flottation peuvent donc s'interpréter en terme de physico-chimie des surfaces, mettant en jeu 3 interfaces : solide/liquide, liquide/gaz, solide/gaz. Le liquide est en général une solution aqueuse et le gaz l'air à pression ambiante.

Hydrophobie

La notion d'hydrophobie (et d'hydrophilie) de surface a une importance majeure dans la compréhension du phénomène élémentaire de la flottation, qui est le contact entre une bulle d'air et la surface d'un solide dans un liquide (Barbery, 1979). Elle peut être conçue relativement simplement par le modèle de la figure ci-dessous.

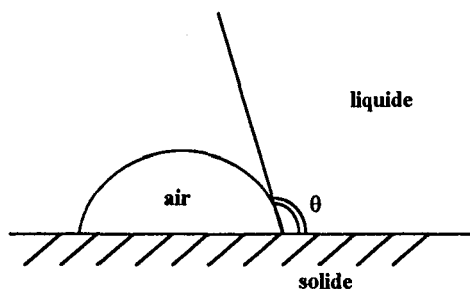


Figure I.3 : Contact entre une bulle d'air et une surface solide hydrophobe

I.4.2.2. Cas des minerais

Dans le procédé minéralurgique typique (Sisson et Tompkin, 1992), le matériel est d'abord broyé finement (de l'ordre quelques dizaines de micromètres), de manière à libérer les phases minérales à valoriser. Les autres facteurs limitant la taille des particules flottables sont liés soit à la masse volumique, soit à l'hydrophobie ou l'hydrophilie naturelle.

Le minerai est ensuite conditionné, c'est-à-dire exposé à des réactifs qui modifient sélectivement la mouillabilité du composé à flotter (ou à faire couler). Cette phase de conditionnement est l'étape clef. Elle doit conduire à la modification de la tension de surface des particules, de façon à rendre l'un des matériaux hydrophile (mouillable) et l'autre hydrophobe (non mouillable). Son efficacité est liée à de nombreux paramètres comme le

temps d'exposition, la température, le pourcent solide, la taille des particules, la capacité d'adsorption.

Le mélange conditionné est ensuite traité en cellule de flottation : les bulles d'air, introduites dans la pulpe, adhèrent aux particules hydrophobes et les font monter en surface. Ces dernières sont alors récupérées.

La flottation peut donc être décomposée en opérations élémentaires :

- Adsorption de réactif à la surface du solide, dans le but d'ajuster les propriétés de mouillabilité ;
- Contact entre les particules solides et les bulles d'air ;
- Transport de l'agglomérat particule/bulle d'air, de densité inférieure au liquide, vers la surface.

I.4.2.3. Applicabilité aux plastiques

Historique

La flottation a été appliquée aux plastiques (séparations PVC/PS, PVC/PP, PVC/PE, PP/PS, PP/ABS) par la Mitsui Smelting and Mining au Japon au milieu des années 70, suite à la crise du pétrole. De même, des études ont été menées en Allemagne sur le mélange PVC/PS (Vogt et Bahr, 1983) et aux Etats-Unis sur le mélange PS/PA (Valdez, 1979). Les essais menés en cellule conventionnelle (Figure I.4) ont montré des problèmes liés à l'équipement même : du fait de la faible densité des plastiques, la flottation était perturbée par les fortes turbulences liées à l'agitation.

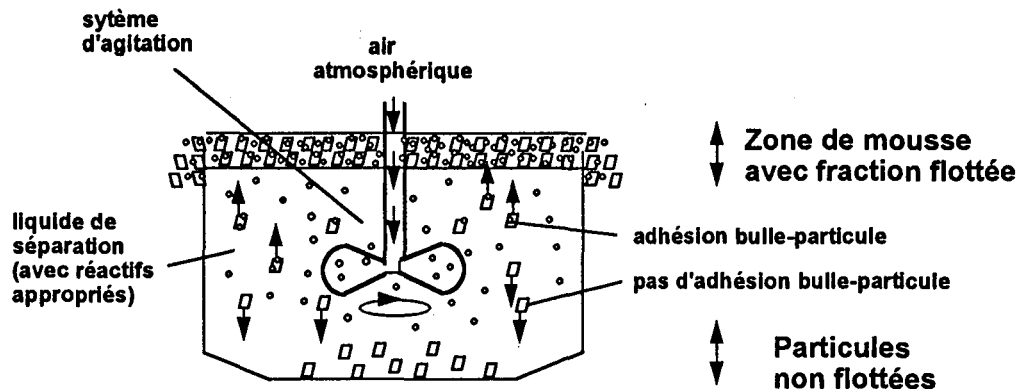


Figure I.4 : Schéma d'une cellule de flottation

Depuis, la crise du pétrole a pris fin, et peu d'intérêt a été accordé à la séparation des plastiques par cette technique, en raison du faible intérêt économique mis en jeu pour les plastiques (Fraunholz, 1995). Toutefois, une recrudescence des études sur la flottation des plastiques a eu lieu ces dernières années, due sans aucun doute au développement des lois visant la réduction du volume des déchets et leur valorisation.

De plus, les équipements de flottation ont évolué également, avec la mise au point (pour les minerais) de la colonne de flottation (Figure I.5), qui permet une séparation en une seule étape, et non plus en plusieurs étapes comme avec les cellules conventionnelles. Dans le cadre de la séparation des plastiques, cet équipement peut permettre d'opérer en conditions peu turbulentes.

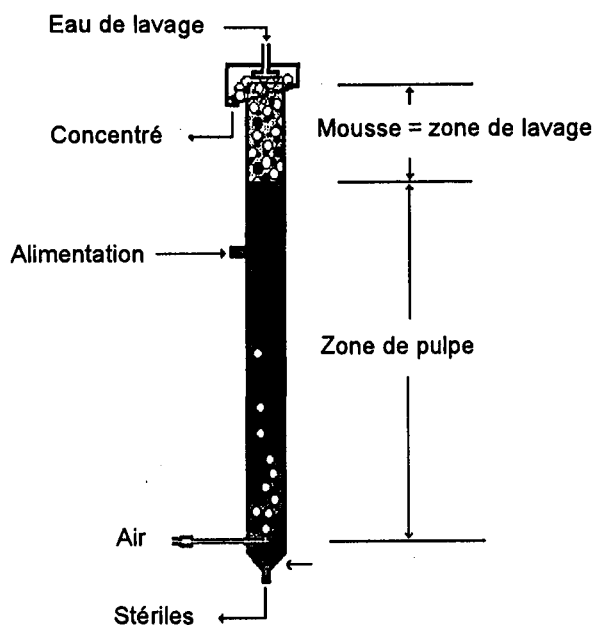


Figure I.5 : Schéma d'une colonne de flottation de minerais

Etudes et réalisations actuelles

De nos jours, la majeure partie des mélanges étudiés dans les années 70-80 ne posent plus de problème de séparation. D'autres mélanges font en revanche l'objet de recherches actives. Les Hollandais (Fraunholz, 1995) et les Allemands (Stückrad, 1996) s'intéressent, entre autres, à la séparation du polypropylène renforcé aux fibres de verre et de l'ABS issus de l'automobile. Les Japonais (Shibata et al, 1996) essaient d'éliminer le PVC de plastiques techniques. Quant aux Américains (Buchan et Yarar, 1995 ; Kobler, 1994 ; Hwang, 1995), ils essaient de séparer le PVC du PET ou l'ABS et le PVC. Seuls les Hollandais semblent s'intéresser aux mécanismes d'action des réactifs sur la surface des plastiques. Il existe aussi des études en Angleterre (Biddulph et Chow, 1995) et en Belgique (Frenay, 1996).

Aux Etats-Unis, les sociétés qui appliquent industriellement la séparation par flottation des plastiques sont :

- la Recovery Process Inc. (Utah, Park City) pour le recyclage du PET des bouteilles boisson.
- la SEPCO (Washington, Spokane), qui a développé la méthode pour Goodyear dans le même cadre (procédé en vente depuis 1992).

I.4.2.3. Importance des paramètres liés aux particules

Particularités de la flottation des plastiques

La flottation des plastiques diffère de celle des minerais en différents points, dont le traitement des surfaces, la taille et la densité des particules (Tableau I.13). La plupart des plastiques ont en effet une surface hydrophobe, alors que les minerais sont majoritairement hydrophiles. La séparation de plastiques n'est donc possible que si l'on rend hydrophile, c'est-à-dire mouillable la surface d'un des plastiques. La **partie fondamentale** du procédé consiste donc à **trouver un réactif qui rende mouillable l'un des plastiques**, et ce de manière **sélective**.

D'autre part, du fait de leur faible densité et qu'il n'est pas nécessaire de broyer finement (pour libérer des phases particulières), la granulométrie pouvant être utilisée est bien plus élevée. Ceci implique que la taille des particules est supérieure ou égale à celle des bulles, alors que pour les minerais, la taille des particules est très inférieure à celle des bulles.

Paramètre	Flottation des plastiques	Flottation des minerais
Taille des particules (mm)	1-10	0.03-0.8
Masse volumique des particules (g/cm^3)	1-1.5	1.3-7.5
Propriétés de surface des particules	hydrophobes	majoritairement hydrophiles
But du réactif ajouté	hydrophilisation sélective	hydrophobisation sélective
Relation taille des particules - taille des bulles	$d_{particules} > \text{ou} \sim d_{bulles}$	$d_{particules} \ll d_{bulles}$
Turbulence dans la cellule de flottation	faible	faible à forte

Tableau I.13 : Différences entre la flottation des plastiques et celle des minerais (Fraunholz, 1995)

Même si la flottation des plastiques a ses particularités, les paramètres à contrôler pour optimiser l'efficacité de la séparation sont globalement les mêmes que pour les minerais. Parmi les différents paramètres, on peut citer ceux liés au traitement (temps de conditionnement, pH, concentration en réactifs, température, ...), ceux liés à l'équipement (bullage, agitation, ...), et enfin ceux liés aux particules (mouillabilité, densité, taille, forme, charge électrique, chimie, rugosité, cristallinité, ...). Ces derniers jouent un rôle déterminant : alors que la mouillabilité est la principal facteur à contrôler, les autres facteurs tels que la taille et la forme des particules doivent être pris en compte également. Ils interviennent dans l'étape clef qu'est l'attachement bulles-particules (Gochin, 1980).

Paramètres intervenant dans l'attachement bulle-particule

Pour que l'attachement bulle-particule se produise, des conditions thermodynamiques et cinétiques doivent être remplies. Les conditions thermodynamiques sont contrôlées par l'hydrophobie, comme le montre l'équation de Young-Dupré, qui relie l'énergie libre à la tension interfaciale par l'intermédiaire de l'angle de contact :

$$\Delta G = \gamma_{lv} \cdot (\cos \theta - 1)$$

où ΔG est la variation d'énergie libre par aire de surface unitaire

γ_{lv} est la tension interfaciale liquide-vapeur

θ est l'angle de contact à l'interface gaz-bulle-solide, mesuré dans le liquide.

Cette équation montre que l'attachement de la bulle d'air à la surface n'est thermodynamiquement possible que pour $\theta > 0$. En pratique, pour qu'une bonne flottation se produise, un angle d'au moins 30° est nécessaire (Gochin, 1980, Barbery, 1981). En fait, l'équation précédente est valable pour une surface plane et elle représente la variation maximum d'énergie libre. En réalité, la géométrie de la surface et la déformation de la bulle peuvent altérer ΔG , même si l'hydrophobie reste une condition nécessaire.

Dans notre cas, où l'on veut rendre hydrophile l'un des **plastiques à séparer**, le traitement devra **rendre son angle de contact inférieur à 30°** , et si possible inférieur à 20° .

Les conditions cinétiques qui interviennent découlent du processus physique impliqué dans l'attachement bulle-particule. Ce dernier peut être résumé en 4 étapes :

- a) Collision entre la bulle et la particule ;
- b) Amincissement du film liquide entre la bulle et la particule ;
- c) Rupture du film liquide ;
- d) Expansion rapide du ménisque d'air sur la particule pour produire un attachement stable.

L'étape de collision bulle-particule est principalement un processus hydrodynamique. Il dépend fortement de la taille des particules et des bulles. Dans le cas des plastiques, où les particules ont une taille supérieure ou égale à celle des bulles, les collisions sont fréquentes, même sans turbulence. Les turbulences, bien au contraire, affectent la stabilité des agrégats bulle-particule. C'est pourquoi des conditions hydrodynamiques douces sont requises. Les effets électriques (répulsion) entre la surface chargée des particules et les bulles peuvent avoir une influence également (Gochin, 1980).

La probabilité que l'agrégat bulle-particule soit stable est fonction de l'angle de contact, du rapport de taille bulle-particule, de la densité des particules. Dans le cas des plastiques, la probabilité de flottation dépendra aussi, pour les plus grosses particules (plusieurs millimètres), du nombre de bulles accrochées à la surface.

Importance de la taille des particules

L'efficacité de la séparation est liée aussi directement à la taille des particules. Pour des particules trop grosses, la flottation est impossible parce que les forces de sédimentation des particules dépassent les forces d'adhésion. La masse des particules, et donc leur densité, intervient dans ce cadre. Pour des formes simples (cubiques), il est possible de relier théoriquement la taille maximum flottable à leur densité (d) et à la tension interfaciale liquide/gaz (γ_{lv}) en considérant l'équilibre entre forces d'adhésion (F_a) et forces de sédimentation (F_s).

La force d'adhésion est située à l'interface triple particule, liquide, gaz. En considérant que la bulle d'air est accrochée sur une face du cube, l'interface triple apparaît sur un cercle de rayon r (Figure I.6).

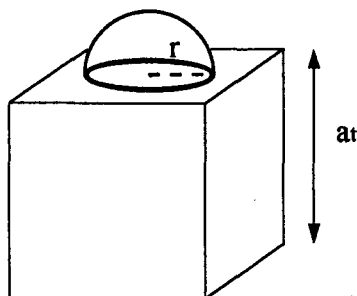


Figure I.6 : Interface triple solide-liquide-gaz entre une bulle d'air et une particule cubique, en milieu aqueux

Soit a_t l'arête du cube, la force d'adhésion peut donc s'écrire :

$$F_a = 2\pi.r.\gamma_{lv}$$

La force de sédimentation correspond au poids de la particule (P), compensé par la poussée d'Archimède (A). Or le poids se calcule comme suit : $P = m.g = a_t^3.d.g$ et la poussée d'Archimède s'écrit : $A = a_t^3.d_{eau}.g$. La force de sédimentation vaut donc :

$$F_s = P - A = a_t^3.(d - d_{eau}).g$$

On en déduit donc l'équilibre des forces :

$$2\pi.r.\gamma_{lv} = a_t^3.(d - d_{eau}).g$$

Cette expression nous permet de déduire l'arête de la particule cubique

$$a_t = \sqrt[3]{\frac{2\pi.r.\gamma_{lv}}{(d - d_{eau}).g}}$$

avec pour rappel :

- a_t : arête du cube (m)
- γ_{lv} : tension de surface du liquide (mN/m)
- d : masse volumique du plastique (kg/m^3)
- d_{eau} : masse volumique de l'eau
- g : accélération de la pesanteur (m/s^2)
- r : rayon de la surface de contact bulle-particule

Pour des particules trop fines, les conditions hydrodynamiques entre une bulle relativement grosse et une petite particule sont en général défavorables à une collision directe (Gochin, 1980) et expliquent en partie l'inefficacité de la flottation avec les fines particules.

I.5. CHOIX DU MELANGE D'ETUDE

Dans le cadre du recyclage, il est nécessaire de disposer de gisements relativement importants, homogènes, et surtout de matières pures donc triées. Les impératifs de tri sont liés aux problèmes d'incompatibilité des résines entre elles lors du recyclage. Par exemple, dans le cas du mélange PVC/PET, les deux résines ont des températures de mise en forme notablement différentes : 170-190°C pour le PVC, 280-300°C pour le PET (Tersac, 1993). Ainsi, dès 150°C, température inférieure à la température de transformation à cause des stabilisants, le PVC se décompose et charbonne. Il donne alors des points noirs dans les articles en PET (films, moulage), ou obstrue les orifices des filières (textiles). A la température de travail du PVC en revanche, le PET laisse des infondus dans les articles (moulés ou extrudés) en PVC (Goulin, 1996). En effet, à cause de l'incompatibilité chimique, aucune adhésion ne se produit entre le PET et le PVC.

Le problème majeur est donc d'obtenir un produit trié suffisamment pur, conformément aux exigences du débouché envisagé. Le taux de pureté exigé dépasse en général 90% et peut atteindre des valeurs supérieures à 99%. En fait, plus la phase est pure, plus son utilisation dans une chaîne de recyclage sera facile, et meilleure sera la qualité du produit recyclé (avec les implications économiques que cela entraîne).

Toutefois, le recyclage des matières plastiques ne se limite pas seulement à un problème technique. Il est indispensable de disposer de débouchés pour la matière première secondaire. Le tableau I.14 donne des exemples, par matière, des débouchés qui existent en Europe ou aux Etats-Unis.

Matière plastique	Débouchés de recyclage
PEbd	- sacs poubelles, films (ensilage, emballage...)
PEhd	- flacons multicouches - poubelles, fûts, conteneurs - tuyaux, tubes bâtiment
PP	- batteries automobiles, pare-chocs - mobilier de jardin
PS	- jouets, cassettes - articles ménagers, emballages pour oeufs - fournitures de bureau
PSE	- cales, "chips" d'emballage - panneaux d'isolation - matériaux de remplissage (peluches, coussins)
PVC	- profilés, tuyaux, tubes d'assainissement - contreforts, semelles pour chaussures
PET	- fibres (pour rembourrage) - moquette
PU	- précouches de moquettes - coussins - pièces de calage pour emballages
Plastiques techniques	- pièces pour automobile et électroménager (souvent secondaires) - matériaux de construction
Plastiques mélangés	- profilés, poteaux - mobilier urbain - bordures de routes, pontons, jetées

Tableau I.14 : Exemples de débouchés possibles pour les matières plastiques recyclées (Coughanowr, 1995) (Blouet, 1994)

En fait, différentes sources de déchets sont susceptibles de fournir un mélange de plastiques relativement homogène (Tableau I.15) et constant, et pour lequel un problème de tri peut se poser :

- les emballages ménagers, pour lesquels une collecte sélective est organisée (bouteilles boisson par exemple),
- les emballages industriels et commerciaux (films),
- l'industrie automobile (pare-chocs, tableaux de bord, mousses),
- l'agriculture (films)
- le bâtiment (tuyaux, profilés)
- l'électronique (câbles).

	Forme	Matière	Part à traiter en 1992	Part traitée
Ordures ménagères Emballages	bouteilles	PVC	100-150 kt/an	~ 5 kt/an
	flacons	PEhd	50-80 kt/an	~ 3 kt/an
	bouteilles	PET	50-70 kt/an	~ 0 kt/an
DIB Emballages	films	PE	150-200 kt/an	50-80 kt/an
Agriculture	films	PE	50-60 kt/an	10 kt/an
Automobile	pare-chocs	ABS, PP	25-30 kt/an	< 1 kt/an
	bacs batteries	PP	~ 4 kt/an	~ 1-2 kt/an
	mousses	PU	24 kt/an	< 1 kt/an
Bâtiment	tuyaux, profilés	PVC	50-60 kt/an	négligeable

Tableau I.15 : Potentiel français des principaux gisements accessibles de plastiques séparés en vue d'un recyclage (Coughanowr, 1995)

Les emballages représentent les gisements les plus volumineux (Tableau I.15). Les emballages industriels et commerciaux sont constitués majoritairement de PE radicalaire et de PE linéaire. Bien qu'ils soient compatibles entre eux lors du recyclage, leur séparation est requise dans la mesure où les films en PE linéaires sont en général tellement fins qu'ils sont difficiles à laver et à sécher. Cependant, étant donné leur densité inférieure à 1, leur séparation par flottation est peu envisageable.

Le gisement d'emballages ménagers est constitué essentiellement de PVC, PET et PEhd (Tableau I.15). Il est relativement homogène grâce à la collecte sélective organisée dans les collectivités locales par Valorplast sous l'égide d'Eco-Emballage : l'administré met les corps creux demandés dans le conteneur approprié. Ensuite la collectivité trie jusqu'à une pureté de 98 % les bouteilles entières (norme PTM imposée par Valorplast). Le tri est en général manuel. Ensuite, sous la tutelle de Valorplast, un régénérateur (Micronyl, Sorepla) surtrie le PVC et le PET (et le PEhd) jusqu'à 99.99 %. Il assure également le lavage des bouteilles et élimine étiquettes, bouchons et souillures. Or, comme on l'a vu précédemment, il existe un problème de séparation PVC/PET lié à leur densité proche (ainsi qu'à la ressemblance des bouteilles). On a donc choisi de s'intéresser plus particulièrement à ce couple.

Outre les problèmes réels de séparation, la quantité et la qualité du gisement, les autres paramètres ayant influencé le choix du couple PVC/PET sont :

- la législation (visant plus particulièrement les déchets d'emballages).
- la nécessité de travailler sur des matériaux de densité supérieure à 1 pour la flottation.
- l'existence d'une collecte sélective en progression (17 en 1996 contre 3 kt en 1992), et donc d'un gisement de taille croissante ;

- l'existence de filières de recyclage et de débouchés ;
- la facilité d'approvisionnement en matériaux neufs et usagés, le matériau neuf servant de témoin à l'étude.
- la valeur marchande du PET et l'intérêt porté au recyclage du PVC
- l'amélioration possible de la séparation PVC/PET, d'un point de vue pureté, mais aussi et surtout du point de vue du coût.

En France, le problème de la séparation PVC/PET (bouteilles) se pose en d'autres termes que dans d'autres pays (Etats-Unis, Allemagne). En effet, dans ces autres pays, le plastique le plus utilisé dans la fabrication des bouteilles est le PET que les industriels cherchent donc à recycler en priorité. Le PVC, à l'inverse, y est largement discrédité, à cause de l'acide chlorhydrique qu'il émet lors d'un chauffage. En France, jusqu'à très récemment, le PVC est resté le plastique le plus utilisé pour le flaconnage. Cela s'explique par le fait que, historiquement, la France a été confrontée à un excédent de chlore, qui a rendu le PVC d'autant plus rentable que le coût de production du PET était assez élevé. Le recyclage des deux matériaux était donc intéressant, l'un pour sa valeur marchande, l'autre pour son abondance et la possibilité d'éviter les rejets de dioxines que provoque son incinération.

Actuellement, un retournement massif vers l'utilisation de PET se produit, à cause de la forte baisse que le coût de production du PET a connu en 1996 (à peine plus cher que le PVC) et du développement de la mauvaise image du PVC. En 1997, la part de PET utilisé pour fabriquer les bouteilles est estimée égale à celle du PVC. La situation du recyclage PVC/PET en France est donc transitoire. Les chaînes de recyclage doivent s'adapter momentanément à traiter des stocks de mélanges de bouteilles très hétérogènes. Quoi qu'il en soit, **à terme, c'est un recyclage du PET qu'il faut viser.**

Dans le cadre de la séparation PVC/PET, diverses techniques ont déjà été développées ou testées (Cf. chapitre I.4.1). Les principaux procédés utilisés industriellement s'appuient sur les propriétés optiques des résines. Automatiques, elles sont appliquées chez Sorepla ou Micronyl pour purifier les lots de bouteilles entières. Bien qu'une mise au point ait été réalisée récemment aux USA pour trier des paillettes, une telle application n'est pas développée en France. La flottation peut se placer comme une alternative au prétri ou au surtri des bouteilles.

L'alternative au prétri est peu probable dans le contexte actuel, où le prétri vise uniquement des bouteilles entières, alors que la flottation peut traiter seulement des paillettes.

Pour entrer en concurrence avec le surtri automatique des bouteilles, la flottation doit permettre une séparation au moins aussi efficace, et surtout à moindre coût. Un des avantages de la flottation est en effet le faible investissement qu'elle demande, contrairement aux méthodes automatiques. Ainsi, Stückrad (1996) a effectué une première approximation des coûts fixes (200 kF/an) et des coûts variables (300 kF/an) pour un procédé continu traitant 100 kg/h (soit environ 160 tonnes/an). Ce calcul donne un prix de revient de 0.3 F/kg de plastique trié pour la flottation. Il ne tient pas compte des besoins en eau. Ces chiffres sont donnés à titre indicatif, dans la mesure où la quantité de PVC/PET à séparer en France est largement inférieure à la capacité annuelle sur laquelle s'appuie le calcul. Pour les techniques automatiques, les coûts sont de 1 F/kg en moyenne (2.5 F/kg pour un surtri manuel).

En revanche, les avantages des méthodes automatiques par rapport à la flottation sont de pouvoir trier plus de deux composants à la fois, et aussi de trier par couleur. Pour l'une ou l'autre des méthodes, la qualité du tri dépend de la pureté du mélange initial.

Les objectifs de séparation du PVC et du PET sont très ambitieux. Il s'agit d'obtenir une phase contenant moins de 100 ppm de l'autre résine.

I.6. MATERIAUX POLYMERES UTILISES

Le PVC et le PET font tous deux partie des principaux polymères thermoplastiques (Annexe 3). La comparaison de leurs propriétés (Annexe 4) montre que, en lien avec leur séparation par flottation, ils se différencient principalement par leur composition chimique (Figure I.6).

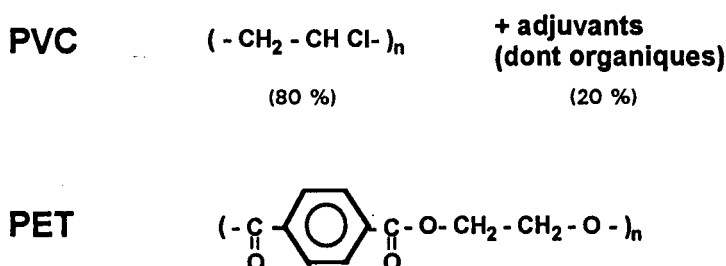


Figure I.7 : Composition chimique des PVC et PET

Dans le cadre de nos travaux, nous avons utilisé deux types d'échantillons : des bouteilles neuves entières, et des bouteilles broyées issues du circuit de recyclage français.

Bouteilles neuves :

L'approvisionnement en bouteilles plastiques neuves en PVC et PET s'est fait auprès d'un conditionneur d'Orléans-la-Source, la Compagnie Générale d'Eau de Source (Cristalline). Les bouteilles sont des rebuts de fabrication avant conditionnement.

Différents lots de PVC, de date de fabrication différente ont été utilisés. Les lots sont nommés en fonction de la date : PVC 01.96, PVC 03.96 PVC 09.96. Entre ces différents lots, il existe une différence de composition légère (lubrifiant externe).

Bouteilles issues du circuit de recyclage

La Société Micronyl a fourni du PVC pollué à 2 % par du PET. Les paillettes ont une taille plurimillimétrique à centimétrique.

La société Elf Atochem a fourni des lots de PVC contenant environ 400 ppm de PET, lavés de différentes manières (à froid, à chaud, avec agents tensio-actif, avec soude caustique). Il s'agit de 3 lots provenant de chez Sorepla (7 SN 014, 7 SN 015 et 7 SN 016) et d'un lot provenant de chez Micronyl (7 MM 057).

CONCLUSION de la première partie

Une grande quantité, et surtout un volume important de déchets de plastiques sont produits chaque année. La prise de conscience du problème de la gestion des déchets a abouti à la mise en place d'une législation imposant leur valorisation.

Dans le cadre du recyclage des déchets de plastiques, une séparation des différentes résines de plastiques entre elles est nécessaire, pour des raisons d'incompatibilité (chimique ou mécanique) lors du recyclage. La séparation, cependant, peut poser des problèmes lorsque les plastiques ont la même densité. C'est le cas en particulier du couple PVC/PET, qui fera l'objet principal de notre étude. Choisi pour diverses raisons (législation, qualité du gisement, filières de recyclage, densité), il demande un surtri de haute qualité : le but est de réduire la pollution d'une résine dans l'autre à moins de 100 ppm.

Peu coûteuse, la flottation offre des possibilités de séparation potentiellement intéressantes. Cette technique s'appuie sur les différences (naturelles ou induites) de mouillabilité de surface des particules traitées. Le PVC et le PET étant hydrophobes, le conditionnement doit rendre sélectivement hydrophile l'un des deux plastiques. A cet effet, une caractérisation des propriétés des surfaces est indispensable, de manière à orienter le traitement. D'autre part, la séparation s'effectuant sur particules, un broyage des matériaux est nécessaire. La méthodologie expérimentale adoptée est décrite dans la partie suivante.

Deuxième partie :

Méthodologie

La flottation, comme on l'a vu, met en jeu des interactions bulles de gaz-particules solides en pulpe. Ces interactions sont fonction principalement de l'hydrophobie de surface des particules, mais aussi de leur taille, de leur densité... Certains de ces paramètres sont caractéristiques du matériau à flotter (composition chimique, densité). D'autres en revanche peuvent être modifiables : taille, forme, propriétés physico-chimiques de surface.

Dans le but de maîtriser ces facteurs, différentes méthodes de modification et de contrôle ont été utilisées :

- la modification de la taille et de la forme des particules est possible par broyage, celle des propriétés physico-chimiques de surface par traitements physiques (plasma), physico-chimiques (adsorption) ou chimiques (attaque).

- le contrôle de la taille et de la forme s'effectue par étude de la granulométrie (tamisage) et par observation aux microscopes optique et électronique (MEB). L'étude de la cristallinité est possible par diffraction des rayons X. Pour les propriétés de surfaces, la chimie peut être analysée par spectroscopie (IR, photoélectrons), la mouillabilité peut être déterminée par mesure des angles de contact, les propriétés électriques par étude du potentiel zêta, et la morphologie de surface est observable par MEB. Enfin, le contrôle de la flottabilité est possible en utilisant des appareillages de laboratoire proches de la colonne de flottation, comme le tube Hallimond, ou en utilisant des techniques étudiant l'accrochage bulle-particule (temps d'induction).

L'ensemble de ces méthodes est décrit dans cette partie, à l'exception des méthodes de modifications des surfaces qui sont présentées en 4ème partie.

II.1. BROYAGE - ECHANTILLONNAGE

Le broyage concerne les bouteilles neuves en PVC et en PET utilisées pour la majorité de l'étude. Les propriétés des plastiques (résistance à la température, résistance aux chocs en particulier) étant très différentes de celles des minerais en général, des broyeurs adaptés doivent être choisis. A cet effet, les broyeurs à couteaux sont plus particulièrement recommandés. Dans le cas des plastiques suffisamment durs (tels que le PVC rigide, constituant des bouteilles d'eau), des broyeurs à percussion permettent d'obtenir des granulométries assez fines (Anonyme, 1991 ; Leroy-Paulay, 1994). Les broyeurs utilisés ont donc été un broyeur à couteaux et deux broyeurs à marteaux. Tous les broyages sont effectués en voie sèche.

II.1.1. Broyeurs

II.1.1.1. Broyeur à couteaux ou déchiqueteur

Ce broyeur prototype semi-industriel en acier permet un déchiquetage des bouteilles entières. Les couteaux sont disposés sur un monorotor à faible vitesse de rotation (quelques tr/min.), qui s'encastre dans une partie fixe possédant d'autres couteaux. Plusieurs grilles à perforations circulaires de taille variable s'adaptent sous les couteaux. Elles permettent un tamisage à partir du cm.

II.1.1.2. Broyeur à marteaux Forplex

Le broyeur Forplex est un broyeur à marteaux en croix de taille semi-industrielle. Il est muni d'un variateur de vitesse permettant de moduler la vitesse de rotation du rotor de 1000 à 6000 tr/min (graduation de 1 à 10). Deux grilles circulaires à trous rectangulaires, de dimensions 10*1.5 mm et 10*3 mm respectivement, permettent une coupure granulométrique des produits. Le dispositif permet un broyage de particules déchiquetées.

II.1.1.3. Broyeur à marteaux Gondard

Le broyeur de laboratoire Gondard est également équipé de marteaux en croix. Le rotor tourne à vitesse constante : 2000 tr/min. Il est équipé d'un jeu de grilles, dont les perforations circulaires s'échelonnent de 2 mm à 100 µm de diamètre. Il s'utilise sur des particules déchiquetées.

Les schémas des broyeurs Forplex et Gondard sont présentés en Annexe 5.

II.1.2. Echantillonnage

L'échantillonnage est effectué dans le but d'obtenir des lots homogènes (en classe granulométrique) en vue des essais de flottation. Les produits de broyage sont tamisés, puis quartés.

II.1.2.1. Tamisage

Les tamisages sont effectués au laboratoire en voie humide sur les particules issues du broyage Gondard et en voie sèche sur les particules issues du déchiqueteur ou du broyeur Forplex. Le choix de la voie humide pour les particules issues du broyage Gondard s'appuie d'une part sur le fait que les fines particules, électrostatiques, se tamisent mal en voie sèche. D'autre part, les quantités à tamiser sont faibles. Les tamis en acier inox de marque Saulas (NF X 11501), circulaires de diamètre 20 cm, sont munis d'une toile à maille carrée. Les mailles utilisées varient de 2 mm à 80 µm. La tamiseuse (vibreux) Fritsch analysette est de type 03.502.

Pour les particules plurimillimétriques à centimétriques, les tamis métalliques circulaires de diamètre 100 cm utilisés sont munis de toiles Saulas à maille rectangulaire de 1 cm à 1 mm de côté. La tamiseuse est de marque Chauvin.

II.1.2.2. Division par quartage

Le quartage permet, par une succession d'opérations de diviser le lot initial en lots de taille plus réduite, en préservant au maximum les caractéristiques du lot initial.

Des diviseurs à rifles de taille pilote et laboratoire ont été utilisés, leur taille dépendant d'une part de la masse d'échantillon à quarter, et d'autre part de la taille des particules. Ainsi, pour des particules sphériques, les fentes doivent être en général trois à quatre fois plus large que les

particules les plus grosses. Selon la morphologie et le coefficient de forme des particules, ce rapport peut varier.

II.1.2.3. Théorie de l'échantillonnage

Les règles d'échantillonnage permettent par un calcul théorique d'évaluer l'erreur fondamentale d'échantillonnage, qui correspond à l'erreur liée à l'hétérogénéité de constitution du lot. Ces règles prennent en compte diverses caractéristiques du lot initial. Les calculs d'échantillonnage s'appuient sur la théorie de Gy. Dans le cas présent où nous cherchions à conserver une répartition granulométrique, le calcul s'est appuyé sur la formule suivante (Wavrer, 1996) :

$$\sigma_{\text{classe}(i)}^2 = \left(\frac{1}{Me} - \frac{1}{M} \right) \left[M_{\text{classe}(i)} \cdot \frac{1-2t_i}{t_i} + \sum t_j \cdot M_{\text{classe}(j)} \right]$$

où Me est la masse de l'échantillon prélevé

M la masse du lot initial de matière à échantillonner

$M_{\text{classe}(i)}$ la masse unitaire moyenne d'une particule dans la tranche granulométrique i
 t_i , la proportion massique de la famille i dans le lot.

t_j , la proportion massique de la famille j au sein de l'échantillon.

$M_{\text{classe}(j)}$, la masse unitaire moyenne d'une particule dans la tranche granulométrique j de l'échantillon

$\sigma_{\text{classe}(i)}$, la variance de l'erreur fondamentale d'échantillonnage commise sur la masse de la tranche granulométrique i.

L'erreur est calculée à partir de la variance et vaut deux fois celle-ci.

II.2. CARACTERISATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES SURFACES

La flottation, comme on l'a dit en première partie, s'appuie principalement sur les différences de mouillabilité de surface des particules. Les deux plastiques à séparer étant tous deux hydrophobes, l'étape clef de cette étude est de rendre sélectivement hydrophile l'un d'entre eux. A cet effet un traitement des surfaces doit être envisagé. Auparavant, une meilleure connaissance des propriétés physico-chimiques des surfaces est indispensable, afin de mieux appréhender le traitement et ses effets. Ce chapitre présente les techniques permettant d'étudier les propriétés chimiques, énergétiques (mouillabilité) et électriques (potentiel zêta), qui jouent un rôle important en flottation.

II.2.1. Chimie de surface : Spectroscopies

La caractérisation des propriétés chimiques de surface doit permettre de préciser les groupements fonctionnels présents en surface des PVC et PET. Leur comparaison est susceptible de guider le choix d'une méthode de traitement des surfaces. En outre, leur analyse après traitement peut renseigner sur les groupements affectés s'il en est.

A cet effet, l'approche spectroscopique est appropriée (Fripiat et al, 1971)(Garbassi et al, 1994). La spectroscopie s'appuie sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec les molécules ou les atomes de surface. Il existe en fait une panoplie de techniques spectroscopiques (SIMS, XPS, IR...). Chacune utilise un rayonnement différent et permet d'obtenir des informations qualitatives, quantitatives à différentes profondeurs d'observation (Tableau II.1).

Technique	Informations qualitatives	Informations quantitatives	Profil en profondeur	Profondeur d'observation
Spectroscopie de diffusion des ions (ISS)	Eléments de surface	Composition de surface (semi-quantitatif)	non	1-2 couches
Spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)	Groupements fonctionnels de surface	Difficile	oui	< 1 nm
Spectroscopie de photoélectrons X (XPS ou ESCA)	Eléments de surface et groupements fonctionnels	Composition de surface, groupements fonctionnels (semi-quantitatif)	oui résolution d'angle	4-10 nm
Réflexion totale atténuée en IR (IR-RTA)	Spectre de vibration	Utilisation des rapports de bandes (Semi-quantitatif)	oui changement d'angle incident ou d'élément de réflexion interne	1 000-10 000 nm
Réflexion totale atténuée en mode Raman (Raman-RTA)	id	id	id	10-50 nm

Spectroscopie de réflexion diffuse en IR (IR-réflexion diffuse)	id	semi-quantitatif	non contrôlée	totalité
Spectroscopie photoacoustique (IR-pas)	id	peu	oui changement de la modulation de fréquence	1 000-50 000 nm
Spectroscopie de réflexion externe en IR (IR-réflexion externe)	id	semi-quantitatif	non	tout
Emission IR (IR-émission)	id	id	non	tout
Spectroscopie d'électrons inélastiques à effet tunnel (IETS)	id	id	non	tout
Diffusion Raman de surface activée (SERS-IR ou Raman)	id	id	non	5-20 nm
IR (transmission)	id	quantitatif	non	tout
Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)	déplacement chimique, constante de couple, temps de relaxation	difficile	non	tout

Tableau II.1 : Différentes techniques spectroscopiques et leur capacité d'analyse, applicables à l'étude des surfaces de polymères (d'après Garbassi et al, 1994)

Comme le soulignent Garbassi et al (1994), la spectroscopie IR (RTA) et l'ESCA sont les deux techniques les plus utilisées pour étudier les surfaces des polymères, car elles sont complémentaires. Nous les avons largement employées au cours de nos travaux et les décrivons donc plus en détail.

II.2.1.1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF)

PRINCIPE : (Fripiat et al, 1971) (Cheminant, 1994) (Garbassi et al, 1994)

Cette technique s'appuie sur les échanges d'énergie entre une radiation électro-magnétique (de longueur d'onde comprise entre 0.65 et 1000 μm) et les mouvements vibratoires, voire rotationnels des molécules. En effet, les molécules, que l'on peut assimiler à un assemblage de billes (les atomes) reliées par des ressort (les liaisons interatomiques), sont en perpétuelle déformation. L'énergie que possède une molécule se décompose en 4 termes : énergie de translation, énergie de rotation, énergie de vibration et énergie électronique.

Les radiations électro-magnétiques provoquent des perturbations de ces énergies. Ainsi, l'énergie de vibration est affectée par les rayonnements dans l'infra-rouge moyen, qui provoquent des transitions entre états énergétiques, alors que l'énergie de rotation est affectée par l'infra-rouge lointain et les micro-ondes. Pour l'IRTF, l'infra-rouge moyen est en général utilisé.

L'analyse fournit ainsi des spectres d'absorption d'énergie, plus ou moins complexes, composés d'une forêt de pics correspondant aux divers types de vibrations (d'allongement ou de déformation) des groupements chimiques. Leur interprétation fournit des renseignements sur la nature des molécules, les groupements caractéristiques et la structure (amorphe, cristalline).

La profondeur d'investigation varie entre 1 et 10 μm . L'information obtenue n'est donc pas relative aux surfaces au sens strict (Garbassi et al, 1994).

MATERIEL

Appareillage

Les analyses en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ont été effectuées avec un spectromètre Bruker IFS 88, de résolution spectrale 4 cm^{-1} et de vitesse d'acquisition 200 scans/s, et avec un spectromètre Bruker Equinox IFS55/M, de résolution 8 cm^{-1} et de vitesse d'acquisition 20 scans/s.

Echantillons de plastiques

Les échantillons utilisés sont soit des plaques découpées dans les bouteilles, soit des particules fines ($< 38\text{ }\mu\text{m}$) tamisées issues d'un broyage Gondard.

METHODES

Plusieurs modes d'investigation ont été testés (toujours en absorbance) :

- la réflexion totale atténuée (RTA) sur plaques (Figure II.1):

Pour les analyses effectuées avec le spectromètre IFS 88, un cristal de KRS-5 a été utilisé (iodure et bromure de thallium). Pour celles effectuées avec le spectromètre Equinox, un diamant (de type IIa simple réflexion à 45°) sert d'élément de réflexion interne ; la résolution spectrale est de 4 cm^{-1} .

- la réflexion diffuse (et la transmission) sur les très fines particules ($< 38\text{ }\mu\text{m}$) (Figure II.2):

Les poudres sont diluées à 15 % poids dans du KBr.

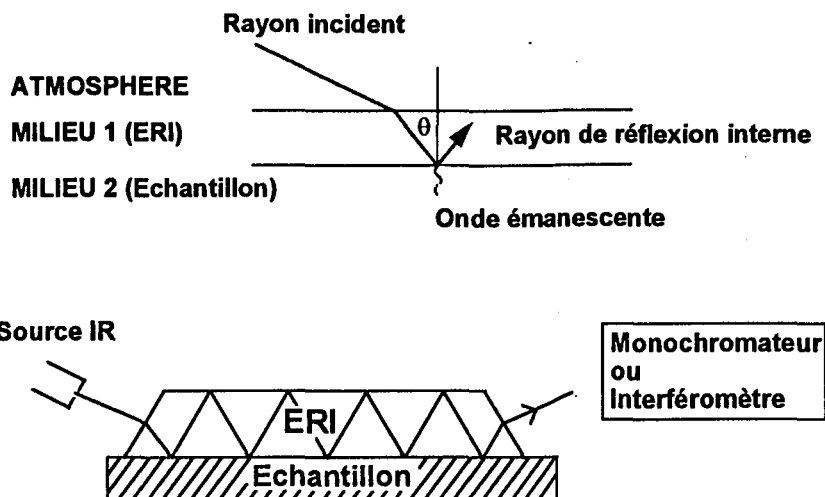


Figure II.1 : Schéma du principe d'action de la spectroscopie Infra-Rouge en mode de réflexion totale atténuée (ERI : Elément de réflexion interne) (Garbassi et al, 1994).

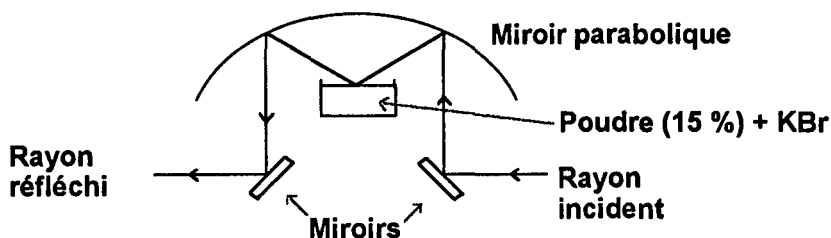


Figure II.2 : Schéma du principe d'action de la spectroscopie Infra-Rouge en mode de réflexion diffuse

II.2.1.2. ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

PRINCIPE

(Wagner et al, 1979)(Carbonnel Vadala, 1982)(Garbassi et al, 1994)

L'analyse de surface par spectroscopie de photoélectrons de rayons X, plus communément connue sous le nom de spectroscopie pour analyse chimique (ESCA) est accomplie en irradiant un échantillon avec des RX monoénergétiques et en analysant les électrons émis.

Le rayonnement X (bombardant l'échantillon solide à analyser) excite les électrons des différents niveaux électroniques des atomes constitutifs du solide et provoque l'émission de photoélectrons et d'électrons Auger. Les photoélectrons quittant une couche superficielle de l'échantillon ont une énergie cinétique définie par la relation suivante :

$$E_{\max} = E_0 - W_x - e\Phi$$

avec

E_0 : énergie du rayonnement X incident

W_x : énergie du niveau électronique d'origine (i.e. énergie de liaison d'un électron dans ce niveau)

$e\Phi$: travail d'extraction (fonction de l'appareillage)

Le spectromètre de photoélectrons permet la mesure de E_{\max} . En appliquant un rayonnement monochromatique d'énergie E_0 , et en connaissant le travail d'extraction $e\Phi$, on atteint directement l'énergie W_x des niveaux électroniques des atomes se trouvant dans la couche superficielle de matériau.

Plus de 95 % des électrons observés proviennent d'une couche d'épaisseur 3 fois la longueur d'échappement de l'électron, qui dépend du libre parcours moyen (entre 0.5 et 4 nm), c'est-à-dire d'une couche de 2 à 12 nm d'épaisseur. Les informations obtenues par ESCA traduisent donc mieux la chimie de proche surface que la FTIR dont la profondeur d'investigation est plus élevée. En contrepartie, elle est aussi plus sensible aux contaminations de surface (Garbassi et al, 1994).

La méthode permet l'identification des atomes et l'étude de leurs liaisons. Tous les éléments à partir du Li peuvent être détectés, pourvu que leur concentration soit de 0,1 à 1 % (selon les éléments). L'analyse est qualitative à semi quantitative.

Les spectres de photoélectrons se présentent sous forme de pics, qui sont fonction de la concentration de l'élément concerné dans l'échantillon. L'analyse qualitative s'appuie sur les positions des pics, la structure atomique de chaque élément du tableau périodique étant distincte de celle des autres. L'analyse quantitative s'appuie sur les positions en énergie des pics et sur les rapports d'intensité des pics. Elle fournit ainsi des rapports de concentration en atomes (O/C par exemple).

MATERIEL

Appareillage

L'appareil utilisé est le spectromètre à photoélectrons AEI ES 200B. La figure II.3 représente le schéma de montage d'un appareil ESCA.

L'appareillage comprend une chambre d'analyse contenant le porte échantillon et un canon à RX, un analyseur et un multiplicateur d'électrons. Le canon à rayons X utilise le rayonnement $K\alpha$ du Mg (1253.6 eV), qui permet une bonne résolution (0.5 eV) et une bonne sensibilité (bien moindre toutefois que celle de la SIMS). Les électrons émis sont focalisés par des lentilles électroniques sur la fente d'entrée du spectromètre hémisphérique électrostatique. Les électrons sélectionnés par le spectromètre passent dans la fente de sortie et sont reçus sur un multiplicateur d'électrons. Le signal est amplifié puis enregistré en fonction du champ dispersif du spectromètre, pour fournir le spectre d'intensité $I(E)$ des électrons émis par l'échantillon.

La fonction de l'analyseur est de mesurer le nombre de photoélectrons émis en fonction de leur énergie. Il est placé dans une enceinte où la pression doit être inférieure à $1.3 \cdot 10^{-3}$ Pa pour minimiser les interactions entre les électrons et les molécules de gaz résiduels.

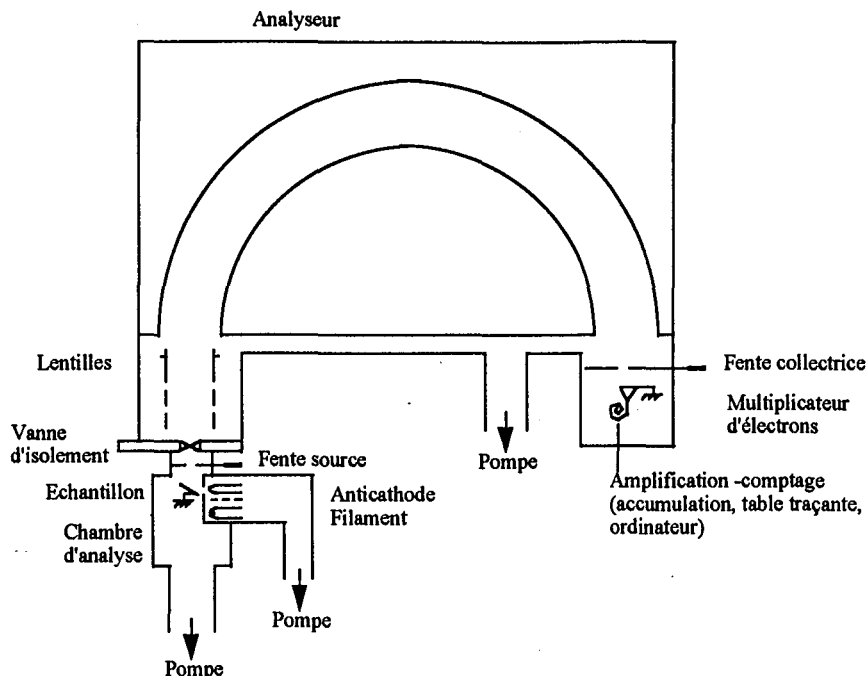


Figure II.3 : Schéma de montage de l'ESCA

Le système de vide a deux fonctions essentielles. Tout d'abord il doit maintenir la chambre de l'échantillon et l'analyseur à une pression telle que les électrons émis possèdent un libre parcours moyen relativement grand par rapport aux déviations du spectromètre. D'autre part, il doit réduire la pression partielle des gaz piégés à un niveau tel que la surface de l'échantillon ne soit pas trop contaminée.

Echantillons

Les échantillons étudiés sont des plaques de 3 mm de large et 2 cm de long, découpées dans des bouteilles neuves.

METHODE

Pour cette technique (comme pour la spectroscopie infrarouge), l'eau est gênante (Barbery, 1979). Elle implique donc en général l'isolement de l'échantillon du milieu où il a été préparé. Lorsque l'échantillon est en contact avec une solution, un séchage doit être effectué. La méthode nécessite en outre une mise sous vide.

La méthode adoptée pour étudier les plastiques a donc consisté, après rinçage à l'eau déminéralisée, et séchage, à coller les particules sur une plaque de cuivre, puis à les mettre sous vide poussé dans la chambre d'analyse et à lancer l'analyse.

II.2.2. Propriétés électrocinétiques

La caractérisation des charges électriques de surface des particules de plastique, dans le cadre d'une séparation par voie physico-chimique (flottation) est un paramètre essentiel. En effet, les charges électriques jouent un rôle important dans la sélection des réactifs et la définition des conditions opératoires (pH en particulier). Si la surface est négative, par exemple, un tensio-actif chargé positivement sera sans doute plus efficace qu'un réactif du même signe que le matériau. En outre, les meilleures sélectivités lors de la séparation par flottation sont obtenues en général dans les zones de pH où les charges des deux espèces à séparer ont un signe différent. Les charges peuvent donc intervenir directement sur les comportements des particules lors de la flottation.

II.2.2.1. Théorie électrocinétique

(Rodier et al, 1995) (Garbassi et al, 1994) (Cases, 1968)

Quand deux phases sont mises en contact, il se développe en général une différence de potentiel entre elles. C'est le cas en particulier entre les solides et les liquides où se produit à l'interface une séparation des charges électriques. Cette dernière peut être due à l'orientation des dipôles, à une adsorption d'espèces, à une ionisation des groupes de surface... L'eau par exemple est un liquide polaire, et chaque molécule d'H₂O constitue un dipôle. Aux abords du solide, chargé, se développent dans le liquide des charges compensatrices de signe opposé.

La théorie de la double couche électrochimique de Stern modifiée par Grahame modélise cette interface entre un solide et un liquide (Figure II.4). La charge compensatrice est composée de contre-ions dont la concentration baisse au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface du solide, jusqu'à l'électroneutralité. La théorie considère que ce nuage électronique contre la surface du solide est composé d'une couche rigide, très liée à la surface du solide, et d'une couche diffuse. Ces deux couches sont séparées par un plan, le plan de Stern. Le profil de concentration de la couche diffuse, qui pénètre dans le fluide est exponentiel. L'épaisseur de la couche rigide varie en fonction de la force ionique de la solution.

Lorsqu'un déplacement relatif de la surface solide par rapport au liquide se produit, la couche comprenant les ions liés avec la surface se déplace avec elle. Il se crée alors un plan de cisaillement, proche du plan de Stern, entre cette couche et le reste des ions dans la couche diffuse. Le potentiel zêta, ou potentiel électrocinétique, est défini comme le potentiel électrique existant au plan de cisaillement. Il est assimilé au potentiel existant au plan de Stern ($\zeta \sim \psi_d$).

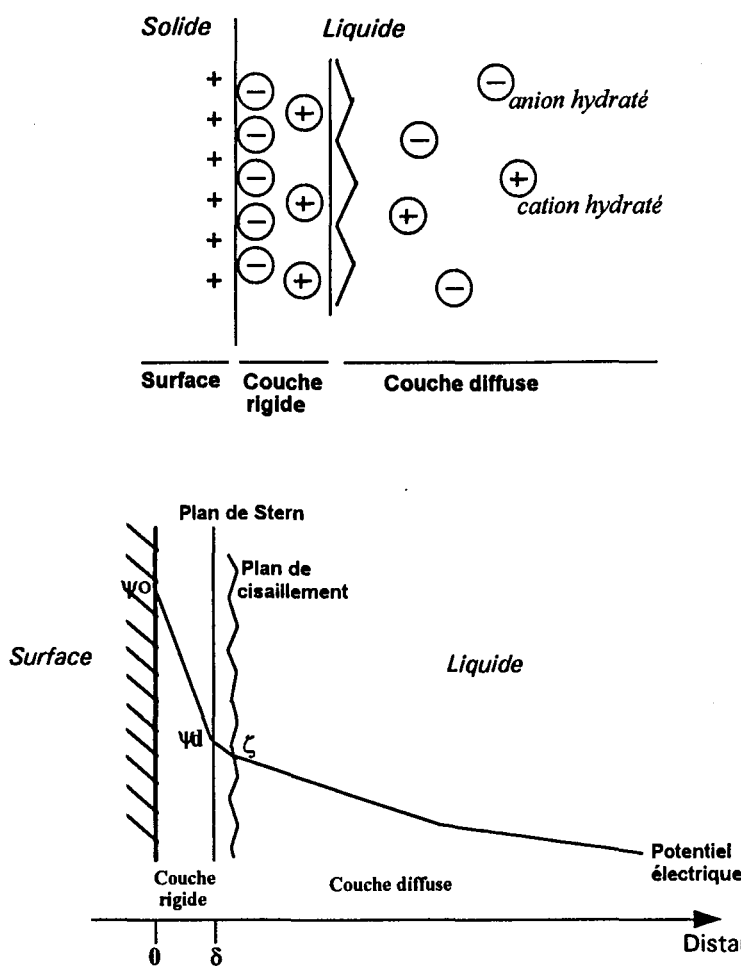


Figure II.4 : Schémas simplifiés de la double couche électronique d'après la théorie de Stern modifiée par Grahame.

En pratique, le potentiel à la surface du solide n'est pas mesurable. En revanche, les phénomènes électrocinétiques permettent d'accéder à la mesure du potentiel zêta.

Trois effets électrocinétiques sont utilisés par les différentes méthodes de détermination du potentiel zêta :

- l'électrophorèse : un champ électrique est imposé à la suspension et le mouvement des particules par rapport au liquide est utilisé pour déterminer le potentiel zêta.

- l'électroosmose : un champ électrique est imposé et le mouvement du liquide par rapport à la phase solide est mesuré.

- le potentiel et le courant d'écoulement : le liquide est mis en mouvement par rapport à la surface solide (composée d'un bouchon poreux) pour développer un champ électrique, créant de ce fait un potentiel d'écoulement et un courant d'écoulement.

II.2.2.2. Sélection de méthodes utilisables

Différentes méthodes ont été testées pour déterminer les charges de surface :

- L'électrophorèse, testée sur des particules de taille $< 38 \mu\text{m}$, n'a permis aucune détection de charges en raison d'une agglomération des particules liée à leur hydrophobie. C'est en outre la taille de particules maximum envisageable avec cette méthode, alors qu'il est déjà très difficile d'obtenir des particules si fines par broyage du PVC ou du PET.

- Les détecteurs de charge Mütek, appliqués de façon courante aux colloïdes ont été testés pour des particules de taille comprise entre 80 et 315 μm .

Les essais menés par l'entreprise Noviprofibre de Grenoble (appareil Mütek PCD02) en eau déminéralisée ont détecté une très faible charge positive pour le PET et une très faible charge négative pour le PVC. L'essai s'est montré très difficile à mettre en oeuvre et non quantitatif. Les mêmes essais ont été réalisés par l'entreprise mère en Allemagne, avec un dispositif plus élaboré. Une faible charge négative a été déterminée pour les deux plastiques. Les essais ont été également difficiles à réaliser. Etant donné la difficulté de mise en oeuvre, ce type d'essai n'a donc pas été poursuivi.

- Les dispositifs de potentiel et de courant d'écoulement (avec bouchon poreux) disponibles à Nancy, ont été utilisés avec des particules de taille comprise entre 80 et 315 μm également. Les dispositifs les essais réalisés sont décrits ci-après.

Le potentiel d'écoulement entre deux plaques, disponible en Hollande, en Belgique ou en Allemagne, n'a pas été essayé. L'obtention de plaques planes nécessiterait en outre de les fabriquer à partir des bouteilles et les propriétés de surfaces risqueraient d'être modifiées. La nature du moule joue en effet un rôle important sur les propriétés de surface du plastique (Brioude, 1996).

II.2.2.3. Courant d'écoulement

PRINCIPE (Rodier et al, 1995)

La circulation forcée d'un liquide contre la surface d'un solide chargé électriquement provoque un excès de charges à l'interface solide-liquide. Ces charges transportées par le liquide engendrent la création d'un champ électrique, qui crée un contre-courant.

Lorsque l'état d'équilibre est atteint, et que le débit de circulation du liquide est maintenu constant, on peut utiliser la mesure du courant d'écoulement pour la détermination du potentiel zêta.

Une mesure du courant est possible grâce à un shuntage du circuit (électrique) des charges au niveau des deux électrodes (Figure II.5).

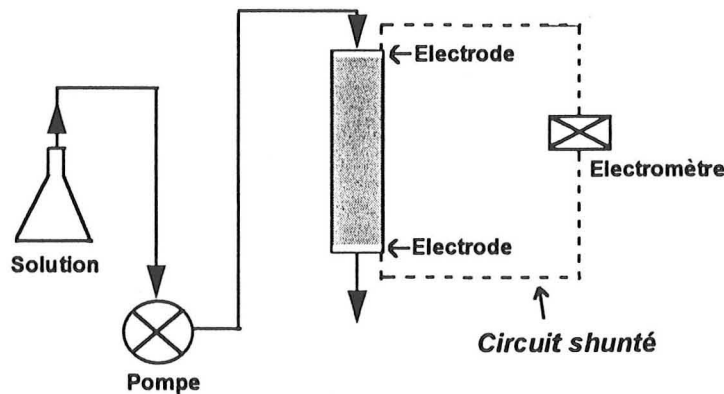


Figure II.5 : Schéma général du circuit de courant d'écoulement (Rodier et al, 1995)

La dérivation (shunt), plus conductrice que la solution ou que les particules dont on cherche à déterminer le potentiel zêta, permet d'attirer la totalité du contre-courant. A l'état d'équilibre, ce contre-courant est égal en valeur absolue au courant déplacé par le liquide dans le bouchon poreux.

Les courants engendrés étant très faibles, la théorie développée néglige la polarisation des électrodes. Dans ce cadre, deux relations ont été établies (Rodier et al, 1995) entre le potentiel zêta et le courant mesuré I_0 :

$$\zeta = -\frac{k}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r} \cdot \frac{I_0}{Q}$$

$$\zeta = -\frac{d_{sv}^2}{160} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}\right)^2 \cdot \frac{1}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r} \cdot \frac{I_0}{Q}$$

- où :
- I_0 : courant mesuré au shunt (A)
 - Q : débit la solution au travers du bouchon poreux (m^3/h)
 - k : perméabilité du bouchon poreux

- ϵ_0 : permittivité du vide ($F.m^{-1}$)
 ϵ_r : permittivité relative (-)
 ϵ : porosité (-)
 d_{sv} : diamètre moyen des particules (m)
 ζ : potentiel zêta (V)

En pratique, le dispositif de détermination du courant d'écoulement, décrit ci-après, permet seulement la détermination du rapport I_0/Q . Le calcul du potentiel zêta nécessite en outre la connaissance de la porosité du bouchon poreux, ainsi que de sa perméabilité dans le cas de la première équation ou du diamètre moyen des particules pour la deuxième équation (Cf. Annexe 6).

MATERIEL

Plastiques

Les particules de plastiques étudiées, de taille comprise entre 80 et 315 μm , ont été obtenues par tamisage après broyage au Gondard de bouteilles déchiquetées.

Solutions aqueuses

Les solutions ont été préparées avec de l'eau déminéralisée (de résistivité 18 mega ohms). La force ionique a été régulée avec du NaCl et les différentes valeurs de pH ont été ajustées avec de la soude et de l'acide chlorhydrique.

Appareillage (Rodier et al, 1995)

Le schéma général du dispositif est présenté plus haut. La figure suivante détaille l'agencement de la cellule et des électrodes.

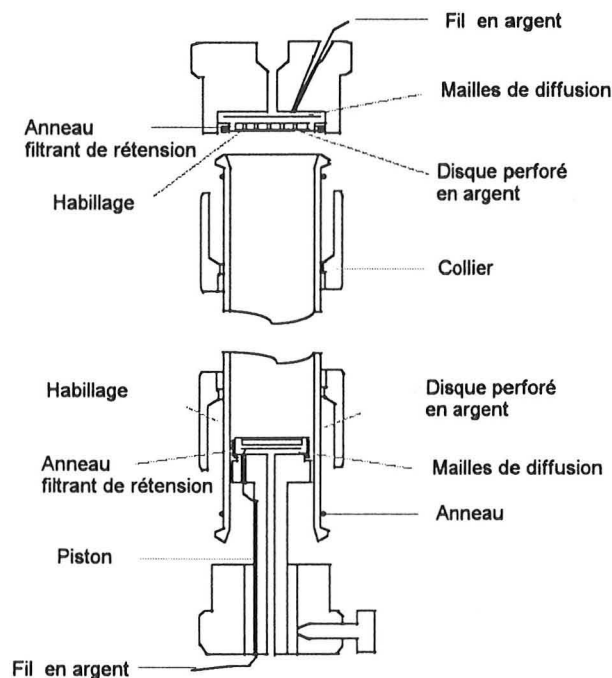


Figure II.6 : Détail de la cellule et des électrodes du montage de courant d'écoulement (Rodier et al, 1995)

Une cellule en verre de hauteur de 10 cm et de diamètre interne de 15 mm contient le matériau à étudier.

Les électrodes sont des disques en argent perforés de trous de 1 mm de diamètre à intervalles de 3 mm, traités de manière à former une électrode argent/chlorure d'argent. Un habillage permet d'empêcher le passage des particules à étudier au travers des perforations de l'électrode.

La pompe ConstaMetric III permet des débits de solution entre 0 et 10 ml/min.

Le circuit électrique comprend un électromètre Keithley 614, qui peut mesurer jusque dans la gamme des picoampères, avec une résolution de 10 pA. Des fils en argent assurent les liaisons électriques du circuit.

Enfin, la connection à un enregistreur Sefram a pour objet de faciliter la détection de l'état stable.

METHODE

Un bouchon poreux de 8 cm de hauteur est fabriqué dans la cellule, par tassement des particules. Il est bloqué à une extrémité par un piston. Le même bouchon poreux est utilisé pour toutes les séries de mesures.

Etant donné le caractère très hydrophobe des plastiques, avant l'élaboration du bouchon poreux, les particules sont délayées dans de l'eau déminéralisée afin d'obtenir une pulpe très épaisse.

Une fois le bouchon fabriqué, il est conditionné par passage de la solution de force ionique et de pH donnés (pendant 1 h ou au moins 500 ml de solution). Ensuite, pour chaque débit imposé, on attend l'état d'équilibre et on enregistre le courant associé.

Plusieurs erreurs interviennent :

- l'erreur due à la sensibilité des appareils, à la lecture des paramètres et à l'obtention d'un état stable,
- l'erreur sur la détermination de la porosité et de la perméabilité.

L'erreur relative globale, en plus des erreurs citées précédemment, dépend aussi de la nature du matériau. D'autre part, elle est plus forte près du point de charge nulle. L'erreur absolue est de quelques mV (~ 5 mV).

II.2.2.4. Potentiel d'écoulement

PRINCIPE (Cases, 1968)

Le principe de base de la détermination du potentiel zêta par potentiel d'écoulement est le même que celui du courant d'écoulement (Cf précédemment), à la différence près que le calcul du potentiel zêta s'appuie sur la mesure du potentiel d'écoulement (et non plus sur la mesure du contre-courant). Le passage forcé d'un liquide au travers d'une colonne poreuse sous l'influence d'une pression P, engendre en effet aux bornes de la colonne une différence de potentiel E (en même temps qu'un contre-courant).

La mesure de la différence de potentiel est possible directement aux bornes de la colonne. La relation entre le potentiel zêta et la différence de potentiel E s'appuie sur l'égalité des courants d'induction et de convection à l'équilibre, dans un capillaire. Elle est donnée par la formule d'Helmholtz-Smoluchowski :

$$\frac{E}{P} = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_a}{4 \cdot \pi \cdot \eta \cdot \lambda} \cdot \zeta$$

avec : E : différence de potentiel aux bornes du capillaire

P : différence de pression

ε_0 : permittivité du vide

ε_a : permittivité absolue du milieu

η : viscosité du liquide

λ : conductivité du liquide dans le capillaire

ζ : potentiel zêta

Cette relation est valable même pour des rayons de capillaire non constants, ce qui est le cas dans un bouchon poreux. En revanche, elle n'est valable que si l'écoulement du liquide dans le bouchon est laminaire, si le rayon des capillaires (dans le bouchon) est grand devant l'épaisseur de la double couche, et si le courant de conduction ne dépend que de la conductivité du liquide dans les capillaires.

Pour la suite, on posera $\frac{4 \cdot \pi \cdot \eta}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_a} = C$,

d'où $\zeta = C \cdot \frac{E}{P} \cdot \lambda$

MATERIEL

Plastiques

Les particules de plastiques étudiées, de taille comprise entre 80 et 315 μm , ont été obtenues par tamisage après broyage au Gondard de bouteilles déchiquetées.

Solutions aqueuses

Les solutions ont été préparées avec de l'eau déminéralisée. La force ionique est régulée avec du KCl et les valeurs de pH sont ajustées avec de la soude ou de l'acide chlorhydrique.

Appareillage (Cases, 1968)

La cellule de mesure se compose de :

- un tube de Pyrex de 60 mm de long et 12 mm de diamètre, dont les extrémités sont formées de deux rodages femelles. Deux membranes poreuses en polypropylène (hydrophobe, non polaire) de diamètre 2.1 mm s'adaptant aux extrémités de la cellule ont été ajoutées, de manière à empêcher le passage des particules au travers des perforations des électrodes de platine.

- 2 électrodes de platine (disques de 19 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur, percés de trous de 500 μm de diamètre). Les électrodes sont en permanence montées aux extrémités de rodages coniques mâles et reliées au milieu extérieur par un fil de platine.

- 2 réservoirs de 500 ml reliés à la cellule par deux joints hémisphériques et possédant chacun une branche sur lesquelles sont situés deux repères distants de 10 cm.

Ce dispositif permet le passage de la solution au travers du bouchon dans un sens comme dans l'autre.

Chaque réservoir possède des ouvertures à rodage conique destinées à recevoir un thermomètre, une électrode combinée de mesure du pH, ainsi que deux tubes d'arrivée et de départ de l'azote, qui sert à établir la différence de pression P.

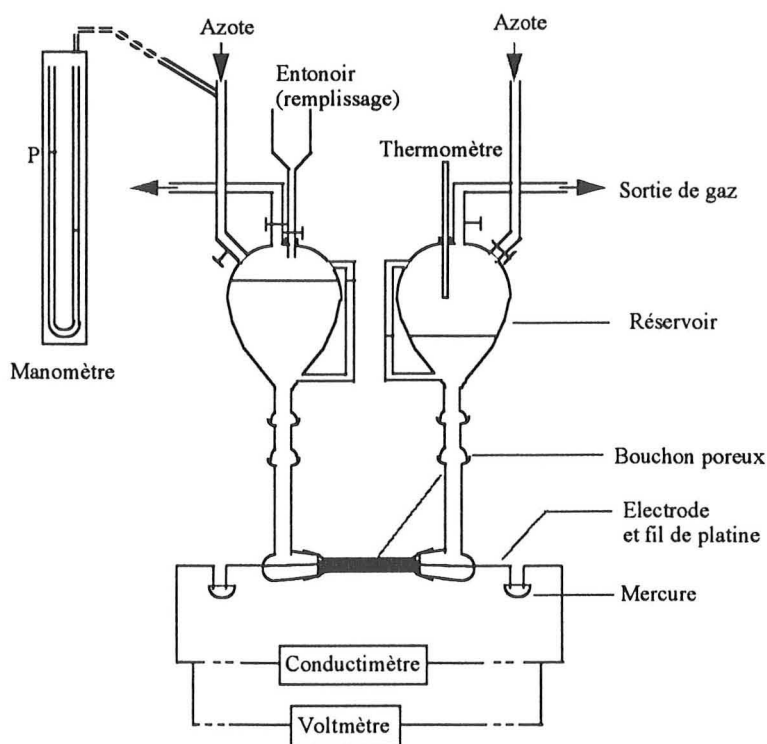


Figure II.7 : Schéma de montage du potentiel d'écoulement

METHODE

Le plastique (de granulométrie 80-315 μm) est tassé dans la cellule (tube pyrex) horizontale entre les deux électrodes. Les membranes en polypropylène sont placées entre le plastique et l'électrode. Ensuite, les réservoirs verticaux sont remplis avec la solution. Puis, grâce à une bouteille d'azote comprimé et au circuit d'air, on établit une pression P dans l'un des réservoirs, maintenue constante, qui permet de faire circuler le liquide de gauche à droite ou de droite à gauche.

Après plusieurs aller-retour du liquide, et alors que celui-ci est en mouvement, on note la pression P, la différence de potentiel E_0 entre les deux électrodes et la résistance R du bouchon (plastique + liquide) au moment où les niveaux de liquide dans les deux vases sont égaux. A ce même moment, on décomprime le vase, et on note à l'équilibre la nouvelle différence de potentiel U_0 qui existe entre les deux électrodes lorsque la solution ne s'écoule pas au travers du bouchon. On détermine alors la valeur de potentiel zêta, en utilisant la relation suivante :

$$\zeta = C \cdot \frac{E_0 - U_0}{P} \cdot \lambda$$

avec ζ , E_0 et U_0 en mV

λ en $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

P en cm de Hg

C fonction de la température ($10,67 \cdot 10^{-4}$ à 20°C)

La conductivité de la solution est déterminée de manière directe, avant et après expérience.

Plusieurs erreurs interviennent dans la mesure :

- une erreur expérimentale, inférieure à 1 %, due à la sensibilité des appareils et à la lecture des paramètres.
- une erreur expérimentale pouvant être apportée par la présence de la membrane de polypropylène, bien que cette dernière soit apolaire, et donc normalement non chargée.
- une erreur fondamentale, propre à la méthode, lorsque la conductivité de la solution est inférieure à $10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Le courant de conduction ne passe plus uniquement dans la solution, mais aussi par la surface du matériau dont la conductivité joue un grand rôle.

Dans le cas des plastiques étudiés (conductivité transversale de l'ordre $10^{-16} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (Trotignon et al, 1994), qui sont des matériaux isolants, on peut considérer que le courant passe essentiellement dans la solution et que l'erreur reste suffisamment faible pour des conductivités de l'ordre de $10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Un essai est valable lorsque :

- pour une même pression P, la valeur $E_0 - U_0$ est la même, que le liquide s'écoule de gauche à droite ou de droite à gauche.
- le rapport $(E_0 - U_0)/P$ est constant.

L'erreur globale dépend, comme pour le courant d'écoulement, en partie de la nature du matériau analysé. De même, elle croît lorsqu'on se rapproche du point de charge nulle. L'erreur absolue est de quelques mV. Les résultats, entre 2 bouchons, sont reproductibles à 5-10 mV près. De ce fait, il faut avant tout faire une analyse relative des résultats obtenus.

II.2.3. Mouillabilité

II.2.3.1. Mouillabilité et tension de surface

La mouillabilité est définie d'un point de vue macroscopique par l'étalement d'un liquide à la surface d'un solide. On dit qu'un solide est mouillé par un liquide lorsque ce dernier s'étale complètement à la surface du solide. D'un point de vue thermodynamique, la mouillabilité est fonction de la tension interfaciale liquide-solide. Cette dernière est relative à la composition de surface des solides et à la nature du liquide. Plus la tension interfaciale est élevée, plus le solide sera facilement mouillé.

Le lien entre la notion macroscopique et la définition thermodynamique de la mouillabilité est donné par l'équation de Young, qui relie l'angle d'équilibre à l'interface triple entre une goutte de liquide posée à la surface du solide en milieu gazeux, appelé angle de contact θ (Figure II.8), et la tension interfaciale.

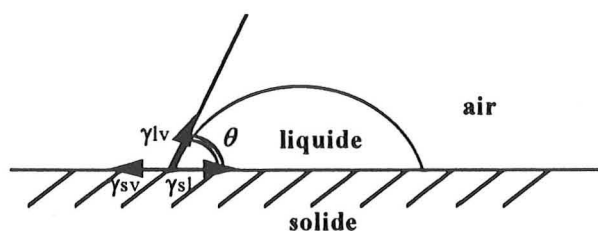


Figure II.8 : Goutte de liquide posée sur une surface solide en milieu gazeux. Les tensions interfaciales à l'interface triple solide-liquide gaz sont : γ_{sl} (solide-liquide) , γ_{lv} (liquide-gaz) , γ_{sv} (solide-gaz)

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cdot \cos\theta \quad (\text{équation de Young})$$

Cette théorie de Young est difficilement applicable d'un point de vue expérimental. En effet, elle ne permet pas de prendre en compte le phénomène d'hystérèse, lié aux différences d'énergie entre les sites de surface. Les angles mesurés entre une goutte de liquide et une surface solide présentent en fait un maximum (angle à l'avancée) et un minimum (angle au retrait). Alors que l'angle à l'avancée reflète plus les sites hydrophobes (donc de faible énergie), l'angle au retrait caractérise plus les sites hydrophiles (Pinhas, 1993). D'autre part, il existe en général pour les polymères une cinétique de l'hystérèse, due au caractère dynamique de leur surface (Garbassi et al, 1994).

II.2.3.2. Choix d'une technique de mesure des angles de contact

Deux familles de techniques permettent la mesure des angles de contact à l'avancée et au retrait. D'une part, les méthodes dites statiques de la goutte posée et de la bulle captive, où est mesuré l'angle à la tangente du solide avec la goutte considérée comme une calotte sphérique. D'autre part les méthodes dites dynamiques telles que la méthode de Wilhelmy, qui consiste à immerger une plaque dans un liquide de tension de surface connue.

Dans l'optique des travaux entrepris, l'avantage de cette dernière méthode est d'intégrer en une seule mesure toute la surface immergée du solide. De plus, elle permet de mesurer les tensions

de surface des solutions utilisées. La technique de la lame de Wilhelmy a donc été utilisée pour toutes les mesures d'angles de contact et de tensions de surface.

II.2.2.3. Mesure dynamique des angles de contact

PRINCIPE

La tensiométrie dynamique permet la détermination des angles de contact à l'avancée et au retrait ainsi que les tensions interfaciales des liquides. La détermination de ces grandeurs s'appuie sur les forces associées à la masse du ménisque (Figure II.9) (Pinhas, 1993).

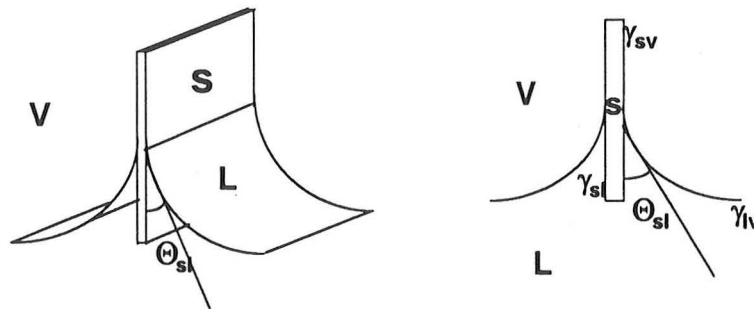


Figure II.9 : Schéma du ménisque (S : solide, V : air, L : liquide)

La force exercée sur l'échantillon comprend le poids de l'échantillon, le terme de tension superficielle et le terme correspondant à la poussée d'Archimède :

$$F = m g + \gamma_{lv} P \cos \Theta_{sl} - \rho l g S_d h \quad \text{avec}$$

m : masse de l'échantillon,

γ_{lv} : tension superficielle du liquide L,

Θ_{sl} : angle de contact entre le solide et le liquide, g : accélération de la pesanteur,

S_d : l'aire de la section droite de l'échantillon

P : périmètre de l'échantillon à l'immersion,

h : profondeur d'immersion,

Le périmètre à l'immersion correspond à la double somme de l'épaisseur et de la largeur de l'échantillon.

MATERIEL

Echantillons

Les échantillons de plastiques utilisés pour la détermination des angles de contact sont des petites plaques de PVC et de PET de 7 mm de large et environ 2 cm de haut, découpées directement dans les bouteilles d'eau et de soda neuves.

Des lames de verre sont utilisées pour la détermination de la tension interfaciale des liquides.

Solutions

Les solutions sont préparées à partir d'eau bidistillée ou d'eau du robinet distribuée à Orléans (au BRGM).

Appareillage

L'appareil utilisé, l'électrobalance dynamique DCA-322 de Cahn, applique directement la méthode de Wilhelmy. Il est doté d'une électrobalance enregistreuse, d'un plateau mobile animé d'un mouvement de translation vertical, sur lequel est posé le bêcher contenant le liquide, et d'un porte-échantillon, situé au-dessus du bêcher (Figure II.10). Il est relié à un ordinateur ayant le logiciel DCA, lui même relié à une imprimante.

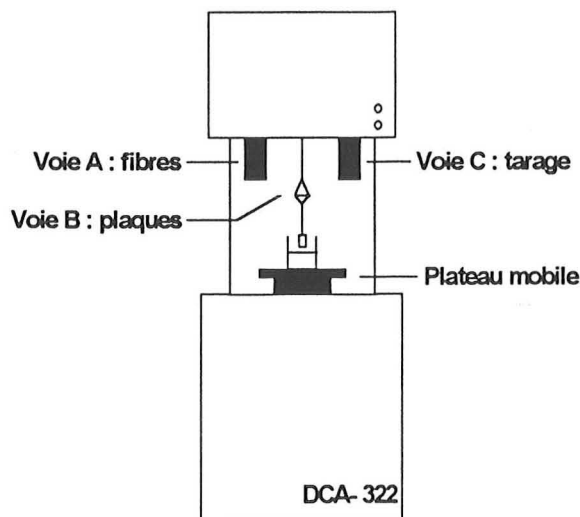


Figure II.10 : Schéma de l'appareillage utilisé en tensiométrie dynamique

METHODE (Yang, 1995)

Dans un premier temps l'échantillon de plastique est soigneusement rincé à l'eau distillée et séché à l'aide d'un chiffon doux. La surface n'est pas frottée de manière à éviter le développement de charges électrostatiques. Lorsqu'on travaille avec la lame de verre, cette dernière est essuyée avec un chiffon doux, rincée à l'alcool puis passée à la flamme de manière à éliminer toute poussière ou trace en surface.

Ensuite, l'échantillon est suspendu au-dessus du liquide et le cycle immersion-émersion est mis en route. Pour chaque échantillon, un seul cycle a été effectué. La force exercée sur l'échantillon est enregistrée puis intégrée à un programme de calcul des angles de contact et de la tension interfaciale. Le principe du calcul est présenté ci-après.

Les essais sont répétés plusieurs fois (au moins 3). L'erreur de mesure due à la méthode est de 2 degrés en moyenne.

Calcul des angles de contact ou de la tension interfaciale à partir de la force mesurée**- Angles de contact**

Alors que le tarage de la balance permet de s'affranchir du poids de l'échantillon, on élimine la poussée d'Archimède en se plaçant à immersion nulle. L'expression de la force devient alors :

$$F_1(h=0) = \gamma_{lv} P \cos\theta_{sl}$$

On en déduit alors l'expression de l'angle de contact :

$$\cos\Theta_{sl} = F1(h=0) / \gamma_{lv} P$$

Les courbes force = f(profondeur d'immersion) ont l'allure suivante, avec une hystérèse bien marquée :

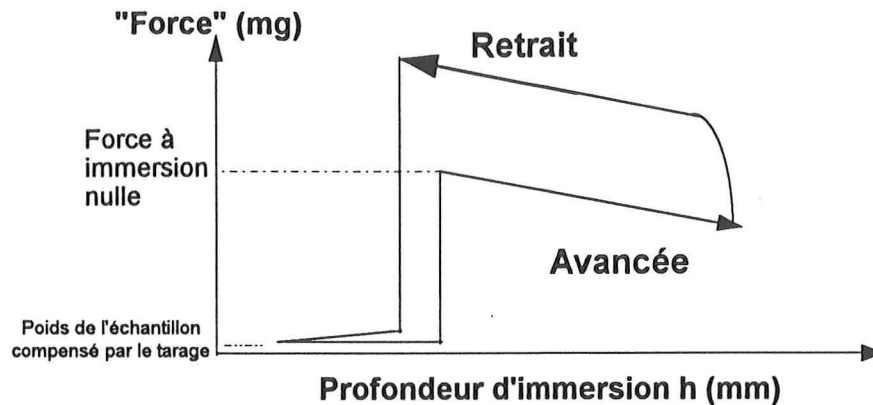


Figure II.11 : Allure des courbes force = f (profondeur d'immersion) pour les plastiques, lors de la détermination des angles de contact avec une solution.

L'angle à l'avancée correspond à l'immersion de l'échantillon dans le liquide, l'angle au retrait à l'émersion de l'échantillon hors du liquide.

- Tension superficielle du liquide :

La tension superficielle peut être exprimée, de même que précédemment après tarage et à hauteur d'immersion nulle, d'après la formule $F1(h=0) = \gamma_{lv} P \cos\Theta_{sl}$ par :

$$\gamma_{lv} = F1(h=0) / P \cos\Theta_{sl}$$

Or l'échantillon utilisé pour ce type de mesure (lame de verre) a une tension de surface très élevée, si bien qu'il est supposé entièrement mouillé par le liquide. On pose donc $\Theta = 0$, d'où

$$\gamma_{lv} = F1(h=0) / P$$

De plus, du fait de cette grande différence de tension de surface entre la lame de verre et le liquide, la courbe de la force enregistrée en fonction de la profondeur d'immersion ne présente pas d'hystérèse (Figure II.12).

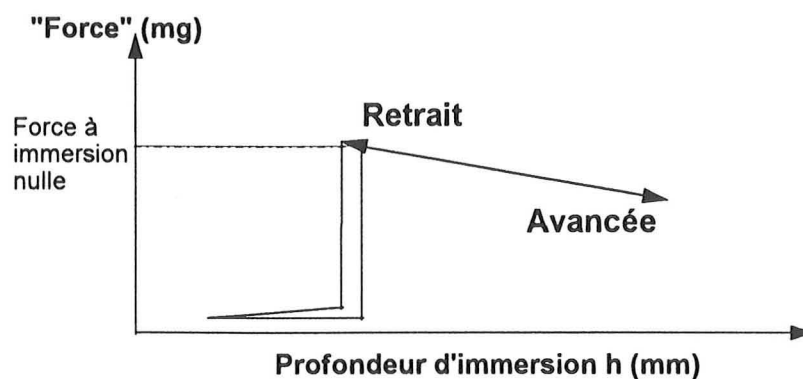


Figure II.12 : Allure des courbes force = f (profondeur d'immersion) avec une lame de verre en vue de déterminer les tensions de surface de liquides.

II.2.4. Temps d'induction

PRINCIPE

L'adhésion d'une particule à une bulle d'air peut être décrite de la manière suivante : suite à la collision entre la bulle et la particule, l'épaisseur du film liquide à l'interface solide-liquide décroît, puis un contact stable entre la particule, la bulle d'air et le liquide s'établit. Le temps écoulé entre le moment du contact apparent et le moment où se forme un contact réel est appelé temps d'induction.

MATERIEL

Echantillons

Les échantillons utilisés sont des particules de taille $< 2\text{mm}$, obtenues par broyage au Gondard.

Appareillage

Parmi les différents types d'appareillages conçus pour mesurer le temps d'induction, on présentera le modèle conçu par Yoon. Il est composé des éléments suivants :

- un capillaire, relié à une seringue qui permet de créer la bulle à son extrémité ;
- une membrane de haut parleur, sur laquelle une extrémité du capillaire est fixée. Elle permet de mettre le capillaire en mouvement vertical ;
- un support, permettant de régler la hauteur de la cellule (contenant le lit de particules) par rapport à la bulle, avant la mise en contact ;
- un boîtier électronique, permettant de générer l'impulsion de la membrane et donc de gérer le déplacement du capillaire. L'amplitude du déplacement du capillaire ainsi que le temps de contact bulle- lit de particules sont ainsi contrôlés.

L'appareil permet des mesures entre $100\ \mu\text{s}$ et $1.8\ \text{s}$.

METHODE (Yang, 1995)

Après conditionnement des particules de plastiques en bûcher, la pulpe est transférée dans la cellule rectangulaire pour former un lit de plusieurs mm d'épaisseur (afin d'éviter la rupture du capillaire contre le fond de la cellule lors de l'impulsion). La cellule est placée sur le support dont la hauteur est réglée en fonction de l'amplitude maximum du capillaire, de manière à assurer le contact bulle-lit de particules lors de l'impulsion. Pour chaque durée d'impulsion, l'amplitude de déplacement du capillaire doit être modulée.

Une bulle d'air de $2\ \text{mm}$ de diamètre est créée à l'aide de la seringue. Quand la bulle est stable (au bout de $10\ \text{s}$ environ), l'impulsion est envoyée, et le nombre de particules attachées à la bulle est déterminé visuellement. Le temps de contact est noté, ainsi que le nombre de particules accrochées (Figure II.13). Ensuite, la cellule est déplacée et l'expérience est

renouvelée sur une autre partie du lit de particules. Un essai est valable lorsque : la bulle n'a pas éclaté lors du contact avec le lit, la bulle n'était pas trop loin du lit de particules, le capillaire n'a pas effectué de double déplacement, le déplacement du capillaire est suffisant, aucune particule ne s'est accrochée à la bulle avant le déplacement du capillaire.

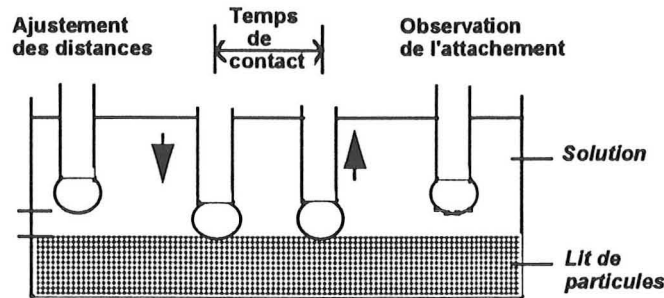


Figure II.13 : Représentation schématique de la méthode de mesure du temps d'induction

Pour un traitement statistique des données, l'expérience est répétée une dizaine de fois par temps de contact. Ensuite, le temps de contact est augmenté ou diminué en fonction des résultats de l'expérience. Si, sur 50 % des essais ou plus, des particules se sont accrochées à la bulle, le temps de contact est diminué. Dans le cas contraire, il est augmenté. A partir des diagrammes représentant le % d'essais où des particules ont été accrochées par la bulle en fonction des différents temps de contact testés, on détermine le temps d'induction. Il correspond au temps où 50 % des essais ont conduit à l'accrochage bulle-particules (Figure II.14).

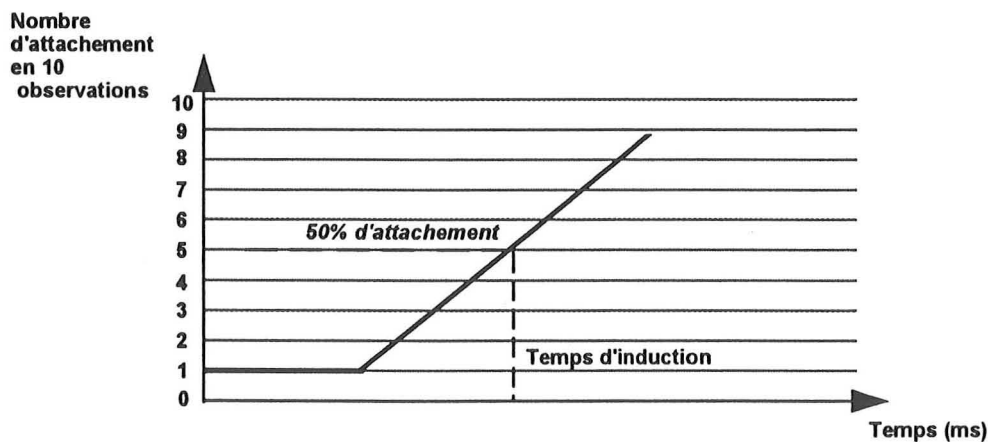


Figure II.14 : Détermination du temps d'induction à partir de la distribution des fréquences d'attachement en fonction du temps de contact

Les erreurs de mesures sont liées au système de vibration (déformation du signal due au retour à l'équilibre lent de la membrane) et à l'opérateur (production de la bulle, contrôle de l'amplitude du capillaire).

II.3. MORPHOLOGIE, FORME ET STRUCTURE DES PARTICULES

Pour certaines caractérisations, des granulométries particulières sont requises. Ainsi la spectroscopie IR en réflexion diffuse s'applique sur des très fines particules ($< 50 \mu\text{m}$ de préférence), le potentiel de courant et d'écoulement sur des particules de 100 à 300 μm . A cet effet, des broyages fins sont nécessaires.

En flottation, la forme des particules et leur morphologie de surface peuvent jouer un rôle sur leur flottabilité. Ces paramètres étant fortement induits par le broyage, il est donc préférable, avant de mener les caractérisations et les essais de flottation, de vérifier l'impact du broyage sur les particules obtenues. La réduction de taille est susceptible aussi de modifier la chimie (entre autres) et la structure du matériau.

L'étude de la forme des particules et de leur morphologie de surface s'appuie sur des observations à différentes échelles : oeil nu, microscopes (optique, électronique). S'il n'est pas besoin de présenter la microscopie optique, on s'attardera en revanche sur la microscopie électronique à balayage.

II.3.1. Morphologie de surface, Forme des particules : observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB)

PRINCIPE

Le MEB permet d'examiner directement la surface des échantillons avec une très grande profondeur de champ (contrairement au microscope optique simple) et un pouvoir de résolution de quelques dizaines de nm.

Il utilise les propriétés que possède une cible solide d'émettre différentes formes d'énergies lorsqu'elle est bombardée par un faisceau d'électrons de quelques dizaines de kV : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, émissions X, émission de photons lumineux (Figure II.15). L'exploitation de ces émissions permet de restituer l'image morphologique de l'échantillon et d'en fournir une analyse chimique élémentaire. Une analyse granulométrique est également possible.

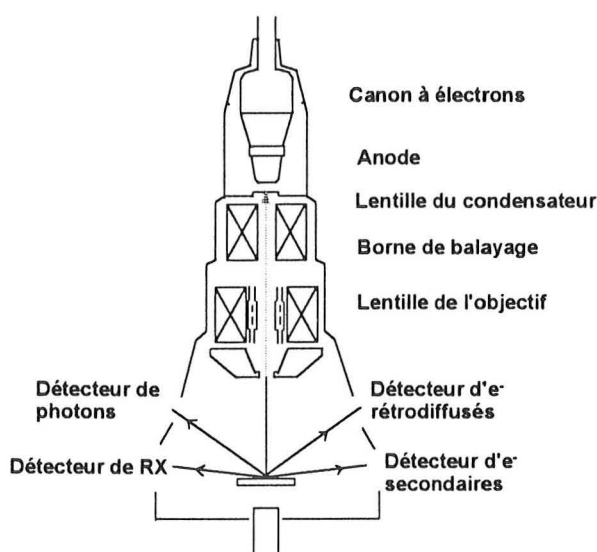


Figure II.15 : Schéma de principe du MEB

MATERIEL

Appareillage

L'appareil utilisé est le JEOL JSM.54 00 LV Scanning Microscope. Son pouvoir de résolution est de 25 nm en électrons secondaires et de 10 nm en électrons transmis.

Echantillons

Les échantillons observés sont des plaques découpées dans les bouteilles neuves et des particules issues des broyages au Gondard et au Forplex.

METHODE

Différents modes de préparation des échantillons ont été testés : la métallisation à l'or et la non métallisation. L'observation en électrons secondaires rétrodiffusés renseigne sur la morphologie, tandis que les RX permettent de visualiser les éléments et que les électrons rétrodiffusés donnent la possibilité d'étudier les charges minérales.

II.3.2. Chimie et Structure

Les méthodes permettant d'étudier la chimie de surface ont été décrites au chapitre 2 de cette partie. Pour étudier la structure des matériaux, la technique la plus utilisée est sans doute la diffraction des rayons X détaillée ci-après. On notera à ce sujet que la spectroscopie infra-rouge (Cf. chimie) donne également quelques indications (qualitatives) sur l'état cristallin ou amorphe des groupements en surface.

Diffraction des rayons X

Le principe de la diffraction des rayons X consiste à envoyer un faisceau monochromatique de rayons X ayant une longueur d'onde λ_0 et une densité I_0 sur un échantillon. Le processus d'excitation engendré par le faisceau d'électrons provoque un réarrangement des électrons orbitaux et l'éjection d'un ou plusieurs de ces électrons selon des radiations caractéristiques de l'espèce analysée. La diffraction du faisceau se fait, selon une direction définie par la loi de Bragg ($n\lambda = 2\alpha \sin\theta$), vers un cristal monochromateur qui filtre toutes les longueurs d'onde, excepté le doublet $\alpha_1\alpha_2$. Ces raies peuvent être séparées grâce au pouvoir de résolution du cristal ($d\theta/d\lambda$).

La diffraction X permet d'identifier les phases cristallines et d'en estimer la concentration (Duc, 1992).

II.4. FLOTTATION

A l'échelle du laboratoire, plusieurs équipements de flottation sont disponibles, le principal étant la cellule conventionnelle, l'autre étant la colonne de flottation (8 l). Les limites de ces deux équipements sont les turbulences engendrées par le système d'agitation pour la cellule conventionnelle, et le faible diamètre de la colonne qui implique de travailler sur des particules fines. Etant donné les contraintes liées aux turbulences pour la flottation des plastiques, il nous a paru indispensable de travailler en cellule pneumatique. Dans un premier temps, un tube Hallimond petite taille a été utilisé. Ensuite une cellule pneumatique de 4 l et de 12 cm de diamètre a été conçue.

II.4.1. Tube Hallimond (petite taille)

Les essais en petit tube Hallimond servent d'étude préliminaire. Ils ont pour but de tester le comportement des plastiques dans différentes conditions opératoires (réactifs, concentration, pH, bullage, agitation...). Les conditions opératoires qui semblent les plus favorables seront testées ensuite à plus grande échelle.

MATERIEL

Plastiques :

Les particules de PVC et de PET testées sont issues du broyage au Gondard de bouteilles déchetées. Elles ont donc une granulométrie inférieure à 2 mm. Les expériences sont menées avec une masse d'échantillons de 1.2 g.

Appareillage

Le dispositif d'étude est constitué d'un tube Hallimond modifié et d'un circuit d'air (Figure II.16). Le tube Hallimond comprend deux parties :

- une partie droite, munie à sa base d'un fritté en verre de porosité 3, permettant le bullage dans la pulpe située au-dessus ;
- une partie supérieure, coudée à 30°, possédant une excroissance permettant la récupération des particules flottées.

L'alimentation en air arrive par la base de la partie inférieure du tube Hallimond. Elle est régulée par un débitmètre et un manomètre à mercure. L'arrivée d'air est contrôlée par un robinet.

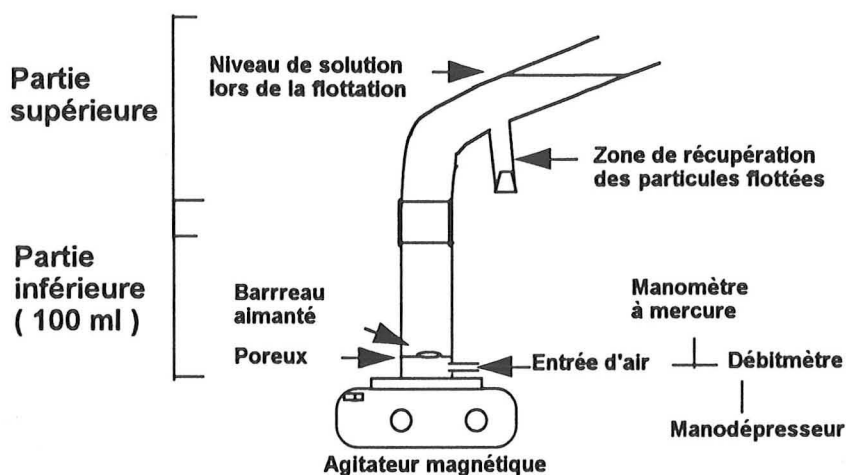


Figure II.16 : Schéma de montage du tube Hallimond

METHODE

a) Conditionnement

Le conditionnement est effectué en bêcher de 150 ml, dans 65 ml de solution aqueuse. L'agitation est assurée par un barreau magnétique dont la vitesse d'agitation est fixée à 1250 tr/min.

b) Flottation

La pulpe est transvasée dans la partie inférieure du tube Hallimond. Après installation de la partie supérieure, le volume de liquide est complété à 280 ml avec de l'eau déminéralisée. Le barreau aimanté est mis en rotation, à 100 tr/min, et le circuit d'air est ouvert. La flottation dure une minute, à partir du début du bullage dans la cellule.

II.4.2. Cellule pneumatique (4 l)

Le petit tube Hallimond permettant de tester seulement des granulométries assez fines (< 2 mm), une plus grande cellule a été réalisée pour étudier des particules plus grossières (jusqu'à 1 cm). Cette cellule permet en outre de travailler sur des échantillons plus importants (30 g) et de vérifier la validité des résultats obtenus en petit tube Hallimond.

MATERIEL

Echantillons

Les échantillons de PVC et PET testés sont issus des différents broyages (Déchiqueteur, Forplex, Gondard). Les plaques déchiquetées constituent la fraction grossière : particules centimétriques. Les particules provenant du broyage au Forplex représentent les fractions granulométriques intermédiaires. Un tamisage puis un échantillonnage ont fourni des

échantillons contenant 3 tranches granulométriques : 2-3,15 mm, 3,15-4 mm et 4-5 mm. Les échantillons obtenus après broyage au Gondard correspondent à la fraction fine inférieure à 2 mm.

Appareillage

Le dispositif reprend celui du petit tube Hallimond. Le petit tube est remplacé par son agrandissement, un tube de volume 4 litres, construit sur le même principe (Figure II.17).

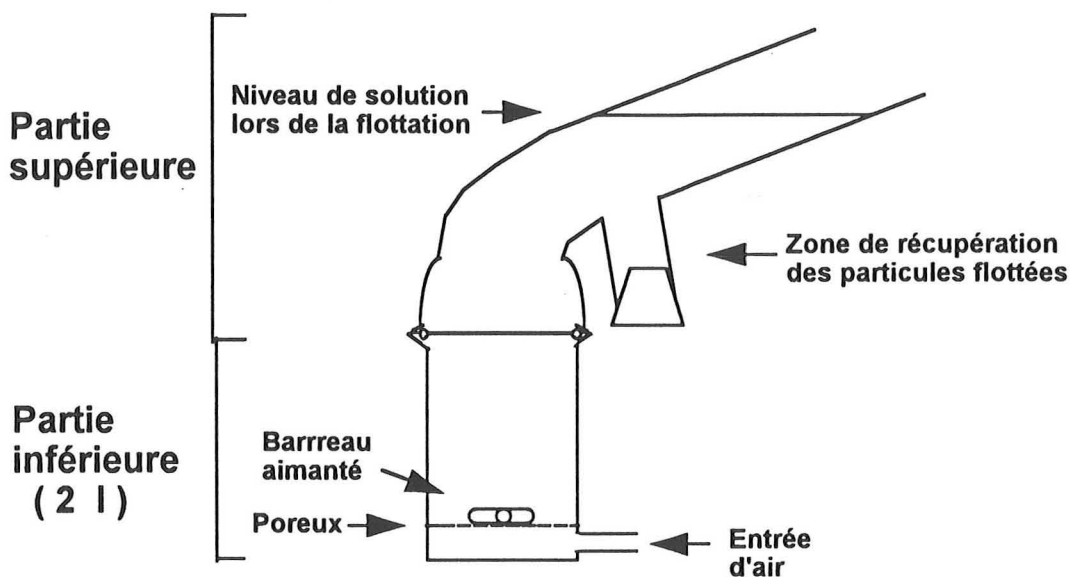


Figure II.17 : Schéma de la cellule pneumatique de volume 4 litres

METHODE

L'échantillon de plastique (30 g) est placé dans la partie inférieure de la cellule. Il est ensuite conditionné pendant 10 minutes dans un litre de solution réactionnelle. L'agitation est assurée par un agitateur à pales, dont la vitesse de rotation est fixée à 3000 tr/min. Les deux parties du tube sont assemblées, laissant la pulpe se reposer pendant trois minutes avant la flottation.

Pendant la flottation, l'agitation est assurée par un agitateur magnétique en croix, à 250 tr/min. Le bullage est assuré par un débit d'air de 0.7 l/min/cm². Le temps de flottation est fixé à 5 minutes, pour permettre un minimum de contact bulles-particules à la base de la cellule.

Le rapport volume de solution de conditionnement / volume d'eau ajoutée pour la flottation est du même ordre de grandeur que pour les essais en petit tube Hallimond.

Troisième partie :

**Préparation des matériaux
(réduction de taille)**

La séparation par flottation étant liée à la capacité de transport de l'agrégat bulle-particule, la masse de cette dernière est un paramètre clef. En effet, il faut que la force d'adhésion bulle-particule résiste aux forces de sédimentation (qui correspondent au poids compensé par la poussée d'Archimède). Or la masse d'une particule dépend de sa taille, d'où l'importance du broyage. Dans un premier temps, nous avons donc déterminé théoriquement à partir de la masse maximum flottable les dimensions extrêmes possibles des particules de plastique utilisables. Ce calcul nous a conduit à envisager plusieurs modes de réduction de taille. Or, le broyage a un effet sur la forme des particules et peut affecter leur surface. Comme ces propriétés jouent un rôle en flottation, et comme certaines techniques de caractérisation nécessitent un broyage fin, l'influence de ce dernier sur la morphologie et la chimie des particules a été étudiée également.

III.1. CALCUL DE LA TAILLE MAXIMALE FLOTTABLE POUR LES PARTICULES DE PVC ET PET BOUTEILLES

Pour une particule cubique, on rappelle la formule de calcul de la taille maximum flottable (à température ambiante) :

$$a_t = \sqrt[3]{\frac{2\pi \cdot r \cdot \gamma_{lv}}{(d - d_{eau}) \cdot g}}$$

- avec a_t : arête du cube (m)
 γ_{lv} : tension de surface du liquide (eau : 72 mN/m)
 d : masse volumique (1350 kg/m³ pour le PVC et le PET)
 d_{eau} : masse volumique de l'eau (1000 kg/m³)
 g : accélération de la pesanteur (9.81 m/s²)
 r : rayon de la surface de contact bulle-particule

En prenant comme rayon de la surface de contact bulle-particule $r = 1$ mm, l'application numérique donne une arête de dimension maximale 5 mm pour les particules cubiques flottables de PVC et PET.

Prenons maintenant le cas d'une plaque carrée qui correspond plus à ce qu'un broyage grossier peut fournir à partir de bouteilles de PVC ou de PET. Pour une particule cubique, l'équilibre des forces d'adhésion et de sédimentation s'écrit :

$$2\pi \cdot r \cdot \gamma_{lv} = a_t^3 \cdot (d - d_{eau}) \cdot g$$

Pour une plaque carrée, le volume étant le produit de la surface (a_t^2) par l'épaisseur e , l'expression précédente devient :

$$2\pi \cdot r \cdot \gamma_{lv} = a_t^2 \cdot e \cdot (d - d_{eau}) \cdot g$$

La formule de calcul de l'arête s'écrit donc :

$$a_t = \sqrt{\frac{2\pi \cdot r \cdot \gamma_{lv}}{e \cdot (d-1) \cdot g}}$$

Pour une épaisseur de 0.5 mm, qui est l'épaisseur moyenne de la paroi des bouteilles, l'application numérique donne une arête de 16 mm pour la plaque de plastique. Pour une épaisseur de 3 mm, qui correspond à l'épaisseur maximale au culot des bouteilles, l'arête de la particule est de 6.5 mm.

Ce calcul théorique nous indique donc que les bouteilles entières ne peuvent en aucun cas flotter. Leur broyage est donc nécessaire, à commencer par un déchiquetage, du fait de la flottabilité théorique de particules centimétriques à pluricentimétriques.

III.2 . BROYAGE DES BOUTEILLES NEUVES

III.2.1. Broyages "classiques"

Le broyage des bouteilles entières neuves a deux objectifs :

- Obtenir une gamme de tailles de particules en vue de déterminer la taille la plus favorable pour la séparation par flottation ;
- Obtenir des particules fines (~ 100 µm) pour la caractérisation de certaines propriétés.

A cet effet, les broyeurs décrits en deuxième partie ont été utilisés. Les résultats obtenus sont présentés ci-après.

III.2.1.1. Comparaison de quelques conditions de broyage

Les broyages conventionnels ont tous été réalisés en voie sèche, séparément sur les bouteilles neuves de PVC et PET. Une mise au point des conditions opératoires (grilles, vitesse de rotation) a été nécessaire. Une brève description des essais d'optimisation du broyage pour chacun des broyeurs utilisés est proposée, avant la comparaison des répartitions granulométriques obtenues.

a) Grilles

Déchiqueteur

Seule la grille à perforations circulaires d'un cm de diamètre a été essayée, les résultats de déchiquetage étant tout à fait satisfaisants. Une plus grosse grille aurait conduit à des particules plus grosses, ce qui ne présente pas d'intérêt pour le moment. Un léger échauffement de la matière est observé lorsque la durée d'utilisation devient plus longue (>1 h).

Forplex

Les essais avec la grille la plus petite à perforations rectangulaires (1.5*10 mm) n'ont pas été satisfaisants, dans la mesure où un échauffement prononcé de la matière a lieu, malgré des

broyages de courtes durées (quelques minutes). De plus, de nombreuses particules restent coincées dans les trous de la grille.

Avec l'autre grille (3*10 mm), l'échauffement est beaucoup moins prononcé et peu de particules restent coincées dans la grille. Tous les broyages au Forplex sont donc réalisés avec cette grille.

Gondard

Avec la grille perforée à 2 mm, on observe un échauffement rapide de la matière. En l'absence d'un système de refroidissement, les durées de broyage sont limitées à 15-20 minutes, pour éviter le noircissement du PVC en particulier. Par ailleurs, on note un échauffement plus rapide pour le PET que pour le PVC. Entre deux broyages, il est nécessaire de laisser refroidir le corps du broyeur, dont la température dépasse 50°C en fin de broyage.

Avec la grille perforée à 1 mm, l'échauffement est encore plus rapide, et au bout de quelques minutes de broyage, le PVC sort noirci. Les grilles plus fines n'ont donc pas été testées.

Tous les broyages au Gondard sont donc réalisés avec la grille à perforations circulaires de 2 mm de diamètre.

b) Vitesse de rotation du rotor

Seul le Forplex est équipé d'un variateur de vitesse. Les vitesses lentes engendrant des débits d'alimentation très faibles, on a préféré s'intéresser aux vitesses plus élevées.

Une comparaison de la répartition granulométrique du PVC et du PET a été réalisée pour une vitesse moyenne (graduation 5 : 2275 tr/min.) et une vitesse rapide (graduation 8 : 3800 tr/min.) (Figure III.1).

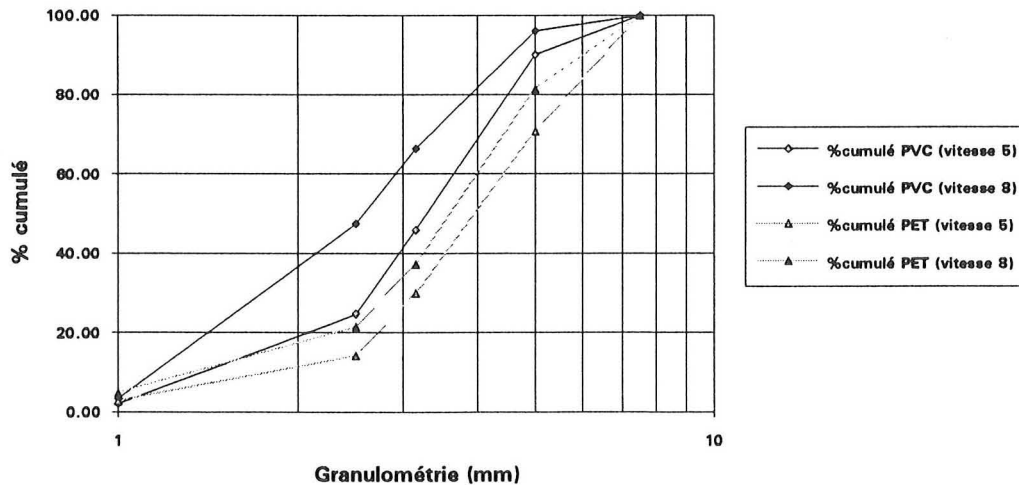


Figure III.1 : Variation de la répartition granulométrique en fonction de la vitesse de rotation du rotor du broyeur Forplex pour le PET et le PVC

On observe un décalage des courbes vers les granulométries plus fines lorsque la vitesse de rotation des marteaux est plus rapide. Ce décalage est plus marqué pour le PVC que pour le PET. De ce fait, le décalage entre les répartitions granulométriques du PVC et du PET est plus important à vitesse 8 qu'à vitesse 5.

Le choix d'une vitesse pour les broyages suivants s'est appuyé plus sur le débit d'alimentation que sur le décalage des répartitions granulométriques entre PVC et PET. A vitesse 5, le débit

d'alimentation est encore faible, alors qu'il devient très important à vitesse maximale. Le meilleur compromis a été obtenu à vitesse 8.

Les broyages suivants au Forplex ont donc été effectués à vitesse 8. On a par rapport au Gondard un débit d'alimentation beaucoup plus fort (centaine de grammes par minute contre dizaine de grammes).

c) Produits de départ

Des essais de broyage au Gondard ont été réalisés avec des particules provenant du déchiquetage des bouteilles et avec des particules obtenues par broyage au Forplex. Aucune différence marquée de répartition granulométrique n'a été observée. La répartition de taille des particules issues du déchiquetage étant plus homogène (pas de très fines, contrairement au broyage au Forplex), le broyage au Gondard est effectué de préférence à partir des bouteilles déchiquetées.

d) Température

Des essais de broyage au Gondard sous différentes conditions de température initiale ont été effectués : plastiques, grille, porte grille et sacs laissés à température ambiante (20°C) et refroidis à 0°C. Une température initiale plus basse permet de prolonger le temps de broyage, mais en aucun cas d'obtenir des particules plus fines. Les broyages au Gondard sont donc réalisés à température ambiante.

Ces différents essais de **broyage en voie sèche** ont permis de déterminer les conditions de travail : à **température ambiante**, avec la plus **grosse grille pour le Forplex et le Gondard** (3*10 et 2mm respectivement) et avec la **grille la plus petite pour le déchiqueteur**. De plus, les broyages au Forplex et au Gondard sont effectués sur du matériau déchiqueté.

III.2.1.2. Répartitions granulométriques obtenues

Les répartitions granulométriques obtenues, présentées dans la figure III.2, concernent des broyages du PVC et du PET effectués séparément, avec les grilles à perforations de 1 cm de diamètre pour le déchiqueteur, de 3*10 mm pour le Forplex, et de 2 mm de diamètre pour le Gondard, et pour une vitesse de rotation fixée à 3800 tr/min. pour le Forplex.

La comparaison des résultats de broyage peuvent s'effectuer à partir du d50, correspondant à la taille moyenne de particule déterminée au pourcentage cumulé 50.

Les courbes granulométriques du PVC et du PET (Figure III.2) suite au déchiquetage montrent un léger décalage. Le PVC est broyé un peu plus finement que le PET : d50* d'environ 8 mm pour le PVC et 9 mm pour le PET.

Au Forplex, ce décalage est très accentué : le d50 du PVC est situé entre 2 et 2.5 mm, alors que celui du PET est entre 3.5 et 4 mm. Le PVC est donc globalement broyé plus fin.

Au Gondard, les courbes granulométriques du PVC et du PET se confondent presque, avec un d50 d'environ 1.2 mm.

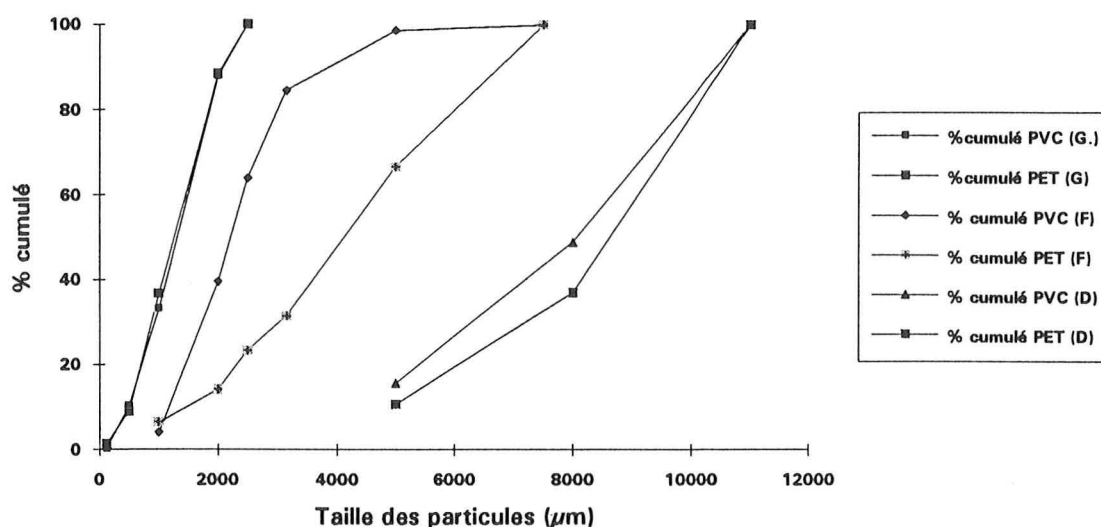


Figure III.2 : Répartition granulométrique du PVC et du PET pour 3 broyeurs (D : déchiqueteur, F : broyeur Forplex, G : broyeur Gondard)

A eux trois, les broyeurs utilisés permettent d'obtenir des particules dans une gamme de taille de la centaine de microns au cm, couvrant les besoins de l'étude.

Les différences de comportement concordent avec celles décrites dans la littérature. Ainsi, Ait Amer et al (1996) observent un décalage du PVC vers les faibles classes granulométriques et du PET vers les classes supérieures avec un broyeur à couteaux. La société Micronyl utilise cette différence de comportement au broyage du PVC et du PET pour les séparer par micronisation. Après passage en broyeur à couteaux puis à percussion, une phase PVC pure à plus de 99.95% est obtenue (Faméchon, 1995).

III.2.1.3. Production des lots pour les essais de flottation

Après broyage dans les conditions citées ci-dessus, les produits obtenus ont fait l'objet d'un tamisage et d'un quartage de manière à constituer des lots similaires pour les essais de flottation. La validité de ce fractionnement en échantillons a été évaluée à l'aide de la théorie de l'échantillonnage et confirmée par une vérification expérimentale. Ces travaux sont présentés en annexe 7.

III.2.2. Essais de broyage cryogénique

Pour certaines caractérisations de surface, il est nécessaire de disposer d'un rapport surface/masse très important : étude électrocinétique, isothermes d'adsorption... Dans ce but, on a essayé d'obtenir des particules de PVC et de PET les plus fines possible. Le broyage cryogénique semblait le mieux convenir dans la mesure où le contrôle de la température doit permettre de moins affecter les surfaces des particules. De plus, la très basse température devrait rendre les plastiques plus fragiles et permettre ainsi de produire des particules très fines.

Des premiers essais, réalisés en broyeur à disque et en moulin à café, ont été négatifs. On s'est donc tourné vers une entreprise spécialisée dans le broyage cryogénique (Micronis S.A). Un broyage séparé du PVC et du PET a été effectué, à -140°C , dans un broyeur à broches. Le compte-rendu des essais de broyage fourni par l'entreprise est proposé en annexe 8.

Les comportements du PVC et du PET ont été totalement différents. Alors que le PVC est broyé très finement, de l'ordre de $200\ \mu\text{m}$, le PET se broie très mal. Le broyat est constitué essentiellement de particules plurimillimétriques opaques, complètement délitées, en forme de coquille. Quelques fines de PET sont quand même produites.

Le PET ne semble donc pas broyable finement, même cryogéniquement. Déjà à température ambiante, il se broie moins bien que le PVC. Cette différence semble accentuée à basse température.

Il a été montré (Chouai et al, 1996), qu'un broyage cryogénique n'était pas nécessaire lorsque la température de transition vitreuse des polymères était très supérieure à la température ambiante. Peu de différence de comportement était observée entre la température ambiante et des températures plus basses (jusque -190°C). Dans notre cas, les deux plastiques ont une température de transition vitreuse de l'ordre de $70-80^{\circ}\text{C}$, donc nettement supérieure à la température ambiante, et on n'observe effectivement pas de forte différence de comportement entre la température ambiante et la température basse. On observe tout de même un affinement certain de la granulométrie du PVC ($200\ \mu\text{m}$), alors que le PET est encore plus délité.

La différence de comportement des deux plastiques ne peut donc être expliquée par la transition vitreuse. Elle provient plutôt d'une différence de résistance aux chocs, liée à la différence de structure. Malgré une température de transition vitreuse élevée, le PVC semble fragilisé à basse température (Trotignon et al, 1994). Il semble en revanche que les propriétés mécaniques du PET soient insensibles à la température en dessous de la température de transition vitreuse. En fait, la structure biorientée est responsable de la forte résistance aux chocs du PET bouteille. Lors du broyage, il se produit un délaminage des morceaux.

Pour rendre le PET plus fragile et obtenir des particules fines, il faudrait passer le PET à l'étuve ($>(T_v)$) et le laisser recristalliser (refroidissement lent) avant de le passer dans un broyeur cryogénique (Faméchon, 1995), ce qui ne manquerait pas d'altérer les propriétés de surface et n'a donc pas été envisagé dans notre étude.

III.3. INCIDENCES DU BROYAGE SUR LA MORPHOLOGIE ET LA CHIMIE DES PARTICULES

Les différences de comportement au broyage se traduisent sur la morphologie des particules : état des surfaces, forme. Des observations à l'oeil nu et par microscopie optique et électronique à balayage ont été conduites, afin d'évaluer les conséquences sur nos matériaux d'étude.

En ce qui concerne la chimie de surface, des analyses par spectroscopie infra-rouge ont été menées, en mode réflexion diffuse et transmission sur les fines particules et en mode réflexion totale atténuée pour les plaques. Les résultats obtenus ont également permis une première approche de l'évolution de la structure suite au broyage.

III.3.1. Morphologie (forme, rugosité)

Pour l'étude au MEB, 2 protocoles de préparation d'échantillon, avec et sans métallisation, ont été utilisés. Du fait des propriétés électrostatiques des particules non métallisées, l'observation des particules non métallisées s'est heurté à des problèmes de stabilité d'image, liés au développement de charges à la surface des grains.

La réalisation de la métallisation des particules s'est également avérée délicate et il n'a pas été possible d'obtenir une couche de métal uniforme, exempte de quelques trous. Néanmoins, les observations sur les plaques neuves ou déchiquetées et les particules issues du broyage ont pu être conduites convenablement, et sont décrites ci-après (photos en annexe 9).

Forme des particules

Le mode de fractionnement en particules conditionne la forme de celles-ci :

- Le déchiquetage, lent, n'engendre pas de différence notable entre les particules de PVC et de PET. Les particules sont sous forme de plaques plus ou moins planes, plus ou moins pliées.

- Après un broyage au Forplex en revanche, les formes des particules sont très différentes les unes des autres. Alors que le PVC reste sous forme de plaquettes, le PET prend une forme de creuset opaque plus ou moins délaminé, même à vitesse de rotation lente. Les particules les plus fines, peu nombreuses, sont filamenteuses.

- Au Gondard, les observations précédentes sont valables pour les plus grosses particules ($> 500 \mu\text{m}$ en moyenne). Ici, les différences de morphologie sont également liées à la zone de la bouteille d'où proviennent les particules. L'épaisseur des bouteilles est en effet variable, d'un endroit à l'autre et en fonction du type de bouteilles.

Les parois latérales des bouteilles d'eau en PVC, majorité de l'ensemble, ont une épaisseur de $300 \mu\text{m}$, alors que la partie supérieure inclinée atteint $500 \mu\text{m}$ et que le goulot et la base atteignent 1 mm (voire un peu plus) d'épaisseur. Pour les bouteilles de soda en PET, l'épaisseur des parois latérales (majorité) est de $250 \mu\text{m}$, alors que celle de la base varie entre 1 et 3 mm et celle de la zone du goulot entre $1,5$ et $5,5 \text{ mm}$.

Les particules de PVC de taille $< 500 \mu\text{m}$ ont un aspect de plus en plus "torturé". En minorité dans les tailles $> 500 \mu\text{m}$, ces particules torturées deviennent majoritaires en dessous de $315 \mu\text{m}$. L'ensemble des particules devient alors très hétérogène (plaquettes, baguettes, filaments, grains...). Pour le PET, les particules ont un aspect torturé à toutes les granulométries. Les

flocons millimétriques ont des formes déjà très diverses : allongées, pelotonnées, ramifiées, délitées. De ce fait, l'évolution vers des formes plus torturées est moins nette que dans le cas du PVC.

Rugosité

1) Broyage au Gondard

Pour le PET, les photos montrent un délaminage des particules. Associée à ce délaminage apparaît une rugosité sur les tranches et aussi sur les surfaces des "flocons". Quelques plaques, issues sans doute de zones épaisses, sont moins abîmées. On peut observer également des petits agrégats parmi les fines, avec des grains étirés, des grains collés, indiquant un échauffement sévère.

Pour le PVC, on constate également le développement d'une rugosité, mais localisée sur certaines zones des plaques, la tranche et les bords en particulier. Les gros grains sont dans l'ensemble moins abîmés : leur surface reste lisse. Les tranches sont moins rugueuses que pour le PET. La présence de morceaux de PVC boudinés et collés à la surface des tranches montre, comme pour le PET, qu'il y a eu un échauffement sévère lors du broyage. Dans l'ensemble, les surfaces sont plus hétérogènes pour le PVC que pour le PET, avec des grains encore lisses et des grains plus ou moins rugueux.

2) Broyage au Forplex

Pour le PET, on observe le développement d'une forte rugosité, s'accroissant sur les bords où se produit un délaminage.

Pour le PVC, il apparaît un boudinage en bordure, et un début de délitage de la tranche. Quelques parties de morceaux restent cependant encore lisses.

Le PVC semble donc un peu moins abîmé que le PET (Cf. Photos page suivante). Visuellement, le PET est effectivement plus altéré. Il devient opaque et le délaminage est flagrant.

L'observation des états de surface au MEB a donc montré le développement d'une **rugosité**, plus marquée pour le PET que pour le PVC, et particulièrement nette en ce qui concerne le broyage au Forplex. Ce phénomène existe aussi avec le broyeur Gondard, mais il est moins accentué. Au déchiqueteur en revanche, la surface est beaucoup moins abîmée puisque simplement rayée, alors que les surfaces de départ sont lisses.

Lors des essais, il ne faudra sans doute pas négliger l'influence de cette rugosité. D'après Vogt et Bahr (1983), elle favoriserait des temps d'induction très courts pour l'établissement du contact bulle-particule (comme les angles saillants).

III.3.2. Chimie, structure

En ce qui concerne la chimie, aucune modification de la chimie de surface n'a été constatée par spectroscopie IR. Des déplacements de pics, en revanche, ont été observés, pouvant indiquer des modifications de structure (amorphe ou cristalline). Un essai d'interprétation est présenté en annexe 10.

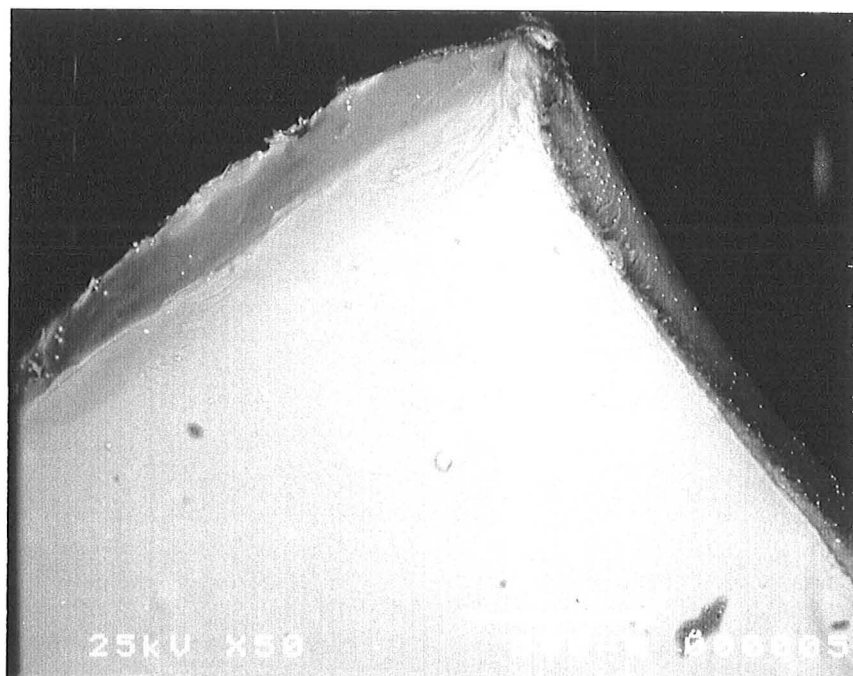
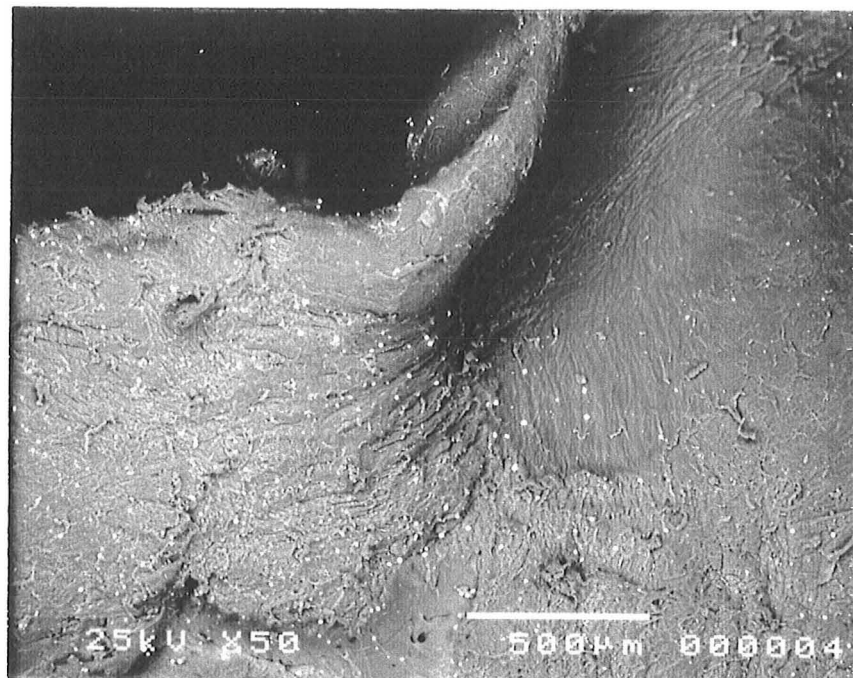


Figure III.3 : Photos MEB montrant une particule de PET (en haut) sur laquelle le broyage Forplex a développé une forte rugosité, et une particule de PVC (en bas), moins affectée.

III.4. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS ISSUS DU CIRCUIT DE RECYCLAGE FRANCAIS

Les caractéristiques des lots fournis par Elf Atochem sont présentées ci-dessous :

- d'une part, la répartition granulométrique (Figure III.4) est identique pour les 3 lots Sorepla, ($d_{50} = 5$ mm) tandis que le lot Micronyl (7 MM 057) présente une granulométrie un peu plus grossière ($d_{50} = 6$ mm).

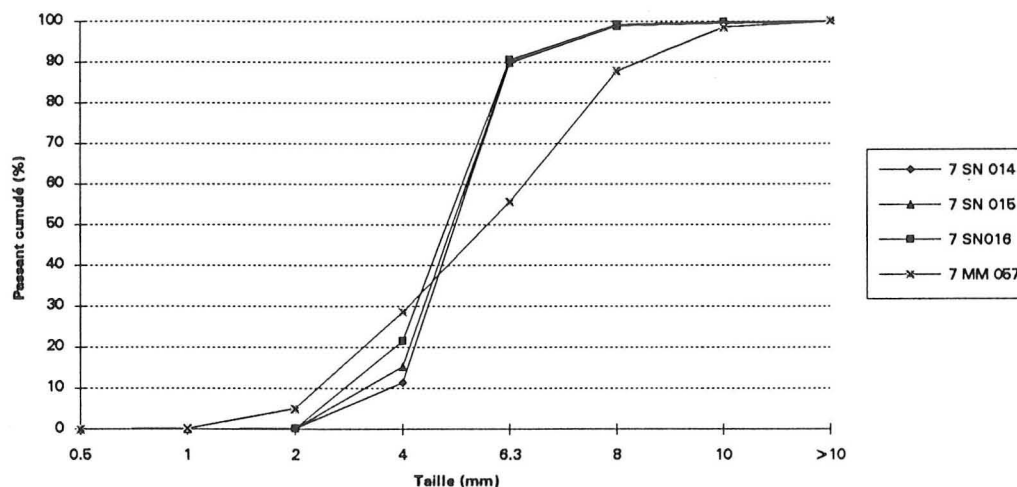


Figure III.4 : Répartition granulométrique des échantillons du circuit de recyclage traités

- d'autre part, les modes de lavages et les pollutions en PET que contiennent ces différents lots de PVC sont décrits dans le tableau III.3. Parmi les différents lots fournis, les uns ont été lavés à froid, et les autres à chaud avec ajout de soude caustique ou de tensio-actif.

Lot	Lavage	Teneur moyenne en PET (%)
7 SN 014	à froid	0.61
7 SN 015	à chaud + soude caustique	0.27
7 SN 016	à chaud + tensio-actif	0.18
7 MM 057	à froid	0.045

Tableau III.1 : Modes de lavages et teneur en PET des différents lots de PVC issus de la chaîne de recyclage

Quatrième partie :

Caractérisation des surfaces
Modes de traitement

Dans le cadre de la flottation, les propriétés physico-chimiques de surface telles que la mouillabilité ou la charge électrocinétique ont une influence particulière. Des études de mouillabilité existent déjà pour le PVC et le PET. En revanche, peu de travaux semblent avoir été menés pour caractériser les propriétés électrocinétiques. De plus, la chimie de surface est susceptible de varier par rapport à la masse de l'échantillon.

Nous avons donc mené une caractérisation préliminaire de ces différentes propriétés de surface (chimie par ESCA et IRTF ; potentiel zêta par potentiel et courant d'écoulement ; mouillabilité par tensiométrie dynamique), dans le but de déterminer si certaines d'entre elles sont discriminantes en vue du traitement des matériaux. Cette partie propose en outre, à partir des résultats de caractérisation et d'une étude bibliographique, la définition des traitements envisagés.

IV.1. IDENTIFICATION DE PROPRIETES DISCRIMINANTES EN VUE DU TRAITEMENT DES SURFACES

IV.1.1. Généralités sur les surfaces des polymères

Nous insisterons ici sur le caractère dynamique des surfaces des polymères. Ces derniers ont en effet des propriétés thermiques particulières, liées à la mobilité des constituants. De ce fait, les propriétés des polymères sont fonction de l'environnement où ils se trouvent, car les chaînes ou segments des macromolécules se réorientent à leur surface. Les groupements fonctionnels peuvent ainsi migrer d'avant en arrière de la surface et de la subsurface, selon les conditions environnementales (Garbassi et al, 1994). Par exemple, les groupements polaires du PET sont orientés vers la masse lorsque ce dernier est en contact avec l'air, alors qu'ils sont orientés vers l'extérieur après quelques jours d'immersion du PET dans l'eau.

Ce comportement dynamique a donc une importance sur l'orientation des groupements chimiques à la surface des polymères et les traitements de modification de surface sont fonction du temps, de la température et de l'environnement. De plus, une étude de ces surface doit prendre en compte le fait qu'une réorientation des groupes superficiels puisse avoir lieu durant l'analyse et produire quelques artefacts.

La caractérisation des propriétés de surface nécessite l'utilisation de techniques variées, se différenciant en particulier par la préparation des échantillons (plaques, poudres) et par l'environnement de travail (liquide, air, vide). Il n'est pas toujours possible de prendre en compte le caractère dynamique des surfaces. Par ailleurs, l'analyse des surfaces issues des bouteilles en PVC et PET à séparer a toujours été privilégiée, plutôt que l'analyse d'échantillons retransformés pouvant avoir des surfaces bien différentes des surfaces "réelles".

IV.1.2. Propriétés chimiques de surface

Etant donné les différences de formulation des PVC et PET, on s'attend à la présence de groupements différents en surface. Effectuées par ESCA et IRTF-RTA, les analyses de la chimie de surface des PVC et PET ont permis de mettre en évidence les éléments et groupements fonctionnels présents. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont présentés en parallèle dans le tableau ci-après.

a) Fonctionnalités liées au monomère

Pour le PVC comme pour le PET, les analyses permettent de retrouver les fonctionnalités présentes dans les monomères de base respectifs. Dans le cas du PVC, de monomère (CH_2CHCl), l'analyse IRTF montre une forte proportion de groupements C-Cl et CH_2 . L'ESCA en parallèle, indique environ 70% de groupements C-H et moins de 30% de liaisons C-Cl, ce qui correspond en première approximation aux proportions du monomère.

Dans le cas du PET, l'analyse IRTF montre la présence de noyau aromatique (benzène) ainsi que de groupements C-O, C=O et CH_2 , effectivement présents dans le monomère (O-C=O - noyau-C=O -O- CH_2 - CH_2 -). L'ESCA indique une proportion O/C d'environ 0.4, ce qui correspond bien à la proportion dans le monomère (4 O pour 10 C) ; et pour les groupements fonctionnels carbonés, environ 60 % de carbone liés au noyau (ou à des groupements CH), un peu plus de 20 % liés à l'oxygène par une simple liaison, et un peu moins de 20 % liés à l'oxygène par une double liaison.

b) Adjuvants

Les analyses mettent également en évidence la présence d'adjuvants. Pour le PVC en particulier, dont le monomère contient seulement du carbone, du chlore et de l'hydrogène, la détection d'oxygène par IRTF et ESCA s'explique par la présence de nombreux adjuvants, en majorité de nature organique, dans le PVC bouteilles. L'oxygène apparaît lié au carbone soit par des liaisons simples, soit par des doubles liaisons. De plus, le taux O/C, estimé à environ 0.12 par l'ESCA, indique une proportion non négligeable d'oxygène en surface. L'IRTF indique également la présence de groupements CH_3 .

Par ailleurs, alors que le rapport Cl/C est de 0.5 dans le monomère, et de 0.4 environ dans la masse si on tient compte de l'apport de 20% d'adjuvants (non chlorés) lors du compoundage, le rapport déterminé par ESCA n'est que de 0.13 environ en surface. Il semble donc que la surface des bouteilles de PVC contienne une plus forte proportion d'adjuvants que la masse. Ceci peut être dû à la présence des lubrifiants externes (Cf. mise en oeuvre) et à la migration de certains adjuvants peu miscibles vers la surface.

IRTF-RTA	
<i>Bandes ou pics (nombre d'onde en cm⁻¹)</i>	<i>Liaisons et groupements fonctionnels correspondants</i>
612, 698 966, 1427, (2918)	<u>Macromolécule</u> C-Cl CH ₂
<i>1329, 2851</i> 2918 <i>1736</i> <i>1097</i> <i>1018</i>	<u>Emulsifiants, adjuvants...</u> CH ₃ CH ₂ (lié à CH ₃) C=O C-O C-H du benzène
1245	Oxydation en surface et dans la masse ?
1640	eau d'hydratation
<i>758, 835,</i> <i>1196, 1541</i>	non déterminés

PVC

ESCA		
<i>Groupements fonctionnels liés au carbone et énergies de liaison</i>		
C-H	282.4 eV	70%
C-O, C-Cl	284.6 eV	26%
C=O, C-Cl	286.2 eV	3%
<i>Groupements fonctionnels liés à l'oxygène et au chlore</i>		
O-C		
Cl-C		
<i>Ratio des éléments par rapport au carbone</i>		
O/C ~ 0.12		
Cl/C ~ 0.13		
N/C ~ 0.007		

IRTF-RTA	
<i>Bandes ou pics (nombre d'onde en cm⁻¹)</i>	<i>Liaisons et groupements fonctionnels correspondants</i>
722, 872, 1017, 1505 1578 1408	<u>Benzène de la macromolécule</u> C-H (du benzène, hors ou dans le plan du noyau) élongation C-C noyau benzène
970, 1094 1712 846, 2917?	<u>Macromolécule (hors benzène)</u> C-O (cristallin, ?) C=O CH ₂ (cristallin, ?)
1340	<u>Résidus</u> polyéthylène glycol (CH ₂ "wagging trans conformer")
2848 2917	<u>émulsifiant ou adjuvants</u> CH ₃ CH ₂ (lié à CH ₃)
632, 792, 1242, 1372, 1454, 2963	non déterminés

PET

ESCA		
<i>Groupements fonctionnels liés au carbone et énergies de liaison</i>		
noyau	282.4 eV	58%
C-O	284.6 eV	23%
C=O	286.4 eV	17%
<i>Groupements fonctionnels liés à l'oxygène</i>		
O-C		
O=C		
<i>Ratio des éléments par rapport au carbone</i>		
O/C ~ 0.4		
N/C ~ 0.003		

Tableau IV.1 : Récapitulatif des groupements fonctionnels, liaisons et éléments de surface détectés par IRTF-RTA et ESCA.

(IRTF/PVC : Cheminant, 1994) (IRTF/PET : Cole et al, 1994 ; Dennis et al 1992)

* Les valeurs marquées en gras indiquent des pics de hauteur supérieure par rapport aux autres, celles en italique indiquent des pics de hauteur intermédiaire. Les autres correspondent à une hauteur réduite sur le spectre (Cf. annexe 11).

Quant au PET bouteille, il contient peu d'adjuvants, et leur nature organique ne permet pas de les différencier du monomère. La spectroscopie IR détecte simplement quelques résidus de polyéthylène glycol, utilisé pour la fabrication du PET.

c) Homogénéité de la surface et éléments étrangers

L'analyse à l'ESCA a permis aussi de regarder l'homogénéité de la composition des surfaces de PVC et PET.

	O/C	S/C	N/C	Ca/C	Cl/C
Témoins PET	0.39 (+/- 0.02)	< 0.001	0.004 (+/- 0.003)	-	
Témoins PVC 03.96	0.13 (+/- 0.02)	< 0.001	0.008 (+/- 0.001)	parfois (0.003)	0.14 (+/- 0.03)

liaisons	C				O		
	noyau, C-H	C-O, C-Cl	C=O, C-Cl	?	531.5 eV	533 eV	
Témoins PET	0.59 (+/- 0.05)	0.22 (+/- 0.02)	0.16 (+/- 0.02)	0.03 (+/- 0.01)	0.19 (+/- 0.01)	0.19 (+/- 0.01)	0.02 (+/- 0.00)
Témoins PVC 03.96	0.69 (0.05)	0.28 (+/- 0.04)	0.03 (+/- 0.004)				

Tableau IV.2 : Composition moyenne (et écart type) de la surface des bouteilles en PVC et en PET, analysée par ESCA

L'analyse de surface du PVC permet de déceler pour certains échantillons, mais pas systématiquement, la présence de Ca.

Par ailleurs, un peu d'azote a été détecté en surface des deux plastiques. Il peut s'agir d'une adsorption d'azote ou de quelque contamination organique non éliminée lors du lavage des surfaces.

d) Conclusion

L'analyse de la chimie de surface des PVC et PET confirme l'existence de différences liées à la formulation de base des résines. On note cependant une présence non négligeable d'oxygène à la surface du PVC, apportée par les adjuvants. Ces adjuvants apportent des fonctionnalités proches de celles présentes dans le PET, mais elles restent en quantité moindre (O/C de 0.12 contre 0.4 pour le PET). Les différences portent en particulier sur la présence de liaisons C-Cl dans le PVC et de noyaux aromatiques dans le PET. On peut donc s'attendre à une réactivité différente des surfaces de PVC et de PET.

Par ailleurs, la composition de surface du PVC semble plutôt hétérogène, ce qui pourra avoir des incidences sur la réactivité de surface.

IV.1.3. Propriétés électrocinétiques

Les figures ci-dessous montrent les potentiels zêta des PVC et PET obtenus par la technique de courant d'écoulement pour deux concentrations en électrolyte NaCl (10^{-2} et 10^{-3} M). Les valeurs de potentiel zêta ont été calculées à partir du rapport I_0/Q déterminé avec le dispositif de courant d'écoulement, et des valeurs expérimentales de porosité et de perméabilité. Les résultats de perméabilité et de porosité sont présentés en annexe 11.

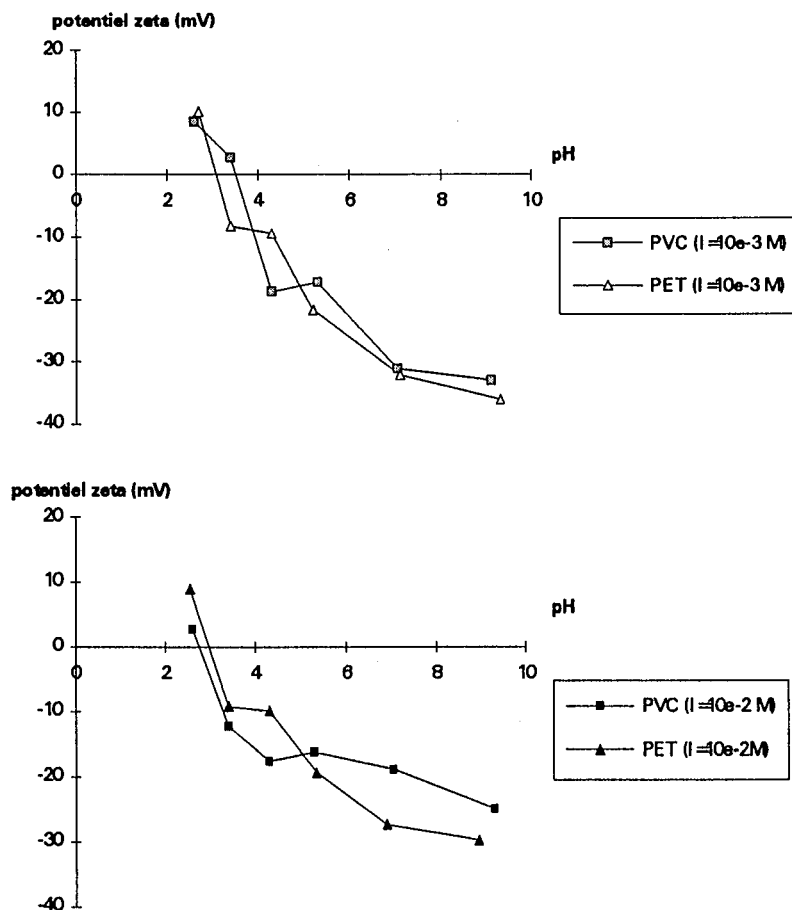


Figure IV.1 : Potentiel zêta des PVC et PET déterminé par courant d'écoulement pour deux forces ioniques (10^{-2} et 10^{-3} M). Electrolyte : NaCl, fraction granulométrique : 80-315 μ m.

La comparaison des courbes obtenues ne montre pas de différence significative entre les potentiels zêta du PVC et du PET. Le potentiel zêta est positif pour les faibles valeurs de pH inférieures à 3 et négatif pour des valeurs supérieures. Il tend vers une asymptote à pH basique (-30 à -40 mV). L'intersection des courbes de potentiel avec l'axe des abscisses donne un point de charge nulle autour de pH 3 pour le PVC et le PET.

L'allure des courbes concorde avec celles présentées dans la littérature (Cheminant, 1994 Fraunholz et al, 1996).

Quelques points obtenus avec la technique de potentiel d'écoulement (électrolyte KCl, 10^{-2} M) ont été comparés aux résultats de courant d'écoulement. Les différents résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

	Potentiel d'écoulement		Courant d'écoulement	
	KCl 10 ⁻² M		Na Cl 10 ⁻² M	
	pH	ζ (mV)	pH	ζ (mV)
PET	6.85	-33.1	6.9	-27
	6.15	-26	5.4	-19
			6.1 *	-23 *
PVC	6.85	-36.7	6.9	-19
	5.2	-30.3	5.3	-18

Tableau IV.3 : Comparaison des potentiels zêta déterminés pour le PVC et le PET par potentiel et courant d'écoulement (* valeur calculée).

On constate une différence de l'ordre de 5 mV pour le PET entre les deux méthodes. Compte-tenu des incertitudes de mesure (1% pour le potentiel d'écoulement), d'approximation de certaines grandeurs expérimentales (porosité, perméabilité pour le courant d'écoulement) et théoriques (formules approchées du potentiel zêta), on peut considérer que les deux méthodes donnent des résultats comparables.

Pour le PVC, la différence de 10-15 mV avec les résultats de courant d'écoulement, plus forte que pour le PET, peut être attribuée à une sensibilité du PVC à la nature de l'électrolyte. Cette hypothèse reste toutefois à vérifier.

La comparaison des résultats de potentiel d'écoulement avec ceux de Cheminant (1994) sur des bouteilles de PVC neuves (Tableau IV.4) montre une concordance à environ 10 mV près. La différence peut être attribuée en partie aux incertitudes de mesure, mais aussi à l'origine des bouteilles. La formulation des PVC peut en effet varier d'un producteur à l'autre.

Potentiel d'écoulement	KCl 10 ⁻² M	
	pH	ζ (mV)
PVC	3.2	-3.5
	4.9	-17.5
bouteilles neuves	5.7	-24.5
	7.4	-28

Tableau IV.4 : Potentiel zêta mesuré par Cheminant (1994) sur le PVC bouteilles neuves par potentiel d'écoulement.

D'après Jacobash et al (1995), l'origine des charges de surface est liée à la dissociation des groupements de surface ou à l'adsorption d'anions en surface. Cheminant (1994) a montré que les charges, dans le cas du PVC bouteille, sont dues à la présence des adjuvants dans le polymère. En effet, le potentiel zêta du PVC vierge est très faiblement négatif (<5 mV, quel que soit le pH), alors que celui du PVC compoundé (utilisé pour fabriquer les bouteilles neuves) est beaucoup plus négatif. Ces résultats confirment l'importance de la présence des adjuvants à la surface du PVC. De ce fait, la réactivité du PVC pourra être affectée par la nature des adjuvants.

On retiendra donc de ces essais que les surfaces des deux plastiques étudiés montrent un **caractère négatif équivalent**. Il semble donc difficile d'utiliser les simples charges de surface pour permettre une dépression sélective.

IV.1.4. Mouillabilité

a) Rappels sur les angles à l'avancée et au retrait

En mesure dynamique, l'angle à l'avancée révèle la résistance à la montée du liquide le long de la surface. Il est influencé principalement par les microdomaines de faible énergie de surface (hydrophobes), mais aussi par des morphologies particulières telles que des rugosités locales. L'angle au retrait est influencé par les portions de haute énergie de surface. Il met donc en évidence, en plus des fonctionnalités de surface, les portions hydrophiles de la surface (Pinhas, 1993).

b) Résultats

(DCA)	Angles de contact (en °)	
	<i>Avancée</i>	<i>Retrait</i>
PET	84 +/-2	54 +/-8
PVC	91.5 +/- 3	64 +/-2

Tableau IV.5 : Angles de contact à l'avancée et au retrait des PVC et PET par rapport à l'eau distillée (72.6 mN/m)

Entre le PVC et le PET, on constate une différence d'une dizaine de degrés entre les angles à l'avancée et au retrait. Cette différence n'est cependant pas assez grande pour permettre une séparation par flottation des deux composés. Etant donnée la plus faible valeur des angles de contact du PET par rapport au PVC, l'hydrophilisation du PET par rapport au PVC semble plus aisée, comparée à l'hydrophilisation du PVC par rapport au PET.

On remarquera aussi le fort écart type pour les valeurs d'angles au retrait du PET. Il peut être lié à une hétérogénéité des sites hydrophiles de surface du PET.

c) Passage à la tension de surface

Une corrélation générale entre l'angle de contact et la tension de surface n'existe pas. Divers modes de calculs sont proposés (Tableau IV.6), faisant intervenir des données plus complètes que celles dont on dispose. Il faudrait pour cela mesurer aussi les angles de contact dans une solution de tension de surface différente de l'eau, comme les alcools.

	Equation	
Young - Dupré	$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$	
Zisman et al.	$\gamma_c = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta$	γ_c : tension de surface critique
Girifalco et Good	$\gamma_c \sim \gamma_s = \gamma_l (1 + \cos \theta)^2 / 4\Phi^2$	Φ : paramètre d'interaction
Neumann	$\gamma_{sl} = [(\gamma_{sv})^{1/2} - (\gamma_{lv})^{1/2}]^2 / [1 - 0.015 (\gamma_{sv}\gamma_{lv})^{1/2}]$	

Tableau IV.6 : Différentes équations de calcul de la tension de surface des solides (Garbassi et al, 1994 ; Pinhas, 1993)(Grundke et al, 1995)

Par ailleurs, les calculs font intervenir un angle de contact (à l'équilibre), alors que nous possédons les valeurs d'angle à l'avancée et au retrait, non intégrées dans les diverses formules. De plus, seules des relations empiriques existent pour calculer l'angle à l'équilibre à partir des données dynamiques.

On citera donc pour référence les valeurs de tension de surface données dans la littérature. La tension de surface est estimée à 39 et 41.5 mN/m pour le PVC, et à 43 et 44 mN/m pour le PET, respectivement par Buchan et Yarar (1995) et Kobler (1995) d'une part, et Pinhas (1993) d'autre part (à température ambiante).

d) Conclusion

L'étude dynamique des angles de contact a donc montré un caractère hydrophobe plus marqué pour le PVC que pour le PET, et inversement la présence d'un plus grand nombre de sites de haute énergie à la surface du PET en comparaison avec le PVC.

Il doit donc être plus facile de rendre sélectivement hydrophile le PET par rapport au PVC, c'est-à-dire d'augmenter l'écart entre les valeurs d'angle au retrait du PET et du PVC, en abaissant l'angle au retrait du PET.

IV.1.5. Conclusion

Les caractérisations effectuées ont donc montré pour les résines de PVC et PET de qualité bouteilles :

- des différences de chimie de surface des PVC et PET pouvant induire une réactivité différente;
- des propriétés électrocinétiques équivalentes ;
- un caractère hydrophobe du PVC plus marqué par rapport au PET.

Il existe donc des propriétés de surface potentiellement discriminantes entre le PVC et le PET. Il s'agit plus particulièrement des propriétés chimiques de surface. En l'état (non traité), le faible écart de mouillabilité rend difficile la séparation par flottation des deux plastiques. Elle est en fait possible en plongeant les particules dans un liquide de tension superficielle intermédiaire entre les tensions de surface de chacun des plastiques (flottation gamma, Buchan et Yarar, 1995), mais l'opération semble délicate.

Notre but est de jouer sur la réactivité de surface potentiellement discriminante des PVC et PET pour augmenter l'écart de mouillabilité, l'idéal étant de rendre l'un hydrophile et de garder l'autre hydrophobe. Rappelons à ce propos que l'hydrophilisation du PET (relativement au PVC) a des chances d'être plus facile que celle du PVC (relativement au PET), la baisse des angles de contacts nécessaire étant bien moindre.

IV.2. MODES DE TRAITEMENT ENVISAGES

Etant donné le caractère hydrophobe des plastiques à séparer, il est nécessaire, par un traitement adéquat, de rendre sélectivement hydrophile la surface de l'un d'eux. En flottation, un tel traitement s'appelle le conditionnement. Il est en général conduit à l'aide de réactifs chimiques, appelés déprimants lorsque l'on rend la surface hydrophile (activants dans le cas contraire).

Dans la littérature concernant la flottation des plastiques, les déprimants cités sont en majorité des macromolécules d'origine organique, telles que les polysaccharides de type amidon, les lignosulfonates, québracho et autres dérivés du bois, ainsi que quelques tensio-actifs synthétiques.

Dans le cadre des diverses applications des polymères, d'autres types de traitements, physiques en particulier, sont appliqués aux polymères pour rendre leur surface hydrophile, ou plus réactive.

Nous avons envisagé les deux types de traitements, physico-chimiques et physiques, en insistant toutefois beaucoup plus sur le conditionnement par voie physico-chimique.

IV.2.1- Traitement physique

Le conditionnement physique n'a jamais été envisagé dans le cadre de la flottation, sauf très récemment par Stückrad (1996), en vue de séparer des mélanges de plastiques provenant de l'industrie automobile et de l'électroménager.

En dehors de la flottation, de nombreuses études portent sur le traitement physique des surfaces de polymères. Les techniques employées sont le flammage, la décharge corona et les traitements par plasma (Garbassi et al, 1994). Un certain nombre d'études relatent l'utilisation du plasma froid (à oxygène) pour augmenter la mouillabilité des polymères (Ignatiki et al, 1992 ; Verschuere, 1992).

Le principe du traitement par plasma froid consiste à ioniser l'air, ce qui permet d'introduire à la surface des plastiques des fonctions contenant de l'oxygène (Garbassi et al, 1994). Ce type de traitement est réversible. Plus précisément, les surfaces ont tendance à revenir à leur état initial après vieillissement, plus ou moins rapidement en fonction des plastiques. Stückrad (1996) a utilisé cette propriété pour séparer les plastiques après traitement. Ainsi, pour le couple ABS/Polycarbonate, après traitement par plasma oxygène qui rend les deux matières hydrophiles, chacune évolue différemment en fonction du temps. Au bout de quelques jours, l'ABS est redevenu complètement hydrophobe, tandis que le PC reste hydrophile. La séparation par flottation est alors efficace.

Nous avons réalisé quelques essais par plasma froid à air. Ils sont présentés en annexe 12.

Le traitement par plasma est à prendre sérieusement en considération, d'autant que l'équipement est peu coûteux à construire. Stückrad (1996), a fait une comparaison entre le prix de revient de ce traitement et un conditionnement physico-chimique courant. Il s'avère que le traitement par plasma coûte plus cher que le traitement physico-chimique. Il est donc à utiliser de préférence avec des plastiques à haute valeur ajoutée (ce qui n'est pas le cas du PVC).

IV.2.2- Traitement physico-chimique (et chimique)

Les traitements physico-chimiques courants en flottation des plastiques semblent peu voire pas utilisés pour modifier les surfaces des polymères. Les polyméristes emploient davantage des réactions chimiques "vraies", précédées parfois d'une activation des surface par voie physique. Citons à titre d'exemple l'utilisation de solvants tels que la soude pour rendre le PET plus hydrophile (Zeronian et al, 1990).

IV.2.2.1-Théorie de la dépression physico-chimique

Fraunholz et al (1995) et Kebelek et Smith (1985) décrivent deux manières de rendre mouillable la surface d'un plastique :

- la première consiste à baisser la tension de surface du liquide de manière à obtenir une tension de surface inférieure à celle du plastique. Le méthanol (Cf. Buchan et Yarar, 1995) joue ce rôle, le MIBC (méthyle isobutyl carbinol) dans une certaine mesure. Les tensio-actifs (dont le MIBC) étant des abaisseurs de tension superficielle de l'eau peuvent intervenir de même à cet effet.

- la deuxième consiste à adsorber des ions ou des molécules (réaction physico-chimique) à la surface du plastique et provoquer ainsi une augmentation de la tension de surface critique.

L'objectif de la dépression est d'obtenir une séparation sélective. Dans le premier cas de figure, il s'agit donc d'obtenir une tension superficielle du liquide intermédiaire entre les résines. Dans le second cas, les réactifs doivent agir sur un des plastiques en priorité. Le plastique déprimé coulera, tandis que l'autre, ayant gardé ses propriétés hydrophobes, flottera.

IV.2.2.2- Différentes catégories de réactifs déprimants envisageables

Fraunholz et al (1994) de la Delft University of Technology ont étudié l'influence de différents réactifs sur plusieurs types de plastiques (PP, PS, ABS, PC, PA6, PMMA, POM), pour des tailles de particules variant de 3 à 5 mm.

- Les *tensio-actifs* non ioniques à groupe polaire court (-OH, -O, ...) ne rendent pas la surface des plastiques mouillable (huile de pin, alcools gras par exemple), quelle que soit la longueur des chaînes. En revanche, ceux ayant des groupes polaires longs et des chaînes hydrocarbonées longues dépriment fortement la plupart des plastiques étudiés.

- Les *tensio-actifs ioniques* comme l'oléate de sodium ou le dodécyl sulfate de sodium ont un effet dépresseur modéré.

- Les *acides et les bases* (pH) n'ont pas d'action seuls, mais influencent les actions de nombreux déprimants.

- Les *sels minéraux* ont une action semblable à celle du pH. Des cations seraient responsables de cet effet ; des fortes valences l'accentueraient.

- Les *déprimants organiques de faible masse moléculaire*, composés en général de chaînes hydrocarbonées courtes très hydrophiles (acides citrique, tartrique, trihydroxybenzène, ...) ne dépriment pas les plastiques.

- Les *déprimants organiques macromoléculaires* testés modifient plus ou moins la flottabilité de la plupart des plastiques. Les polyphénols (québracho, lignosulfonate de sodium par exemple) ont un fort effet déprimant, alors que les polysaccharides ont une faible action.

D'après Fraunholz et al (1994), les réactifs choisis pour déprimer les plastiques doivent posséder une longue chaîne hydrocarbonée hydrophobe et une valeur de la balance hydrophile-lipophile (HLB) moyenne, c'est-à-dire une chaîne hydrocarbonée relativement longue combinée à un groupe polaire relativement long.

IV.2.2.3- Réactifs déprimants

Les déprimants utilisés dans divers travaux de séparation de plastiques par flottation sont présentés dans le tableau suivant. La majorité d'entre eux engendre probablement une réaction physico-chimique, tandis que certains réagissent chimiquement (soude). Les réactifs cités par différents auteurs dans la séparation du PVC et du PET sont soulignés.

Polymère	Déprimant
<i>PVC</i>	<u>Lignosulfonate de sodium</u> (Ait Amer et al, 1994 ; Shibata et al, 1996), Québracho, Tannin (éther acide 2S) (Vogt et Bahr, 1983) Acide tannique (Mitsui Mining, 1977 ; Biddulph et Chow, 1995)
<i>PVC plastifié</i>	Amidon, <u>Gélatine</u> (Jordan et al, 1992)
	Sulfosuccinamate de soude (Aerosol 22) (Vogt et Bahr, 1983) Lignosulfonate de sodium (Saitoh et al, 1975)
<i>PET</i>	<u>Tensio-actifs non ioniques</u> (polyols) : Triton, Neodol (Sisson, 1992) <u>Soude</u> à très forte concentration (5, 10%) (Sisson, 1992 ; Deiringer et al, 1992) <u>Acide tannique</u> (Biddulph et Chow, 1995) <u>Diisodécylphthalate</u> (Kobler, 1995) Eau (quelques jours) (Frenay et al, 1996)
<i>PP renforcé aux fibres de verre</i>	Lignosulfonate de Na pendant plus de 24 h (Fraunholz et al, 1995)
<i>ABS</i>	Lignosulfonate de Na (quelques minutes) (Fraunholz et al, 1995 ; Mitsui Mining, 1979)
<i>PS</i>	Nonylphénol (-éthoxyde) ₄ (Vogt et Bahr, 1983) Québracho (Vogt et Bahr, 1983) Acide tannique (Ait Amer et al, 1994, Mitsui Mining, 1979)
<i>PA</i>	Silicate de Na (Valdez et al, 1979) Sels d'amines grasses (certains PA) (Valdez et al, 1979)
<i>POM</i>	Monolaurate de sorbitol (Shibata et al, 1996)
<i>PC</i>	Acide tannique (Shibata et al, 1996) Aérosol DT + saponin (Shibata et al, 1996)

Tableau IV.7 : Déprimants connus de quelques plastiques

Il existe donc une panoplie de réactifs permettant la dépression des plastiques, et plus particulièrement celle du PVC et du PET. Ce sont en majorité des macromolécules organiques, ce qui confirme les résultats de Fraunholz et al (1994).

Dans la plupart des études sur le couple PVC / PET, on constate que la séparation s'appuie sur une dépression du PET, et une flottation du PVC. A cet effet, de la soude à forte concentration (Sisson, Deiringer et al, 1992), des tensio-actifs non ioniques (Sisson, 1992), de l'acide tannique (Biddulph et Chow, 1995) ou le diisodécylphtalate (Kobler, 1995) sont utilisés comme déprimants du PET. La majeure partie de ces études vise en fait une élimination du PVC, contenu en faible quantité dans du PET.

En ce qui concerne la soude, on sait qu'elle hydrolyse le PET et provoque son hydrophilisation. Son utilisation permet une séparation efficace du PVC et du PET (Deiringer et al, Sisson, 1992). L'utilisation de tensio-actifs non ioniques (Sisson, 1992) est précédée d'un trempage dans de la soude concentrée qui, d'après cet auteur, permet d'augmenter le nombre de groupements polaires et facilite l'action du tensio-actif sur la tension de surface. L'acide tannique est cité par Biddulph et Chow comme déprimant du PET et du PVC rigide, comme déprimant du PVC par la Mitsui Mining (1977). Une bonne séparation (98% du PVC éliminé) semble être obtenue par Kobler (1995) avec du diisodécylphtalate.

La dépression du PVC par rapport au PET est plus rarement rapportée. Notons l'utilisation de lignosulfonate par Ait Amer et al (1994) et de gélatine par Jordan et al (1992). L'efficacité de la séparation (en terme de récupération surtout) semble toutefois inférieure aux cas précédents où le PET est déprimé.

Par ailleurs, certains réactifs cités comme déprimants du PVC ne semblent pas avoir été testés sur le PET : québracho, amidon. Notons également l'utilisation simple de l'eau par Frenay et al (1996) pour déprimer le PET. Le trempage dans l'eau du PET (quelques jours) permet en fait aux groupements polaires orientés vers la masse au contact avec l'air de s'orienter vers l'extérieur. Une telle expérience ne semble pas avoir été reportée pour le PVC.

IV.2.2.4. Conclusions et perspectives de traitement

L'étude bibliographique a donc montré l'utilisation majoritaire de macromolécules organiques comme déprimants des plastiques, et plus particulièrement du PVC et du PET. On a constaté toutefois peu de réactifs cités à la fois comme déprimant du PVC et du PET (si ce n'est l'acide tannique).

Dans le cadre de l'étude, on s'intéressera donc en priorité aux macromolécules organiques. On testera l'action déprimante de réactifs non ioniques type Triton, anioniques de type lignosulfonate, et cationique de type amidon cationique. En outre, on regardera l'effet de molécules minérales simples telles que la soude (solvant du PET, mais pas du PVC), des chlorures ferreux et ferriques et du sulfate ferreux (traitement de l'eau). On essaiera aussi de vérifier l'action du méthanol (+MIBC) comme décrit par Buchan et Yasar.

Conclusion de la quatrième partie

La caractérisation des propriétés de surface des PVC et PET a permis de montrer le caractère potentiellement discriminant de certaines d'entre elles, en vue de choisir un traitement adéquat qui permette de rendre sélectivement hydrophile la surface d'un des deux plastiques. Les différences de chimie de surface en particulier pourront engendrer une réactivité différente du PVC et du PET. De plus, l'hydrophobie moindre du PET par rapport au PVC devrait rendre plus facile l'hydrophilisation du PET par rapport au PVC. A l'inverse, la charge négative équivalente à la surface de deux plastiques n'est pas susceptible de permettre une dépression sélective.

Parmi les modes de traitement possibles (physique, chimique, physico-chimique), la voie physico-chimique a été retenue en priorité, et la voie chimique dans une moindre mesure. On a cependant montré l'intérêt potentiel d'un traitement physique par plasma. Ce dernier conviendrait sans doute mieux à des plastiques de valeur marchande plus élevée que le PVC.

L'étude bibliographique des travaux réalisés dans le domaine de la séparation des plastiques a permis de sélectionner un certain nombre de réactifs à tester, dont quelques macromolécules organiques. Ce type de réactif semble en effet le plus actif pour déprimer les plastiques.

Cinquième partie :

Traitement physico-chimique des surfaces - Choix de réactif

Cette partie propose à partir de l'étude par flottation de l'action déprimante de différents réactifs de trouver un réactif déprimant sélectif pour le couple PVC/PET. Dans un premier temps, une visualisation rapide de l'effet déprimant de chacun des réactifs cités est effectuée en tube Hallimond. Ensuite, le réactif sélectionné fait l'objet d'une étude plus approfondie en cellule pneumatique. Les résultats obtenus (dépression, sélectivité, PVC ou PET déprimé) permettent d'orienter la suite des travaux.

V.1. REACTIFS UTILISES

Le choix des réactifs s'est appuyé sur la bibliographie et la caractérisation des surfaces. Comme le mécanisme d'action des différents réactifs n'est dans l'ensemble pas connu, et qu'une panoplie de réactifs est proposée dans la littérature, on a choisi un ou deux réactifs de chaque catégorie.

V.1.1. Lignosulfonates

Les lignosulfonates sont des polymères sulfonates hydrophiles solubles dans l'eau. Leur prix de revient est très faible et ils sont disponibles en grande quantité (Rosen, 1978). Leurs applications sont diverses : récupération assistée du pétrole, fabrication de nombreux matériaux, de nourritures animales, flottation des minerais (Faix, 1992). Ce sont des sous-produits de l'industrie du papier préparés principalement sous forme de sels de sodium et de calcium, mais parfois aussi sous forme de sels d'ammonium. Leur poids moléculaire varie de 1 000 à 20 000 voire 100 000 (Nedosvitii et al, 1994). Leur structure complexe contient des groupements phénoliques libres, des alcools primaires et secondaires, et des carboxyles. Les groupes sulfonates, situés en position α et β des groupements alkyle C3, joignent les structures phénolées (Rosen, 1978). Ce sont des réactifs anioniques, non toxiques.

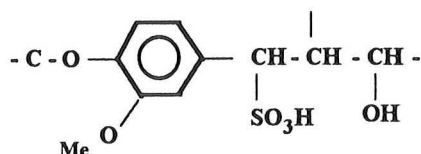


Figure V.1 : Monomère courant du lignosulfonate

Neuf lignosulfonates ont été testés : 5 en poudre et 4 sous forme liquide. 8 d'entre eux sont présentés plus en détail dans le tableau ci-dessous. Une différence de fabrication existe entre les lignosulfonates C12-N14 et N18-C14, les premiers étant traités au bisulfite d'ammonium.

Poudres	C12	N14	N18	C14
pH en solution	5.2 +/-0.5	6.5 +/-0.5	9.0 +/-0.5	8.2 +/-0.6
Matières sèches %	95 +/-2	95 +/-2	95 +/-2	95 +/-2
Cendres %	5.5	9	21	19
Sodium %	-	4	7	-
Calcium %	2.5	-	-	7
Azote ammoniacal %	3.1	-	-	-
Azote total %	3.6	4	2	3.6
Soufre total %	7.5	7	7	6.5
Sucres réducteurs %	<15	<13	<3	<3

Tableau V.1.a : Caractéristiques analytiques des lignosulfonates en poudre utilisés (sauf lignosulfonate pur). Les % sont exprimés sur les matières sèches.

Liquides	T5	NT6	N9	Lignex 2000
pH	3.5 +/-0.5	6.3 +/-0.7	7.5-9.5	7.0 +/-0.6
Matières sèches %	50 +/-2	48 +/-2	44-47	46 +/-2
Cendres %	0.9	9	21	10
Sodium %	-	3	7	3.3
Calcium %	-	-	0.2	-
Azote ammoniacal %	3.7	3.5	-	-
Azote total %	4.2	4.5	2	3.7
Soufre total %	7.5	7	7	7
Sucres réducteurs %	<16	<14	<3	<6

Tableau V.1.b : Caractéristiques analytiques des lignosulfonates liquides utilisés.
Les % sont exprimés sur les matières sèches.

Les 9 lignosulfonates ne contiennent pratiquement pas de fer. En outre, le lignosulfonate pur (Wannin OS) a une teneur en calcium très faible. Ce dernier sera dénommé par la suite LG pur.

V.1.2. Amidon

L'amidon est, après la cellulose, le polysaccharide le plus fréquent. Il contient deux polymères du glucose, l'amylose et l'amylopectine. Le premier a une structure linéaire avec une liaison α -glucoside entre les unités de glucose. Le second a une structure ramifiée de chaînes de type amylose, où les chaînes ramifiées forment des liaisons entre les carbones aux positions 1 et 6 de l'unité de D-glucose (Leja, 1982).

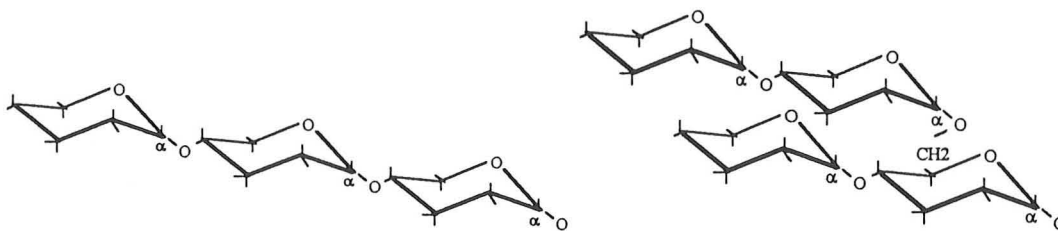


Figure V.2 : Amylose et amylopectine

L'amidon contient une majorité d'amylopectine (75-90 %) et une moindre proportion d'amylose (10-25 %). La proportion varie en fonction de l'origine des amidons (blé, maïs, riz, pommes de terre...).

Quatre amidons (de maïs) ont été utilisés. Un amidon pré-gélatinisé de type amijel, dont la date de fabrication date des années 70, appelé Amidon0. Trois amidons cationiques (c'est-à-dire avec introduction d'ammonium portant des charges positives) de fabrication récente, à cuire, appelés par la suite Amidons 1, 2 et 3.

V.1.3. Soude

La soude est une base forte, de formule chimique simple : NaOH. Elle a comme particularité d'être un solvant du PET. L'hydrolyse du PET par la soude chaude est utilisée couramment pour améliorer ses propriétés liées à la mouillabilité (moisture). La réaction est marquée par une perte de masse de l'échantillon (30% après deux heures de traitement dans une solution contenant 4% de soude caustique, à 100°C), et la formation d'une rugosité de surface (Garbassi et al, 1994).

La base attaque les groupements carbonyles présents en surface de la macromolécule, et les enlève sous forme de courtes chaînes qui sont ensuite hydrolysées dans la solution.

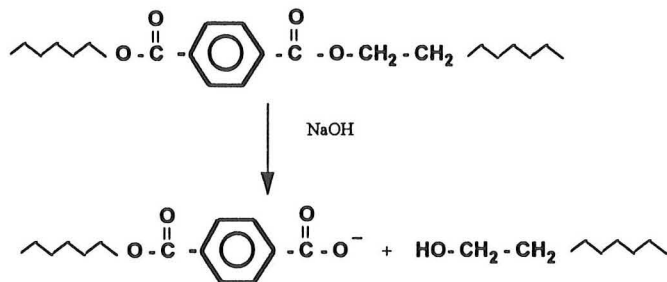


Figure V.3 : Schéma de la réaction de la soude sur le PET

D'après Zeronian et al (1990), trois raisons permettent d'expliquer l'augmentation de l'hydrophilie : la première est l'augmentation du nombre de groupements hydrophiles (Cf. réaction ci-dessus). La deuxième est due à l'effet de la rugosité de surface sur la mouillabilité. Enfin, il est possible que la structure modifiée de la surface induite par l'hydrolyse puisse augmenter l'accessibilité des groupes hydrophiles présents en surface, qui sont supposés orientés vers la masse dans le PET non traité.

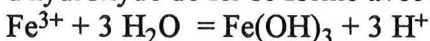
V.1.4. Triton

L'appellation commerciale "Triton" correspond à une famille de tensio-actifs non-ioniques liquides, solubles dans l'eau, qui possèdent d'excellentes propriétés mouillantes et détergentes. Le Triton utilisé, de faible pouvoir moussant, est un octylphénol éthoxylate qui comprend en moyenne 8 moles d'oxyéthylène. Il abaisse fortement la tension superficielle de l'eau (44 mN/m à 0.001% poids en Triton). Ses autres caractéristiques sont une balance hydrophile-lipophile de 12.4 et une température de gélification de 22°C.

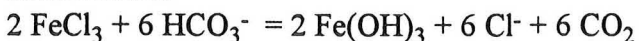
V.1.5. Chlorures ferreux, ferrique et sulfate ferreux

Le sulfate ferreux et le chlorure ferrique sont utilisés couramment comme coagulants pour la clarification des eaux (Degremont, 1989).

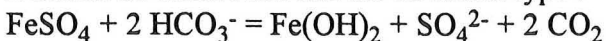
L'action du chlorure ferrique est la suivante : lors de l'ajout de l'ion Fe^{3+} dans l'eau, un précipité d'hydroxyde de fer se forme avec la libération d'une certaine acidité.



Cette acidité peut réagir sur certaines espèces en solution, notamment sur les ions bicarbonates.



L'action du sulfate ferreux est du même type :



Dans les eaux aérées, l'hydroxyde ferreux s'oxyde en hydroxyde ferrique.

La précipitation de ces sels hydratés à la surface des particules de plastiques peut leur octroyer une forte énergie de surface, et donc réduire fortement leur hydrophobie. Il faut tester la sélectivité de la précipitation sur les résines.

V.2. OPTIMISATION DE L'ESSAI EN TUBE HALLIMOND

Avant de tester le comportement des plastiques traités avec les différents réactifs en tube Hallimond, une optimisation des conditions opératoires a été effectuée. Quelques résultats d'optimisation sont présentés ci-après. Pour rappel, les essais sont conduits sur des particules inférieures à 2 mm.

V.2.1. Conditions d'agitation

Une forte agitation lors de la flottation engendre des forts courants hydrodynamiques dans le système et perturbe la flottation des particules. Les forces liées à la turbulence deviennent plus fortes que les forces d'adhésion entre bulles et particules (Vogt et Bahr, 1983 ; Fraunholz et al, 1996). On observe de ce fait une moindre flottation des particules, due à la déstabilisation des agrégats bulles-particules.

Les flottations sont donc conduites avec des agitations faibles : vitesse de l'agitateur (100 tr/min).

V.2.2. Conditions de bullage

Un débit d'air important, lors de la flottation, engendre un fort courant ascendant. L'entraînement mécanique des particules est alors accentué. Les particules de plastiques, du fait de leur faible densité (1,35), sont sensibles à ce phénomène. Le débit d'air de 1 l/h/cm² utilisé conventionnellement pour l'étude des minerais s'est avéré trop fort.

Un débit d'air faible, à l'opposé, ralentit la flottation des particules. Les collisions bulles-particules sont en effet moins fréquentes. Pour un débit d'air de 0.2 l/h/cm², la fréquence des collisions s'est avérée trop faible. Un bon compromis a été trouvé avec un débit d'air de 0.7 l/h/cm².

V.2.3. Temps de flottation

En flottabilité naturelle, c'est-à-dire sans conditionnement, toutes les particules s'agrègent autour de bulles d'air et remontent en surface au bout de 15 secondes. Le temps de flottation est fixé à 1 minute pour le reste des expériences.

V.2.4. Mode de conditionnement

Trois types de conditionnement ont été essayés :

- a) Un conditionnement simple dans la partie inférieure du tube Hallimond (100 ml),
- b) Un conditionnement plus sophistiqué (180 ml), toujours dans la partie inférieure du tube Hallimond, mais avec élimination de l'interface eau-air,
- c) Un conditionnement simple en bêcher (100 ml).

a) Le premier type de conditionnement, nécessite la mise sous pression de la base inférieure du tube pour éviter le passage de la solution à travers le poreux, et donc l'infiltration de liquide dans le circuit d'air. Par ailleurs, une partie des particules reste en surface malgré l'agitation. Enfin, la vitesse d'agitation est limitée à 600 tr/min, du fait du système d'agitation.

b) Le deuxième type de conditionnement a pour but d'éliminer au maximum l'interface eau-air, où (Cf. cas précédent) des particules restent malgré l'agitation. Pour cela une partie supérieure munie d'un deuxième poreux permettant le passage d'air a été adaptée à la partie inférieure du tube. Une pompe permet d'introduire le liquide à la base du tube Hallimond, sous le poreux inférieur, et inversement de vider la cellule au niveau désiré. La solution et l'air ont donc une zone de circulation commune, l'alternance étant commandée par un système trois voies (Figure V.4).

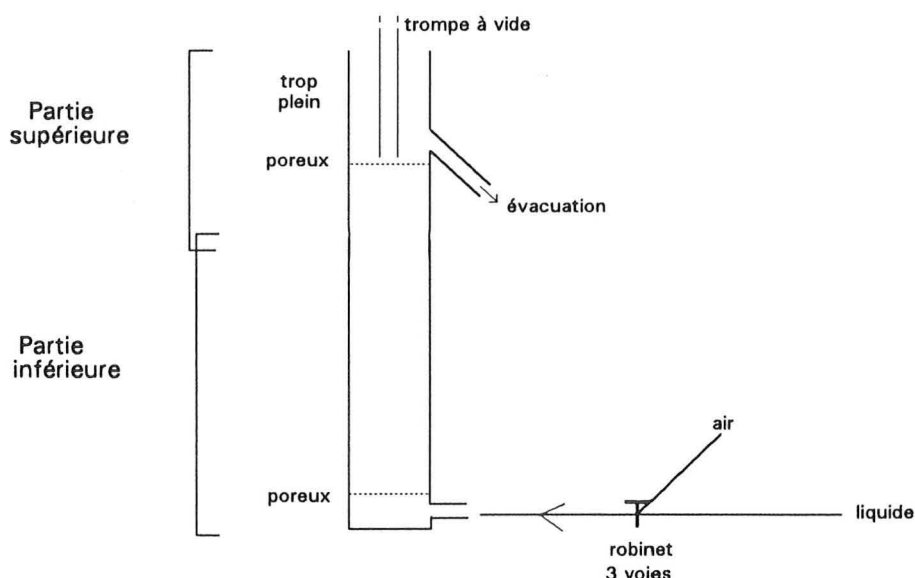


Figure V.4 : Schéma de la partie supérieure du tube Hallimond servant au conditionnement

Malgré l'utilisation simultanée de la pompe pour pousser la solution, et d'une trompe à vide au-dessus du poreux supérieur pour éliminer toute bulle d'air résiduelle, il s'est avéré difficile d'éliminer tout l'air : les particules contre le poreux bouchent les pores et leur agglomération engendre le piègeage de bulles d'air. Par ailleurs, certaines solutions (d'amidon en particulier) n'ont pu passer à travers le poreux inférieur. Enfin, la vitesse d'agitation reste toujours limitée à 600 tr/min. Ce conditionnement plus sophistiqué s'est donc avéré plus problématique qu'efficace.

c) Le troisième type de conditionnement, en bêche, permet des vitesses d'agitation beaucoup plus rapides (> 1000 tr/min.). De plus, du fait des intenses turbulences, aucune particule n'échappe au contact avec la solution de conditionnement.

Tout ces essais ont permis de fixer le mode opératoire défini en II.4. Le même type d'essais a été réalisé pour optimiser le mode opératoire de la cellule pneumatique (4 l).

V.3. ETUDE EN TUBE HALLIMOND DE L'ACTION DE REACTIFS :

V.3.1- Action des différents réactifs

Les essais ont été réalisés en petit tube Hallimond, sans modification du pH des solutions (dit pH "naturel"), selon le protocole décrit en II.4.1. De l'eau déminéralisée (désionisation par résine) est utilisée pour préparer les solutions et effectuer la flottation. Les particules de PVC et de PET non traitées flottent en moins de 30 secondes. Les particules s'organisent avec les bulles sous forme d'agrégats. Les réactifs testés ont été classés en trois groupes selon leur action. Entre parenthèses sont indiqués les concentrations utilisées, les temps de conditionnement, voire les valeurs de pH des solutions.

Le premier groupe comprend les réactifs qui n'ont induit aucune modification significative de la flottabilité des plastiques : MIBC (entre 0 et 6 ppm), méthanol (10, 20, et 30%) combiné au MIBC (Cf. flottation gamma, Buchan et Yarar, 1995), chlorure ferrique et sulfate ferreux (1 g/l, pendant 10 min.), Triton (10^{-5} à 10^{-2} % poids, pendant 10 min.) et plusieurs lignosulfonates (1g/l, pendant 10 min. et 1 h).

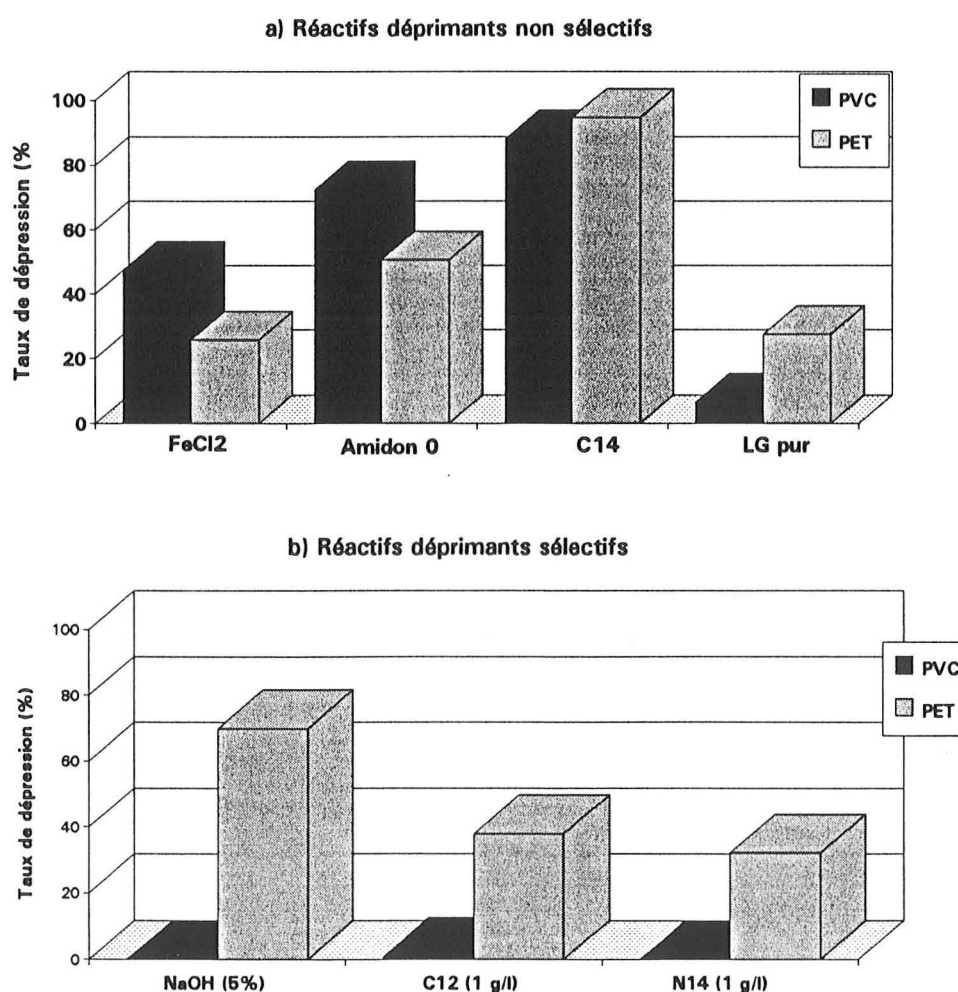


Figure V.5 : Taux de dépression du PVC et du PET obtenus avec différents réactifs après un conditionnement d'une journée pour la soude et 10 minutes pour les autres réactifs, sans modification de pH.
(LG = lignosulfonate)

Le deuxième groupe comprend les réactifs qui ont engendré une dépression partielle ou totale des deux plastiques (Figure V.5a) : chlorure ferreux (1 g/l, pH 3.3, 10 min.), amidons cationiques (Am0 : 0.2 g/l, pH 5.6, 10 min.), lignosulfonates (1 g/l, pH 7.5 et 7.8, 10 min.).

Le troisième groupe comprend les réactifs les plus aptes à permettre une séparation efficace du PVC et du PET, car ils donnent lieu à une dépression (partielle ou totale) d'un des deux plastiques, mais pas de l'autre (Figure V.5b) : deux lignosulfonates (1 g/l, pH 5.6 et 4.5, 10 min.) et la soude à forte concentration (5% poids). La soude déprime plus fortement le PET que les lignosulfonates (70 % contre 40 et 30 %), mais le temps de conditionnement est beaucoup plus long (19 h contre 10 min.).

Le choix de réactif s'oriente donc plutôt vers la soude et les lignosulfonates N14 et C12. L'étude des paramètres opératoires (concentration, pH, temps de conditionnement) doit permettre de vérifier ce choix, mais aussi de regarder, pour les autres réactifs déprimants, s'il existe des conditions opératoires permettant d'obtenir une sélectivité intéressante.

Le chlorure ferreux n'a pas été étudié par la suite, car lors du recyclage du PVC, des traces de fer sont néfastes à la qualité du produit fabriqué (Michel, 1996).

V.3.2. Influence de quelques paramètres

DEFINITIONS DES SELECTIVITES "RELATIVES" ET "ABSOLUES"

Avant de présenter plus en détail les résultats de dépression obtenus grâce aux tests de flottabilité, il convient de définir la notion de sélectivité. Deux types de sélectivité seront distingués :

- Sélectivité "relative" :

Elle correspond à l'écart relatif entre les taux de dépression du PET et du PVC. Elle sera utilisée lorsque les deux plastiques seront déprimés.

- Sélectivité "absolue" :

Elle correspond à une sélectivité plus absolue, c'est-à-dire lorsqu'un des deux plastiques n'est pas du tout déprimé alors que l'autre l'est en partie ou totalement. C'est la plus intéressante à obtenir, car c'est celle qui permettra la séparation la plus efficace.

V.3.2.1. Concentration en réactif

L'étude sur l'influence de la concentration en réactifs a été réalisée à pH "naturel" des réactifs en solution (Cf. V.3.1), pour des temps de conditionnement de 10 min (sauf pour la soude). Les solutions sont préparées à partir d'eau déminéralisée.

Lignosulfonates

Deux concentrations ont été testées : 0.2 et 1 g/l, pour N14, C12, C14 et N18. La figure ci-dessous présente les taux de dépression obtenus avec les différents lignosulfonates pour chacune de ces concentrations. Pour les lignosulfonates C12 et N14, la concentration 5g/l a été testée également. Etant donné le fort pouvoir moussant du lignosulfonate à cette

concentration, un fort entraînement mécanique des particules a lieu. Les résultats sont présentés dans la figure V.6 ci-dessous.

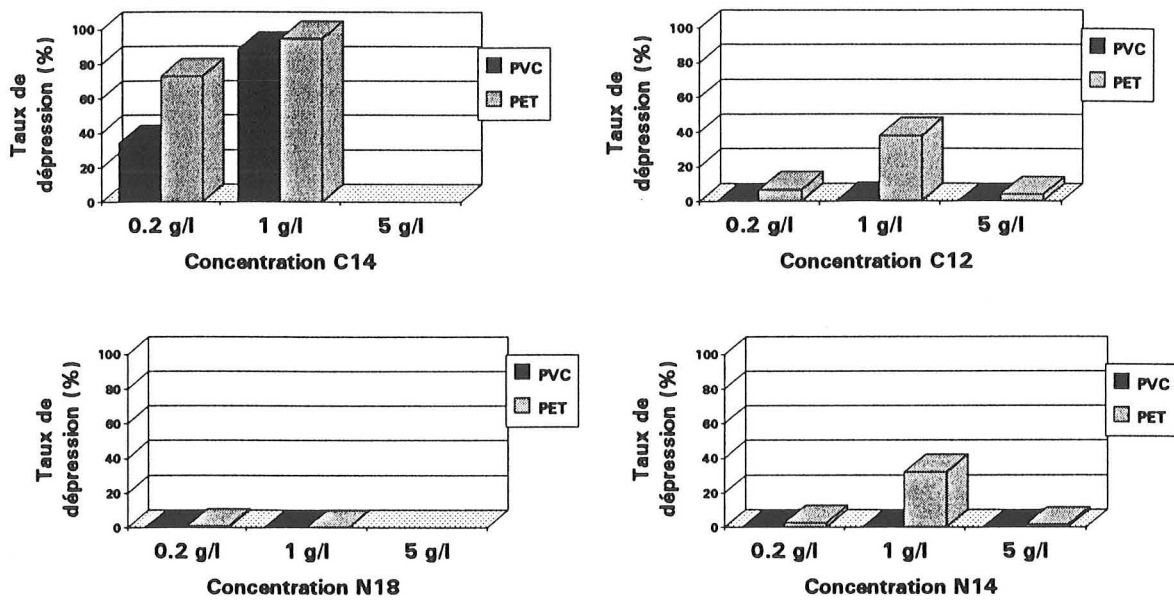


Figure V.6 : Comparaison des taux de dépression du PVC et du PET obtenus avec différentes concentrations en lignosulfonates (pH naturel)

Pour N14 et C12, le meilleur taux de dépression du PET (presque 40 %) est obtenu pour une concentration en réactif de 1 g/l. Pour une concentration de 0.2 g/l, il est en-dessous de 10 %. Le PVC n'est pas déprimé de façon significative, pour les deux concentrations testées.

Pour C14 à 1 g/l, les deux plastiques sont fortement déprimés (de l'ordre de 90 %). A 0.2 g/l, le taux de dépression du PET reste important (70 %), tandis que celui du PVC baisse beaucoup plus (30 %). La dépression gagne donc un peu en sélectivité de type 1.

En ce qui concerne N18, on observe une très légère dépression du PET à 0.2 g/l, alors qu'à 1 g/l, aucune dépression n'apparaît.

Satisfaisante dans la mesure où elle permet les plus forts taux de dépression, la **concentration de 1g/l** est conservée pour la **suite de l'étude**. Pour ces essais, réalisés en conditionnement dilué, cette concentration correspond à une proportion de 50 kg de lignosulfonate par tonne de plastique. Industriellement, le conditionnement serait effectué en pulpe épaisse. Ce dosage correspondrait alors à moins de 5 kg/t de réactifs par rapport au solide concentré à 25 % par rapport à la solution, ce qui est tout à fait acceptable.

Amidon

Deux concentrations ont été testées pour l'amidon : 0.2 g/l et 1 g/l. Les taux de dépression obtenus sont présentés dans la figure V.7.

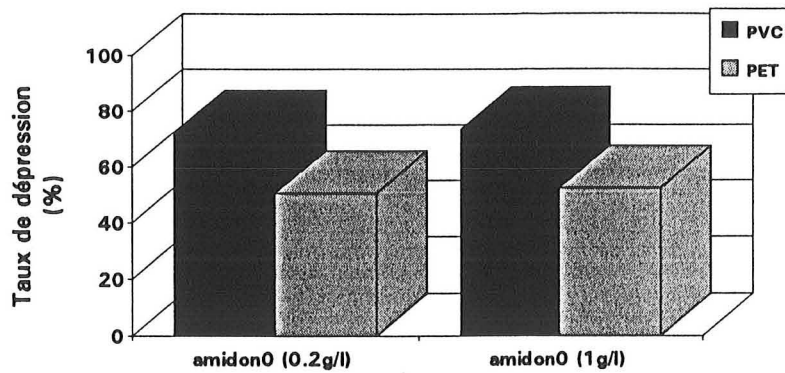


Figure V.7 : Influence de la concentration en amidon sur le taux de dépression du PET et du PVC (temps de conditionnement : 10 min.)

Les taux de dépression obtenus avec de l'amidon0 à 0.2 g/l et à 1 g/l sont quasiment identiques. Une concentration de 0.2 g/l est donc largement suffisante pour cet amidon.

Soude

Deux concentrations de soude ont été testées, l'une correspondant à un pH 11, l'autre à un pH 16 (5% poids). Les résultats sont présentés dans la figure ci-dessous.

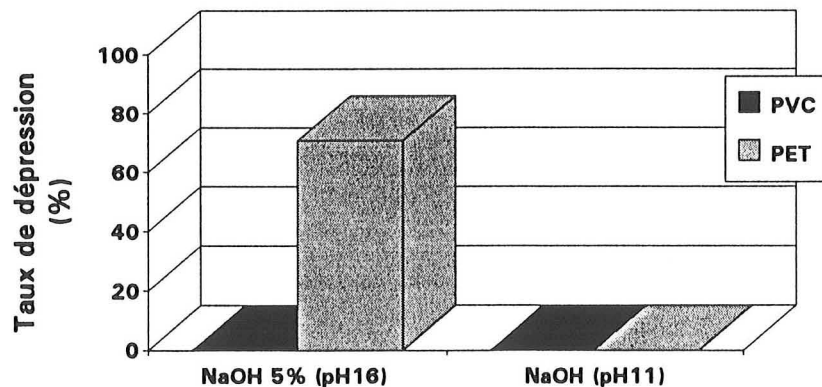


Figure V.8 : Influence de la concentration en soude sur le taux de dépression du PVC et du PET (temps de conditionnement : 19h)

A "faible" concentration (pH 11), on constate donc que la soude n'exerce aucune action déprimante sur l'un ou l'autre des plastiques. A forte concentration en revanche, mais pour un temps de contact très long, une forte dépression du PET apparaît alors que le PVC ne semble pas affecté. Une excellente sélectivité de type 2 apparaît donc.

Remarque : Dilution du milieu de conditionnement

Différentes dilutions du milieu de conditionnement lors de la flottation ont été testées pour les concentrations étudiées ci-avant. Cette opération reproduit les pratiques industrielles. Ces dernières consistent, après avoir mis en contact à forte concentration les particules et les réactifs afin de favoriser les réactions, à ramener la concentration en particules solides à une valeur compatible pour une bonne séparation par flottation. En général, la dilution affecte également la concentration en réactif. Dans notre cas, étant donnés les rapports de masse réactifs/plastiques (~50 kg/t), la dilution permet de rester en excès de réactif (sauf pour les très fortes dilutions).

Ainsi, pour les lignosulfonates utilisés à 1 g/l, les meilleurs rendements ont été obtenus avec une dilution intermédiaire (65/280 ml) du milieu de conditionnement. A 0.2 g/l, le rendement est meilleur lorsqu'aucune dilution n'est effectuée, mais il reste inférieur à celui observé à 1g/l. A 5 g/l, les résultats sont faussés par l'entraînement mécanique dû à l'abondante mousse produite à cette concentration.

De même, pour l'amidon⁰, fraîchement préparé à 0.2 g/l, le meilleur taux de dépression a été obtenu pour un rapport milieu de conditionnement/eau de 100/280 ml.

Le taux de dilution permettant la meilleure dépression peut donc varier d'un réactif à l'autre et d'une concentration en réactif à une autre également.

V.3.2.2. pH

En milieu aqueux seul, le pH n'a aucune influence. La dépression reste nulle. Les résultats suivants montrent le rôle du pH sur l'action déprimante de différents réactifs.

Lignosulfonates

La figure ci-dessous présente les taux de dépression obtenus à différents pH avec 4 lignosulfonates. La concentration des solutions de lignosulfonates est fixée à 1g/l. Le temps de conditionnement est de 10 minutes.

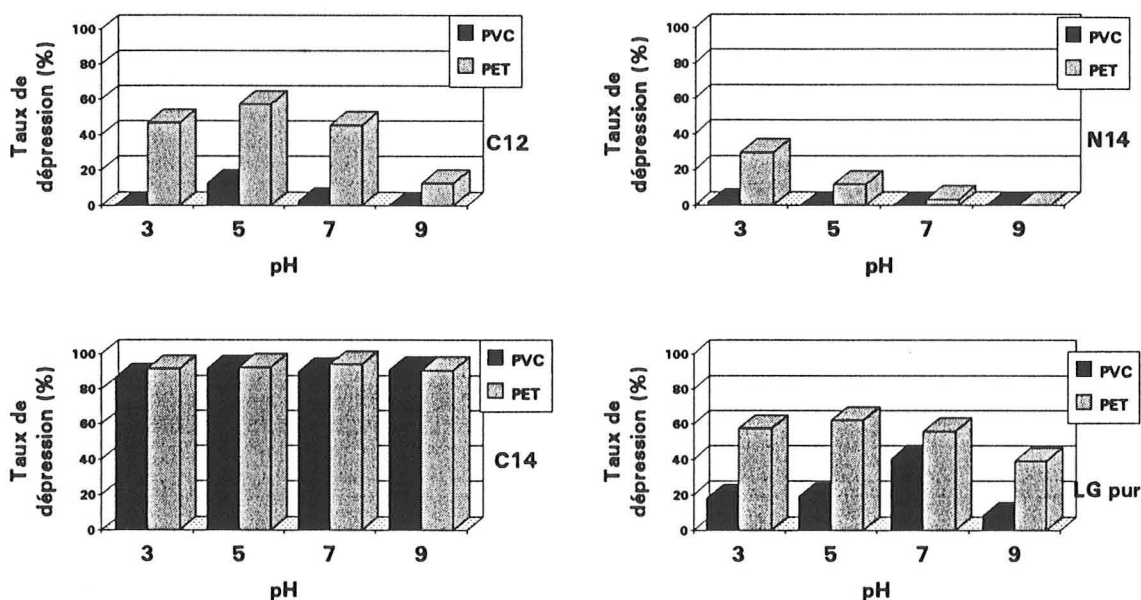


Figure V.9 : Influence du pH sur l'action déprimante de différents lignosulfonates sur le PVC et le PET (tranches granulométriques < 2mm, broyage Gondard)

On constate donc que le pH a une influence significative sur l'action déprimante de 3 des 4 lignosulfonates testés. Pour le C12 et le N14, on observe une perte de sélectivité "absolue", à pH 5 et 7 pour le premier et à pH 3 pour le deuxième, car le PVC est également déprimé. Pour le C12, la meilleure sélectivité "absolue" est obtenue à pH 3, et pour le N14 à pH 5.

On note toutefois que le taux de dépression engendré par le C12 sur le PET est bien supérieur par rapport à celui engendré par le N14. Le C12 semble donc a priori plus favorable à une flottation sélective entre le PVC et le PET. Des essais en cellule pneumatique permettront de le vérifier.

Pour le C14, de faibles variations de taux de dépression apparaissent en fonction des pH, mais aucune condition de pH ne permet d'obtenir une sélectivité intéressante. Pour le lignosulfonate pur, les variations sont plus fortes, mais les deux plastiques sont toujours déprimés tous les deux. La sélectivité est "relative", mais pas "absolue".

V.3.2.3. Temps de conditionnement

L'influence du temps de conditionnement sur l'action déprimante du lignosulfonate C12, du lignosulfonate pur, de l'amidon0 et de la soude a été étudiée (Figure V.10). Les valeurs de pH des solutions préparées avec les différents réactifs n'ont pas été modifiées (Cf V.3.1).

Lignosulfonates

L'allongement du temps de contact, de 10 min à 19 h, renforce peu l'action déprimante du lignosulfonate C12 sur le PET (Figure V.10) et n'engendre toujours pas de dépression du PVC. On gagne donc un peu en sélectivité "absolue".

Pour le lignosulfonate pur, on constate une baisse des taux de dépression lorsque le conditionnement passe de 10 minutes à 3 minutes. Le PVC n'est plus déprimé avec un temps de conditionnement de 3 minutes, tandis que le taux de dépression du PET chute. La réduction du temps de conditionnement permet donc de gagner en sélectivité "absolue", même si la sélectivité "relative" est affectée.

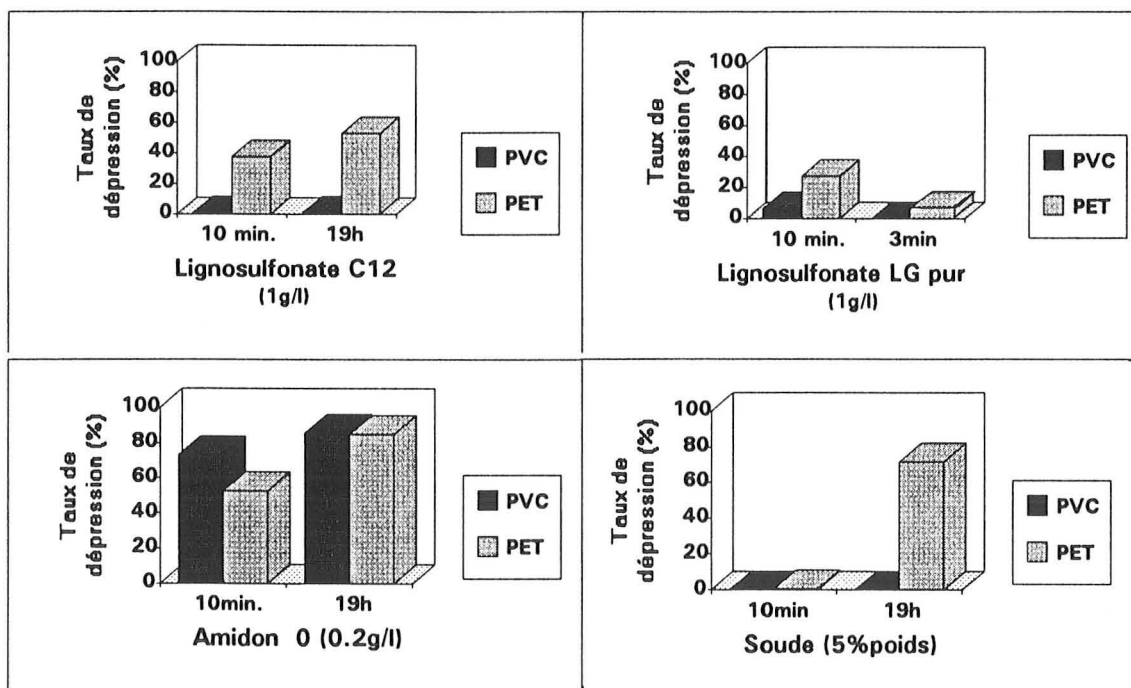


Figure V.10 : Influence du temps de conditionnement sur l'action déprimante de quelques réactifs

Pour l'amidon et la soude les temps conditionnement de 19 h sont effectués en bêche. Une agitation est maintenue pendant quelques minutes, puis le tout repose pendant quelques heures.

Amidon

L'action déprimante de l'amidon 0 (à 0.2 g/l) est accentuée pour une durée du contact très longue (Figure V.10), impliquant une diminution de la différence entre les taux de dépression des PVC et PET (de 21 à 9%). Il se produit donc une perte de sélectivité "relative".

Soude

Pour un temps de conditionnement de 10 minutes dans la soude concentrée à 5% poids, aucune dépression n'est observée. La dépression du PET par la soude nécessite en fait un long temps de contact (Figure V.10).

V.3.2.4. Granulométrie

Les observations sur les phases flottées et non flottées obtenues après flottation ont conduit à regarder de plus près le comportement des différentes tranches granulométriques. Les échantillons ont ainsi été tamisés après flottation. Trois tranches granulométriques ont été isolées : < 500 μm (fines), 500-1000 μm (moyennes), 1000-2000 μm (grossières). Notons toutefois que la récupération des fines est rendue délicate du fait de leur propriétés électrostatiques lorsqu'elles sont sèches. De plus leur comportement en flottation semble plus affecté par les courants hydrodynamiques que par les bulles.

La figure V.11 présente les résultats les plus significatifs, obtenus avec 3 lignosulfonates (C12, N14 et C14), l'amidon, le chlorure ferreux et la soude, aux concentrations respectives de 1 g/l, 0.2 g/l, 1 g/l et 5% poids, et sans modification de pH des solutions. Les résultats obtenus avec les autres réactifs sont l'objet de l'annexe 13.

Les lignosulfonates (Figure V.11 a) semblent déprimer préférentiellement les particules les plus grossières, excepté le C14 qui déprime plutôt les fines de PET.

L'amidon (Figure V.11 b) semble déprimer préférentiellement les fines du PVC alors qu'aucune ségrégation n'apparaît pour le PET. Pour un temps de conditionnement long (Annexe 13), l'augmentation du taux de dépression est identique pour les grossiers et les moyens. Pour les fines, cette augmentation relative est moindre, du fait de la forte dépression obtenue dès un court temps de conditionnement (quelques minutes).

Le chlorure ferreux, pour un temps d'action de quelques minutes, déprime majoritairement les fines du PVC (Figure V.11 c), alors que les fractions granulométriques sont touchées de la même manière pour le PET. Pour des temps d'action plus longs (19h), il n'y a plus de différenciation entre les tranches granulométriques (Annexe 13).

La soude à forte concentration influe préférentiellement sur les plus grosses particules (Figure V.11 c), tout en ayant une action significative sur les autres tranches granulométriques.

Les **différentes tranches granulométriques** ne semblent donc pas affectées de la même manière par la dépression. Une différence peut se produire :

- entre les différents réactifs pour un même plastique,
- avec un même réactif pour des plastiques différents,
- voire pour un même réactif dans des conditions différentes.

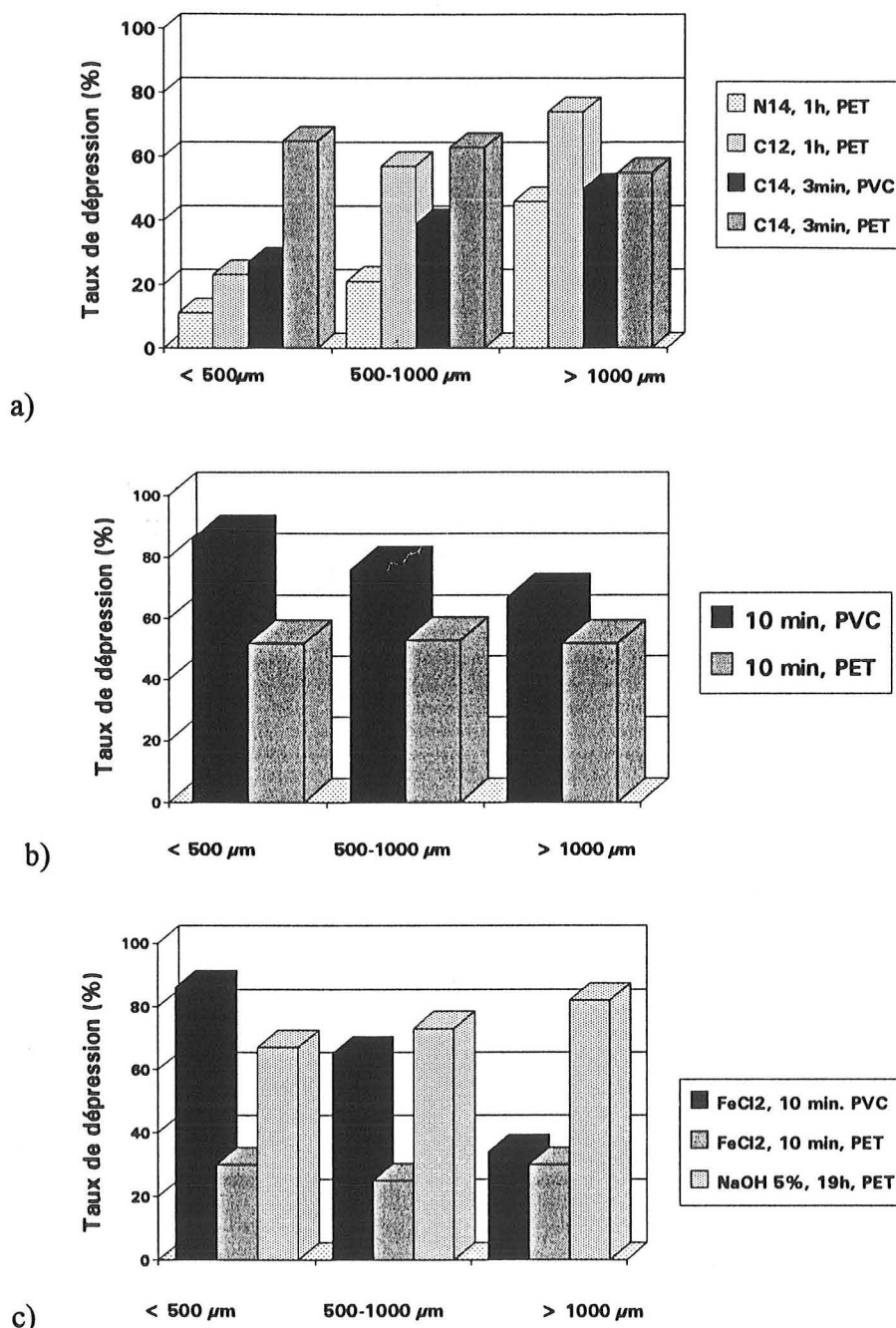


Figure V.11 : Taux de dépression du PVC et du PET par tranche granulométrique pour quelques réactifs déprimants, à pH "naturel"

a) Exemple des lignosulfonates (1g/l)

b) Exemple d'un amidon (0.2g/l)

c) Exemples de chlorure ferreux (1g/l) et de la soude (5%)

Cette réactivité différentielle des fines par rapport aux grosses peut être expliquée par différents facteurs tels que la nature des surfaces, les rapports de taille bulles/particules, la forme des particules.

En ce qui concerne la nature des surfaces, plus les particules sont fines, plus elles contiennent de surfaces nouvelles créées lors du broyage. Les plus grosses particules en revanche contiennent essentiellement des sites "d'origine". Ces divers sites n'ont pas forcément la même

réactivité. De plus, comme on l'a vu en 3ème partie, une rugosité de surface peut apparaître suite au broyage (Cf. PET), facilitant la flottation des particules. Du point de vue de l'homogénéité des états de surface, il serait donc plus favorable de travailler avec des grosses particules. Ces particules, moins altérées par le broyage que les fines particules, sont de plus moins sensibles aux courants hydrodynamiques.

En ce qui concerne la forme des particules, les flocons (Cf. 3ème partie) auront tendance à mieux flotter que les plaquettes, à cause d'un possible piégeage mécanique des bulles d'air.

Enfin, concernant le rapport de taille bulle/particule, comme la masse des particules augmente avec leur taille, la capacité d'une bulle à entraîner une particule est d'autant plus faible que la particule est grosse. Il faut remarquer pour les plastiques, que plus la surface est grande, plus le nombre de bulles pouvant se fixer est grand.

Comparaison avec le temps d'induction

Dans le cadre de l'étude de l'influence de la granulométrie, il est intéressant de comparer les résultats obtenus en temps d'induction pour le PET et le PVC traités à la soude concentrée en collaboration avec B.Prélot (1996). La technique est décrite en deuxième partie.

Avant de présenter les résultats obtenus, il faut souligner que ces essais ont rencontré un certain nombre de difficultés expérimentales. En effet, une des tranches granulométriques (38-500 μm) s'est révélée contenir des particules de formes trop hétérogènes pour une mesure fiable. D'autre part, les particules grossières ($\geq 2 \text{ mm}$), en forme flocon ou de plaquette, se sont avérées correspondre à la limite supérieure d'utilisation de l'appareil. A cette taille, les forces hydrodynamiques influent sur la stabilité de l'adhésion bulle/particule. Enfin, il est délicat de reproduire pour chaque essai la même distance bulle / lit de particules avant l'impact. Suivant les essais, la bulle s'enfonce donc plus ou moins profondément dans le lit de particules, ce qui peut influencer la fixation (ou non) des particules sur la bulle.

Les mesures du temps d'induction ont été réalisées dans l'eau, dans la soude concentrée à 5 % et à 10 %, après cinq minutes de traitement sous agitation en bêcher. Suite à la relative longueur de l'expérience (répétition des essais, vieillissement de la bulle), le temps de contact avec la solution (eau ou soude) s'élève jusqu'à 2-3 heures.

Bien que les valeurs obtenues soient trop bruitées par les incertitudes expérimentales pour permettre une interprétation fine et détaillée, une tendance se dégage : le temps d'induction, donc la mouillabilité, du PVC est peu affecté par le traitement à la soude, quelles que soient les tranches granulométriques.

Pour le PET, on note une forte augmentation du temps d'induction dans la soude à 10 % en poids pour les tranches granulométriques intermédiaire et grossière. Les temps mesurés pour la tranche grossière dépassent même la limite supérieure de détection de l'appareil. Comme en tube Hallimond, la tranche grossière est plus affectée que la tranche intermédiaire. En revanche, pour les fines particules, la différence de comportement est beaucoup plus marquée. Alors qu'en tube Hallimond, une partie des fines particules est déprimée, en temps d'induction, les fines particules ne semblent pratiquement pas affectées par le traitement à la soude. La différence est peut-être due en partie aux conditions de traitement : conditionnement de 19 h dans la soude à 5% pour l'essai en tube Hallimond, et contact maximum de 2-3 h dans la soude à 10 % pour l'essai de temps d'induction.

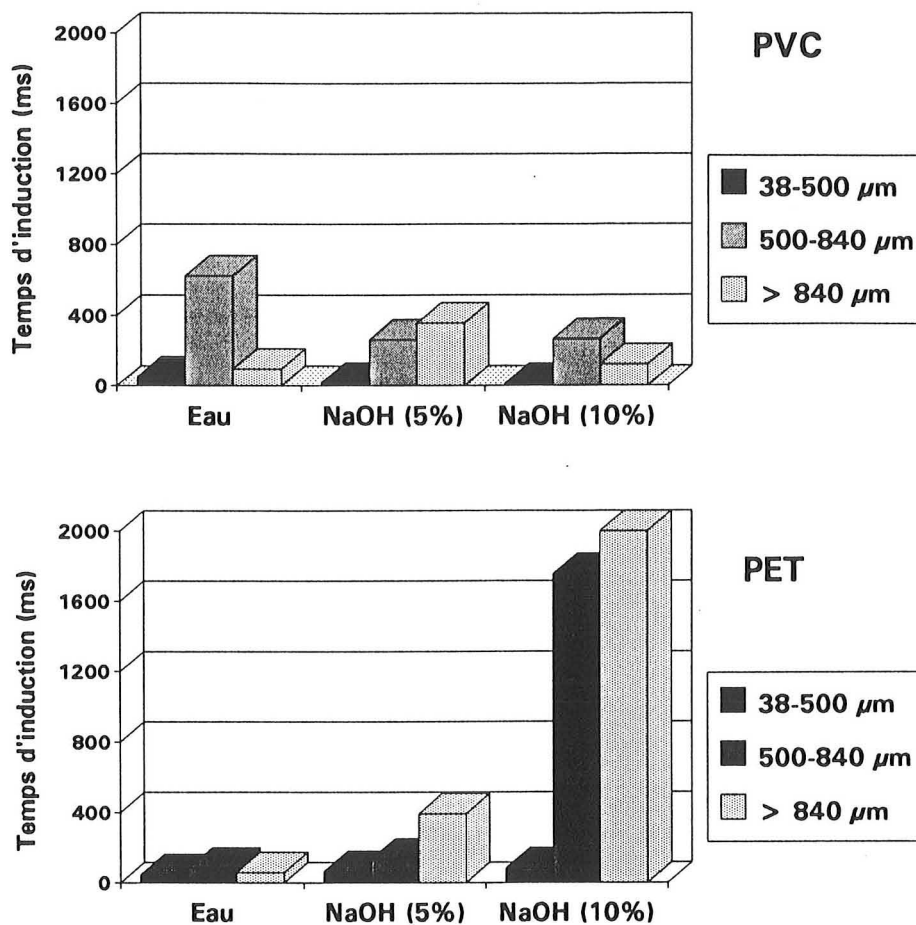


Figure V.12 : Influence de la granulométrie sur le temps d'induction des PVC et PET traités à la soude

V.3.2.5. Degré cationique des amidons- vieillissement de la solution

Des essais de dépression ont été réalisés avec des amidons à caractère cationique croissant (substitution par des groupements NH_4) à une concentration de 1 g/l, et pour un temps de conditionnement de 10 minutes.

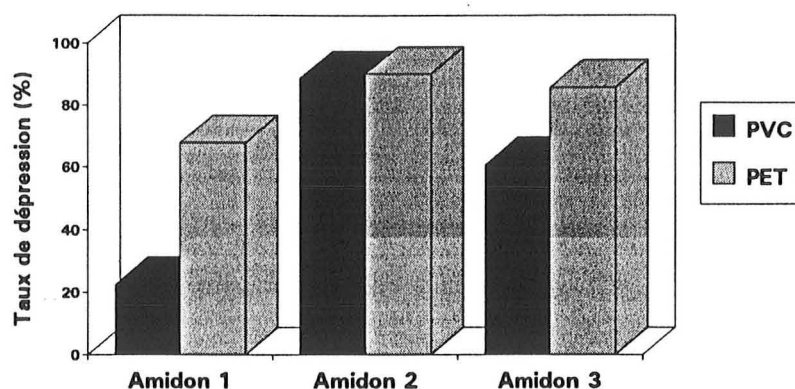


Figure V.13 : Taux de dépression du PVC et du PET obtenus en petit tube Hallimond avec trois amidons à caractère cationique croissant (concentration en réactif : 1 g/l)

On constate avec les amidons cationiques une plus forte dépression du PET par rapport au PVC, contrairement à ce qu'on observe avec l'amidon0.

On a aussi regardé l'influence du vieillissement de la solution d'amidon1. Avec la solution vieillie de 24 h, le taux de dépression des deux plastiques diminue : 4 et 37 % au lieu de 22 et 68 % de particules déprimées pour le PVC et le PET respectivement. L'amidon subit en fait une biodégradation et devient moins actif.

Remarque : Lors des essais de conditionnement à très longue durée (19 h), on peut imaginer qu'une altération des solutions d'amidon0 et de lignosulfonate se produit également.

V.3.3. Choix d'un réactif déprimant sélectif pour la séparation

Plusieurs lignosulfonates et la soude concentrée engendrent une dépression sélective du PET par rapport au PVC. La soude peut être difficilement utilisée à une telle concentration dans un procédé industriel du fait de son pouvoir corrosif. Elle est donc rejetée dans un premier temps. Quant au lignosulfonate pur, son utilisation industrielle est peu envisageable car il n'est pas disponible sur le marché à un prix intéressant.

Parmi les réactifs testés, seuls les lignosulfonates N14 et C12 ont répondu aux critères de sélection, à savoir une action déprimante sélective peu sensible aux conditions opératoires, et l'absence d'effet corrosif ou d'effet néfaste connu sur le recyclage. Une étude plus poussée des paramètres opératoires a donc été effectuée, en cellule pneumatique, pour ces deux lignosulfonates.

V.4. ETUDE COMPLEMENTAIRE EN CELLULE PNEUMATIQUE

La cellule pneumatique de 4 litres a l'avantage de permettre l'étude du comportement de particules plurimillimétriques à centimétriques, ce qui est impossible en tube Hallimond. Son utilisation, selon le mode opératoire décrit en deuxième partie, a pour objectif de valider et de compléter les résultats obtenus en tube Hallimond.

V.4.1. Paramètres opératoires

V.4.1.1. Concentration

L'objet de ce test est d'évaluer la quantité minimale de réactif permettant une séparation satisfaisante, c'est-à-dire la quantité minimale permettant une dépression maximale du PET. Les essais ont été réalisés avec des temps de conditionnement de 10 minutes et des concentrations variant de 1 g/l à 0,003 g/l. La masse d'échantillon introduite dans la cellule est de 30 g par essai.

	Concentration en lignosulfonate (g/l)		1	0.2	0.02	0.009	0.003
Taux de dépression (%)	N14	PVC	5.3		5.9		
		PET	99.8	100	99.8	94.3	96.8
	C12	PVC	3		3.1		
		PET	99.8		99.1		96

Tableau V.2: Taux de dépression des PVC et PET traités au N14 ou au C12 à différentes concentrations

Les résultats obtenus avec le lignosulfonate N14 (en solution dans de l'eau du robinet) ont montré que l'efficacité de la séparation diminue pour des concentrations inférieures à 0.02 g/l (~1 kg/t de plastiques). Des résultats équivalents sont observés avec le lignosulfonate C12 (Tableau V.2).

V.4.1.2. pH

L'objectif de ces essais est d'étudier l'influence du pH sur la dépression des plastiques par le lignosulfonate en solution (à 0.02 g/l) dans de l'eau du robinet. Les résultats de flottabilité sont présentés dans la figure V.14. Le temps de conditionnement est de 10 minutes.

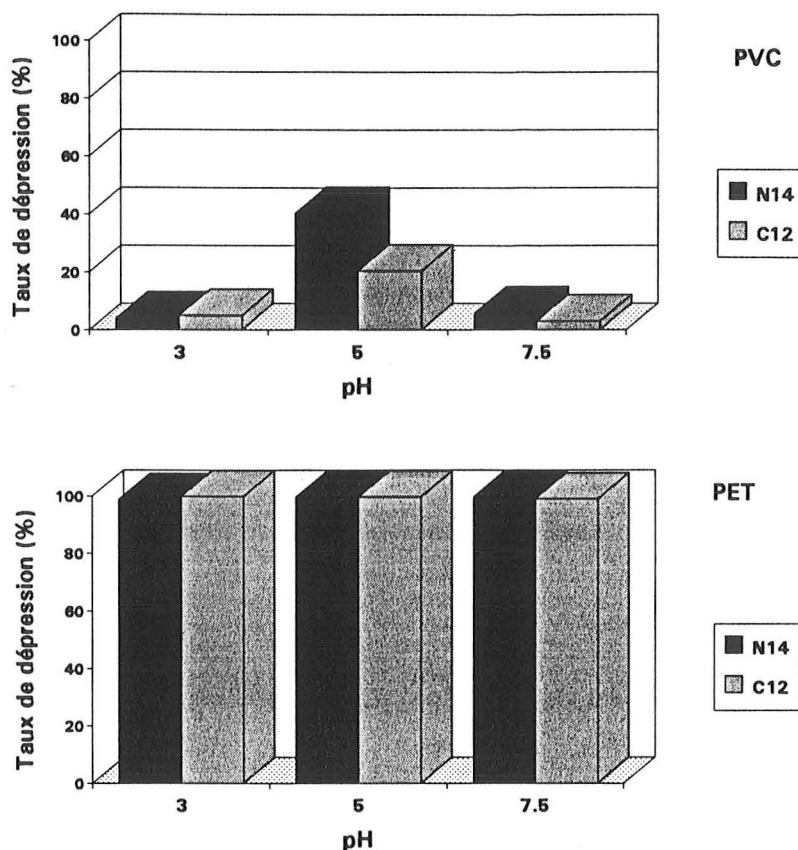


Figure V.14 : Influence du pH sur les taux de dépression du PVC et du PET traités soit au lignosulfonate N14, soit au lignosulfonate C12 (pendant 10 min.)

Alors que le pH semble n'avoir aucun effet sur la dépression du PET (quasi-totale), il a en revanche un effet sur la dépression du PVC. Plus particulièrement, on observe à pH 5 une dépression partielle du PVC, pour le lignosulfonate de sodium comme pour son homologue calcique.

V.4.1.3. Temps de conditionnement

Le but de ces essais est de regarder l'évolution du taux de dépression des plastiques pour des temps de contact de plus en plus courts (inférieurs à 10 minutes). Les solutions de conditionnement sont préparées à base d'eau du robinet et de lignosulfonate de sodium N14 à 0.02 g/l.

Pour le PET, les résultats obtenus pour des temps de conditionnement variant entre 10 minutes et 2 minutes montrent que le taux de dépression du PET reste très élevé (> 98 %), même pour des temps de conditionnement très courts. Pour le PVC, la baisse du temps de conditionnement ne permet toujours pas de le déprimer, et ce de façon logique.

Ces résultats montrent donc que l'action déprimante du lignosulfonate sur le PET est très rapide.

V.4.1.4. Granulométrie

La taille des particules est un paramètre important à prendre en compte, car les coûts de broyage en dépendent. La figure ci-dessous (Figure V.15) montre les taux de dépression des PVC et PET issus de différents broyages (Cf. 2ème partie).

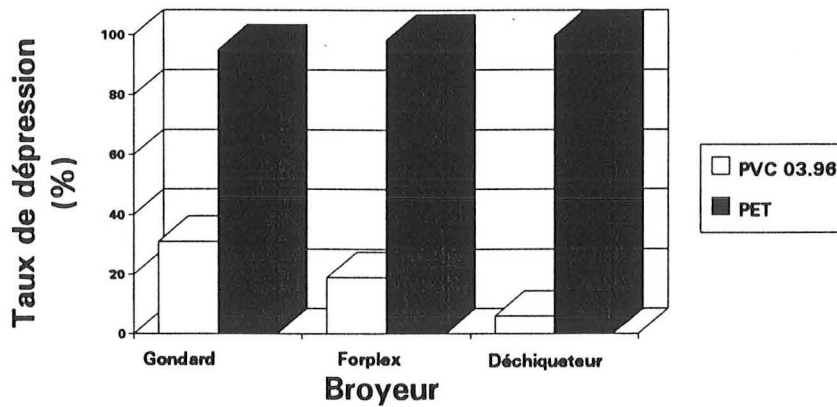


Figure V.15 : Influence de la taille des particules sur les taux de dépression des PVC et PET.

1: Particules inférieures à 2 mm (broyeur Gondard); 2: Particules entre 1 et 6 mm (broyeur Forplex); 3: Particules centimétriques (déchiqueteur).

Pour le PVC, le taux de dépression, faible dans le cas des particules déchiquetées, augmente avec la diminution de taille des particules. A l'inverse, les taux de dépression du PET diminuent avec la taille des particules. Les **particules centimétriques** semblent donc **plus favorables** à une séparation efficace du PVC et du PET.

Outre les phénomènes physico-chimiques, les essais sur les particules centimétriques (déchiqueteur) montrent l'existence de problèmes purement mécaniques liés à la forme de certaines particules. Ainsi, on rencontre des particules épaisses de PVC (correspondant à la base et au goulot de la bouteille), qui coulent, et des particules de PET pliées, qui piègent les bulles d'air et flottent. Une flottation préliminaire, sans conditionnement pourrait permettre d'éliminer les premières, alors que les secondes pourraient être éliminées en déprimant le PVC (par de l'amidon ou de l'acide tannique). Les résidus de flottation comprendraient les particules de PVC et de PET qui piègent l'air mécaniquement. Cela ajouterait cependant un étape au procédé de séparation.



Figure V.16 : Photo montrant la séparation de particules centimétriques de PVC (en haut) et du PET (en bas) en cellule pneumatique, après traitement dans une solution de lignosulfonate à 1g/l.

V.4.2. Sensibilité aux différences entre PVC

Le but de ces essais est de comparer le comportement de deux lots de PVC de formulation très légèrement différente. La figure ci-dessous (Figure V.17) montre les résultats de dépression obtenus avec les deux lots considérés : 01.96 et 03.96.

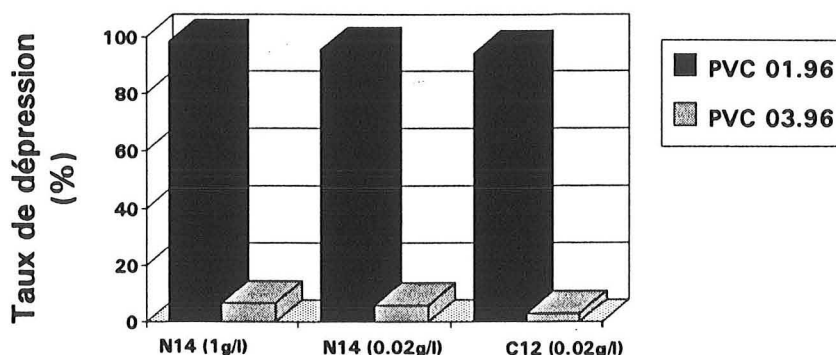


Figure V.17 : Comparaison des taux de dépression obtenus avec les PVC 01.96 et 03.96 traités au lignosulfonate N14, à 1g/l et 0.02g/l, et au lignosulfonate C12 à 0.02g/l.

On constate une différence de comportement drastique entre les deux PVC. Alors que le lot 03.96 n'est pas déprimé (mis à part quelques grosses particules épaisses), le PVC 01.96 est totalement déprimé, comme le PET.

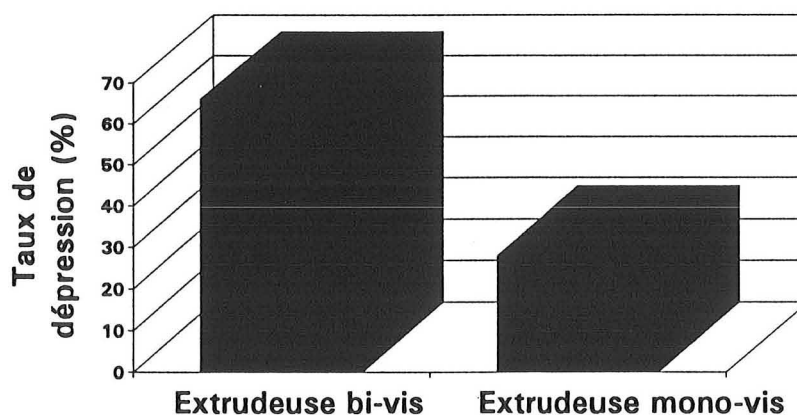


Figure V.18 : Influence du type d'extrusion sur la dépression du PVC (lot 09.96, de formulation différente des deux autres lots) par le lignosulfonate N14.

(Temps de conditionnement : 10 min., Concentration en lignosulfonate : 0.02g/l).

L'influence de l'extrusion a été regardée également. Le comportement à la dépression de deux lots de PVC, de même formulation, mais passés chacun dans une extrudeuse différente, est comparé (Figure V.18). Le lot testé (09.96) a une formulation légèrement différente par rapport aux autres résines.

Une différence de comportement nette se manifeste en fonction de l'extrusion. Pour l'interpréter, il convient de rappeler que l'extrudeuse bavis permet une meilleure

homogénéisation de la résine par rapport à l'extrudeuse monovis. De ce fait, les adjuvants (et plus particulièrement les lubrifiants externes) ne sont pas répartis de la même manière, ce qui pourrait expliquer la différence de dépression observée.

Ces différences de comportement entre des lots de formulation très légèrement différente, ou des lots de même nature mais extrudés différemment, mettent en évidence la **sensibilité de la méthode**.

Conclusion

Les essais en cellule pneumatique ont montré une action comparable des lignosulfonates N14 et C12 sur le PVC et PET. L'un et l'autre conviennent donc en vue des essais de séparation des deux plastiques par flottation. En revanche, leur action varie en fonction des lots de PVC testés. Ces différences de comportement des PVC incitent à mieux comprendre le mécanisme d'action des lignosulfonates utilisés.

Conclusion de la cinquième partie

Les essais en tube Hallimond ont permis de sélectionner des réactifs permettant une dépression sélective des plastiques. Ainsi une dépression sélective a pu être obtenue avec deux lignosulfonates (1 g/l, 10 min.) et la soude (5%, 19 h). Cette dernière n'a pas été retenue en raison de ses propriétés corrosives et de la longueur du temps de conditionnement. Comme les propriétés de mouillabilité le laissaient présager, cette sélectivité a été obtenue en déprimant le PET, tout en limitant les interactions sur le PVC. Les essais en cellule pneumatique ont confirmé l'action sélective des deux lignosulfonates C12 et N14 sélectionnés en tube Hallimond.

L'étude des paramètres a montré les résultats suivants :

- d'une part le comportement des plastiques vis à vis du pH est différent en tube Hallimond et en cellule pneumatique. Cela peut être dû à la différence de qualité d'eau utilisée (deminéralisée dans le premier cas, du robinet dans le deuxième cas). De plus, en cellule pneumatique, on observe un maximum de dépression à pH 5 pour le PVC traité au lignosulfonate (C12 comme N14).
- d'autre part, la concentration minimale efficace s'élève à 0.02 g/l, ce qui correspond à 1 kg de réactif par tonne de plastique.
- de plus, la meilleure séparation est obtenue pour les particules de taille centimétrique. Pour les tailles plus petites, la séparation est moins efficace.
- enfin, l'action des lignosulfonates est très rapide : un temps de conditionnement de quelques minutes suffit.

L'étude du comportement à la dépression de différents PVC a montré que tous les PVC ne réagissent pas de la même manière, certains étant déprimés, d'autre pas. La prochaine étape consiste donc à comprendre le mécanisme d'action des lignosulfonates, afin de mieux appréhender la dépression des plastiques et d'optimiser la séparation. Le lignosulfonate N14 a été choisi pour cette étude.

Sixième partie :

Etude du mécanisme d'action d'un lignosulfonate

Bien que l'action déprimante du lignosulfonate sur les plastiques soit connue depuis les années 70, la compréhension de son mécanisme d'action n'a fait l'objet de travaux que très récemment.

Même si les différents auteurs ne décrivent pas le mécanisme, il semble que les ions jouent un rôle certain. Ainsi, Pugh (1989) souligne que l'activation de surface par des cations de type Ca^{2+} , Fe^{2+} est suspectée pour diverses macromolécules. Fraunholz et al (1995), plus récemment, ont constaté l'augmentation de l'action déprimante du lignosulfonate sur l'ABS en relation avec l'accroissement de la valence des cations (bi- et trivalents) présents. Les anions, en revanche, n'auraient aucune influence, et ce, quelle que soit leur valence.

Cette action des ions est soulignée également dans l'étude du mécanisme d'adsorption du lignosulfonate pour son utilisation dans les boues de forage et comme adjuvant dans les ciments. Dans le premier cas (Siffert et Ferrand, 1972) (Siffert et al, 1973), il a été montré que l'interaction de la macromolécule avec une argile synthétique de type hectorite nickelifère est fonction du pH mais ne dépend pas du cation de la couche octaédrique de la phyllite. En milieu acide, le lignosulfonate se fixerait sur les surfaces latérales des cristallites argileux avec formation d'un coprécipité, par l'intermédiaire de liaisons semi-polaires au niveau des cations (Ni^{2+}) de la couche octaédrique. En milieu alcalin en revanche, les macromolécules organiques se fixeraient par pontage hydrogène sur les surfaces basales externes des cristallites argileux. Dans le cas de l'application du lignosulfonate comme adjuvant dans les ciments, les anions de lignosulfonate se concentreraient contre la couche formée par les ions calcium en surface des grains.

Cette partie propose, après avoir défini plus en détail le lignosulfonate (chimie, propriétés en solution), de vérifier l'importance des ions sur son action déprimante. Ensuite, l'étude des modifications des propriétés de surfaces (chimiques, énergétiques, électrocinétiques) nous permet une première approche du mécanisme d'adsorption du lignosulfonate.

VI.1. LIGNOSULFONATE

VI.1.1- Données du fabricant

Le lignosulfonate N14 utilisé dans cette étude de mécanisme d'action est un sel de sodium et d'ammonium. Sa composition globale est rappelée ci-dessous (Tableau VI.1).

Matières sèches (%)	Cendres (%)	Sodium (%)	Azote total (%)	Soufre total (%)	Sucres réducteurs (%)	pH en solution concentrée
95 +/-2	9	4	4	7	< 13	6.5 +/-0.5

Tableau VI.1 : Caractéristiques analytiques moyennes spécifiques du lignosulfonate considéré (% exprimés sur les matières sèches, valeurs données à titre indicatif)

C'est, comme l'ensemble des lignosulfonates utilisés, un réactif anionique.

VI.1.2- Propriétés en solution

Comme tous les lignosulfonates, le N14 est soluble dans l'eau, mais pas dans les solvants organiques y compris les alcools (Rosen, 1978). D'après Rosen (1978) et Ait Amer et al (1994), les lignosulfonates affectent peu la tension de surface de l'eau.

Nous avons vérifié l'influence du lignosulfonate N14 utilisé sur la tension de surface de solutions aqueuses pour des concentrations en réactif variant de 3 mg/l à 1g/l. Les essais ont été réalisés par tensiométrie dynamique (Cf. 2ème partie). La courbe obtenue (Figure VI.1) confirme la faible baisse de la tension de surface de la solution aqueuse pour des concentrations croissantes en lignosulfonate. D'autre part, on constate que les valeurs mesurées sont du même ordre de grandeur que celles de moussants tels que le MIBC.

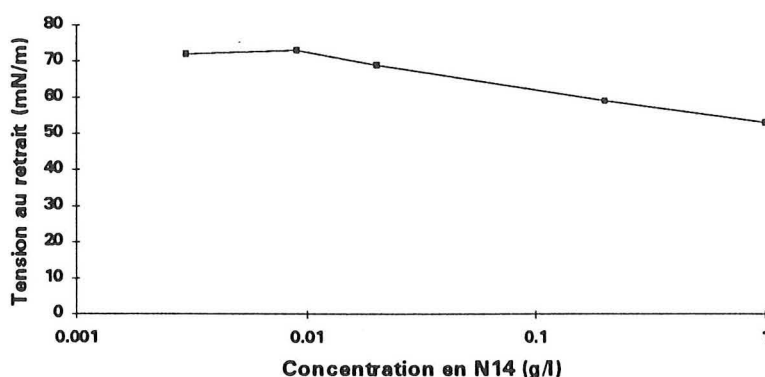


Figure VI.1 : Evolution de la tension superficielle de l'eau distillée en fonction de la concentration en lignosulfonate.

La même étude, à concentration donnée, en fonction du pH a montré quelques variations plus importantes (Figure VI.2), mais non significatives puisqu'elles semblent en fait plutôt dues à l'ajout de base (NaOH) ou d'acide (HCl) pour ajuster le pH. Ainsi, la mesure de la tension de surface de l'eau du robinet ajustée à pH 3 avec de l'acide chlorhydrique donne une tension interfaciale de l'ordre de 60 mN/m.

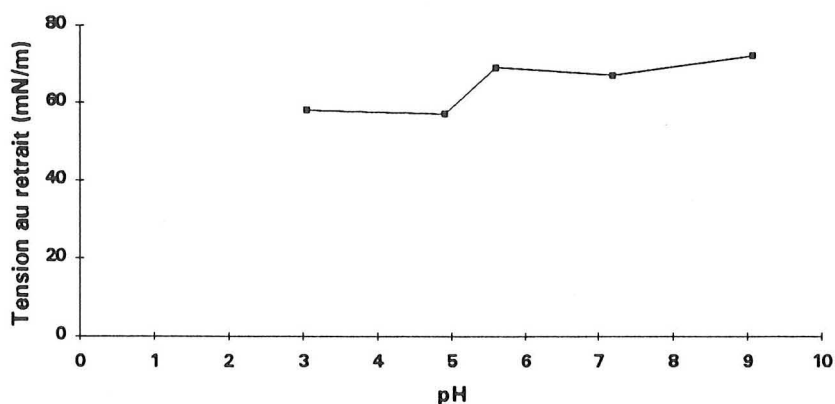


Figure VI.2 : Evolution en fonction du pH de la tension superficielle d'une solution aqueuse à 0.02g/l en lignosulfonate.

Par ailleurs, nous avons constaté que, en solution de moyennement à peu concentrée, le lignosulfonate produit peu de mousses. En revanche, pour des concentrations de l'ordre de 1 g/l (ou plus), il est doté d'un réel pouvoir moussant.

VI.1.3- Configuration de la molécule

La macromolécule de lignosulfonate (Figure VI.3) est décrite comme un réseau aux caractéristiques bi- et tridimensionnelles (Pugh, 1989) d'hydrocarbures hydrophobes pontés ayant les groupements sulfonates hydrophiles en surface (Rezanowich et Goring, 1960).

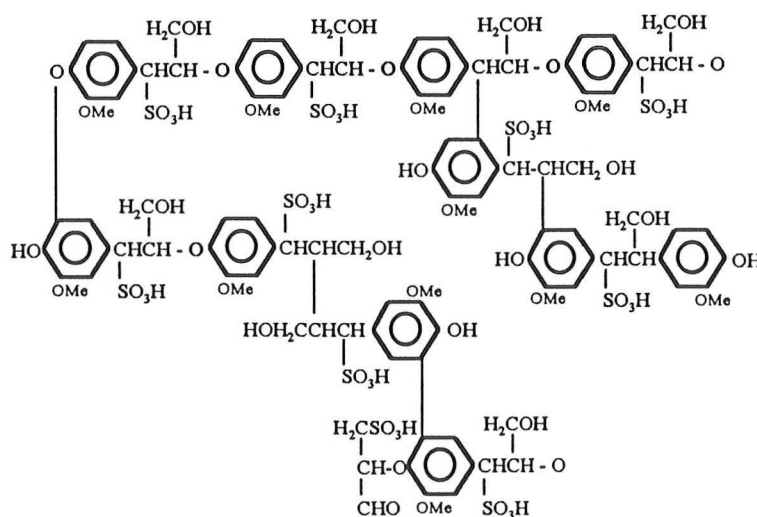


Figure VI.3 : Schéma montrant la complexité de la macromolécule de lignosulfonate, et ne prenant pas en compte les dissociations des groupements en solution (d'après Pugh, 1989)

La configuration de la macromolécule (degré d'hydratation, flexibilité) est influencée par le pH et la force ionique de la solution (Pugh, 1989). La forme de la molécule n'est pas connue mais il se pourrait qu'elle se comporte comme une sphère rigide ou un ellipsoïde de faible rapport axial. Les groupements sulfonates chargés sont probablement répartis sur toute la surface de la molécule. En effet, la molécule est plutôt flexible et les répulsions électrostatiques entre les groupes chargés à la surface ont sans doute tendance à les distribuer aussi loin que possible les uns des autres (Le Bell, 1984). Une distribution idéale serait hexagonale (Figure VI.4).

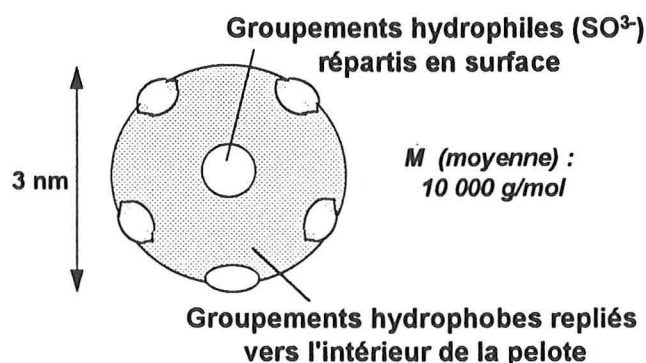


Figure VI.4 : Forme probable du lignosulfonate en solution aqueuse (d'après Le Bell, 1984)

La densité de charge de la molécule de lignosulfonate est à peu près constante (5.5 - 6.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) et ne dépend pas systématiquement de la masse moléculaire ou du degré de sulfonation.

L'aire moyenne disponible par groupe sulfonaté sur la molécule de lignosulfonate est de l'ordre de 2.5 - 3 nm^2 , c'est-à-dire que la distance centre à centre entre les groupes sera de l'ordre de 1.5 - 1.7 nm. L'aire estimée occupée par un groupe sulfonaté est d'environ 0.3 nm^2 . De ce fait, la surface est couverte de charges en des points assez éloignés (Le Bell, 1984).

VI.1.4- Analyses chimiques

Les lignosulfonates n'ont pas de structure établie donc pas de formule stricte. La composition moyenne en groupements fonctionnels est comme suit :

méthoxyl : 12-15 %	carboxyl : 0.3-0.5 %
phénol : 5-6 %	sulfogroupes : 15-17 %
carbonyl : 0.2-0.3 %	

Les sulfogroupes sont responsables de la solubilité et de la nature polyélectrolytique de la macromolécule (Nedosvitii et al, 1994).

Afin de préciser la composition chimique (éléments, groupements) du lignosulfonate que nous avons utilisé, des analyses chimiques ont été réalisées par ESCA et par spectroscopie IR. Les résultats sont décrits dans le tableau VI.2. Les spectres IR et les données ESCA complètes sont proposés en annexe 14.

En ce qui concerne les groupements, on retrouve le phénol, le sulfonate, voire du carboxyl dont la présence est plus ou moins controversée dans la littérature. Parmi les éléments, on retrouve bien sûr le carbone et l'oxygène comme composantes majoritaires, et du soufre. L'azote détecté correspond aux groupements ammoniaqués que contient ce lignosulfonate. Enfin, la proportion en sodium est nettement supérieure à celle du calcium.

ESCA

O/C	S/C	N/C	Na/C	Ca/C
0.57 (+/- 0.03)	0.074 (+/- 0.02)	0.049 (+/- 0.004)	0.066 (+/- 0.025)	0.01 (+/- 0.001)
Noyau	C-O	C=O		
55 %	39 %	6 %		

IRTF

Position du pic en nombre d'onde (cm^{-1})	Groupements associés
1591	noyau aromatique
1030	C-O du phénol
600 à 642	C-H du phénol
1106 à 1141	SO ₃ (sulfonate)
1419 à 1447	C-H
~ 1700	COO (carboxyle)

Tableau VI.2 : Résultats d'analyse ESCA et IRTF pour le lignosulfonate N14

VI.2. HYDROPHILISATION LIEE A LA PRESENCE DE CATIONS BIVALENTS

L'influence des ions, et plus particulièrement des cations, sur l'action déprimante du lignosulfonate N14 a été étudiée par flottation. La démarche utilisée et les résultats obtenus sont décrits ci-dessous. Une corrélation avec les résultats de mouillabilité a permis d'évaluer l'effet hydrophilisant de la macromolécule et ses variations en fonction des ions.

VI.2.1. Influence des ions sur l'action déprimante du lignosulfonate

Une première série d'essais a consisté à comparer l'action déprimante du lignosulfonate en solution dans de l'eau distillée et dans de l'eau du robinet (Figure VI.5).

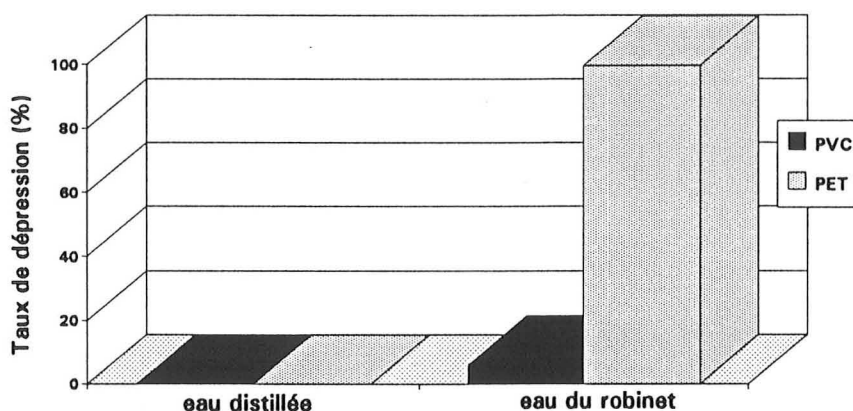


Figure VI.5 : Comparaison de l'action déprimante du lignosulfonate N14 en eau distillée et en eau du robinet, pour le PVC 03.96 et le PET

Une nette différence de comportement a été observée. Alors qu'aucune action déprimante n'a été observée avec la solution préparée avec de l'eau distillée, l'action déprimante est bien marquée quand on utilise de l'eau du robinet.

Or les deux eaux se différencient par leur contenu ionique. L'analyse de l'eau du robinet (Annexe 15) a montré la présence de 40 mg/l de Ca^{++} , 20 mg/l de Na^+ , 6 mg/l de Mg^{++} et 4 mg/l de K^+ , pour les cations les plus courants, et 126 mg/l de HCO_3^- , 21 mg/l de Cl^- , 41 mg/l de SO_4^{2-} et 3 mg/l de NO_3^- , pour les anions les plus fréquents.

Etant donné leur caractère négatif, il est peu probable que les anions aient une influence majeure sur les interactions entre la surface des plastiques, PVC ou PET, à caractère électronégatif (Cf. partie IV), et le lignosulfonate N14, à caractère anionique. Les essais réalisés avec HCl, H_2SO_4 vont dans ce sens. On s'est donc intéressé en priorité au rôle des cations.

Une deuxième série d'essais de flottation a été réalisée afin d'évaluer l'influence de chacun des principaux cations présents dans l'eau du robinet : Ca, Mg, Na, K. Pour chacun des essais, l'un des cations est ajouté préalablement à la solution de lignosulfonate, préparée avec de l'eau distillée, de manière à ce que cet ion soit présent à la même concentration que dans l'eau du

robinet. Les réactifs suivants ont été utilisés : CaCl_2 en granulé, NaCl en poudre, KCl et $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

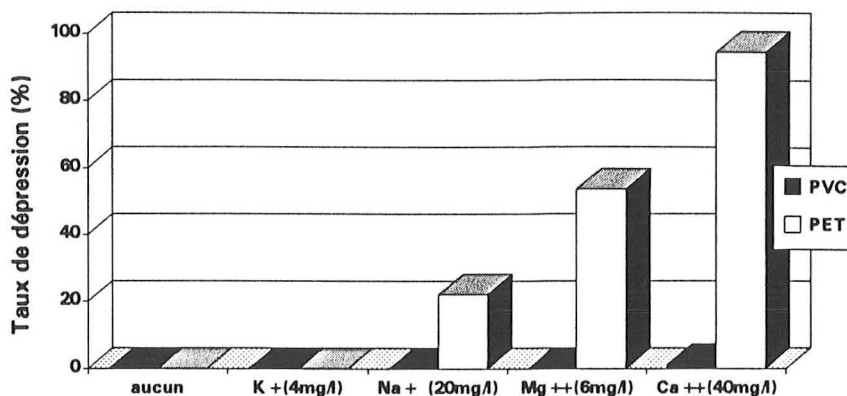


Figure VI.6 : Influence de quelques ions (aux concentrations de l'eau du robinet) sur l'action déprimante du lignosulfonate (0.02 g/l) pour le PVC 03.96 et le PET

Les résultats (Figure VI.6) montrent une nette influence du calcium à 40 mg/l sur la capacité déprimante du lignosulfonate sur le PET, un rôle notable du magnésium (6 mg/l seulement !), une moindre influence du sodium et aucun effet du potassium (4 mg/l seulement). Quant au PVC, aucun des cations présents ne permet sa dépression par le lignosulfonate, à l'exception du calcium qui engendre une légère action. Il ressort de ces essais que les cations bivalents ont une influence plus marquée que les cations monovalents sur l'action déprimante du lignosulfonate.

Afin de vérifier ce résultat, une troisième série d'expériences a été menée, en utilisant différentes charges équivalentes, à partir des cations mono- et bivalents analysés dans l'eau du robinet.

Les résultats (Figure VI.7) obtenus pour le PET confirment l'influence bien plus marquée des cations bivalents par rapport aux cations monovalents sur l'action déprimante du lignosulfonate. Cette influence est moins nette sur le PVC.

D'autre part, la dépression du PVC croît significativement avec l'augmentation de la charge équivalente des cations bivalents, mais reste faible en comparaison de celle du PET, qui atteint un maximum rapidement. Il semble donc que le mode d'action du lignosulfonate diffère entre les deux plastiques.

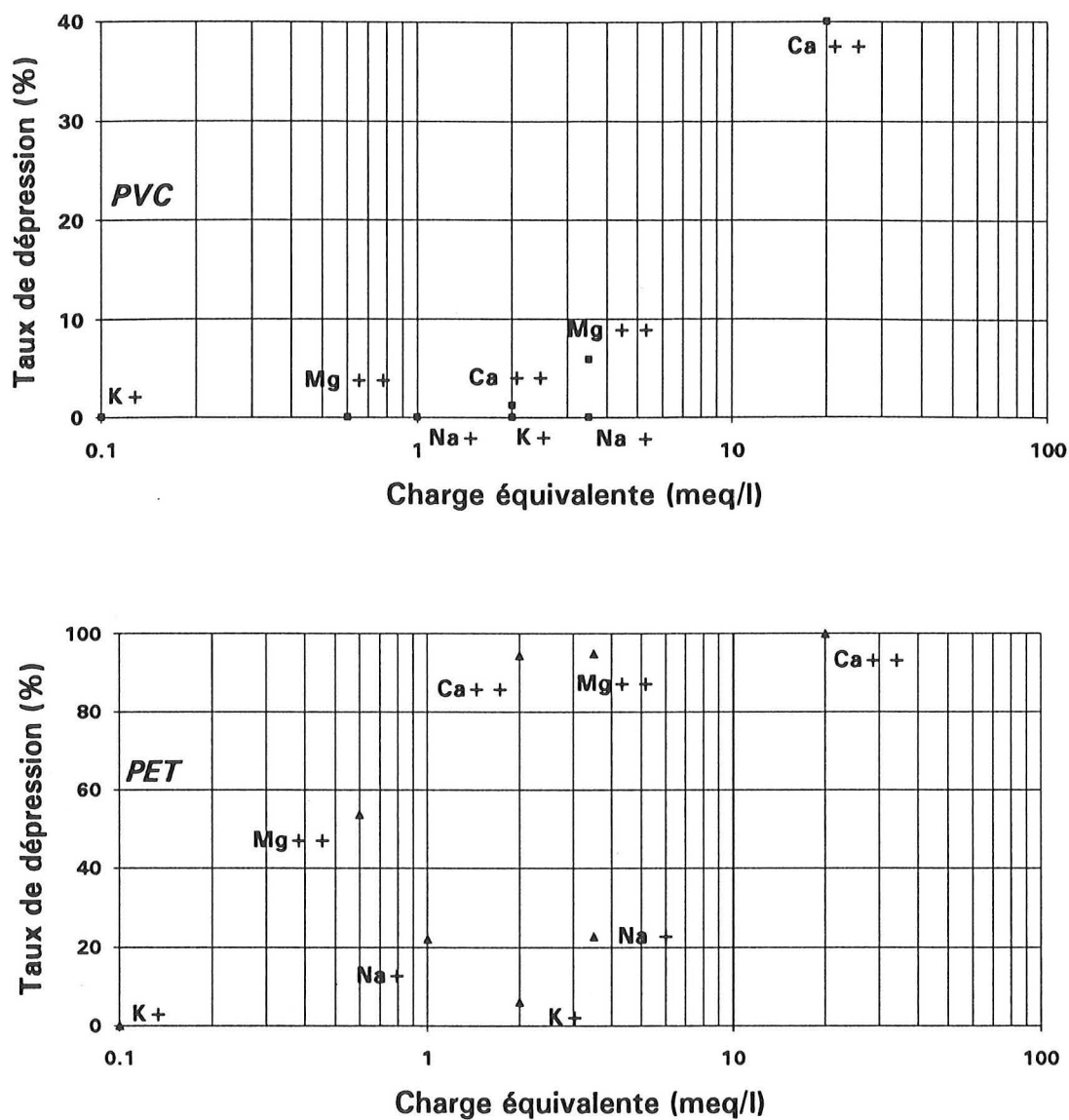


Figure VI.7: Influence de cations mono- et bivalents sur l'action déprimante du lignosulfonate N14 (0.02 g/l) sur le PVC 03.96 et le PET.

L'ensemble de ces résultats montre donc que les cations bivalents jouent un rôle capital dans l'action déprimante du lignosulfonate.

VI.2.2. Corrélation avec les résultats de mouillabilité

Les essais de mouillabilité (tensiométrie dynamique) ont été réalisés dans le but d'évaluer l'hydrophilisation induite par le traitement au lignosulfonate.

Suite aux résultats de flottation, on s'est dans un premier temps intéressé à l'influence des cations. Les résultats obtenus pour le PVC et le PET sont présentés dans les histogrammes de la figure VI.8. Rappelons à ce sujet que les sites hydrophiles de surface influencent fortement l'angle au retrait, et les sites hydrophobes l'angle à l'avancée. La variation de mouillabilité est liée au cosinus de l'angle. On s'intéressera plus particulièrement à l'angle au retrait car il est important en flottation. En effet, lorsque la bulle d'air arrive en contact avec la particule, celle-ci est recouverte d'un film d'eau. La mise en contact bulle-particule est équivalente à l'émersion dans l'air de la plaque immergée dans l'eau, qui est opérée pour la mesure de l'angle au retrait.

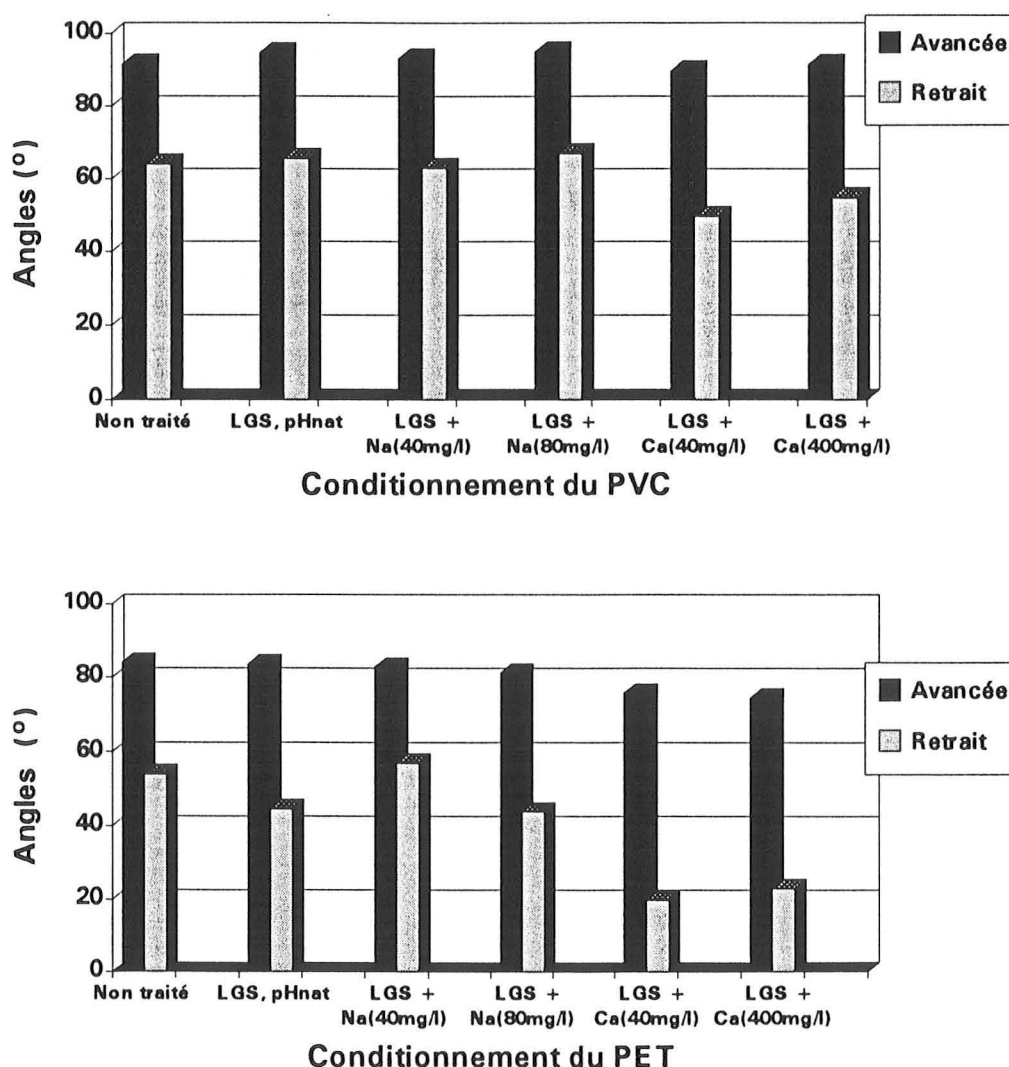


Figure VI.8 : Influence du couplage ion/lignosulfonate sur les angles de contact à l'avancée et au retrait des PVC (haut) et PET (bas). Solutions préparées avec de l'eau bidistillée ; angles mesurés par rapport à l'eau bidistillée ; concentration en lignosulfonate N14 dans la solution de conditionnement : 0.02 g/l.

Pour le PVC traité au lignosulfonate (sans ajout d'ions), on ne constate aucune modification des angles de contact à l'avancée et au retrait. Il n'y a donc aucune hydrophilisation de surface. Pour le PET en revanche, le traitement au lignosulfonate induit une baisse de l'ordre de 10 degrés de l'angle au retrait, alors que l'angle à l'avancée n'évolue pas. Il y a donc une légère hydrophilisation de la surface du PET. A l'ESCA, on a pu montrer une légère adsorption de lignosulfonate sur le PET traité dans une solution de lignosulfonate préparée à partir d'eau bidistillée. S'il existe une adsorption de lignosulfonate sur le PVC, elle est trop faible pour être détectée.

Lorsque du sodium (40 ou 80 mg/l) est ajouté à la solution de conditionnement, les angles de contact du PVC ne changent pas. Pour le PET, les résultats avec 80 mg/l de Na sont équivalents à ceux obtenus avec le lignosulfonate seul. L'absence de diminution de l'angle au retrait pour une concentration en sodium de 40 mg/l n'est pas expliquée. Il se produit peut-être un changement de conformation de la macromolécule de lignosulfonate.

L'ajout de calcium (40 mg/l) à la solution de lignosulfonate provoque des évolutions plus marquées des angles de contact. Pour le PVC, comme pour le PET, on observe une baisse des angles de contact au retrait, de l'ordre d'une dizaine de degrés pour le PVC et d'une trentaine de degrés pour le PET. L'hydrophilisation des surfaces de PET est donc nettement plus marquée que celle du PVC. Une baisse significative de l'angle à l'avancée du PET se produit également.

La plus forte concentration en calcium (400 mg/l) ne semble pas induire d'hydrophilisation plus poussée qu'à 40 mg/l, alors qu'en flottation, la dépression du PVC est très faible à 40 mg/l de calcium et de l'ordre de 40 % avec 400 mg/l de calcium.

La légère hydrophilisation du PVC par le lignosulfonate couplé au calcium à 40 mg/l permettrait d'expliquer la dépression des grosses particules épaisses de PVC lors des essais de flottation. En revanche, on n'explique pas la dépression partielle du PVC lorsque la concentration en calcium augmente (400 mg/l). Peut-être s'agit-il d'un autre mode d'action du calcium.

En résumé, on constate donc une hydrophilisation de surface plus marquée du PET que du PVC, par le lignosulfonate. De plus, le rôle des cations type Ca^{2+} dans l'hydrophilisation des surface apparaît clairement. Une bonne corrélation des résultats de flottation et de mouillabilité est observée, sauf pour le PVC pour une concentration en calcium de 400 mg/l.

La deuxième série de mesure a été réalisée en utilisant de l'eau du robinet. Une comparaison du comportement des deux PVC 03.96 et 01.96 a également été effectuée. Les résultats sont reportés dans la figure VI.9.

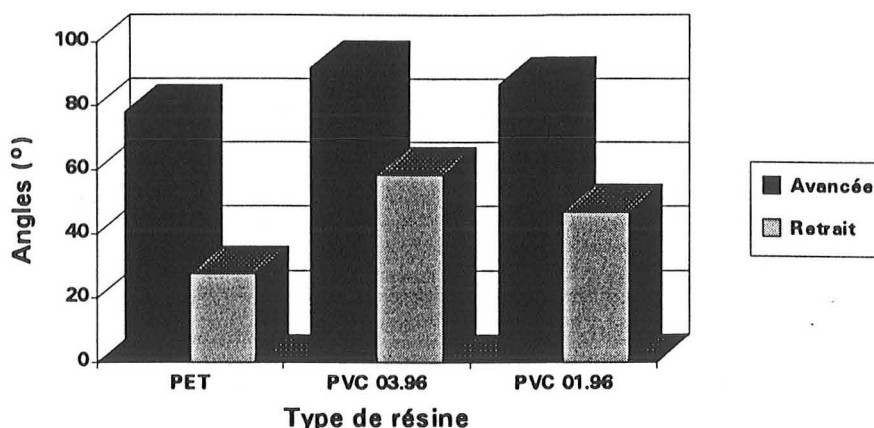


Figure VI.9 : Angles de contact dynamique (mesurés par rapport à l'eau du robinet) induits par un conditionnement dans une solution à base de lignosulfonate (0.02 g/l) et d'eau du robinet sur le PET et deux PVC (03.96 et 01.96)

On constate donc, après conditionnement dans la solution de lignosulfonate N14 à 0.02 g/l préparée avec de l'eau du robinet, un écart de 30° entre les angles au retrait du PET et du PVC 03.96. Même si les angles sont supérieurs de quelques degrés par rapport à ceux obtenus après conditionnement dans la solution préparée à partir d'eau distillée et de calcium, l'écart entre les angles est le même, tout comme le résultat de séparation.

D'autre part, l'angle au retrait du PVC 01.96 est inférieur d'une dizaine de degrés par rapport à celui du PVC 03.96. Le lignosulfonate provoque donc une hydrophilisation plus importante du PVC 01.96, ce qui permettrait d'expliquer la dépression de ce dernier. La différence entre les angles au retrait du PVC 01.96 et du PET reste tout de même relativement importante : environ 20°. La différence est en revanche plus faible pour les angles à l'avancée (<10°). La différence d'hydrophilisation, estimée à partir du cosinus des angles entre les deux PVC 03.96 (non déprimé) et 01.96 (déprimé) est significative, mais elle est moins importante que l'écart entre le PVC 01.96 et le PET (0.15 contre 0.20). La séparation du PET et du PVC 01.96 devrait donc être possible (Cf. 7ème partie).

Les mêmes essais ont été réalisés en mesurant les angles de contact par rapport à la solution de flottation (1/4 solution de conditionnement, 3/4 d'eau). Des résultats équivalents ont été obtenus.

VI.3. ADSORPTION DE LIGNOSULFONATE - COADSORPTION DE CALCIUM

Nos travaux ayant mis en évidence le rôle capital joué par les cations de calcium dans l'hydrophilisation des plastiques par le lignosulfonate, il est important de regarder s'il y a, ou non, adsorption du lignosulfonate et coadsorption de calcium. Dans ce cadre, du fait de la faible surface spécifique des plastiques, même broyés, il est difficile d'utiliser les méthodes classiques d'étude de l'adsorption telles que les isothermes déterminés par la méthode des restes. En effet, les essais menés selon cette méthode par Fraunholz et al (1996) n'ont donné aucun résultat.

L'idée développée ici pour essayer de mettre en évidence l'adsorption du lignosulfonate est de s'appuyer sur les modifications chimiques de surface, induites par un tel phénomène. La difficulté dans ce cadre est liée à la nature proche du lignosulfonate et des plastiques : ce sont des matériaux polymères organiques, qui présentent les mêmes composantes de base (C, O). Toutefois, le lignosulfonate est caractérisé par rapport aux plastiques par son contenu en soufre. L'identification de soufre en surface des plastiques traités au lignosulfonate est donc le seul indice chimique permettant d'étayer l'hypothèse de l'adsorption du réactif.

Le calcium étant issu essentiellement non pas du lignosulfonate, des PVC ou du PET, mais de l'eau du robinet, sa détection en surface des plastiques indiquerait bien son adsorption.

L'analyse par spectroscopie IR (mode RTA sur plaques) n'a donné aucun résultat. En revanche, des résultats intéressants ont été obtenus par ESCA.

VI.3.1. Modification des propriétés chimiques de surface : étude par ESCA

Le principe de l'ESCA est détaillé dans la deuxième partie (Cf. II.1). Le mode de préparation des échantillons a été le suivant :

Les échantillons de plastiques (10 x 3 mm), découpés directement dans la masse de bouteilles neuves, lavés à l'eau distillée puis séchés, sont conditionnés pendant 10 minutes, sous agitation forte (1000 tr/min), dans 100 ml de solution de lignosulfonate N14. Ensuite, après 5 minutes de repos dans la solution, ils sont immédiatement séchés sur du papier absorbant (sans frottement). Cette opération ne permet pas l'évaporation de gouttes de solution de conditionnement à la surface des plastiques. Les échantillons sont ensuite placés sur le porte-échantillon et plongés dans la chambre d'analyse.

VI.3.1.1. Adsorption de lignosulfonate - Coadsorption de calcium

Le tableau VI.3 présente une comparaison des résultats d'analyse ESCA obtenus sur des échantillons de PVC et PET non traités d'une part, et traités dans une solution de lignosulfonate (1 g/l) préparée à partir d'eau du robinet (contenant 40 mg/l de calcium) d'autre part.

Tout d'abord, on constate l'apparition de soufre sur les surfaces traitées : alors que le taux S/C est inférieur à la limite de détection pour les témoins, il devient significatif sur les échantillons traités. Il passe ainsi à 0.006 et 0.004 pour le PET et le PVC 03.96 respectivement. Ces

résultats confirment l'adsorption du lignosulfonate sur les surfaces de plastiques. Cette adsorption n'est en revanche pas sélective.

Plastique	Traitement	O/C	S/C	N/C	Cl/C	Ca/C
PVC 03.96	Témoins	0.13 +/- 0.02	<0.001	0.008 +/- 0.001	0.14 +/- 0.03	parfois (0.003)
	Traité N14 (1g/l) + eau du robinet	0.17 +/- 0.01	0.004 +/- 0.001	0.007 +/- 0.003	0.09 +/- 0.01	0.007 +/- 0.002
PET	Témoins	0.39 +/- 0.02	< 0.001	0.004 +/- 0.003	-	-
	Traité N14 (1g/l) + eau du robinet	0.35 +/- 0.02	0.006 +/- 0.002	0.008 +/- 0.002	-	0.006 +/- 0.002

Tableau VI.3 : Comparaison des résultats ESCA (rapports élémentaires) pour les plastiques témoins et traités dans une solution de lignosulfonate N14 (1 g/l) préparée à partir d'eau du robinet contenant 40 mg/l de calcium.

D'autre part, on note une apparition nette de calcium : alors que les témoins de PET ne présentent pas de calcium et que ceux de PVC 03.96 n'en contiennent pas systématiquement, les surfaces traitées montrent un taux Ca/C de l'ordre de 0.006 à 0.007 en moyenne. Il semble donc que le calcium s'adsorbe en même temps que le lignosulfonate.

Les données liées à l'azote ne sont pas exploitables en raison de sa présence sur les surfaces non traitées et de l'écart type enregistré.

En ce qui concerne l'évolution du rapport O/C, on constate une très légère augmentation pour le PVC traité par rapport au PVC non traité, et une légère diminution pour le PET traité par rapport aux témoins.

Enfin, le rapport Cl/C semble diminuer, ce qui correspondrait au masquage d'une partie des Cl par le lignosulfonate adsorbé.

L'évolution de la chimie de surface des PVC et PET traités est donc principalement marquée par l'apparition de soufre, due à l'adsorption du lignosulfonate, et par la présence de calcium, issu de l'eau du robinet. L'adsorption n'est pas sélective, bien que nous ayons observé une sélectivité de la séparation en cellule pneumatique entre le PET et le PVC 03.96. Les résultats semblent toutefois indiquer qu'une moindre quantité de lignosulfonate s'adsorbe sur le PVC en comparaison du PET.

VI.3.1.2. Part de calcium adsorbé liée à l'adsorption de lignosulfonate

Afin de vérifier si l'adsorption du calcium est bien liée à celle du lignosulfonate, des analyses de la chimie de surface ont été réalisées sur des échantillons de plastiques traités à l'eau du robinet. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau VI.4.

Plastique	Traitement	O/C	Ca/C	Cl/C
PVC 03.96	Témoins	0.13 +/- 0.02	parfois (0.003)	0.14 +/- 0.03
	Traité eau du robinet	0.11 +/- 0.00	0.002 +/- 0.000	0.11 +/- 0.01
PET	Témoins	0.39 +/- 0.02	-	
	Traité eau du robinet	0.33 +/- 0.02	0.002 +/- 0.001	

Tableau VI.4 : Analyse ESCA du taux de calcium adsorbé par les plastiques plongés dans l'eau du robinet (Ca : 40 mg/l).

Suite au traitement en présence de calcium à 40 mg/l (eau du robinet), on constate une apparition de calcium sur les surfaces des plastiques. Le taux Ca/C, de l'ordre de 0.002, reste toutefois significativement inférieur au taux observé après un traitement au lignosulfonate plus calcium (Ca/C=0.007).

Notons également qu'une petite partie du calcium peut provenir du lignosulfonate, qui en contient un peu à l'origine : Ca/C = 0.009. Or le taux S/C estimé pour le lignosulfonate en poudre est de l'ordre de 0.075, d'où un taux calculé Ca/S de 0.12.

Sur le PET, le taux S/C vaut 0.006. Or tout le soufre provient du lignosulfonate. La quantité maximale de calcium pouvant provenir du lignosulfonate est donc de 10 fois inférieure à celle du soufre, et représente donc une infime partie du calcium adsorbé sur le plastique.

Il ressort donc de ces mesures que la majorité du calcium adsorbé est effectivement liée à l'adsorption de lignosulfonate, et provient de la solution.

On remarquera la baisse du rapport O/C pour le PET (voire pour le PVC, mais de façon moins nette) traité dans l'eau du robinet. Cela pourrait correspondre à la réaction ester + eau = acide + alcool.

VI.3.1.3. Influence de la qualité de l'eau (quantité d'ions)

Dans le but d'étudier l'influence du contenu ionique sur la quantité de lignosulfonate adsorbé, (et étayer le résultat précédent) des analyses ont été menées sur des échantillons traités dans des solutions de lignosulfonate (1 g/l) préparées avec de l'eau désionisée partiellement (faible contenu ionique) et avec de l'eau bidistillée (pas d'ions). Les résultats sont présentés dans le tableau VI.5.

Plastique	Traitement	O/C	S/C	N/C	Ca/C	Cl/C
PVC 03.96	Témoins	0.13 +/- 0.02	<0.001	0.008 +/- 0.001	parfois (0.003)	0.14 +/- 0.03
	Traité N14 (1g/l) + eau désionisée	0.16 +/- 0.02	0.002 +/- 0.001	0.009 +/- 0.003	nd	nd
	Traité N14 (1g/l) + eau du robinet	0.17 +/- 0.01	0.004 +/- 0.001	0.007 +/- 0.003	0.007 +/- 0.002	0.09 +/- 0.01
PET	Témoins	0.39 +/- 0.02	< 0.001	0.004 +/- 0.003	-	
	Traité N14 (1g/l) + eau bidistillée	0.31 +/- 0.015	0.002 +/- 0.001	0.013 +/- 0.005	-	
	Traité N14 (1g/l) + eau désionisée	0.31 +/- 0.01	0.004 +/- 0.002	0.010 +/- 0.002	nd	
	Traité N14 (1g/l) + eau du robinet	0.35 +/- 0.02	0.006 +/- 0.002	0.008 +/- 0.002	0.006 +/- 0.002	

Tableau VI.5 : Influence de la qualité de l'eau sur la quantité de soufre et de calcium détectés en surface des PVC et PET traités au lignosulfonate.

Les variations du rapport S/C montrent que la quantité de lignosulfonate adsorbé est d'autant plus faible que la solution contient moins d'ions. Ainsi, pour le PET, alors que le taux S/C est de 0.006 quand la solution de conditionnement est préparée à partir d'eau du robinet, il n'est plus que de 0.004 avec de l'eau partiellement désionisée et de 0.002 avec de l'eau bidistillée.

On note aussi une augmentation du taux d'oxygène sur les surfaces de PVC et PET traitées au lignosulfonate (Tableau VI.5) par rapport aux surfaces traitées simplement à l'eau (Tableau VI.4). L'oxygène supplémentaire est sans doute apporté par le lignosulfonate qui en contient un taux plus important que les plastiques.

VI.3.1.4. Influence de la concentration en lignosulfonate

Toujours pour étayer l'hypothèse précédente, des échantillons de plastiques conditionnés dans des solutions de lignosulfonate N14 à 1 g/l et 0.02 g/l, préparées à partir d'eau du robinet, ont été analysés. Les résultats sont présentés ci-après (Tableau VI.6).

ESCA	O/C	S/C	N/C	Ca/C	Cl/C
Témoins PVC 03.96	0.13 +/- 0.02	<0.001	0.008 +/- 0.001	parfois (0.003)	0.14 +/- 0.03
PVC traité N14 (1g/l) + eau du robinet	0.17 +/- 0.01	0.004 +/- 0.001	0.007 +/- 0.003	0.007 +/- 0.002	0.09 +/- 0.01
PVC traité N14 (0.02g/l) + eau du robinet	0.16 +/- 0.01	0.002 +/- 0.000	0.006 +/- 0.003	0.006 +/- 0.001	0.11 +/- 0.04
Témoins PET	0.39 +/- 0.02	< 0.001	0.004 +/- 0.003	-	
PET traité N14 (1g/l) + eau du robinet	0.35 +/- 0.02	0.006 +/- 0.002	0.008 +/- 0.002	0.006 +/- 0.002	
PET traité N14 (0.02g/l) + eau du robinet	0.36 +/- 0.04	0.003 +/- 0.001	0.008 +/- 0.003	0.003 +/- 0.001	

Tableau VI.6 : Influence de la concentration en lignosulfonate sur les quantités de soufre et de calcium détectées en surface des plastiques traités.

On constate d'une part, pour le PET comme pour le PVC, que la baisse de concentration (50 fois) induit une division par deux seulement du rapport S/C : 0.006 à 0.003 pour le PET, 0.004 à 0.002 pour le PVC. Le rapport Ca/C est également divisé par deux dans le cas du PET (0.006 à 0.003), ce qui tendrait à confirmer le lien étroit entre l'adsorption du lignosulfonate et celle du calcium. En revanche, pour le PVC, le taux Ca/C passe de 0.007 à 0.006, ce qui semblerait traduire un comportement un peu différent.

Remarque : Lors de la préparation des échantillons, les particules conditionnées sont séchées avant analyse, par contact avec un chiffon. On pouvait donc craindre que ce mode de séchage ne laisse des traces résiduelles de lignosulfonate évaporé de restes de solutions. Le fait que, pour un rapport de concentration en lignosulfonate de 50, le rapport des taux de soufre en surface n'est que de 2, élimine nos craintes.

Il apparaît donc que les adsorptions de lignosulfonate et de calcium sont étroitement liées. Il semble de plus que le calcium intervienne directement dans le mécanisme d'adsorption du lignosulfonate.

VI.3.1.5- Influence de la chimie de surface des polymères

On constate une différence de comportement entre les PVC. Alors que le lot 03.96 n'est pas du tout déprimé (mis à part quelques grosses particules épaisses, pour lesquelles la non-flottation serait plus liée à des paramètres physiques -particules trop lourdes-, qu'à une hydrophilisation des surfaces), le PVC 01.96 est totalement déprimé, comme le PET. Les PVC 09.96 bivis et monovis ont un comportement intermédiaire (taux de dépression de 70% et 30 % respectivement).

Or la différence essentielle entre les PVC 01.96 et 03.96 réside dans le lubrifiant externe. L'analyse des surface à l'ESCA (Tableau VI.7) a montré un rapport O/C équivalent pour les deux résines et une présence de calcium aléatoire du même ordre de grandeur. La principale différence entre les deux surfaces est leur contenu en chlore. Le PVC 01.96, qui est déprimé par le N14, a un taux de chlore (Cl/C=0.23) en surface plus élevé que le PVC 03.96 (Cl/C=0.14), qui n'est pas "dépressible".

La différence entre les PVC 09.96 réside seulement dans le mode d'extrusion. En surface, on constate, comme pour les deux autres résines citées, un taux de chlore plus faible pour le plastique le moins "dépressible".

ESCA	O/C	S/C	N/C	Cl/C	Ca/C
Témoins PVC 01.96	0.14 +/- 0.03	<0.001	0.005 +/- 0.002	0.23 +/- 0.04	parfois (0.004)
Témoins PVC 03.96	0.13 +/- 0.02	<0.001	0.008 +/- 0.001	0.14 +/- 0.03	parfois (0.003)
Témoin PVC 09.96 bivis	0.08 +/- 0.02	parfois (0.002)	< 0.001	0.25 +/- 0.05	parfois (0.003)
Témoin PVC 09.96 monovis	0.12 +/- 0.01	< 0.001		0.14 +/- 0.02	0.002 +/- 0.001

Taux de dépression : PVC 01.96 > PVC 09.96 (bi-vis) > PVC 09.96 (monovis) > PVC 03.96

Tableau VI.7 : Analyses de la chimie de surface par ESCA des lots de PVC 01.96, 03.96 et 09.96 (bivis et monovis). Comparaison avec le classement par taux de dépression décroissant des plastiques traités au lignosulfonate (cellule pneumatique).

Il semble donc que le taux de dépression soit corrélé au taux de chlore en surface. Cependant, malgré un taux de chlore équivalent, le PVC 03.96 et le PVC 09.96 (monovis) ne réagissent pas tout à fait pareil à la dépression. Or le taux d'oxygène est à peu près équivalent. Seul le lubrifiant externe utilisé diffère. Il se peut donc que la nature du lubrifiant joue sur l'adsorption du lignosulfonate, à moins qu'il ne s'agisse du calcium présent de façon plus importante sur la surface du PVC 09.96 (monovis) que sur le PVC 03.96. Les adjuvants sont en effet plutôt répartis en surface (que dans la masse) dans le PVC monovis.

Pour les PVC 01.96 et 09.96 (bivis), pour lesquels la quantité de chlore en surface est à peu près équivalente, une différence existe dans le taux d'oxygène. Le plus fort taux d'oxygène sur le PVC 01.96 pourrait peut-être expliquer la plus forte dépression de ce dernier par le lignosulfonate, par rapport au PVC 09.96 (bivis). La différence entre les deux résines concerne les lubrifiants externes.

La comparaison de la composition globale des 3 résines (Tableau VI.8) montre qu'elles contiennent une proportion à peu près équivalente de chlore et de zinc. Seule la résine 09.96 se distingue par une faible proportion en calcium. La corrélation de ces résultats avec le comportement à la dépression des différents PVC n'est pas évidente. On peut tout de même en déduire que le zinc (cation bivalent) joue probablement un rôle similaire au Ca en surface des plastiques.

Référence	Ca (%)	Zn (%)	Cl ₂ (%)
01.96	0.026	0.026	47.5
03.96	0.023	0.019	47.3
09.96	0.005	0.024	47.6

Tableau VI.8 : Composition globale des trois résines PVC étudiées en Ca, Zn et Cl₂.

Les différences de comportement les plus radicales semblent corrélables au taux de chlore en surface (lié à la quantité d'adjuvants en surface), alors que les différences plus légères semblent provenir des différences d'adjuvant, voire du taux d'oxygène en surface (lié aux adjuvants et à leur quantité en surface).

VI.3.1.6. Calcul du taux de recouvrement du lignosulfonate : Approche à partir des analyses ESCA

Le calcul a été effectué à partir des rapports d'intensité.

1) Définition

Soit dI l'intensité des pics d'électrons provenant de la couche d'épaisseur dz à la profondeur z :

$$dI = a \cdot F \cdot K \cdot \int_0^{\infty} C e^{-z/\lambda} \cdot dz$$

Avec a : facteur de rugosité (état de surface)
 F : flux des RX
 K : facteur de transmission de l'analyseur
 C : concentration atomique volumique
 λ : libre parcours moyen de l'électron

2) Cas d'un échantillon homogène

Pour le lignosulfonate, d'épaisseur équivalente l ,

$$dI = a \cdot F \cdot K \cdot \int_0^l C e^{-z/\lambda} \cdot dz \approx a \cdot F \cdot K \cdot C \int_0^l e^{-z/\lambda} \cdot dz$$

Soit, en intégrant

$$I \approx a \cdot F \cdot K \cdot C \cdot \lambda \cdot (1 - e^{-l/\lambda})$$

Pour le soufre, l'intensité du pic d'électrons s'écrit :

$$I_s \approx a \cdot F \cdot K_s \cdot C_s^{LS} \cdot \lambda_s^{LS} \cdot (1 - e^{-l/\lambda_s^{LS}}),$$

et pour le carbone :

$$I_c \approx a \cdot F \cdot K_c \cdot C_c^{LS} \cdot \lambda_c^{LS} \cdot (1 - e^{-l/\lambda_c^{LS}})$$

d'où le rapport d'intensité des pics d'électrons pour le soufre et le carbone s'écrit :

$$\frac{I_s}{I_c} = \frac{K_s \cdot \lambda_s^{LS}}{K_c \cdot \lambda_c^{LS}} \cdot \frac{C_s^{LS}}{C_c^{LS}} \quad \text{en supposant } (e^{-l/\lambda_s^{LS}}) \approx (e^{-l/\lambda_c^{LS}})$$

Or, le rapport $\frac{C_s^{LS}}{C_c^{LS}}$ est mesuré par ESCA (0.075 en moyenne pour le N14)

3) Cas d'un recouvrement partiel

On suppose que le recouvrement de lignosulfonate à la surface du PET est partiel ("patch"). Soit θ le taux de recouvrement du lignosulfonate sur une surface unitaire de PET. L'épaisseur équivalente du lignosulfonate est l .

Le soufre provient uniquement du lignosulfonate. L'intensité de pic pour le soufre s'écrit donc :

$$I_s \approx a \cdot F \cdot K_s \cdot C_s^{LS} \cdot \lambda_s^{LS} \cdot (1 - e^{-l/\lambda_s^{LS}}) \cdot \Theta,$$

Le carbone provient du lignosulfonate (taux de recouvrement θ), du PET situé sous le lignosulfonate (proportion de surface θ) et dans le PET non recouvert de lignosulfonate (proportion de surface $1-\theta$). L'intensité de pic pour le carbone s'écrit donc :

$$I_c \propto K_c \cdot C_c^{LS} \cdot \lambda_c^{LS} \cdot \left[1 - e^{-Z/\lambda_c^{LS}}\right]_0^l \cdot \Theta$$

$$+ K_c \cdot C_c^{PET} \cdot \lambda_c^{PET} \cdot \left[1 - e^{-Z/\lambda_c^{PET}}\right]_l^\infty \cdot \Theta$$

$$+ K_c \cdot C_c^{PET} \cdot \lambda_c^{PET} \cdot \left[1 - e^{-Z/\lambda_c^{PET}}\right]_0^\infty \cdot (1 - \Theta)$$

Soit

$$I_c \propto K_c \cdot C_c^{LS} \cdot \lambda_c^{LS} \cdot (1 - e^{-l/\lambda_c^{LS}}) \cdot \Theta$$

$$+ K_c \cdot C_c^{PET} \cdot \lambda_c^{PET} \cdot (e^{-l/\lambda_c^{PET}}) \cdot \Theta$$

$$+ K_c \cdot C_c^{PET} \cdot \lambda_c^{PET} \cdot (1 - \Theta)$$

D'où le rapport d'intensité de pic pour le soufre et le carbone s'écrit :

$$\frac{I_s}{I_c} = \frac{K_s}{K_c} \cdot \frac{\lambda_s^{LS}}{\lambda_c^{LS}} \cdot \frac{C_s^{LS}}{C_c^{LS}} \cdot \frac{(1 - e^{-l/\lambda_s^{LS}}) \cdot \Theta}{(1 - e^{-l/\lambda_c^{LS}}) \cdot \Theta + \frac{C_c^{PET}}{C_c^{LS}} \frac{\lambda_c^{PET}}{\lambda_c^{LS}} \cdot (1 - e^{-l/\lambda_c^{LS}}) \cdot \Theta + \frac{C_c^{PET}}{C_c^{LS}} \frac{\lambda_c^{PET}}{\lambda_c^{LS}} (1 - \Theta)}$$

Or le rapport d'intensité I_s/I_c s'écrit aussi

$$\frac{I_s}{I_c} = \frac{K_s}{K_c} \cdot \frac{\lambda_s^{LS+PET}}{\lambda_c^{LS+PET}} \cdot \frac{C_s^{LS+PET}}{C_c^{LS+PET}}$$

D'où, en supposant $\frac{\lambda_s^{LS+PET}}{\lambda_c^{LS+PET}} \approx \frac{\lambda_s^{LS}}{\lambda_c^{LS}}$, on peut écrire

$$\frac{C_s^{LS+PET}}{C_c^{LS+PET}} = \frac{C_s^{LS}}{C_c^{LS}} \cdot \frac{(1 - e^{-l/\lambda_s^{LS}}) \cdot \Theta}{(1 - e^{-l/\lambda_c^{LS}}) \cdot \Theta + \frac{C_c^{PET}}{C_c^{LS}} \frac{\lambda_c^{PET}}{\lambda_c^{LS}} \cdot (1 - e^{-l/\lambda_c^{LS}}) \cdot \Theta + \frac{C_c^{PET}}{C_c^{LS}} \frac{\lambda_c^{PET}}{\lambda_c^{LS}} (1 - \Theta)}$$

Posons $A = e^{-l/\lambda_s^{LS}}$

et $B = \frac{\lambda_c^{PET}}{\lambda_c^{LS}} \cdot \frac{C_c^{PET}}{C_c^{LS}}$

$$\text{et } D = \frac{\frac{C_S^{LS}}{C_C^{LS}}}{\frac{C_S^{LS+PET}}{C_C^{LS+PET}}}$$

L'équation devient :

$$\frac{1}{D} = \frac{(1 - A) \cdot \Theta}{(1 - A) \cdot \Theta + B \cdot (1 - A) \cdot \Theta + B(1 - \Theta)}$$

D'où on en déduit que

$$\Theta = \frac{B}{(A - 1) + B \cdot (1 - A) + D(1 - A)}$$

$$\Theta = \frac{B}{(B - 1 + D) \cdot (1 - A)}$$

4) Calcul des concentrations atomiques en carbone pour les plastiques et le lignosulfonate (Cf. calcul de B)

* PET :

Le monomère a pour formule $C_{10}O_4H_8$, sa masse molaire est donc :

$$M = 120 + 64 + 8 = 192 \text{ g/mol.}$$

Il contient donc 10 mol de C pour une masse 192 g. Or le PET a une densité $d = 1.35 \text{ g/cm}^3$.

Il y a donc 1 C par 14.22 cm^3 de PET.

Or, une mole de carbone contient $6,02 \cdot 10^{23}$ atomes de carbone (Cf. nombre d'Avogadro), d'où la concentration atomique du carbone dans le PET :

$$C_C^{PET} = 42.3 \text{ atomes de C / nm}^3 \text{ de PET}$$

* PVC :

Le monomère a pour formule $C_2Cl_1H_3$, sa masse molaire est donc :

$$M = 24 + 35.4 + 3 = 62.4 \text{ g/mol.}$$

Il contient donc 2 moles de C pour une masse molaire de 62.4 g/mol et une densité de 1.35 g/cm^3 . Il y a donc 1 mole de C par 23.1 cm^3 de PVC.

Or, une mole de carbone contient $6,02 \cdot 10^{23}$ atomes de carbone (Cf. nombre d'Avogadro), d'où la concentration atomique du carbone dans le monomère de PVC :

$$C_C^{PVC} = 26.1 \text{ atomes de C / nm}^3 \text{ de monomère PVC}$$

Or, la résine contient 80 % de ce monomère et 20 % d'adjuvants, organiques pour la majorité, dont la concentration atomique en carbone peut être supposée équivalente à celle du PET, c'est-à-dire de l'ordre de 42 atomes par nm^3 .

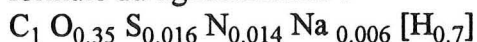
d'où la concentration atomique en carbone corrigée du PVC vaut :

$$0.8 * 26.1 + 0.2 * 42 = 29.3$$

$$C_C^{PVC} = 29.3 \text{ atomes de C / nm}^3 \text{ de PVC}$$

* Lignosulfonate N14 :

L'analyse ESCA permet, à partir des divers rapports par rapport au carbone, d'établir la formule du lignosulfonate :



A partir de cette formule, on en déduit la masse molaire rapportée à un carbone pour le N14 :

$$M = 19.09 \text{ g/mol}$$

On a donc une mole de C par 19.09 g de N14.

En considérant que la densité du lignosulfonate vaut 1.2 g/cm^3 (la densité apparente tassée de la poudre vaut 0.55 ± 0.05), on en déduit (comme précédemment) que la densité de carbone dans le lignosulfonate vaut :

$$C_C^{LS} = 37.8 \text{ atomes de C / nm}^3 \text{ de N14}$$

5) Estimation de l'épaisseur équivalente du lignosulfonate :

D'après Le Bell (1984), la molécule de lignosulfonate se présente sous la forme d'une sphère de diamètre 3 nm, pour une masse atomique moyenne de 10 000 g/mol, contenant environ 20 groupements SO_3 .

L'épaisseur équivalente l de la molécule est donnée par la relation suivante :

$$l \cdot \pi \cdot r^2 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \quad \Leftrightarrow \quad l = \frac{4}{3} \cdot r$$

$$\text{d'où } l = 2 \text{ nm}$$

Toutefois, le lignosulfonate est susceptible de changer de forme lors de l'adsorption, et se présenter sous forme de film. Lors de l'application numérique, nous avons considéré deux épaisseurs possibles de la couche de lignosulfonate : 1 nm et 0.5 nm.

6) Application numérique : calcul du taux de recouvrement

Les valeurs de $\frac{C_S^{LS+PET}}{C_C^{LS+PET}}$, $\frac{C_S^{LS}}{C_C^{LS}}$ et assimilés correspondent aux rapports S/C déterminés par ESCA. Pour le lignosulfonate, il est de 0.075.

D'après les calculs présentés dans l'annexe 16 :

$$\lambda_s^{LS} \approx 3.2 \text{ nm}, \lambda_c^{LS} = 1.9 \text{ nm}, \lambda_c^{PET} = \lambda_c^{PVC} = 2.2 \text{ nm}$$

Les calculs sont effectués pour les deux concentrations en lignosulfonate utilisées lors de la préparation des échantillons.

Forme du LGS	Plastique	[LGS] (g/l)	S/C	θ
Pelote	PET	1	0.006	0.22
		0.02	0.003	0.11
	PVC 03.96	1	0.004	0.10
		0.02	0.002	0.05
	PVC 01.96	1	0.005	0.13
		0.02	*0.0025	*0.06
Film 1 nm	PET	1	0.006	0.38
		0.02	0.003	0.19
	PVC 03.96	1	0.004	0.18
		0.02	0.002	0.09
	PVC 01.96	1	0.005	0.22
		0.02	*0.0025	*0.11
Film 0.5 nm	PET	1	0.006	0.70
		0.02	0.003	0.35
	PVC 03.96	1	0.004	0.33
		0.02	0.002	0.17
	PVC 01.96	1	0.005	0.42
		0.02	*0.0025	*0.21

Tableau VI.9 : Taux de recouvrement calculés pour le PET, le PVC 03.96 et le PVC 01.96 pour 2 concentrations en lignosulfonate (lors du traitement) et 3 configurations possibles de la macromolécule.

* Valeurs estimées

Quelles que soient les hypothèses de configuration du lignosulfonate, les calculs donnent un taux de recouvrement inférieur à 1 et confirment qu'il s'adsorbe bien en "patch" sur les surfaces des plastiques. Pour déterminer si l'adsorption est discontinue, ou non, il faudrait réaliser l'isotherme complète, ce qui n'a pas été possible pour les raisons invoquées en VI.3.

A concentration donnée en lignosulfonate et à configuration donnée de la macromolécule, le taux de recouvrement du lignosulfonate sur le PET semble plus élevé que sur les PVC : θ (PET) > θ (PVC 01.96) > θ (PVC 03.96).

Toutefois, le taux de recouvrement du PVC 01.96, pour une concentration en lignosulfonate de 20 mg/l, plus faible que celui du PVC 03.96, pour une concentration en lignosulfonate de 1 g/l, ne concorde pas avec la dépression du premier et la flottation du deuxième. De même, ce taux de recouvrement du PVC 03.96, pour une concentration en lignosulfonate de 1g/l est équivalent à celui du PET traité au lignosulfonate à 0.02 g/l. La différence de comportement entre le PVC 03.96 et les deux autres résines n'est donc pas simplement due à l'adsorption plus forte du réactif sur le premier. D'autres phénomènes interviennent, liés probablement à la macromolécule (configuration, orientation des groupements ?).

L'ensemble des données ESCA est proposé en annexe 17.

VI.3.2. Modification des autres propriétés de surface

VI.3.2.1. Mouillabilité

Les résultats ont déjà été discutés au chapitre VI.2. Une baisse plus accentuée des angles de contact est mesurée pour le PET par rapport aux PVC, suite au traitement dans une solution de lignosulfonate préparée à base d'eau du robinet.

VI.3.2.2. Propriétés électrocinétiques

Les propriétés électrocinétiques des PVC et PET traités au lignosulfonate ont été déterminées par potentiel d'écoulement, selon la méthode décrite en deuxième partie (Cf. II.2.2). Une comparaison a été effectuée en utilisant un lignosulfonate de calcium et d'ammonium (C12) à la place du lignosulfonate de sodium et d'ammonium (N14), ces deux réactifs ayant une action déprimante équivalente. Les solutions ont été préparées avec de l'eau déminéralisée, sans ajout d'électrolyte autre que la soude ou l'acide chlorhydrique pour ajuster les valeurs de pH. Les résultats obtenus, pour le PVC et le PET, sont représentés dans la figure VI.10.

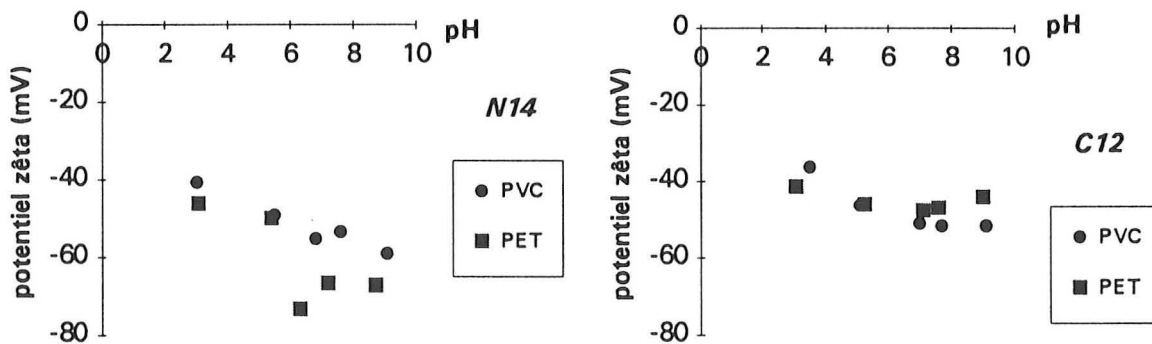


Figure VI.10 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour le PVC 01.96 et le PET en contact avec une solution aqueuse (eau déminéralisée de bonne qualité) contenant 0.02 g/l de lignosulfonate N14 (à gauche) et C12 (à droite)

Les courbes montrent d'une part que la surface des plastiques traités au lignosulfonate seul reste négative, ce qui paraît logique vu que le lignosulfonate est un réactif anionique. Plus intéressant, alors que les plastiques non traités présentent un point de charge nulle à pH 3, une fois traités, ce point n'apparaît plus dans nos données. A pH 3, le potentiel zêta des PVC et PET conditionnés est nettement négatif.

D'autre part, on observe une charge de surface moindre avec le lignosulfonate de calcium qu'avec le lignosulfonate de sodium (de l'ordre de -50 mV pour le premier et de -60 mV pour le deuxième). On peut penser que les ions sodium et calcium des lignosulfonates viennent compenser les charges négatives, et que, du fait de sa bivalence, le calcium compense plus de charges que le sodium. Cette hypothèse ne permet cependant pas de mieux comprendre l'action du lignosulfonate, dans la mesure où les deux lignosulfonates ont la même action déprimante sur les deux plastiques (même si en absence d'ions dans la solution, aucune dépression n'apparaît).

Remarque : Il est difficile de comparer d'un point de vue quantitatif ces résultats avec ceux présentés dans la partie caractérisation, car les uns ont été réalisés avec électrolyte et les autres sans. Les solutions utilisées ne présentent donc pas les mêmes forces ioniques, ni les mêmes conductivités. Notons aussi que le PVC 01.96, utilisé dans ces essais, est déprimé par les deux lignosulfonates en présence de cations bivalents.

Etant donné l'importance des ions bivalents contenus en solution sur la capacité déprimante du lignosulfonate de sodium, on a mesuré le potentiel zêta des PVC (03.96 et 01.96) et du PET dans une solution contenant du calcium, sans et avec lignosulfonate. La figure VI.11 présente le potentiel zêta en fonction du pH pour une concentration en calcium de 10^{-2} M, et la figure VI.12 deux séries d'essais pour chacun des PVC et PET mis en contact successivement avec plusieurs solutions à pH 7 : eau déminéralisée, puis eau déminéralisée + calcium, puis solution précédente + lignosulfonate, pour la série a) ; eau déminéralisée + sodium (10^{-2} M), puis eau déminéralisée, puis eau déminéralisée + lignosulfonate, puis solution précédente + calcium pour la série b). Ces résultats, représentant un ensemble, sont analysés en parallèle.

Les mesures des charges de surface en eau déminéralisée (Figure VI.12) indiquent, aux incertitudes expérimentales près (quelques mV), une charge équivalente pour les 3 plastiques.

La comparaison des figures VI.11 et VI.12 montre que, en présence de calcium (10^{-2} M), une compensation des charges des PET et PVC se produit. Ainsi, alors que leur potentiel zêta en eau déminéralisée est de l'ordre de -50 mV à pH 7 (Figure VI.12), il passe à -20 mV en solution calcique (Figure VI.11). D'autre part, leur point de charge nulle est situé vers pH 3, comme en présence de chlorure de sodium (Cf. partie 4)

La charge mesurée dans le chlorure de sodium à 10^{-2} M à pH 7 (Figure VI.12) est deux fois moindre que celle mesurée au même pH dans une solution de calcium à 10^{-2} M (Figure VI.11). Le sodium compense donc environ deux fois moins le potentiel zêta que le calcium. On notera que le potentiel zêta du PVC en eau déminéralisée semble plus faible après un traitement au sodium.

La série de gauche de la figure VI.12 montre que, après un traitement au calcium, la surface de PET semble subir une compensation de charge plus forte que les PVC. Ensuite, après ajout de lignosulfonate, en plus du calcium, la charge de surface du PET se rapproche encore plus de la neutralité, alors que celle du PVC n'évolue pas de façon significative.

La série de droite de la figure VI.12 montre que le traitement au lignosulfonate, pour le PET, comme pour les PVC, ne semble pas induire d'évolution significative de leur charge de surface autour de pH 7. En revanche, l'ajout de calcium dans la solution de lignosulfonate entraîne une augmentation significative du potentiel zêta (compensation des charges négatives), plus importante pour le PET que pour les PVC.

La légère différence entre les deux séries de valeurs de potentiel mesurées en présence de calcium et de lignosulfonate (N14 + Ca) n'est pas expliquée. Elle est peut-être simplement due à l'incertitude expérimentale.

Quoi qu'il en soit, ces résultats sembleraient indiquer une plus forte adsorption de calcium sur le PET traité que sur le PVC, alors que les résultats ESCA ont plutôt montré une adsorption majoritaire de calcium sur le PVC. Quoi qu'il en soit, il semble que le calcium n'ait pas tout à fait le même mode d'action sur le PVC et le PET.

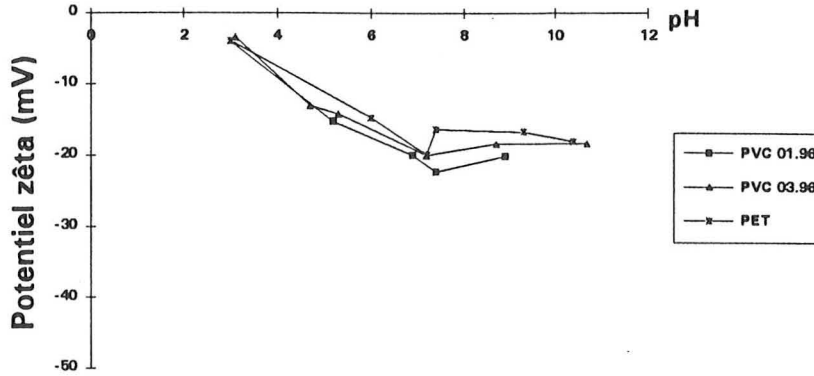


Figure VI.11 : Potentiel zêta des PVC 01.96 et 03.96, et du PET dans une solution contenant du calcium à $10^{-2}M$.

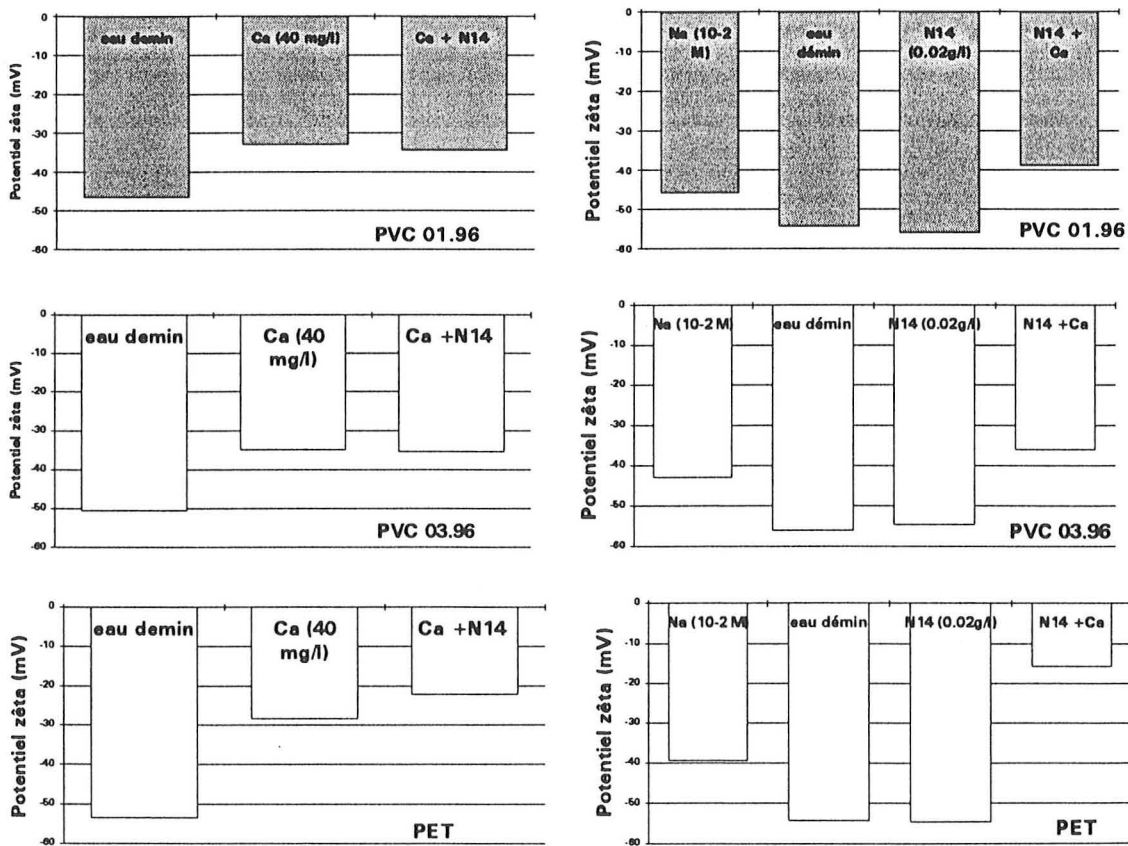


Figure VI.12 : Potentiels zêta du PVC 01.96*, du PVC 03.96* et du PET à pH 6.8 (+/- 0.4) pour deux séries de traitement :

- (à gauche) : eau déminéralisée - calcium - calcium + lignosulfonate
- (à droite) : sodium ($10^{-2}M$) - eau déminéralisée - lignosulfonate - lignosulfonate + calcium

* Pour rappel, le PVC 03.96 n'est pas déprimé par l'action combinée lignosulfonate+calcium, alors que le PVC 01.96 l'est.

VI.3.3. Réversibilité de l'adsorption

Des essais de lavage, dans différentes qualités d'eau, des plastiques traités ont été effectués, afin de déterminer si l'adsorption et l'action déprimante du lignosulfonate sont réversibles ou non. Le PVC utilisé est le lot "01.96", qui est déprimé comme le PET.

<i>Rinçage</i>	<i>Taux de dépression</i>	
	PVC 01.96	PET
Aucun	99	99.8
Eau du robinet (10 min)		99.6
Eau du robinet (40 min)	77.3	96.7
Eau distillée (10 min)	0	15
Eau distillée + calcium (40 mg/l) (10 min)	80.3	94

Tableau VI.10 : Taux de dépression des PVC 01.96 et PET traités au lignosulfonate (0.02g) dans de l'eau du robinet puis rincé dans différentes qualités d'eau.

VI.3.3.1. Rinçage en eau du robinet

Suite à plusieurs rinçages consécutifs de quelques minutes en eau du robinet, sous agitation, aucune modification significative du comportement en flottation du PET n'a été observée. Ce résultat n'est pas suffisant pour conclure sur la réversibilité de l'adsorption. En effet, l'eau du robinet contient les ions nécessaires à l'action déprimante du lignosulfonate.

Des rinçages plus long ont ainsi été effectués. Une légère augmentation du taux de particules de PET flottées a été constatée, qui peut être interprétée comme une légère désorption. L'évolution est plus significative pour le PVC 01.96, tout en restant minime. La désorption en eau du robinet semble donc faible, surtout pour le PET.

VI.3.3.2. Rinçage en eau distillée

Des rinçages à l'eau distillée ont donc été effectués sur les plastiques traités. Une flottation de l'ensemble des particules de PVC (01.96) a été observée, correspondant probablement à une forte désorption du lignosulfonate. Pour le PET, la désorption n'est pas totale : 10 à 15 % du PET coule après rinçage à l'eau distillée.

VI.3.3.3. Rinçage en eau distillée contenant 40 mg/l de calcium.

Suite au rinçage en eau distillée contenant du calcium (40 mg/l), une faible partie des particules de PVC et PET traités au lignosulfonate (+ calcium) flotte : 6 % du PET et 20 % du PVC 01.96. Ce résultat, comparé au précédent, confirme encore une fois le rôle important du calcium dans l'action déprimante du lignosulfonate.

VI.3.4. Conclusion

L'étude de la dépression des plastiques par le lignosulfonate a permis de montrer le rôle capital joué par les ions calcium, et de manière plus générale par les cations bivalents. Une co-adsorption de lignosulfonate et de calcium a pu être démontrée par la comparaison des propriétés chimiques de surface avant et après traitement. La sélectivité de la séparation par flottation peut s'expliquer par la sélectivité partielle de l'adsorption. Les calculs de taux de recouvrement indiquent une adsorption plus forte de lignosulfonate sur le PET par rapport au PVC. Par ailleurs, les propriétés électrocinétiques du PET semblent plus modifiées que celle du PVC par le traitement au lignosulfonate + calcium.

Il faut noter aussi l'importance de la chimie de surface des PVC. La modification d'un adjuvant peut entraîner des comportements opposés. Ce point sera étudié plus en détail dans la partie 7, car l'incidence sur l'efficacité de la séparation est certaine.

L'étude de réversibilité (eau distillée) du traitement a permis de montrer que l'adsorption du lignosulfonate est totale pour le PVC 01.96 (déprimé comme le PET en flottation), et partielle pour le PET (85-90 %). Si le rinçage est effectué en eau du robinet ou en eau distillée à laquelle du calcium (40 mg/l) a été ajouté, la réversibilité est très faible. Cette observation confirme encore le rôle joué par le calcium.

VI.4. MECANISME D'ADSORPTION DU LIGNOSULFONATE

Avant de proposer une interprétation des résultats précédents en terme de mécanisme d'adsorption, il convient de rappeler quelques notions d'interaction adsorbat-adsorbant ainsi que la définition des différents types d'interactions possibles.

VI.4.1. Notions d'interaction entre un adsorbat et un adsorbant

Dans la théorie thermodynamique de l'adsorption, l'équation générale d'équilibre d'adsorption, pour une molécule tensio-active adsorbée sur une surface solide homogène (en milieu aqueux), est de la forme (Cases, 1979 ; Cases et Villieras, 1992) :

$$kT \ln C_{e,n} = -\bar{\varphi}_a - kT \ln W_a + kT \ln \frac{\theta}{1-\theta}$$

où $C_{e,n}$: concentration molaire d'équilibre de la couche adsorbée

k : constante de Boltzmann

T : température absolue

$\bar{\varphi}_a$: travail différentiel de désorption par molécule pour un taux de recouvrement θ (- $\bar{\varphi}_a$ représente l'énergie potentielle correspondant par molécule) ; tient compte du déplacement du liquide au niveau de la surface solide lors de l'adsorption de la molécule

$k \ln W_a$: somme de toutes les entropies (de vibrations internes et externes, de rotations internes et externes, de translations), à l'exception de l'entropie de configuration externe

$k \ln (\theta/1-\theta)$: entropie de configuration externe

θ : taux de recouvrement de la molécule adsorbée à la surface de l'adsorbant (<1)

Le paramètre $\bar{\varphi}_a$ représente la somme des énergies de liaison de la molécule de tensio-actif adsorbée. Deux types de liaisons sont possibles, normale (avec la surface) et latérale (avec les autres molécules adsorbées). Le schéma ci-dessous visualise ces deux types de liaisons possibles de l'adsorbat :

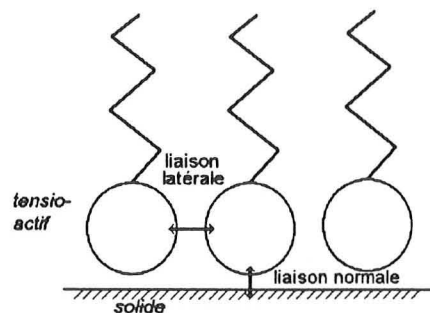


Figure VI.13 : schématisation des liaisons possibles pour une molécule de tensio-actif adsorbée sur une surface solide.

La liaison normale (d'énergie $-\varphi_a^0$) peut être due à plusieurs types d'interactions (d'origine électrostatique, chimique...) entre le tensio-actif et la surface du solide (Cases, 1979). φ_a^0 peut s'écrire comme la somme des termes correspondant aux différentes interactions :

$$\varphi_a^0 = -ze\psi_i + \Omega$$

où $-ze\psi_i$ représente la liaison de type électrostatique, et plus précisément le travail électrique à fournir pour casser la liaison adsorbat-adsorbant (z est la valence de la tête ionique, e la charge électronique, et ψ_i le potentiel du plan d'adsorption du domaine i considéré). Ω représente, suivant le système, le travail à fournir pour rompre la part des liaisons d'autre type.

La liaison latérale (Cases, 1979) peut être attractive ou répulsive. Elle est par exemple attractive entre les chaînes aliphatiques, et répulsive entre les fonctions chimiques polaires. Dans le cas des tensio-actifs ioniques, on définit le paramètre ω , qui représente la somme des énergies latérales par molécule lorsque la couche est dans son état d'empilement compact (monocouche : $\theta=1$).

Le paramètre $\bar{\varphi}_a$ peut donc s'écrire sous la forme (Cases, 1979, Cases et Villieras, 1992):

$$\bar{\varphi}_a = \varphi_a^0 + \omega\theta$$

VI.4.2. Description des différents types d'interactions

Dans la mesure où l'on ne peut pas déterminer si l'adsorption du lignosulfonate sur les plastiques est continue ou discontinue, la discussion portera sur la liaison normale adsorbat-adsorbant. Dans ce cadre, Rosen (1978) propose 6 phénomènes d'interaction possibles entre une molécule de tensio-actif et la surface sur laquelle elle est adsorbée : échange d'ions, parité d'ions, liaisons hydrogène, polarisation des électrons π , forces dispersives, liaisons hydrophobes.

Van Oss (1993), plus récemment, décrit en milieu aqueux 4 classes d'interactions non covalentes primaires (électrodynamiques, électrostatiques, acide-base et de mouvement brownien), un groupe d'interactions non covalentes secondaires et les interactions covalentes. Chacune de ces interactions est décrite brièvement ci-dessous.

VI.4.2.1- Interactions non covalentes primaires

Interactions électrodynamiques (ou de Lifshitz - Van der Waals)

D'un point de vue macroscopique, on distingue 3 types d'interactions interfaciales de Van der Waals en milieu condensé : les forces dispersives de Van der Waals-London, les forces d'induction de Van der Waals-Debye et les forces d'orientation de Van der Waals-Keesom (Van Oss, 1993).

Les premières, ne nécessitant pas de structures moléculaires particulières (et plus particulièrement de dipôles ou dipôles induits), interviennent entre tous les atomes et les molécules (Garbassi et al, 1994). Elles jouent un rôle certain dans les mécanismes d'adsorption, car elles sont toujours présentes. L'adsorption, par ce mécanisme, augmente en général avec l'augmentation du poids moléculaire de l'adsorbat. Ces interactions dispersives sont importantes, non seulement comme mécanisme indépendant, mais aussi comme mécanisme supplémentaire à tous les autres types.

Ces 3 interactions électrodynamiques apolaires de surface ou d'interface décroissent de la même manière en fonction de la distance (en l^{-2} , où l est la distance entre 2 plaques planes). L'attraction de Lifshitz-Van der Waals a une énergie libre de l'ordre de -5.5 mJ/m^2 .

Interactions électrostatiques

Quand au moins un des matériaux condensés consiste en des molécules ou des particules avec un potentiel électrique de surface net, ce potentiel doit être pris en compte (de même que la composition ionique du milieu liquide) dans la détermination de l'énergie libre totale des interactions (Van Oss, 1993).

Ce type d'interactions est lié à la théorie de la double couche électrochimique (Cf. II.3.2.2) : les surfaces en milieu aqueux acquièrent une charge par différents mécanismes. La charge de surface est compensée par la présence de contre-ions (de la solution) de charge opposée.

Rosen (1978) décrit deux exemples d'interactions électrostatiques pour les tensio-actifs, l'échange d'ions (Figure VI.14) et la parité d'ions -d'après lui, l'adsorption fait intervenir plutôt des ions seuls que des micelles-. L'échange d'ions consiste au remplacement des contre-ions adsorbés sur le substrat et provenant de la solution par des ions du surfactant de même charge. La parité d'ions est définie comme l'adsorption d'ions tensio-actifs provenant de la solution sur les sites de charge opposée non occupés par des contre-ions.

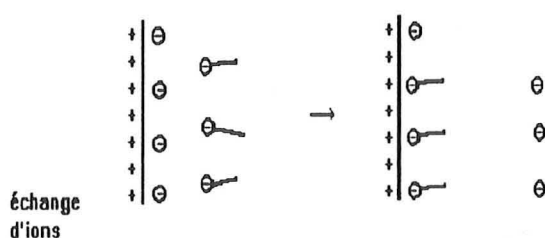


Figure VI.14 : Exemple d'interaction électrostatique, l'échange d'ions (Rosen, 1978)

Ces interactions décroissent de manière exponentielle en fonction de la distance et de l'épaisseur de la double couche électrochimique.

Interactions acide - base de Lewis

Les composés polaires sont des acides ou des bases de Lewis. Ils ont deux propriétés variables distinctes et indépendantes : accepteur d'électrons et donneur d'électrons (Van Oss, 1993).

Les interactions acide-base apparaissent précisément entre des sites accepteurs d'électrons et des sites donateurs d'électrons (Schultz, 1996). Elles comprennent les interactions accepteur-donneur de protons, ou interactions acide-base de Bronsted, et les interactions de liaison hydrogène (Van Oss, 1993) (Pinhas, 1993). Le schéma ci-dessous (Figure VI.15) décrit deux exemples de liaison hydrogène.

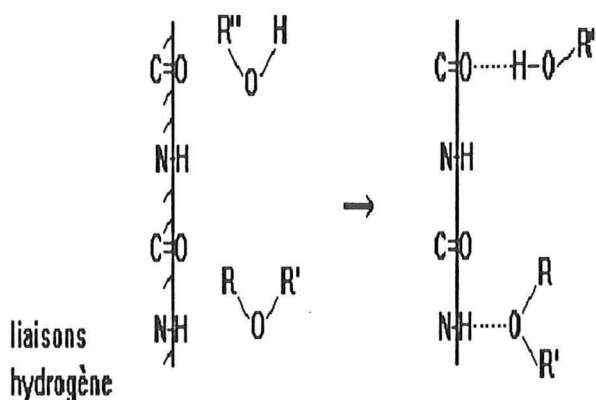


Figure VI.15 : Exemples de liaisons hydrogène entre une surface et une molécule adsorbée (Rosen, 1978)

Parmi ces interactions figurent aussi les interactions d'électron Π , ainsi que les interactions hydrophobes et les forces d'hydratation.

Les interactions "hydrophobes" sont des interactions interfaciales attractives liées à des interactions acide-base (plutôt qu'à l'attraction de Van der Waals entre chaînes "hydrophobes"). En effet, les composants, même hydrophobes, sont hydratés lorsqu'ils sont immergés dans l'eau (pour les composants non polaires, l'hydratation est due principalement à des forces de Lifshitz-Van der Waals). Ainsi, entre des molécules apolaires immergées dans l'eau, la forte énergie de cohésion polaire (liaisons hydrogène) entre les molécules d'eau entourant ces molécules engendre leur attraction. Cette énergie est de l'ordre de -102 mJ/m^2 .

Les forces d'attractions hydrophobes entre des entités de faible énergie sont longue distance, alors que les liaisons hydrogènes et les autres interactions acide-base sont courte distance. Comme l'ensemble des forces acide-base, elles décroissent de manière exponentielle avec la distance (Van Oss, 1993). Par la suite, dans la discussion, on distinguera les interactions hydrophobes des autres interactions acide-base.

Les interactions courte distance (liaisons hydrogène, interactions acide-base) peuvent avoir des effets indirects sur les forces d'interaction de plus longue distance.

Interactions de mouvement brownien (Van Oss, 1993)

Chaque molécule ou particule simple détachée, immergée dans un milieu liquide est dotée d'une énergie brownienne ($+3/2 kT$, pour 3 degrés d'énergie). Pour les molécules de polymère et les très petites particules, cette énergie répulsive peut jouer un rôle important.

Les forces browniennes décroissent exponentiellement avec la distance, avec une longueur de décroissance égale au rayon de giration R_g des molécules de polymère ou des petites particules. Du fait de la grande valeur de R_g dans le cas des polymères, la baisse est très faible et les interactions browniennes peuvent se faire sentir à des distances assez fortes.

Malgré cela l'énergie de force brownienne n'est en générale pas prise en compte dans le calcul de l'énergie libre totale des interactions.

VI.4.2.2- Interactions non covalentes secondaires

Les forces d'interactions secondaires, comme celles dues à la pression osmotique, à la "pression dissociante", les forces structurelles, les interactions stériques, ne doivent pas être considérées comme des entités séparées, afin d'éviter de compter la même force plusieurs fois dans le même système d'interaction (Van Oss, 1993).

VI.4.2.3- Interactions covalentes

Les liaisons covalentes existent lorsque les atomes de surface et les molécules viennent très près les uns des autres. Il se développe alors des forces très intenses dues à la superposition des nuages électroniques et au partage des électrons de valence. Elles dépendent de la configuration électronique et de la géométrie des espèces impliquées (Garbassi et al, 1994).

VI.4.3. Discussion : probabilité de chacune des interactions

Outre les interactions de Van der Waals, parmi lesquelles les interactions dispersives jouent un rôle clef car elles interviennent entre tous les atomes et toutes les molécules (Garbassi et al, 1994), d'autres interactions plus spécifiques sont susceptibles d'intervenir. Il s'agit en l'occurrence des interactions hydrophobes, électrostatiques et acide-base.

La formation de liaisons covalentes est improbable. En effet, du fait de la faible réactivité des plastiques, elles ne peuvent se produire que si les surfaces ont été activées. D'autre part, ce type d'interactions conduirait à une adsorption non réversible, ce qui ne concorde pas avec nos résultats expérimentaux (Cf. VI.3.3).

VI.4.3.1. Interactions hydrophobes

D'après Van Oss (1993), pour que des interactions hydrophobes se produisent entre deux matériaux différents immergés dans l'eau, il suffit que l'un des matériaux soit hydrophobe. L'autre peut être hydrophile. Ces interactions représenteraient souvent le mécanisme d'adsorption en milieu aqueux. Toutefois, les interactions hydrophobes deviendraient plus faibles lorsque la tension de surface augmente (> 33 mN/m), car les sites polaires, devenant plus nombreux, contrecarreraient les attractions hydrophobes.

Les plastiques étudiés ont un caractère relativement hydrophobe, tandis que le lignosulfonate contient à la fois des groupements hydrophobes et des groupements hydrophiles. L'existence d'interactions hydrophobes est donc tout à fait probable. Ainsi, au moins pour le PET, elles permettraient d'expliquer l'adsorption de lignosulfonate (en solution dans de l'eau ultra-pure) mise en évidence par ESCA, et la légère hydrophilisation du PET qui en résulte.

Cependant, les plastiques ayant une tension de surface >33 mN/m, il est fort probable que les interactions hydrophobes restent minoritaires. D'autre part, ces interactions hydrophobes ne permettent pas de comprendre la sélectivité partielle. Elles ne permettent pas non plus de comprendre le rôle joué par les cations bivalents. Il faut donc prendre en compte d'autres types d'interactions.

VI.4.3.2. Interactions électrostatiques

Etant donné la charge de surface des plastiques assez forte, il est indispensable de prendre en compte les interactions électrostatiques. Si l'on prend simplement en compte le caractère négatif des charges de surface des plastiques et du lignosulfonate, il devrait plutôt se produire une répulsion. En revanche, des interactions électrostatiques sont possibles avec des corps chargés positivement.

Etant donné le rôle primordial joué par le calcium, l'intercalation des Ca^{2+} entre le plastique et le lignosulfonate est fort probable. L'étude des charges électrocinétiques des plastiques non traités en présence de calcium, et des plastiques traités au lignosulfonate couplé au calcium, va dans ce sens (Cf. VI.3.2.2). De plus, à pH neutre, les sites sulfonates du lignosulfonate, ayant un $\text{pK}_a \sim 5$ (Plankeele, 1985), sont chargés négativement.

Remarque : L'énergie de liaison du calcium (adsorbé en même temps que le lignosulfonate) détectée par ESCA correspond plus à une liaison chimique courante (type Ca-C, Ca-S, Ca-F...) qu'à un pontage comme ceux observés avec les argiles.

VI.4.3.3. Interactions acide-base

Possibilités d'interactions acide-base des PVC et PET

Tous les polymères, sauf les hydrocarbures saturés ont des sites acide-base au sens de la théorie acide-base de Lewis. Les électrons des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et des autres éléments, de même que les électrons Π délocalisés des groupements aromatiques sont des sites basiques (donneurs d'électrons selon la théorie de Lewis). D'autre part, les hydrocarbures halogénés, et plus généralement les sites électrophiles sont accepteurs d'électrons donc des sites acides de Lewis.

D'après Pinhas (1993), le **PVC** a un caractère plutôt **amphotère** avec des sites réactionnels liés au Cl (donneur d'électrons) et d'autres au H (accepteur d'électrons) des groupements ClCH. Il faut prendre en compte également les adjuvants, dont certains se retrouvent en surface, et qui apportent d'autres groupement fonctionnels (Cf. IRTF), tels que des carboxyles.

Le **PET** (Pinhas, 1993) possède deux fonctionnalités essentielles susceptibles d'intervenir dans des liaisons de type acide-base : le groupement **carbonyle** et le **cycle aromatique**. Le groupement carbonyle, avec les deux doublets libres de l'oxygène, donne un caractère donneur d'électron ou basique. Les électrons Π délocalisés du noyau aromatique forment des sites basiques également, qui peuvent induire des interactions de type acide-base avec les fonctions hydroxyles de l'eau. Ces interactions s'établissent notamment sous forme de liaisons H. Le PET a donc une tendance **basique plus marquée**.

Possibilités d'interactions acide-base du lignosulfonate

Le lignosulfonate possède un grand nombre de groupements hydroxyles distribués dans tout le polymère, capables d'ionisation ou de liaisons hydrogène avec les sites de surface. Ses autres groupements polaires, très hydratés, ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, phénols) sont susceptibles également de participer à des interactions acide-base avec les sites de surface des plastiques. Pour rappel, les groupements sulfonates ont un pKa situé vers pH 5 alors que les carboxyles et les phénols ont un pKa à un pH plus élevé (vers pH 9).

Sélectivité des interactions acide-base ?

La sélectivité partielle de l'adsorption du lignosulfonate sur le PVC et le PET peut être potentiellement expliquée par des interactions acide-base, dans la mesure où la réversibilité de l'adsorption du lignosulfonate est totale pour le PVC et partielle pour le PET. On suppose dans ce cadre que les interactions acide-base et électrostatiques se différencient expérimentalement par la réversibilité ou non de l'adsorption. D'autre part, le PET serait plus polaire que le PVC

(composante polaire de 4.1 mN/m pour le PET contre 1.5 mN/m pour le PVC), et pourrait donc développer plus d'interactions de ce type. Les sites de surface impliqués pourraient être les groupes carbonyles, basiques, présents en plus forte quantité à la surface du PET. Ceux du lignosulfonate seraient les carboxyles et les phénols, acides à pH neutre. Une formation de liaisons hydrogène est donc probable, comme décrit dans la figure VI.15.

En regardant la composition de surface des deux PVC ayant des comportements distincts en flottation, on constate que le PVC déprimé par le lignosulfonate possède un rapport O/C équivalent à celui du PVC non déprimé. Il contient en revanche plus de chlore en surface.

De plus, la division par 50 de la concentration en lignosulfonate dans la solution de traitement engendre une division par deux du taux de soufre en surface du PVC et du PET (Cf. résultats ESCA). En revanche, elle entraîne une baisse du taux de calcium moins marquée sur le PVC que sur le PET. L'adsorption du lignosulfonate sur le PVC consommerait donc plus de calcium.

Remarques

Le plus fort taux de dépression observé pour le PVC à pH 5 avec le lignosulfonate en cellule pneumatique, peut être dû au changement d'état des groupements sulfonates du lignosulfonate, qui passeraient sous forme de SO_3H .

Le lignosulfonate contient quelques groupements carboxyles et des phénols, de pKa plus élevé (à pH de l'ordre de 9). Ces groupements seraient donc non dissociés à pH 7.5. Une partie de l'adsorption du lignosulfonate pourrait se produire directement par l'intermédiaire de ces groupements.

A pH 3, la charge des plastiques est quasi-nulle, et le lignosulfonate contient de plus en plus de sites neutres, susceptibles de former des liaisons H.

Conclusion

Les principales interactions permettant d'expliquer l'adsorption du lignosulfonate sur les surfaces des PVC et PET sont donc, outre les interactions dispersives, les interactions électrostatiques. Cependant, étant donné la charge équivalente des PVC et PET, ce type d'interactions n'explique pas la sélectivité partielle de l'adsorption. Les interactions hydrophobes qui interviennent mais qui restent probablement minoritaires à cause du caractère polaire des plastiques, ne permettent pas non plus d'expliquer cette sélectivité. En fait, la plus forte polarité du PET permettrait la mise en place d'interactions acide-base d'autres types (directement entre les matériaux), plus nombreuses que sur le PVC. Ces interactions engendreraient une certaine irréversibilité et une certaine sélectivité. Pour confirmer cette hypothèse, il conviendrait de déterminer expérimentalement la polarité du PET et des différents PVC étudiés.

Remarque : Possibilité d'interactions latérales

Nos analyses ESCA ont montré que la quantité adsorbée croît avec le contenu ionique de l'eau, et plus particulièrement avec le contenu en cations bivalents. Le Bell (1984), dans le cas du polystyrène, a observé également une augmentation du lignosulfonate adsorbé avec la concentration en électrolyte. Il a associé ce phénomène à la compaction de la double couche diffuse des molécules du lignosulfonate avec l'augmentation de la concentration en électrolyte, ce qui diminuerait la gêne stérique. Pour lui, la quantité adsorbée serait contrôlée par les répulsions latérales entre les molécules de lignosulfonate en surface des polymères. De plus, les groupes sulfonates se développeraient loin dans la solution, entraînant avec eux une partie de la couche diffuse, et ce en raison de la capacité de la molécule à gonfler ou à se rétracter en fonction de la concentration en électrolyte.

VI.5. ROLE DU CALCIUM

L'étude du mécanisme d'adsorption du lignosulfonate a montré que le calcium intervient directement comme lien entre le lignosulfonate et la surface de plastique (interactions électrostatiques). D'autres hypothèses sont également possibles pour expliquer le rôle du calcium. La deuxième hypothèse, émise par Le Bell (1984) dans le cas du PS, voudrait qu'il agisse en tant que contre-ion et vienne contrebalancer la diminution de la charge de surface apportée par l'adsorption de lignosulfonate. Son état d'hydratation pourrait avoir une incidence sur la répulsion des bulles d'air. La troisième et dernière hypothèse suppose qu'il modifie la structure de la couche adsorbée en surface en renforçant les boucles et les pontages entre les macromolécules de lignosulfonate adsorbé, ce qui masquerait en partie les sites hydrophobes de surfaces. En parallèle, les segments hydrophiles du lignosulfonate s'étendraient dans la solution. Les schémas ci-dessous récapitulent ces trois hypothèses.

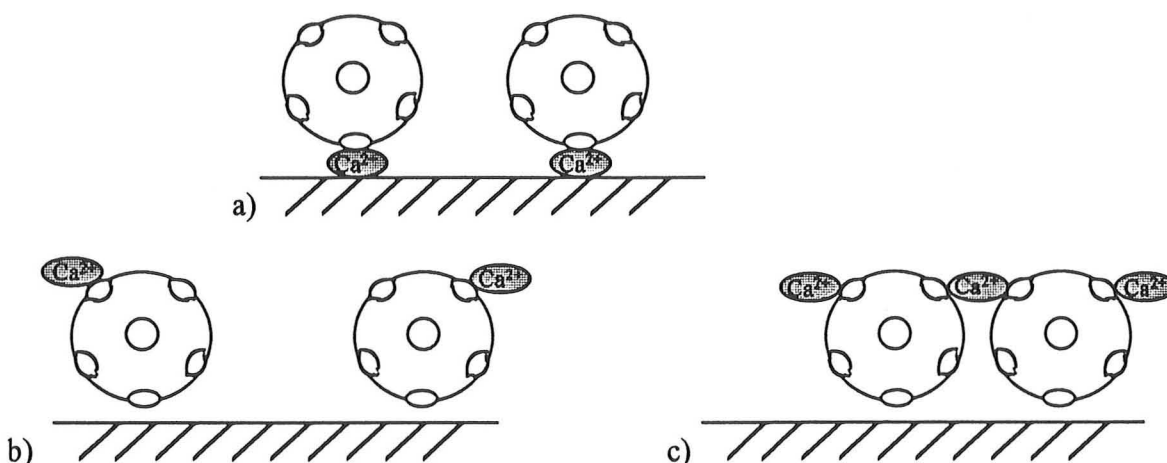


Figure VI.16 : Hypothèses d'interactions du calcium lors de l'adsorption du lignosulfonate sur les plastiques.

- Le calcium s'intercale entre le plastique et le lignosulfonate,
- Le calcium est un contre-ion qui contrebalance la charge apportée par le lignosulfonate,
- Le calcium sert de pont entre les chaînes du lignosulfonate.

L'hypothèse a) a été discutée précédemment. On rappellera juste que le calcium ayant deux charges positives, il peut les partager entre le lignosulfonate et la surface de plastique chargée négativement.

L'hypothèse b) ne concorde pas avec nos résultats expérimentaux (VI.3.2.2). En effet, elle impliquerait que l'adsorption du lignosulfonate en absence de calcium engendre une augmentation du caractère négatif de la charge de surface du plastique.

En fait, une liaison des calcium avec le lignosulfonate est plus probable. Décrite dans la littérature comme un piégeage plus ou moins complet des cations de calcium dans le champ électrostatique du polymère (Lindström et Söremark, 1977), cette hypothèse permettrait également d'expliquer la compensation des charges observée pour le PET. L'énergie de liaison du calcium observée par ESCA (liaison Ca-S, Ca-C...) tendrait à la confirmer.

La probabilité de l'hypothèse c) est forte en cas de continuité de l'adsorption (et faible sinon). D'après Pugh (1989), les chaînes adsorbées entre les points de contact pourraient jouer le rôle de boucles ou de ponts, qui favoriseraient l'étendue des groupements hydrophiles dans la solution. Dans notre cas, le calcium pourrait ainsi intervenir dans la mise en place de boucles ou de ponts entre les molécules adsorbées.

VI.6. ACTION DEPRIMANTE

Les résultats précédents ont montré que l'adsorption du lignosulfonate, liée majoritairement au pontage du calcium avec la surface de plastique, engendre l'hydrophilisation plus ou moins importante des plastiques. Même si elle n'est que partielle, la sélectivité de cette hydrophilisation se traduit en flottation par forte modulation de la dépression des différents échantillons. Les groupements hydrophiles, apportés par le lignosulfonate, sont essentiellement les groupements sulfonates.

Ces groupements hydrophiles sont susceptibles d'hydratation structurale par l'eau adjacente, ce qui suffirait à empêcher l'adhésion bulle/particule. Les interactions de Van der Waals et les forces de répulsion électrostatique entre la bulle et le film peuvent aussi contribuer à l'action déprimante (Pugh, 1989) et participent vraisemblablement de manière importante à renforcer le phénomène de répulsion.

CONCLUSION DE LA 6ème PARTIE

L'étude complémentaire des différentes propriétés de surface a permis d'éclaircir le mécanisme d'action du lignosulfonate.

L'action déprimante du lignosulfonate sur les plastiques est liée à son adsorption en surface, et à la co-adsorption de calcium. En fait, l'adsorption du lignosulfonate sur les plastiques est partiellement sélective : il s'adsorbe sur les deux résines, mais en plus ou moins grande quantité. Le mécanisme d'adsorption fait intervenir essentiellement des interactions électrostatiques, dans lesquelles le calcium joue un rôle primordial, puisqu'il assure le pontage entre la macromolécule et le plastique. Des interactions dispersives interviennent également. Les interactions hydrophobes existent probablement, mais elles resteraient minoritaires. Les interactions acide-base pourraient peut-être expliquer la sélectivité partielle de l'adsorption. En ce qui concerne les PVC, la quantité adsorbée semble liée à la teneur en chlore de la surface.

Le lignosulfonate s'adsorbe en patch à la surface des plastiques. Cela suffit à augmenter l'hydrophilie de surface, au prorata de la quantité adsorbée. Le mécanisme de dépression à proprement parler peut être imputé à l'extension des groupements hydrophiles (sulfonates, ammoniaqués), apportés par le traitement, hors de la couche diffuse, et à leur hydratation, qui empêcherait l'adhésion des bulles.

Septième partie :

**Optimisation et développements
possibles**

Application à des cas concrets

Suite aux problèmes de sélectivité rencontrés lors des essais de flottation en cellule pneumatique, liés aux variations de composition de surface entre les différents PVC testés, la compréhension du mécanisme d'action du réactif sélectionné (lignosulfonate) a été entrevue en sixième partie. Cette septième partie vise l'optimisation de la séparation PVC/PET en améliorant les conditions opératoires, avec le lignosulfonate, ou avec d'autres réactifs.

VII.1- POSSIBILITE DE SEPARATION PVC/PET PAR TRAITEMENT AU LIGNOSULFONATE

VII.1.1. Problème de sélectivité : rappel

Les essais de séparation en cellule pneumatique ont permis de mettre en évidence un problème de sélectivité de la séparation (Figure VII.1) lié aux différences de composition de surface des PVC, et notamment aux variations de contenu en chlore. Ainsi, le taux de dépression des PVC traités au lignosulfonate augmente avec le taux de chlore en surface.

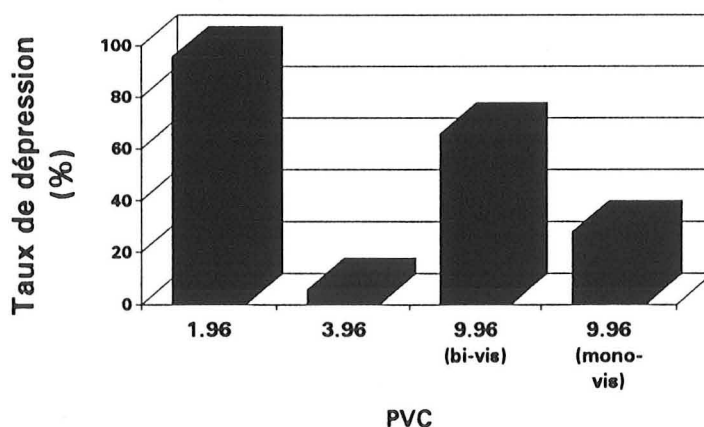


Figure VII.1 : Problèmes de sélectivité rencontrés avec différents lots de PVC, lors de la séparation en cellule pneumatique après traitement au lignosulfonate.

Toutefois, malgré la dépression quasi-totale de certaines résines de PVC, équivalente à celle du PET, les PVC semblent moins hydrophilisés que le PET : la baisse des angles de contact est moindre (Figure VII.2). De même, les propriétés électrocinétiques ne semblent pas évoluer tout à fait de la même manière pour des pH neutres à basiques (Figure VII.3). Ces résultats encouragent à tenter une optimisation des conditions opératoires afin d'améliorer l'efficacité de la séparation.

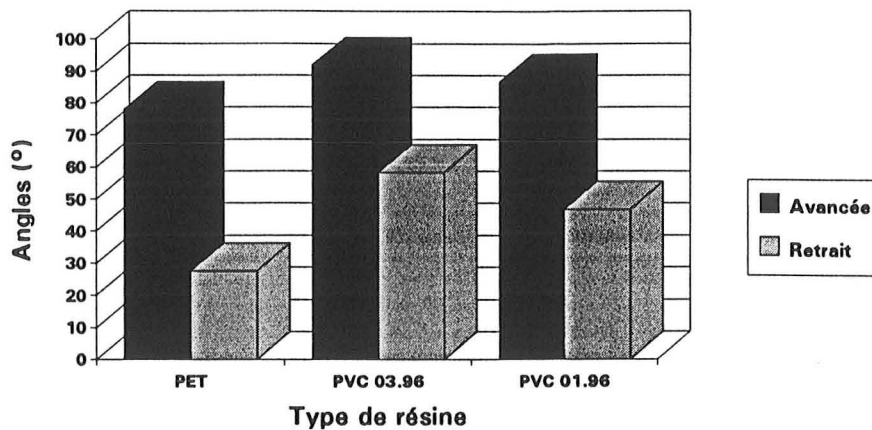


Figure VII.2 : Angles de contact dynamique induits par un conditionnement dans une solution à base de lignosulfonate (0.02g/l) et d'eau du robinet sur le PET et deux PVC (03.96 et 01.96)

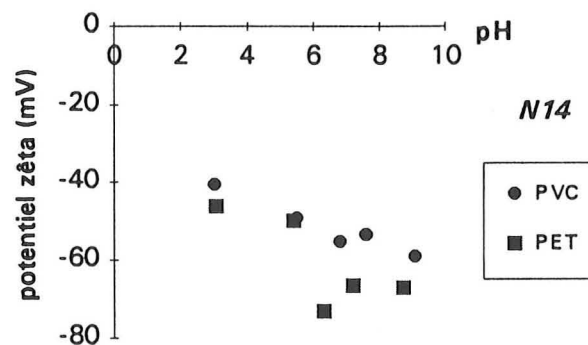


Figure VII.3 : Evolution du potentiel zéta en fonction du pH pour le PVC 01.96 et le PET en contact avec une solution aqueuse contenant 0.02g/l de lignosulfonate N14 (à gauche)

VII.1.2. Essais d'optimisation

Pour rappel, les conditions opératoires utilisées pour les essais en cellule pneumatique sont : un temps de conditionnement de 10 minutes, des particules de taille centimétrique, une concentration en lignosulfonate N14 de 20 mg/l, de l'eau du robinet (à 40 mg/l de calcium).

VII.1.2.1. Baisse du temps de conditionnement

Pour le PET (Cf partie V), la baisse du temps de conditionnement de 10 minutes à 3 minutes n'a pas conduit à une baisse significative du taux de dépression. Le même essai a été réalisé avec le PVC 01.96, dont le taux de dépression pour 10 minutes de conditionnement est identique à celui du PET. Comme pour le PET, la baisse du temps de conditionnement n'a permis aucune baisse importante du pourcentage de particules déprimées.

VII.1.2.2. Ajout de moussant lors de la flottation

L'ajout de moussant est une pratique courante en flottation, qui a pour objectif de stabiliser les bulles d'air dans la pulpe. Or le moussant peut également s'adsorber partiellement sur les solides et avoir une action sur ces derniers. Nous avons donc testé s'il pouvait avoir une influence favorable sur la séparation PVC / PET.

Des essais réalisés sur le PVC 03.96 à pH 5 (où une certaine dépression se produit), en ajoutant du MIBC à 1 ou 2 ppm, ont permis de flotter entièrement le PVC, sans affecter le PET. Pour des doses de MIBC plus fortes, une partie du PET flotte également. L'ajout de MIBC permet donc d'améliorer la qualité de la séparation du PVC 03.96 et du PET à pH 5.

Les mêmes essais ont été réalisés avec le PVC 01.96 à pH 7.5. Un comportement identique au PET (comme décrit juste avant) a été observé. L'ajout de MIBC ne permet donc pas d'améliorer la sélectivité de la séparation PVC 01.96 / PET à pH 7.5.

Le remplacement du MIBC par de l'huile de pin (Dertol 90) a conduit au même type de résultats.

En fait, l'action des moussants est multiple et se traduit en particulier par une baisse de la tension de surface de la solution, renforçant l'hydrophilie relative des surfaces de plastiques par rapport à la solution. En fait, même si les moussants jouent un rôle collecteur en s'adsorbant partiellement sur les plastiques, celui-ci est compensé par la baisse de la tension de surface.

VII.1.2.3. Augmentation de la tension superficielle de la solution

Une autre solution pour augmenter l'hydrophobie relative des plastiques est d'augmenter la tension superficielle de la solution. Or, l'augmentation de la tension superficielle de l'eau est possible avec des sels minéraux comme KCl, NaCl et NaOH. Quelques valeurs relatives à la variation de tension superficielle de l'eau pour différentes concentrations en ces sels minéraux sont proposées dans le tableau ci-dessous.

	% poids	γ l	T(°C)
NaCl	2.84	73.75	20
	25.92	82.55	
KCl	3.6	73.45	20
	22.97	78.25	
NaOH	2.72	74.35	18
	30.56	96.05	

Tableau VII.1 : Augmentation de la tension superficielle de l'eau par différents électrolytes

Les essais réalisés avec NaCl entre 2 et 6.75 % n'ont permis aucune amélioration importante de la sélectivité de la séparation PVC 01.96 / PET. Moins de 10 % du PVC ont flotté à la concentration maximale de NaCl ajoutée (correspondant à peu près à une tension superficielle de 73.9 mN/m).

VII.1.2.4. Traitement complémentaire

Un traitement complémentaire est envisageable, suivi d'une flottation ou non, pour améliorer la séparation par le lignosulfonate.

a) Deuxième étape de conditionnement :

Les résultats de dépression du PET par le lignosulfonate N14 montrent que le taux de dépression du PET n'atteint pas 100%. En fait, quelques particules de PET flottent, par simple piégeage mécanique de l'air, dans les pliures des particules.

Il est donc possible de purifier le flottant (PVC 03.96 par exemple) obtenu après une première flottation (avec conditionnement au lignosulfonate) par une deuxième étape de séparation. Le deuxième conditionnement serait alors effectué avec un réactif déprimant les deux résines (acide tannique par exemple). Ainsi, lors de la deuxième étape de flottation, les particules piégeant l'air (particules de PET pliées) seraient séparées du PVC.

La purification du non flotté, quant à elle, nécessiterait l'emploi d'un déprimant sélectif, problématique évoquée au chapitre VII.2.

b) Prétraitement :

Avant le conditionnement, on peut tenter d'activer préférentiellement les surfaces du PVC ou du PET, voire d'homogénéiser les états de surface des PVC. Or, comme on l'a dit en partie V, la soude hydrolyse sélectivement le PET. Il est donc probable que la soude, même peu concentrée, opère une activation de surface du PET par rapport au PVC. En fait, la soude à pH 11 est utilisée par exemple par Buchan et Yarar (1995) comme prétraitement. Elle est utilisée également dans les chaînes de recyclage lors du lavage des plastiques. D'après Dehay (1997), elle permettrait d'éliminer, en plus des impuretés, les adjuvants en surface des PVC. Cette élimination serait d'ailleurs plus favorable au recyclage. Homogénéiser les surfaces des PVC serait donc ainsi possible.

Cependant, l'élimination des adjuvants en surface des PVC implique l'augmentation du taux de chlore en surface. Une augmentation du taux moyen de dépression des PVC est donc à attendre.

Afin d'évaluer l'impact d'un tel prétraitement, des essais de flottation en cellule pneumatique ont été effectués. Après 3 minutes sous agitation dans une solution de soude à pH 11 portée à 60°C, les particules de PVC 01.96 et PET ont été conditionnées 10 minutes dans une solution de lignosulfonate à 20 mg/l, préparée à partir d'eau du robinet. Un taux de dépression de 100 % a été obtenu pour ces deux plastiques.

Malgré les différences de mouillabilité entre les PVC et PET traités au lignosulfonate N14, les possibilités pratiques d'optimiser la séparation PVC/PET se révèlent donc peu encourageantes. Des essais ont tout de même été réalisés sur un mélange réel de PVC pollué à 1 à 2 % par du PET, afin d'estimer la part de PVC purifiable, et les taux de pureté qu'il est possible d'atteindre par flottation.

VII.1.3. Essais de purification du PVC issu de mélanges réels

VII.1.3.1. Essais préliminaires sur mélange Micronyl

Des essais ont été réalisés sur un mélange réel fourni par l'entreprise Micronyl. Ce mélange est constitué de paillettes centimétriques de PVC polluées par un peu de PET (< 1 %).

Les lots de 100 g de mélange PVC/PET (99:1), produits par quartage, ont été conditionnés et flottés (3 * 33 g) en cellule pneumatique, selon le protocole décrit en deuxième partie. Après un conditionnement de 10 minutes dans une solution de lignosulfonate à 0.02 g/l, préparée à base d'eau du robinet, la flottation a permis de flotter environ 50 % du PVC contenu dans le mélange.

L'analyse des produits (flottés et non flottés) a été effectuée par cuisson. Le PVC et le PET ont en effet des températures de fusion différentes : 150 °C pour le PVC et 250 °C pour le PET. En se plaçant à 200 °C, le PVC fond et noircit, tandis que le PET n'est pas affecté. La cuisson dure 1 heure. Ensuite, les particules de PET sont isolées et pesées. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau VII.2 ci-dessous.

	Flotté	Non flotté
% de la masse initiale	44.6	55.4
% PET dans PVC	0.011 %	0.16 %

Tableau VII.2 : Résultats de flottation obtenus avec le lot Micronyl traité au lignosulfonate N14 en cellule pneumatique (échantillon de 100 g)

La séparation par flottation permet de diminuer la pollution de l'échantillon d'un facteur 10 sur presque 45 % de la masse. La pollution passe ainsi de 0.1 % à environ 100 ppm. La qualité de la purification est intéressante. Toutefois, la quantité de PVC purifié reste relativement faible (< 50 %).

L'observation des particules de PET montre que celles qui ont flotté, malgré le traitement déprimant, ont des formes facilitant le piégeage mécanique des bulles d'air. Elles ressemblent aux particules obtenues par broyage au Forplex, c'est-à-dire qu'elles sont rugueuses, en forme de creuset, et délaminiées.

Des essais complémentaires sur 390 g (13 essais), avec analyse par dissolution au THF, ont donné les résultats suivants (Figure VII.4) :

Teneur en PET de l'échantillon : 0.20 %

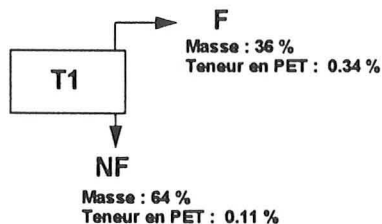


Figure VII.4 : Résultats de séparation obtenus en cellule pneumatique avec le mélange Micronyl PVC/PET, issu du circuit de recyclage

Les analyses montrent que, contrairement à nos attentes, c'est la fraction non flottée qui a été purifiée. Cela peut s'expliquer par le fait que la majorité des particules de PET que contient l'échantillon testé seraient des particules grossières pouvant piéger mécaniquement l'air. Ce résultat prouve l'importance de maîtriser la taille et la forme des particules lors du broyage.

VII.1.3.2. Essais complémentaires sur des mélanges lavés dans différentes conditions

L'objectif de ces essais est de vérifier et de compléter les résultats précédents visant à tester la capacité de la flottation à purifier des lots de PVC pollués par du PET. A cet effet, l'influence du mode de lavage des déchets de plastiques est évaluée. Les caractéristiques des différents lots sont présentées en 3ème partie (Cf. III.3).

Sur les quatre mélanges proposés, seuls 3 ont été étudiés. En effet, le quatrième présente une pollution en PET très faible (Cf. III.3), ce qui pose un problème d'échantillonnage : il faut une grande masse d'échantillon pour que celui-ci soit représentatif du lot initial, ce qui impliquerait pour la flottation un volume incompatible avec des essais de laboratoire.

Comme précédemment, les lots (10 kg) ont été quartés de manière à obtenir des échantillons de 160 g environ, répartis en 5 sous-échantillons de 33 g environ pour les essais de flottation en cellule pneumatique. La figure VII.5 présente les analyses des teneurs résiduelles en PET, effectuées par dissolution sélective au THF.

Une nette influence du lavage sur le comportement à la flottation des différents lots traités au lignosulfonate est constatée. Ainsi, pour l'échantillon ayant subi un lavage à froid (lot 7 SN 014), à peu près un tiers des particules flottent. Pour l'échantillon lavé à chaud à la soude (lot 7 SN 015), plus de 80 % des particules flottent. Dans le cas de l'échantillon ayant subi un lavage à chaud avec tensio-actif (lot 7 SN 016), l'ensemble des particules flotte. Dans ce dernier cas, aucune séparation n'a été obtenue lors de la flottation. Pour les deux autres échantillons, le traitement permet de concentrer une partie du PET dans la fraction non flottée (PET déprimé). Ainsi, pour le lot 7 SN 014, la teneur initiale en PET est de 0.29 %. Elle passe à 0.34 % dans la fraction non flottée (64 % de la masse), et à 0.21 % dans la fraction flottée (36 % de la masse).

Pour le lot 7 SN 015, la teneur initiale est plus faible : 0.16 %. Elle passe à 0.36 % dans la fraction non flottée (15 % de la masse) et à 0.13 % dans la fraction flottée (85 % de la masse).

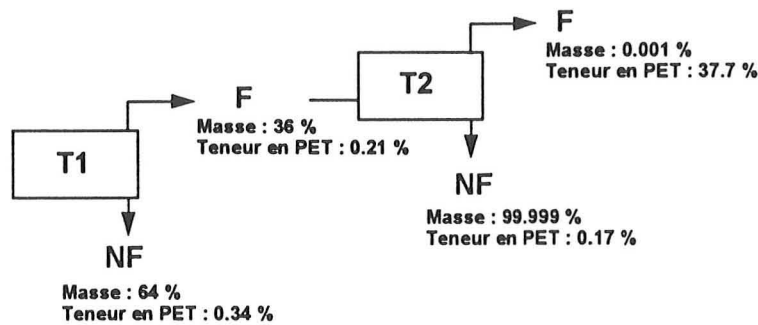
Comme la flottation de certaines particules de PET (traitées au lignosulfonate), provenait probablement de leur forme acquise lors du broyage, un deuxième traitement utilisant un déprimant non sélectif (l'acide tannique) a donc été effectué sur la fraction flottée des lots 7 SN 014 et 7 SN 015 (Figure VII.5). En fait, ce second traitement n'a permis une séparation que pour le lot 7 SN 014 où, par l'élimination de quelques particules, la pollution en PET a été réduite de 0.21 à 0.17 %, et ce sur plus d'un tiers de la masse initiale de l'échantillon.

En tenant compte et de la proportion purifiée et de la teneur finale en PET de la fraction purifiée, le meilleur résultat de séparation est obtenu pour le lot 7 SN 015, lavé industriellement à la soude à chaud. La teneur en PET a diminué de 0.16 % à 0.13 % sur 85 % de la masse.

- Lot 7 SN 014

Teneur du lot en PET : 0.61 %

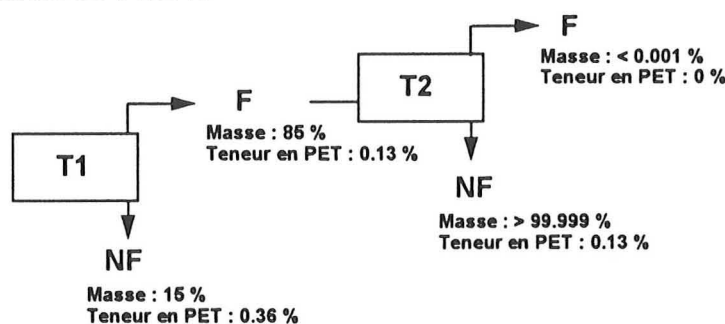
Teneur de l'échantillon en PET : 0.29 %



- Lot 7 SN 015 :

Teneur du lot en PET : 0.27 %

Teneur de l'échantillon en PET : 0.16 %



- Lot 7 SN 016 :

Teneur du lot en PET : 0.18 %

Teneur de l'échantillon en PET : 0.17 %

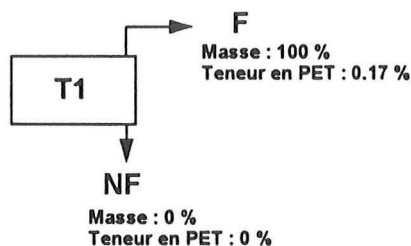


Figure VII.5 : Résultats de séparation obtenus en cellule pneumatique pour les différents mélanges PVC/PET (99:1) issus du circuit de recyclage

T1 : Conditionnement au lignosulfonate (20 mg/l) ; T2 : Conditionnement à l'acide tannique (20 mg/l)

Etant donné l'importance de la forme des particules sur le comportement des particules de PET, un broyage plus grossier (de type déchiquetage) permettrait probablement d'augmenter le nombre de particules de PET déprimées et donc d'améliorer la qualité de la séparation.

VII.2. POSSIBILITE DE SEPARATION PVC/PET PAR TRAITEMENT A LA SOUDE

Comme les essais préliminaires de flottation en tube Hallimond l'ont montré (partie V), la soude est le réactif qui permet la meilleure sélectivité de la dépression. Toutefois, les conditions opératoires (soude concentrée, long temps de conditionnement) ne sont pas favorables à une utilisation industrielle. L'objet du présent chapitre est d'essayer d'optimiser les conditions de traitement, tout en utilisant des doses de soude plus faibles (pH 11). Une accélération de la réaction est possible en augmentant la température de traitement. Etant donné la température de transition vitreuse du PVC et du PET (~ 70°C), la limite de température du traitement sera fixée à 60-65 °C.

Des essais de mouillabilité, en collaboration avec S.Pannetier et J.Guichard (1997), et des essais de flottation ont été réalisés en parallèle. Les résultats relatifs au traitement à pH 11 à 60°C sont présentés ci-après.

VII.2.1. Essais de flottation en cellule pneumatique

Dans un premier temps, une durée de conditionnement de 10 minutes a été testée sur un mélange de PVC 01.96 et de PET en proportions égales. Les résultats, présentés dans la figure VII.6, montrent que 40 % du PET est déprimé. D'un point de vue qualitatif, un ralentissement de la montée des particules de PET se produit.

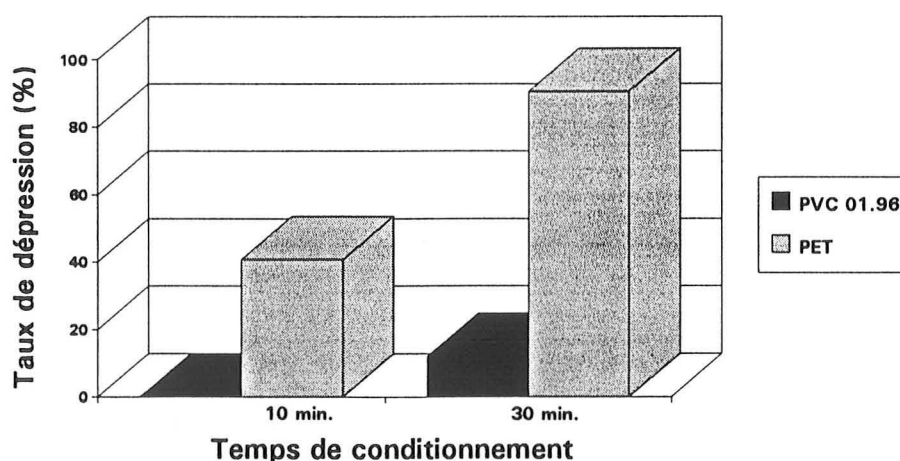


Figure VII.6 : Taux de dépression des PVC 01.96 et PET à pH 11 à 60°C pour deux temps de traitement : 10 et 30 min.

Dans un deuxième temps, un traitement plus long (30 min.) a été appliqué de manière à augmenter au maximum le taux de dépression du PET. Une dépression de la majorité du PET et une faible dépression du PVC 01.96 ont été obtenues. En fait, les particules de PVC déprimées sont des particules épaisses, trop lourdes pour flotter (même en flottabilité naturelle). Une séparation du PVC 01.96 et du PET semble donc possible après traitement à la soude à 60°C pendant 30 min.

VII.2.2. Evolution des angles de contact

La mesure des angles de contact dynamiques des PVC et PET après un traitement de 30 minutes à 60°C à pH 11 donne les résultats suivants (Figure VII.7) :

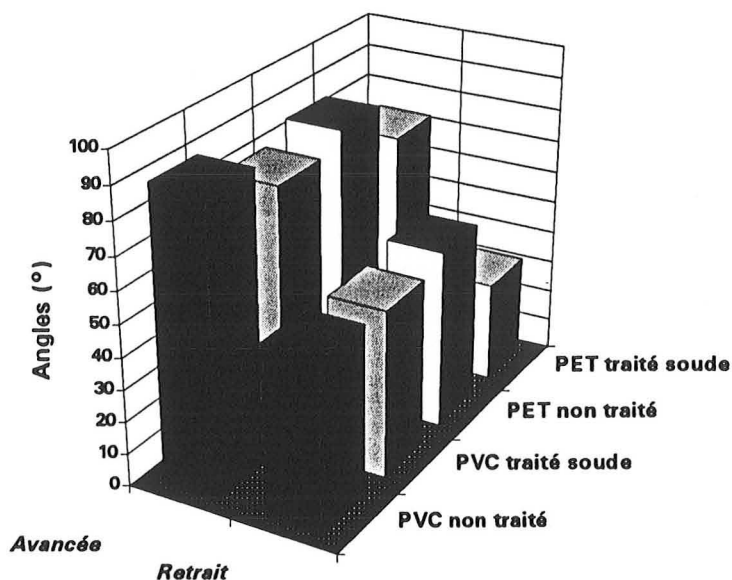


Figure VII.7 : Comparaison des valeurs des angles à l'avancée et au retrait des PVC 01.96 et PET avant et après traitement dans une solution de soude à pH 11 à 60 °C

On constate pour le PET une baisse de l'angle au retrait d'une vingtaine de degrés, et une baisse de 10 à 15 ° de l'angle à l'avancée, montrant l'hydrophilisation liée au traitement. Pour le PVC 01.96 en revanche, la baisse des angles est bien moindre. Elle est de l'ordre de 5° pour l'angle à l'avancée et elle est peu significative pour l'angle au retrait.

Conclusion générale

Perspectives

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre travail était d'évaluer l'aptitude de la flottation à résoudre les problèmes de tri posés par des mélanges de plastiques de densité proche, en vue de leur recyclage.

L'analyse des flux de déchets de plastiques a permis de montrer l'intérêt d'une séparation par flottation du mélange PVC/PET bouteilles. Ce mélange fait partie des gisements les plus importants en France et les deux résines ont une densité trop proche pour une séparation s'appuyant sur cette propriété. Le tri a pour objectif d'obtenir des produits où la pollution d'un plastique par l'autre est inférieure à 100 ppm.

La flottation s'appuie principalement sur les différences de mouillabilité des particules. Les PVC et PET étant hydrophobes, un traitement de surface visant à rendre sélectivement hydrophile l'un d'entre eux est nécessaire. Dans le cadre du traitement physico-chimique envisagé, la caractérisation des propriétés de surface a montré que le PVC et le PET présentent des propriétés électrocinétiques semblables. Une légère différence de mouillabilité a été constatée (trop faible cependant pour permettre une séparation par flottation) : le PVC est légèrement plus hydrophobe que le PET. La chimie de surface est la seule propriété vraiment discriminante par rapport aux deux autres propriétés étudiées.

Dans la littérature sur la flottation des plastiques, les tests de nombreux réactifs sont mentionnés pour les diverses résines, mais les mécanismes d'action ne sont pas décrits. Nous avons donc regardé l'action d'un certain nombre de réactifs en tube Hallimond, sur du PVC et du PET "bouteille". Trois d'entre eux engendrant une dépression sélective du PET par rapport au PVC ont ainsi pu être sélectionnés : deux lignosulfonates (C12 et N14) et la soude. Cette dernière a été écartée dans un premier temps, à cause de son long temps d'action (19 h) et son effet corrosif aux concentrations actives (5 % poids).

Les lignosulfonates ont été étudiés plus en détail en cellule pneumatique. Des résultats encourageants ont été obtenus à pH neutre après traitement au lignosulfonate : à partir d'un mélange 50/50, la séparation a donné une fraction de PVC pure à 99.8 % et une fraction de PET pure à 94.4 %. La qualité de la séparation est en revanche affectée à pH 5. Ce résultat peut être relié aux changements d'état des groupements sulfonates du lignosulfonate (dont le pKa est à ce pH). D'autre part, la concentration minimale efficace en lignosulfonate s'élève à 20 mg/l, ce qui correspond à environ 1 kg/t de plastique. Enfin, une meilleure séparation est obtenue avec des particules plurimillimétriques à centimétriques issues du déchiquetage des bouteilles plutôt qu'avec des particules plus fines (mm à dixième de mm) fournies par le broyage à percussion.

L'étude du comportement à la dépression de différents PVC a montré que tous les PVC ne réagissent pas de la même manière. Certains sont déprimés par le lignosulfonate, d'autres pas. Ces différences de comportement montrent une hétérogénéité du gisement français de PVC. Elles sont liées aux différences de composition (adjuvants) ou de mise en oeuvre. Le paramètre essentiel semble être la teneur en chlore en surface. Ces observations montrent d'autre part la capacité de la flottation à détecter de légères différences de surface.

Afin de mieux appréhender la dépression des plastiques et d'optimiser leur séparation, nous avons donc cherché à comprendre le mécanisme d'action des lignosulfonates. L'étude des paramètres influençant l'action déprimante du lignosulfonate N14 a permis de montrer le rôle capital joué par les ions calcium et plus généralement par les cations bivalents. L'adsorption du lignosulfonate et la coadsorption de calcium ont été mis en évidence par l'étude des modifications de la chimie de surface suite au traitement. L'adsorption de lignosulfonate, se révèle partiellement sélective. Pour une concentration donnée en lignosulfonate, l'hydrophilisation engendrée, due aux groupements hydrophiles apportés par le lignosulfonate, s'avère d'autant plus forte que la quantité adsorbée est plus importante (PET > PVC 01.96 > PVC 03.96). D'autre part, l'adsorption s'est montrée totalement réversible sur le PVC, alors qu'elle apparaît partiellement réversible sur le PET.

Le rôle principal du calcium est probablement d'établir un pontage (partage de ses deux charges positives) entre la surface de plastique et la macromolécule de lignosulfonate, chargées négativement toutes les deux. Il permettrait ainsi la mise en place d'interactions électrostatiques non sélectives. La sélectivité partielle de l'adsorption pourrait être expliquée par l'intervention d'interactions acide-base, non réversibles, entre le lignosulfonate et le PET. Des interactions dispersives interviendrait également, tandis que les interactions hydrophobes seraient peu probables.

Bien que la séparation par flottation soit affectée par l'hétérogénéité des gisements de PVC, l'application du traitement au lignosulfonate aux mélanges réels (issus du circuit de recyclage français) a donné des résultats encourageants. Une purification de la fraction flottée est possible. La proportion de PVC purifiée est influencée par le mode de lavage des échantillons et la qualité de la purification par la forme des particules, de PET en particulier. A partir de pollutions initiales de l'ordre de 1600 ppm, il a été possible, en une seule étape de flottation, de réduire la teneur en PET à 1300 ppm, sur 85 % de la masse initiale. Il apparaît donc que la flottation peut permettre un surtri du PVC.

La purification du PET n'a pu encore être testée pour des raisons d'approvisionnement en lots réels. Elle est en effet encore peu développée.

Par ailleurs, du fait de l'action déprimante sélective de la soude (modification chimique de la mouillabilité) sur le PET, plus efficace encore que celle du lignosulfonate, une optimisation des conditions de traitement à la soude a été menée. Ainsi, un traitement à pH 11 à 60°C de 30 minutes sous agitation a permis de séparer le PVC 01.96 du PET.

PERSPECTIVES

L'ensemble des résultats obtenus permet de dégager plusieurs axes de recherche potentiels. Ces derniers peuvent être classés en quatre thèmes principaux.

1- Poursuite de la compréhension des mécanismes

Nos travaux ont contribué à la compréhension du mécanisme d'action du lignosulfonate et plus particulièrement de son mécanisme d'adsorption. Cette connaissance est importante dans la mesure où elle peut permettre d'optimiser la séparation PVC/PET. Dans ce cadre, il serait intéressant d'approfondir la compréhension du rôle des interactions acide-base. Si elles sont effectivement responsables de la sélectivité, trouver un réactif qui interagisse avec l'un ou l'autre des plastiques par des interactions acide-base permettrait d'accentuer la sélectivité de l'hydrophilisation.

2- Amélioration de la sélectivité de la séparation PVC/PET

Comme on l'a vu au cours de la présentation des travaux, une autre voie d'amélioration de la séparation est de modifier chimiquement et sélectivement la mouillabilité de surface. Dans ce cadre, il faudrait poursuivre l'optimisation des conditions opératoires avec la soude, ou tester d'autres réactifs. La modification des propriétés de mouillabilité via un traitement physique des surfaces (plasma) est prometteur également. A cet effet, différents traitements par plasma pourraient être testés.

Toujours en vue d'améliorer la séparation, il serait intéressant d'étudier l'influence de la structure en surface (cristallinité) sur le comportement des plastiques. La cristallinité varie en effet entre la paroi de la bouteille et son culot.

3- Utilisation de nos résultats pour un passage à l'échelle semi-industrielle, voire industrielle

Etant donné les résultats de séparation obtenus avec le lignosulfonate, il conviendrait de mettre au point une colonne de flottation adaptée au cas des plastiques, et notamment à la taille des particules. Des quantités plus importantes de plastiques pourraient ainsi être testées, en continu. Les lots utilisés pourraient être ceux fournis par les régénérateurs, ou des lots de granulométrie plus grossière, contenant des taux de PET (ou de PVC) variables. La capacité de la flottation à purifier le PVC (et le PET) pourrait ainsi être vérifiée. De même, une approche économique pourrait être réalisée, permettant de situer la flottation par rapport aux techniques concurrentes.

4- Extension de l'application des méthodes développées à d'autres secteurs

D'une part, la flottation peut être utilisée à l'échelle du laboratoire pour mettre en évidence des modifications des surfaces, suite à des traitements par exemple. En effet, comme on l'a montré avec les PVC, la flottation est très sensible aux variations, même légères des propriétés de surface. Des essais préliminaires, réalisés avec des caoutchoucs oxydés, ont montré l'intérêt du tube Hallimond, ou de la cellule pneumatique, dans ce cadre.

D'autre part, il serait intéressant d'utiliser la méthodologie adoptée en vue de séparer d'autres mélanges de plastiques, voire d'autres types de déchets contenant des plastiques. Dans ce cadre, des essais préliminaires sur un mélange ABS/PPtal_c 50/50 (compoundé destinés à la fabrication de pièces automobiles) ont été réalisés en cellule pneumatique. Le traitement au lignosulfonate (10 min., 20 mg/l) a permis de récupérer 30 % du PP pur à 98 %.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

A.AIT AMER et al (1994) *Poudres organiques et procédé de flottation*, Congrès Sciences et Technologies des Poudres, Lyon, p.63-68.

A.AIT AMER et al (1996) *Broyage et procédé de sélection de poudres polymères thermoplastiques*, Colloque sur les procédés de broyage, Toulouse, 14-15 février, p.63-68.

Anonyme (1991) *Le broyage, un facteur d'économies*, Caoutchoucs et plastiques, n° 702, p.77-80.

G. BARBERY (1981) *Flottation : mécanismes et réactifs*, Techniques de l'Ingénieur A 5 350, 16 p.

A.BAHR (1980) *The Sorting of Plastic Waste*, p.1202-1207.

G.BARBERY (1979) *Méthodes nouvelles d'étude des mécanismes d'adsorption en flottation*, Industrie Minérale, Minéralurgie, n° août-sept.

M.W.BIDDULPH et P.S.CHOW (1995) *The effects of size of bubble and particle for separating the mixed plastics by flotation*, The 1995 Icheme Research Event, First European Conference, Vol.2, p.853-855.

A. BLOUET (1994) *Dossier Matières Plastiques*, Décision Environnement n°24, p.37-41.

J.C.BOUCHER (1988) *Le recyclage des plastiques mélangés par le procédé CEP ADOUR Industries*, Environnement et Qualité de la Vie - Le recyclage des déchets de matières plastiques, publié par la Commission des Communautés Européenne, édité par P.L'Hermite, C.Mettelet et G.L.Ferrero, p.202-207.

M.BRIOUDE (1996) Elf Atochem, Communication personnelle.

B.BUCHAN ET B.YARAR (1995) *Recovering Plastics for Recycling by Mineral Processing Techniques*, JOM (février) p.52-55.

A.BURGAUD (1994) *Valorisation matière et énergétique des déchets industriels banals : contraintes et aspects économiques - Filière plastique*, Gestion et traitement des déchets industriels banals, Colloque ASPRODET du 20.10.94, Pollutec, Lyon, 10 pp.

P.CARBONNEL VADALA (1982) *Cinétique et dissolution de bioverres du système (SiO₂-Na₂O-CaO-P₂O₅) Données de l'analyse des solutions et de la spectrométrie de photoélectrons (XPS)*, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, UER Sciences fondamentales et appliquées, Annexe.

J.M.CASES (1968) *Les phénomènes physico-chimiques à l'interface- Applications au procédé de flottation*. Thèse d'Etat, Nancy, Mém. Sciences de la Terre, n°13, 120 p.

J.M.CASES (1979) *Adsorption des tensio-actifs à l'interface solide-liquide : thermodynamique et influence de l'hétérogénéité des adsorbants*, Bull. Mineral.102, p.684-707.

J.M.CASES & F.VILLIERAS (1992) *Thermodynamic Model of Ionic and Nonionic Surfactant Adsorption-Abstraction on Heterogeneous Surfaces*, Langmuir, 8 (5), p.1252-1264.

P.CHEMINANT (1994) *Etude des états de surface des PVC en vue d'améliorer les techniques séparatives telles que la flottation*, Projet de fin d'étude, INSA Rennes, 64 p.

K.C.COLE et al. (1994) *Characterization of Surface Orientation in Poly(éthylène terephthalate) by Front-Surface Reflection Infrared Spectroscopy*, *Applied Spectroscopy*, 48(12), p.1513.

A.CHOUI et al (1996) *Etude d'un broyeur cryogénique vibrant à billes pour la réduction de taille de polymères et la synthèse de nouveaux matériaux polymères*, colloque sur les procédés de broyage, Toulouse, 14-15 février, p.87-92.

C.COUGHANOWR (1995) *Etude de la gestion des déchets de plastiques*, Rapport de synthèse, Socotec Environnement, 31 p.

C.COULET et al (1988) *Un procédé de renforcement des sols PLASTERRE*, Environnement et Qualité de la Vie - Le recyclage des déchets de matières plastiques, publié par la Commission des Communautés Européenne, édité par P.L'Hermite, C.Mettelet et G.L.Ferrero, p.208-225.

DEGREMONT (1989) *Memento Technique de l'eau*, Tome 1, 9ème édition, Editions du Cinquantenaire.

G.DEHAY (1997) Elf Atochem, Communication personnelle.

G.DEIRINGER et al (1992) *Verfahren zur Trennung von Kunststoffen durch Flotation*, Brevet européen n°0 535 419 A1.

J.P. DELAUNAY, Conférence sur le recyclage des matières plastiques, Ecotop, Lille, 1996.

DENNIS et al (1992) *Influence of Uniaxial Draw on Near-Surface Structure in poly(ethylene terephthalate)*, *J.of Polymer Science, Part B : Polymer Physics*, 30, p.887.

C.DUC (1992) *Flottation sélective pyrite/arsénopyrite : Etude des phénomènes physico-chimiques de surface - Influence de divers traitements*, Thèse de l'Université de Nancy I, Annexe 1.

O.FAIX (1992) *New aspects of lignin utilization in large amounts*, *Papier*, 6 (12), p.733-740.

R.FAMECHON (1989) *Procédé et dispositif pour le traitement d'un mélange de corps résiduels en téréphthalate de polyéthylène et en chlorure de polyvinyle et application au traitement de bouteilles en ces matériaux*, Brevet français n° 89 01752.

R.FAMECHON (1995) Société Micronyl, Communication personnelle.

N.FRAUNHOLCZ et al (1994) *Influence of Surfactants on the Froth Flotation process and electrostatic separation of plastics*, *Technologies for Environmental protection - Report 5 : The Recycling of Plastics*, publié par la Commission européenne, Editeurs : J.Barton et al., p.55-59.

N.FRAUNHOLCZ et al (1995) *Über den Einfluss Grenzflächenaktiver Stoffe und der Ionenstärke auf die Flotation von Kunststoffen*, colloque Berg- und Hüttenmännischer Tag, Freiberg (D), juin 1995, 8 p.

N.FRAUNHOLCZ et al (1996) *Grenzflächenvorgänge bei der Schaumflotation von Kunststoffen*, *Erzmetall* 49(1), p.30-45.

J.FRENAY et al (1996) *Recycling of Plastics*, *Nato Advanced Study Institute, Mineral Processing and Environment- Improving the Quality of Life*, 18-30 Août, Varna, Bulgarie.

J.FRIPIAT et al (1971) *Chimie-Physique des phénomènes de surface_ Applications aux oxydes et aux silicates*, Editions Masson et Cie, 387 p.

F.GARBASSI et al (1994) *Polymer Surfaces_ From Physics to Technology*, John Wiley and Sons, 462 pp.

C. GAUTHIER (1993) *Etude de techniques de séparation des polymères issus de déchets plastiques en vue de la valorisation du PVC- Procédé de dissolution sélective*, DEA "Polymères, interfaces, états amorphes", ENSCM, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 61p.

P.GLORIOT (1996) *Déchets de plastiques : valorisation énergétique et valorisation chimique*, Conférence sur le recyclage des matières plastiques, Ecotop, Lille, 6 juin.

P.L.GOBRON (1988) *Le recyclage de thermoplastiques mélangés par le procédé A.R.T - ET/1*, Environnement et Qualité de la Vie - Le recyclage des déchets de matières plastiques, publié par la Commission des Communautés Européenne, édité par P.L'Hermite, C.Mettelet et G.L.Ferrero, p.194-201.

R.J. GOCHIN (1980) *Solid-liquid separation*, Second editions, Editeur : L.Svarobsky, Butterworths, p.503-508.

J.P.GOULIN (1995) *Recyclage des bouteilles PET, une réalité et un avenir prometteur*, Ecorecyclage, Grenoble, 19.1.1995.

M.J.GRIMM et al (1986) *Method for the separation of a mixture of polyvinyl chloride and polyethylene terephthalate*, Brevet US n° 4,617,111.

K.GRUNDKE et al (1995) *Physico-chemical properties of surface-modified polymers*, J.Adhesion Sci. Technology, Vol.9 (3), p. 327-350.

H.GUYOT (1994) *Plastiques : Nouvelle étape dans le recyclage du PET*, L'Usine Nouvelle n°2447, p.26.

J.H.HWANG (1995) *Separation of normally hydrophobic plastics materials by froth flotation*, Brevet U.S n° 5,377,844.

N.IGNATAKI et al (1992) *Surface Modification of Polyéthylène Powder Using PLasma Reactor with Fluidized Bed*, Journal of Applied Polymer Science, Vol.46, p595-601.

H.J. JACOBASH et al (1995) *Surface characterization of polymers by physico-chemical measurements*, J.Adhesion, Vol.48, p.57-73.

C.E.JORDAN et al (1992) *Elutriation-Flotation for Recycling of Plastics from Municipal Solid Wastes*, SME Annual Meeting, Phoenix (Arizona, USA), février 92.

S.KEBELEK et G.W.SMITH (1985) *Selective Flotation of Inherently Hydrophobic Minerals by Controlling the Air/Solution Interfacial Tension*, International Journal of Mineral Processing, 14, n°4, p.275-289.

R.W.KOBLER (1994) *A polyvinyl chloride-polyethylene terephthalate separation process and product*, Brevet WO 94/12283.

R.W.KOBLER (1995) *Polyvinyl chloride- Polyethylene terephthalate Separation product*, US Patent n° 5,399,433.

J.C.LE BELL (1984) *The relation between the structure of lignosulfonate and their effect as stabilizers for latex particulate dispersions*, Colloids and Surfaces, 9, p.237-251.

J.LEJA (1982) *Surface Chemistry of Froth Flotation*, Plenum Press.

P.LEROY-PAULAY (1994) *Les broyeurs de déchets au crible*, Usine Nouvelle n°2457, p.83-84.

T.LINDSTRÖM et C.SÖREMARK (1977) *Interaction between lignosulphonates and simple metal ions*, Colloid and Surface Science, vol. 5, juin, p.217-230.

B.METAIS (1995) *Le recyclage des matières plastiques*, Document EDF, 6 p.

J.M.MEYER (1994a) *Les déchets ménagers découvrent la technologie*, L'Usine Nouvelle n°2463, p.56-57.

J.M.MEYER (1994b) *Le lit fluidisé pour brûler les déchets ménagers*, L'Usine Nouvelle n°2465, p.54.

J.M.MEYER (1994c) *Recyclage : Du Plastique au pétrole*, L'Usine Nouvelle n°2466, p.23.

A.MICHEL (1996) CNRS Vernaison, communication personnelle.

Mitsui Mining (1977) US Patent n°4046677.

Mitsui Mining (1979) US Patent n°4132633.

M.Y.A. MOLLAH et al (1995) *Chemical and physical effect of sodium lignosulfonate superplasticizer on the hydration of Portland cement and solidification/stabilization consequences*, Cement and Concrete Research, Vol. 25 n° 3, p.671-682.

V.P.NEDOSVITII et al (1994) *Use of lignosulfonates as binders in refractories*, Refractories, Vol.35 (5), p.145-150.

S.PANNETIER et J.GUICHARD (1997) *Les méthodes de tri des déchets de plastiques - Cas particulier du mélange PVC/PET*, Rapport de projet 2ème année, ENSG, Nancy.

M-F.PINHAS (1993) *Etude thermodynamique des interactions accepteur-donneur d'électrons par mouillabilité : application aux interfaces liquide-liquide et solide-liquide*, Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, 163 p.

J.-M.PLANKEELE (1985) *Caractérisation physico-chimique des lignosulfonates- Amélioration de leurs performances en tant qu'expandeurs des plaques négatives d'accumulateurs au plomb*, Thèse de doctorat, Université Paris XIII, 105 p.

B.PRELOT (1996) *Séparation sélective des matériaux plastiques en relation avec leurs propriétés hydrophobes - Etude du temps d'induction - Comparaison entre PVC et PET*, Rapport de projet 3ème année, ENSG, Nancy.

R.J.PUGH (1989) *Macromolecular Organic Depressants in Sulphide Flotation_ A Review, 1. Principles, Types and Applications*, International Journal of Mineral Processing, 25, n°1/2, p.101-130.

- A.REZANOWICH et D.A.I.GÖRING (1960) *Polyelectrolyte expansion of a lignin sulfonate microgel*, Journal of colloid science, 15, p.452-471.
- E.RODIER et al (1995) *Streaming Current Measuring for Determining the Zeta Potential of Granular Particles*, Part.Part. Syst. Charact. 12, p.198-203.
- M.J.ROSEN (1978) *Surfactants and interfacial Phenomena*, Editions John Wiley and Sons.
- K.SAITOH et al (1975) *New separation technique for waste plastic*, Jpn Plast. Age, 13, 25-30.
- J.SCHULTZ et al (1996) *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire*, chapitre VII : Etat de surface et adhésion, Editions GFP, p.284-316.
- J.SHIBATA et al (1996) *Flotation separation of plastics using selective depressants*, International Journal of Mineral Processing, 48, n°3/4, p.127-134.
- B.SIFFERT et al (1972) *Mise en évidence par spectrométrie d'une liaison semi-polaire dans un complexe argile-lignosulfonate*, Bull. groupe franç.Argiles, t. XXIV, p.41-47.
- B.SIFFERT et C.FERRAND (1973) *Contribution à l'étude du mécanisme d'interaction des argiles et des lignosulfonates*, Bull. groupe franç.Argiles, t. XXV, p.135-148.
- E. SISSON (1992) *Process for separating polyethylene terephthalate from polyvinyl chloride*, Brevet européen 0 512 464 A1.
- E.SISSON et M.TOMPKIN (1992) *Selective Surfactant (Froth) Flotation of Plastics*, Davos Recycle'92, 7-10 avril, p.
- Document SPMP (1995) *Matières plastiques, quelques chiffres*, 1994.
- SPMP (1997) *Rapport d'activité économique 1996*.
- I.STAHL et P.M.BEIER (1996) *Sortieren von Kunststoffen mit Hilfe des elektrostatischen Trennverfahrens*, Erzmetall 49 n°1, p.46-49.
- B.STÜCKRAD (1996) *Sortierung von Kunststoffgemischen durch Flotation*, Thèse de l'Université Technique de Clausthal, Allemagne, 165 p.
- B.STÜCKRAD (1996) *Plasma Aktivierung als neues Konditionierverfahren für die Flotation von Kunststoffgemischen*, Erzmetall, 49, n°7/8, p.426-433.
- M.S.SUPER et al. (1991) *Separation of thermoplastics by density using near- and supercritical fluids as a precursor to recycling*, Polym.Preprints 32(2), p.133-134.
- G.TERSAC (1993) *Purification, par dissolution sélective, de déchets usagés broyés en polyéthylène téréphthalate, pollués notamment par du polychlorure de vinyle*, Eur. Polym.J., 30(2), p.221-229.
- J.P.TROTIGNON et al (1994) *Précis de matières plastiques - Structures, Propriétés, Mise en oeuvre et normalisation*, Editions Afnor Nathan, 5ème édition., 216 p.
- G.VALDEZ et al (1979) *Separation of Plastics by Flotation*, Brevet US n° 4,167,477.

C.J. VAN OSS (1993) *Acid-base interfacial interactions in aqueous media*, Colloids and Surfaces A : Physico-chemical and Engineering Aspects, 78, p1-49.

J.VERSCHUERE (1993) *Propriétés de surface de matériaux polymères traités par décharges plasma*, Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade d'Ingénieur Chimiste et des Industries Agricoles, UCL.

V. VOGT et A. BAHR (1983) *Flotation von Kunststoffen*, Erzmetall, 36,10, p.479-484.

C.D.WAGNER et al (1979) *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, G.E. Muilenberg (Editeur), 190 p.

P.WAVRER (1996) *Apport à la théorie de l'échantillonnage des solides hétérogènes - Application à des grandeurs mesurées sur des matières premières, secondaires et ultimes*, Thèse de doctorat INPL, Nancy, 156 p.

S. YANG (1995) *Epuration des minéraux silicatés (talcs de la société Talcs de Luzenac) - Mécanisme de la flottation différentielle Chlorite-Dolomite-Quartz*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, p.33-37.

S.H.ZERONIAN et al (1990) *Further Studies of the Moisture-Related Properties of Hydrolyzed Poly (ethylene Terephthalate)*, Journal of Applied Polymer Science, Vol.41, p.527-534.

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

o o o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur SCHULTZ Jacques, Professeur, Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces Mulhouse,

Monsieur VAN LIERDE André, Professeur, Université Catholique de Louvain-la-Neuve (Belgique).

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Mademoiselle LE GUERN Cécile

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Séparation des matières plastiques par voie physico-chimique".

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : **"GÉOSCIENCES"**

Fait à Vandoeuvre le, **8 Octobre 1997**

Le Président de l'I.N.P.L.,


J. HARDY



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

BRGM
Service Reprographie
Impression et façonnage



Année 1997

THESE

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
en "Géosciences"

par

Cécile LE GUERN

Ingénieur Géologue

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

**SEPARATION DE DECHETS DE PLASTIQUES
PAR VOIE PHYSICO-CHIMIQUE (flottation-moussage)
EN VUE DE LEUR RECYCLAGE**

APPLICABILITE AU MELANGE PVC/PET bouteilles

ANNEXES

Soutenue le 22 Octobre devant la commission d'examen composée de

Messieurs R. HOUOT
J. SCHULTZ (rapporteur)
VAN LIERDE (rapporteur)
CONIL
DARLOT
VERNEY
F. VILLIERAS



D 136 003279 7

13600 3279 7

57 INPL 107 N

[M] 1997 LE GUERN, C.

Année 1997

THESE

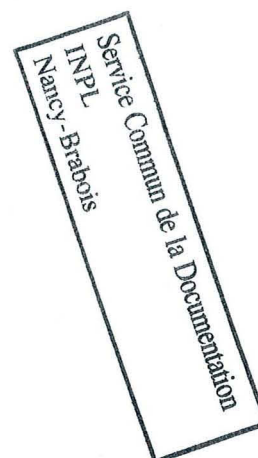
présentée pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
en "Géosciences"**

par

Cécile LE GUERN

Ingénieur Géologue



**SEPARATION DE DECHETS DE PLASTIQUES
PAR VOIE PHYSICO-CHIMIQUE (flottation-moussage)
EN VUE DE LEUR RECYCLAGE**

APPLICABILITE AU MELANGE PVC/PET bouteilles

ANNEXES

Soutenue le 22 Octobre devant la commission d'examen composée de

Messieurs R. HOUOT
J. SCHULTZ (rapporteur)
A. VAN LIERDE (rapporteur)
P. CONIL
E. DARLOT
V. VERNEY
F. VILLIERAS

ANNEXES

Partie 1 :

Annexe 1 : ETUDE DES GISEMENTS DE DECHETS DE PLASTIQUES ET DES POSSIBILITES DE RECYCLAGE

Annexe 2 : LES METHODES DE TRI DES DECHETS DE PLASTIQUES

Annexe 3 : PRINCIPAUX POLYMERES THERMOPLASTIQUES

Annexe 4 : GENERALITES SUR LES PVC ET PET

Partie 2 :

Annexe 5 : SCHEMAS DES BROYEURS UTILISES

Annexe 6 : DETERMINATION DE LA POROSITE ET DE LA PERMEABILITE DES BOUCHONS POREUX DE PVC ET PET

Partie 3 :

Annexe 7 : ECHANTILLONNAGE

Annexe 8 : ESSAIS DE BROYAGE CRYOGENIQUE

Annexe 9 : INFLUENCE DU BROYAGE SUR LA MORPHOLOGIE DE SURFACE ET LA FORME DES PARTICULES (PHOTOS MEB)

Annexe 10 : ETUDE DE L'INFLUENCE DU BROYAGE SUR LES PLASTIQUES : ESSAI D'INTERPRETATION DES SPECTRES IR EN TERME DE STRUCTURE

Partie 4 :

Annexe 11 : SPECTRES IRTF des PVC et PET

Annexe 12 : ESSAIS DE MODIFICATION DE LA MOUILLABILITE DES PVC ET PET PAR PLASMA

Partie 5 :

Annexe 13 : INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE DES PARTICULES DE PVC ET DE PET SUR L'ACTION DE REACTIFS DEPRIMANTS

Partie 6 :

Annexe 14 : ANALYSES ESCA et IRTF du LIGNOSULFONATE N14

Annexe 15 : ANALYSE DE L'EAU DU ROBINET

Annexe 16 : ANALYSES ESCA RELATIVES A L'ETUDE DE L'ADSORPTION DU LIGNOSULFONATE SUR LES PVC et PET

Annexe 17 : CALCUL DU LIBRE PARCOURS MOYEN DE L'ELECTRON DANS LES POLYMERES

ANNEXE 1

ETUDE DES GISEMENTS DE DECHETS DE PLASTIQUES ET DES POSSIBILITES DE RECYCLAGE

**Cette étude a été réalisée avec l'aide de 3 élèves de l'ENSG dans le cadre de leur projet
2ème année :**

- A. Monchal (promotion 96)
- V. Flandre (promotion 97)
- S. Galibert (promotion 97)

ETUDE DES GISEMENTS DE DECHETS DE PLASTIQUES ET DES POSSIBILITES DE RECYCLAGE

Le choix du mélange de plastique pour lequel la flottation a un intérêt potentiel nous a conduit à étudier l'ensemble des gisements de déchets de plastiques, et à déterminer leurs possibilités de recyclage. Les points clef de cette étude sont présentés en première partie du manuscrit. Nous proposons ici des considérations plus générales.

1- Emballages

1) Consommation de plastiques dans les emballages

En France, le plastique représente 1/4 des matériaux utilisés dans l'emballage. C'est le deuxième matériau utilisé dans l'industrie française de l'emballage, avec 26 % du marché (en valeur). Les applications du plastique dans l'emballage représentent plus de 1.7 millions de tonnes/an, soit 41 % de la consommation totale de plastiques.

Les 4 grands secteurs utilisateurs de plastiques sont l'agro-alimentaire (65 %), les produits d'entretien (13 %), l'hygiène-santé-beauté (12 %) et l'industrie et la distribution (10 %). Le principal matériau d'emballage est le PE (Tableau 1). Les autres sont le PVC, le PP, le PS, le PET et le PSE. La durée de vie des emballages est très courte, de quelques jours à quelques mois, inférieure à deux ans en tout cas.

Matériaux	Consommation dans l'emballage (kt)	Part sur la consommation globale du matériau
PE	877	70 %
PVC	275	33 %
PP	198	28 %
PS	152	60 %
PET	107	90 %
PSE	37	20 %

Tableau 1 : Les grands matériaux de l'emballage (source CSEMP)

Dans leur conception même et par leurs qualités intrinsèques, les emballages en matières plastiques permettent des économies d'énergie. Ainsi, grâce à leur légèreté, ils limitent la consommation d'énergie au cours du transport et sont économes en matières premières.

2) Gisement de déchets d'emballages plastique

Le gisement des déchets d'emballages est très important : 1.4 millions de tonnes. Les deux principales sources de déchets d'emballages sont distinguées : les ordures ménagères et les déchets industriels et commerciaux.

a) Emballages ménagers

Il existe dans les ordures ménagères un gisement non négligeable de matières plastiques : 11.1% en poids humide de plastiques, en France (Platier, 1996), soit 1.4 millions de tonnes (Eco-Géo, 1996). Elles constituent le principal gisement de plastiques, mais c'est aussi le plus hétérogène. Elles contiennent en effet toutes sortes de familles de plastiques mélangés à divers matériaux et substances (verres, cartons, métaux, matières organiques ...). Malgré l'hétérogénéité, on constate tout de même une prédominance de certaines familles de plastiques (Tableau 2), que l'on peut corrélérer aux familles les plus consommées.

Polyoléfines (PEhd, PEbd, PP) :	65 %
PS et PSE :	15 %
PVC :	10 %
PET :	5 %
Autres :	5 %

Tableau 2 : Les plastiques dans les ordures ménagères
(Données pour la France en 1991)
(Blouet, 1994)

Ces plastiques sont en majorité des emballages (9% des ordures ménagères). Le gisement, estimé à 900 000 tonnes pour 1996, est constitué essentiellement de corps creux et de films et sachets (Figure 2).

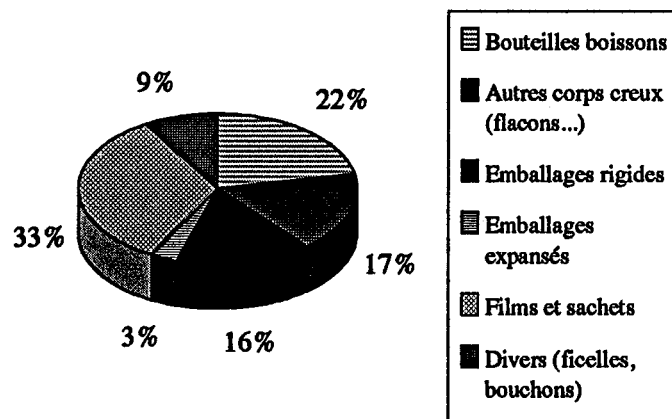


Figure 2 : Composition des déchets d'emballages plastiques ménagers

Comme ils sont fortement mélangés aux autres détritrus ménagers, les plastiques sont difficiles à trier, donc à valoriser autrement que par voie thermique (Métais, 1995). Pour l'essentiel des plastiques contenus dans les ordures ménagères (Tableau 3), la seule valorisation envisageable est donc une incinération avec récupération d'énergie.

<i>Nature des emballages</i>	<i>Gisement</i>	<i>Quantité relative</i>	<i>Mode de valorisation</i>
Emballages légers et souillés	11 kg/an/habitant	65 %	valorisation énergétique (et chimique)
Bouteilles et flacons plastiques recyclable non recyclables	6 kg/an/habitant	30 % 5 %	valorisation matière valorisation énergétique

Tableau 3 : La valorisation des emballages plastiques ménagers (source Valorplast)

Cela dit, grâce à Eco-Emballage créé suite au décret d'avril 92, et à sa filiale plastique Valorplast, une collecte sélective de certains produits (bouteilles boisson) a été organisée. Elle touche plus de 10 % de la population française et permet d'obtenir un gisement homogène et relativement peu souillé. Après lavage, tri, un recyclage matière ou chimique est envisageable.

En 1996, la quantité de corps creux collectée a atteint 17 000 tonnes, réparties en 10 300 tonnes de PVC, 5 200 tonnes de PET et 1 500 tonnes de PEhd. En ce sens, la collecte a fait d'énormes progrès, puisque seulement 4 200 tonnes de bouteilles avaient été collectées en 1993.

b) Emballages industriels et commerciaux

La quantité de déchets d'emballages industriels et commerciaux en plastique est évaluée à 480 000 tonnes, soit plus de 10 % de la totalité des emballages industriels et commerciaux concernés par le décret de 13 juillet 1994 (EcoGéo,1996). Ce sont en majorité des emballages souples (films de palettisation, sacs industriels) et des emballages rigides (fûts, seaux, casiers, calages en matériaux expansés...), dont plus de la moitié est fabriquée en polyéthylène. Les autres principales matières sont le PP, le PEhd et le PSE.

Ils sont moins mélangés et moins souillés dans l'ensemble que les emballages des déchets ménagers. Ils sont de ce fait plus faciles à trier et donc plus faciles à recycler (Métais,1995). Ainsi, en 1996, 70 000 tonnes d'emballages plastiques industriels et commerciaux ont fait l'objet d'un recyclage matière.

Dans le cadre du développement de la valorisation des emballages industriels et commerciaux, différents organismes (ou associations) ont été créés : Ecofut pour les emballages rigides, EcoPSE pour les emballages en PSE et Recyfilm pour les films plastiques.

Emballages rigides (bidons, fûts, conteneurs, seaux)

Les principales sources d'emballages usagés sont l'industrie chimique, para-chimique, l'agro-alimentaire et le BTP. Sur 46 000 tonnes de PEhd et de PP consommées en 1996, 1% a été réutilisé, et 12.5 % ont été valorisés (Tableau 4).

Emballages en PSE

Les sources d'emballages en PSE usagés sont essentiellement l'industrie et la distribution. Sur 15 000 tonnes de PSE consommées en 1996, près de 48 % ont été valorisées, avec environ 18 % de recyclage matière (Tableau 4).

Films plastiques

Les emballages concernés sont les films de palettisation étirables et rétractables, les sacs de grande contenance et la sacherie diverse, en PE et PVC, provenant de la grande distribution et de l'industrie. Le

gisement d'emballages en PE est estimé à 230 000 tonnes pour 1996. La valorisation matière a touché 65 000 tonnes de PE et la valorisation énergétique environ 11 500 tonnes (Tableau 4). L'essentiel du PE régénéré est utilisé pour la fabrication de films agricoles, de films pour les bâtiments et de sacs à déchets.

Organisme	Ecofit		EcoPSE	Recyfilm
	PEhd	PP	PSE	PE
Plastique				
Consommation (tonnes)	32 000	14 000	15 000	230 000
Réutilisation	4 340	0		
Tonnage à valoriser	27 660	14 000		
Valorisation matière	2 150 (7.7 %)	150 (1 %)	2 700 (18 %)	65 000 (28 %)
Valorisation énergétique	980 (3.5 %)	2 000 (14 %)	4 500 (30 %)	11 500 (5%)
Valorisation totale	11 %	15 %	48 %	33 %

*Tableau 4 : Valorisation des emballages industriels et commerciaux par plastique
(Barbarit et al, 1997)*

3) Conclusion

Les emballages plastiques représentent le gisement le plus important de déchets de plastiques. Du fait de la diversité des résines utilisées et de leur mélange à d'autres types de déchets et des souillures, la principale valorisation envisageable est la voie thermique. Le recyclage de certains plastiques n'est viable que grâce aux collectes sélectives mises en place, qui permettent d'obtenir des gisements relativement homogènes et peu souillés. La progression de la collecte permet l'augmentation du recyclage.

2 - BTP

1) Consommation de plastiques dans le BTP

Dans le BTP, les plastiques sont utilisés sous diverses formes : tubes et raccords (36%), isolation (15%), revêtements (15%), profilés de fenêtres (14%), câbles (11%), films d'étanchéité (5%) ... (Platier, 1996)

Malgré une utilisation très diversifiée, due en fait aux nombreuses variétés de plastiques, certaines résines sont employées plus que d'autres : PVC (65%), PP et PE (15%), PSE et PU (15%) (Platier, 1996). En 20 ans, la part des matières plastiques a doublé dans le secteur du Bâtiment-Travaux publics. Si elles représentent moins de 1% du volume des matériaux de construction, elles sont pour 10 % du chiffre d'affaire de ceux-ci (Leroy-Paul, 1995).

Le PVC, actuellement la matière la plus utilisée dans ce secteur, a effectué la première percée et joué un rôle moteur dans l'avancée des matières synthétiques dans le BTP pour des fonctions très diverses (canalisations, revêtements de sol, câbles, fenêtres, bardage ...). D'autres matières sont utilisées pour l'isolation, les vitrages organiques, les portes, toutes sortes de conduits, l'équipement des salles de bain... Leurs atouts sont leur coût en général plus faible que les matériaux qu'elles remplacent, leur capacité à prendre n'importe quelle forme et la possibilité de remplir plusieurs fonctions dans la même pièce. Les polymères doivent encore se perfectionner pour mieux répondre aux exigences de la construction (résistance au feu, acoustique, stabilité dimensionnelle ...) et leur part de marché dans ce domaine devrait encore s'accroître dans les prochaines années (Leroy-Paul, 1995).

2) Les déchets de plastiques issus du BTP

Les déchets de plastiques dans le BTP, classés parmi les DIB sont peu nombreux (Platier, 1996). La durée de vie de ces applications est en effet longue (parfois plus de vingt ans!), et l'utilisation des plastiques dans ce secteur est en plein développement. En fait, les déchets concernent surtout les fins de chantiers. En 1992, le gisement était évalué à 50 000 tonnes, pour une consommation de 800 000 tonnes (Métais, 1995). Il est constitué essentiellement de films d'emballages mais aussi de déchets de démolition ou de réfection : fenêtre, tuyaux, conduits électriques, câbles, mousses d'isolation ...

3) La difficulté de la valorisation

La valorisation des déchets plastiques du BTP pris isolément n'est pas envisageable, en raison des faibles quantités mélangées au reste des matériaux et aussi de la durée de la collecte (Platier, 1996). C'est pourquoi, en pratique, la récupération est très faible. En 1992, la part des plastiques valorisés était de l'ordre de 1 %.

En effet, le coût qu'engendrerait la séparation des autres matériaux de démolition semble considérable par rapport aux quantités infimes à récupérer. Cependant, l'Association des Producteurs de Matières Plastiques (APME), déjà confrontée aux problèmes de recyclage dans les secteurs de l'automobile et de l'emballage, envisage tout de même des solutions. Celles-ci seraient d'ailleurs les mêmes que dans les deux secteurs cités ci-dessus : réutilisation après broyage, reconstitution du monomère de base ou valorisation énergétique (Leroy-Paul, 1995).

La valorisation des matières plastiques n'a donc pas encore progressé significativement dans le BTP. Mais ce n'est pas capital pour ce secteur car le pourcentage des déchets plastiques ne représente que 0.4 %, dont la moitié de revêtement de sol, les édifices démolis ayant été construits avant l'explosion des plastiques dans le bâtiment (Leroy-Paul, 1995).

4) Le plastique est une source d'applications pour les matières plastiques recyclées

En revanche, le BTP apporte de nombreuses solutions pour la réutilisation des matières plastiques recyclées issues d'autres filières. Il a une grande capacité d'utilisation des plastiques recyclés, car, pour certains travaux, l'exigence de pureté des matériaux n'est pas très importante en deçà d'une certaine limite :

- des tubes et tuyaux peuvent être réalisés en PVC recyclé (en coextrusion multicouche)
- la société C2P fournit au BTP du PP provenant des batteries automobiles usagées et complété par du PVC issu de rebroyé de bouteilles (Le Moniteur, 1995)
- des murs anti-bruit sont réalisés en plaques de PVC recyclé
- pour les revêtement des sols de parkings, la granulométrie des matières plastiques recyclées est idéale pour l'adhérence et l'atténuation des bruits (Le Moniteur, 1995)
- le PET des bouteilles de boissons gazeuses et le PU des mousses de sièges d'automobiles peuvent être utilisés pour l'isolation thermo-acoustique (CSTB Recherche, 1994)
- les plastiques recyclés en Multibrick peuvent remplacer le bois de manière avantageuse pour la résistance à l'usure, aux intempéries, pour la durée de vie, la modulabilité... Mais le coût de ce matériau est beaucoup plus élevé (Recyclage/Récupération, 1995)

5) Conclusion

Il est moins urgent de penser valorisation pour les déchets de plastiques issus du BTP que pour les autres secteurs, la durée de vie de ces produits étant beaucoup plus importante que pour d'autres activités et l'utilisation de ces matériaux étant encore très récente. Cependant, peut-être faudrait-il comme dans d'autres domaines commencer à penser recyclage dès la conception des produits.

D'autre part, si une valorisation économiquement rentable des déchets de plastiques paraît encore lointaine, les nombreuses applications qu'offre ce secteur sont à développer et à suivre de près pour les utilisations des plastiques issus du recyclage, qui représentent des matériaux parfois nouveaux. Le BTP est une opportunité pour le développement des plastiques recyclés.

3- Automobile

1) Consommation de plastiques dans l'automobile

L'utilisation des matières plastiques dans le secteur de l'industrie automobile s'est fortement développée ces dernières années. En effet, ce secteur est toujours à la recherche de matériaux qui allient des propriétés telles que :

- la résistance à des contraintes physiques aussi diverses que la température, l'humidité, les vibrations et les chocs ; la résistance aux attaques chimiques (sel et hydrocarbures), et à des contraintes mécaniques comme l'usure et les frottements.
- le poids minimal des matériaux, afin d'avoir des véhicules les plus légers possibles (minimisation de la consommation de carburant et de l'énergie à absorber en cas de choc).
- l'aspect irréprochable des pièces extérieures (aérodynamisme, formes attractives, aspect lisse et propre), et de plus en plus des pièces sous capot.
- l'intégration de plusieurs fonctions en une seule pièce
- la possibilité d'être produit et assemblé à des cadences de production élevées
- la bonne aptitude au recyclage.
- le prix minimal.

Les matières plastiques, si elles ne peuvent constituer totalement un véhicule, sont les matériaux les plus à même de satisfaire l'ensemble de ces exigences. C'est pourquoi elles prennent une importance croissante. Ainsi, le poids moyen de plastique par véhicule est passé de 55 kg dans les années 70 à 105 kg dans les années 80 et 138 kg dans les années 90. Ces 138 kg près de 15 % du poids total du véhicule (EcoGéo, 1996). Par conséquent, la part de déchets de matières plastiques produits par ce secteur est de plus en plus importante.

400 000 tonnes de plastiques ont ainsi été utilisées en 1992 (Métais, 1995), avec une durée de vie moyenne de 5 à 10 ans. Les principales matières utilisées sont le PU, le PP, le PVC, les polyesters insaturés, le PS, le PA et le PC (Gautron, 1992).

2) Evaluation du gisement de déchets de plastiques

Les déchets de plastiques de l'automobile sont classés parmi les DIB. Ils ont été évalués à 150 000 tonnes en France en 1992. Or, les VHU actuels sont justement ces véhicules mis en service il y a 10 ans. A cette époque, rien n'avait été prévu pour leur valorisation, ce qui pose de nombreux problèmes aux entreprises de récupération : les plastiques utilisés à cette époque ont une composition mal connue. Ils ne sont donc pas récupérés comme les ferrailles, les huiles ou les batteries et se trouvent donc mélangés aux minéraux fins, métaux et tissus dans les résidus de broyage automobile (RBA).

3) Les objectifs de valorisation

Avant le broyage, peu de plastiques sont récupérés. L'essentiel consiste en du polypropylène (PP), issu des batteries. En ce qui concerne les RBA, une majorité était encore mise en décharge en 1992. Il y a actuellement 400 000 tonnes de RBA, 400 000 tonnes de pneus et 42 000 tonnes de batteries non recyclées.

Suite à la loi de juillet 92, les constructeurs automobile ont réagi avec d'autres intervenants (de la filière de valorisation essentiellement) pour créer une dynamique de retraitement. L'accord-cadre, signé le 10 mars 1993, fixe les objectifs de retraitement à 85% (90% pour les nouveaux modèles) en 2002, 90 % pour 2010 et 95 % pour 2015. Le taux de retraitement était de 75% (ferrailles essentiellement) en 1992.

Avec une valorisation de moins de 5%, les plastiques étaient donc particulièrement visés par cet accord (EcoGéo, 1996).

4) Les solutions des constructeurs

La qualité de traitement des VHU dépend de la conception de ces véhicules et des techniques de démontage, de dépollution, de recyclage et de traitement appliqué (Recyclage Magazine, 1995). C'est pourquoi les constructeurs mènent des études sur la recyclabilité des VHU. Par exemple PSA et CFF (Compagnie Française des ferrailles) ont mené des essais dans des centres pilotes : de 1991 à 1994, 10 000 véhicules de tous types sont passés par des unités de dépollution, désassemblage, broyage, tri des matériaux, et préparation des combustibles. Leur valorisation a atteint près de 95 % dont 79 % de valorisation matière, 13 % de valorisation énergétique (combustible pour cimenterie) et 3 % de réemploi. Cependant, il faut des chaînes adaptées à chaque type de véhicule (Recyclage Magazine, 1995).

De même, Renault, toujours associé à CFF a lancé le site pilote de démontage d'Athis-Mons, où, en 1994, plus de 10 000 VHU ont été traités et valorisés à 90 %. Chaque VHU est désassemblé selon un cahier de démontage établi pour chaque type de véhicule. Chaque constructeur y détaille le nombre de pièces (surtout de plastiques) à récupérer, leur nom, leur nature, leur poids, leur quantité et leur mode de fixation. Ces pièces sont confiées aux chimistes pour une revalorisation matière : ainsi, les passages de roues, les bacs de batterie, les boîtiers de filtre à air, le ski sous moteur, les caissons de pare-chocs des Clio, Twingo et Safrane sont en plastique recyclé (Meyer, 1994).

Il faut noter également l'effort entrepris au niveau des usines. Par exemple, à l'usine de production des pièces Citroën de Rennes, les 7500 tonnes de déchets de production sont triées à la source et réintégrées dans la chaîne de production ou confiées à des entreprises de recyclage (du Guerny, 1994).

5) Les problèmes rencontrés

Le problème principal est le coût de l'opération. Actuellement, seul le recyclage du PP et de l'ABS sont rentables pour les matières plastiques (du Guerny, 1994). De plus, pour les VHU traités actuellement, il y a toujours ce problème de connaître la composition exacte des matières plastiques qui les composent (Recyclage Magazine, 1995).

La valorisation des matières plastiques et des caoutchoucs n'est donc pas encore rentable dans l'automobile. Les pneus non rechappés peuvent être utilisés comme combustible dans les cimenteries et chez les rechappeurs. Pour les RBA, la valorisation énergétique est parfois pénalisée, car, en raison de leur pouvoir calorifique élevé, ce système de valorisation nécessite des installations spéciales qui ne seraient rentables que si l'on dispose de tonnages importants, c'est-à-dire de plusieurs dizaines de milliers de tonnes. Afin d'obtenir ces quantités, on peut envisager une cocombustion avec les ordures ménagères et les pneumatiques (Recyclage Magazine, 1995).

D'autre part, pour certains composants tels que les mousses de sièges (PUR), il est nécessaire d'éliminer les autres matériaux imbriqués ainsi que les éventuelles pollutions par les hydrocarbures, avant de pouvoir envisager un recyclage. Cela implique une meilleure connaissance du produit (qui doit figurer dans le cahier de démontage), mais aussi des polluants.

Le cas des plastiques thermodurcissables est particulier. Les études menées ne sont pas encore concluantes. Les SMC/BMC peuvent être pyrolysés, mais l'aspect économique et industriel reste à vérifier. Ils peuvent être incinérés car, malgré leur pouvoir calorifique faible, ils nécessitent peu

d'énergie de mise en oeuvre. On peut aussi leur appliquer la technique de broyage et de micronisation, ce qui permet de les réintroduire dans des compounds ou de réaliser de nouvelles fibres dont certaines peuvent être utilisées dans les bitumes routiers, les cimenteries ...Pour d'autres, il n'a pas été déterminé d'application précise (Composites, 1995).

6) Conclusion

Même si la valorisation des plastiques issus des VHU ne se justifie pas économiquement encore que par le recyclage des métaux, la valorisation des matières plastiques dans le secteur automobile avance à grands pas sous l'impulsion conjuguée des constructeurs, de la CFF et du Groupement de Recyclage et du Broyage Automobile (GRBA). Nul doute que l'objectif des 5 % seulement de mise en décharge en 2015 ne soit atteint. Les constructeurs ayant compris que la valorisation d'un VHU s'envisage dès la conception du véhicule, le système de démontage qui se met en place ne peut aller qu'en s'améliorant. En effet, tous les matériaux composant chaque type de véhicule, y compris les plastiques, sont actuellement soigneusement choisis et répertoriés de manière à rendre les opérations de traitement d'un VHU (pour la plupart futures) plus faciles.

4- Electrotechnique

1) Consommation de plastiques dans les industries électriques et électroniques

En 1992, 500 000 tonnes de plastiques ont été utilisés dans les industries électriques et électroniques, pour des applications extrêmement variées : informatique, bureautique, câbles, électronique professionnelle, accumulateurs, piles, matériel d'équipement électrique, télécommunications, électroménager, électronique grand public, luminaires et lampes (Tableau 6).

La consommation de plastiques augmente sans cesse dans ce domaine. Ceci a pour conséquence l'évolution de la composition des produits et du poids relatif de chaque résine par rapport aux autres ainsi que la baisse du poids unitaire. De plus, il faut noter la disparité des produits en terme de poids unitaire, de durée de vie (2 à 10 ans) et d'évolution des mises sur le marché. Les principaux plastiques utilisés sont le PVC, le PE le PP et le PS (Tableau 5).

Plastique	Quantité relative consommée (%)
PVC	24
PE bd	13
PEhd	3
PP	11
PS	9
PET	1
ABS	8
PUR	3
UP	4
PMMA	1
Thermdurcissables moulés	3
Plastiques techniques et spéciaux	20

Tableau 5 : Répartition de la consommation des différents types de plastiques en électronique et électricité

Du fait du développement global des différents produits, la quantité de produits électriques et électroniques en fin de vie (PEEFV) est largement inférieure à la quantité mise sur le marché : 1.3 millions de tonnes contre 2.1. D'autre part, comme la part de plastique augmente dans les produits et la quantité de produits fabriqués augmente (malgré la baisse du poids unitaire des produits) le gisement de PEEFV est un gisement potentiel de déchets de plastiques en pleine expansion. Il a été évalué à 200 000 tonnes en 1992 (Métais, 1995).

2) Possibilités de valorisation

La plupart des PEEFV nécessitent d'être démontés afin de pouvoir valoriser les différents composants (métaux, plastiques...). La valorisation concerne donc des produits spécifiques, selon une technique spécifique. Ainsi, pour chaque famille, les produits les plus intéressants à valoriser sont présentés dans le tableau ci-dessous. Plus le taux de croissance est élevé et plus la durée de vie est courte, plus le gisement pourra être intéressant du point de vue quantitatif et qualitatif (conception récente).

Famille	Proportion de plastique	Produit intéressant à recycler	Durée d'utilisation	Taux de croissance	Valorisation (1991)
Bureautique	11 %	Copieurs moyenne capacité (plus fort tonnage : 31.8 kt)	5 ans	8 %	nulle
Electronique professionnelle	20-25 %	automatismes (600 t/an)	10 ans	6 %	élevée
Electroménager	variable (2 à 36 %)	réfrigérateurs (37 kt de plastiques) congélateurs (11.8 kt de plastiques)	12 ans	3 %	nulle ou faible ? (nécessité d'un ramassage spécial)
Matériel électrique d'installations résidentielles et tertiaires	68 %	aucun (difficile à récupérer, relèvent du Bâtiment)		7.1 %	nulle
Electronique grand public	27.7 % (de 10 à 90 %)	téléviseurs			faible (démontage complexe)
Matériel d'équipement électrique					forte (industriels)
Informatique	16 %	écrans (22 % de plastiques)	quelques années	71 %	faible (problèmes de démontage)
Accumulateurs Pb-Acide					problèmes de dépollution
Télécommunications	57 % (de 0 à 85 %)	téléphones classiques (70 % de plastiques) (collecte par France Télécom)			
Luminaires		aucun			
Câbles	38 %			40 ans	problème de complexité de la gaine plastique

Tableau 6 : Gisements les plus intéressants par famille de produit électrique ou électronique, en vue d'une valorisation des plastiques (Rapport Desgeorges, 1992)

La filière des câbles électriques est un cas particulier. En effet, comme ils interviennent dans l'acheminement de l'électricité, ils sont gérés principalement par EDF (lorsqu'ils sont utilisés dans les lampes, ils sont comptabilisés dans ces produits, s'ils font partie du réseau électrique de la maison, ils relèvent du bâtiment). Alors que la valorisation des métaux des câbles (aluminium et cuivre) est déjà ancienne, celle des plastiques n'est pas rentable, à cause essentiellement de la complexité des câbles. Il faut noter aussi que la politique d'enfouissement des câbles ne facilitera pas leur récupération, et donc leur valorisation.

La valorisation des déchets de plastiques dans le secteur de l'électronique et de l'électricité était divisée en 30 % d'incinération avec récupération d'énergie et 10 % de recyclage matière en 1991, le reste étant soit mis en décharge (50 %) soit incinéré sans récupération d'énergie (10%). La solution à envisager avec le plus de réalisme pour la majorité des déchets de plastiques de l'électronique et l'électricité est l'incinération avec récupération d'énergie. Leur valorisation demande encore à être structurée.

5- Agriculture**1) Consommation de plastiques en agriculture**

Le fort développement des techniques de culture sous serres, sous tunnels ainsi que le développement de l'irrigation et du paillage massif conduit à une utilisation de plus en plus importante du plastique dans la production agricole. Ainsi, la consommation de plastiques a plus que triplé en 20 ans, passant de 50 000 t en 1975 à 170 000 t en 1995.

Les plastiques en agriculture sont essentiellement utilisés sous forme de films et de sacs, dont la majorité est en polyéthylène. Leur durée de vie varie de quelques semaines à 20 ans. Les tableaux 7 et 8 donnent plus de détail sur les différentes matières plastiques utilisées et sur leurs applications.

Plastique	Tonnage (kt)	Applications
PE	95	Films (serres, bâches, protections) Emballages (fûts, bidons) Tuyaux d'irrigation
PP	35	Ficelles, liens d'horticulture Grands sacs tissés Bâches à plat non tissées Poteries et godets Plaques de multiplication Gouttière de culture hors sol Manchons protecteurs d'arbres fruitiers
PVC	35	Tuyaux de drainage, conduite d'irrigation Plaques semi-rigides (couverture serres) Films (petits tunnels) Bâches de réserves d'eau
Autres	5	
Total	170	

*Tableau 7 : Consommation annuelle de plastiques en agriculture
(données CPA)*

Produit en plastique	Tonnage (kt)	Utilisations quantitative (kt)(résine)
Films	60	Paillage (14) (PE) Petits tunnels (10) (PVC : 0.8 ; PE et EVA) Serres et bâtiments d'élevage (7) (PE et EVA) Ensilage (25) Etirable pour ensilage (4)
Tuyaux	43	Irrigation (PE, PVC) Drainage (PVC)
Ficelles	18	PP
Sacs	17	PP
Fûts et bidons	5	PE
Poteries	3	PP
Non tissés	0.8	dont PP
Divers	18.2	

*Tableau 8 : Répartition des utilisations de plastiques par produits et par matière en agriculture
(données CPA)*

Quelques matières seulement sont utilisées, mais chacune d'elle a de nombreuses utilisations. Il n'est donc pas facile d'en déduire les gisements intéressants.

2) Déchets de plastiques agricoles

Les déchets de l'agriculture sont majoritairement des déchets organiques (déjection d'élevages, feuilles et collets de betteraves...), qui sont produits en forte quantité et dont le devenir pose problème (fermentation). C'est pourquoi le problème des déchets de plastiques s'est posé plus tardivement dans le secteur agricole. Comme les plastiques n'étaient pas la préoccupation majeure, il y a encore peu de solutions viables pour leur retraitement.

En 1992, le gisement de déchets de plastiques a été évalué à 120 000 tonnes, pour une consommation de 170 000 tonnes. Outre la diversité des plastiques utilisés et des applications, le gisement de déchets de plastiques pose un certain nombre de problèmes, détaillés ci-après.

3) Problèmes spécifiques des plastiques usagés

- *Salissures :*

Le taux moyen de salissure des films agricoles est élevé. De 20 % pour les serres à 70 % pour le paillage et les bâches, il a tendance à augmenter du fait de la réduction à la source de la quantité de plastiques utilisés (par diminution de leur épaisseur). Les salissures sont sous forme d'humidité, de terre et de débris végétaux.

- *Saisonnalité :*

La saisonnalité de l'activité agricole implique une saisonnalité de l'utilisation des plastiques. De ce fait, les durées de vie des produits sont très variées : quelques jours pour les films d'emballage et les bidons, quelques mois pour les paillages (melons, fraises, maïs), les bâches à plat et certaines poteries, un an pour les bâches d'ensilage et les ficelles servant à la confection des balles de paille, trois à quatre saisons pour certains paillages et les films de serre, plusieurs années pour les tuyaux d'irrigation et les plaques de serres, plus de vingt ans enfin pour les tubes de drainage. Le vieillissement des plastiques est donc différent d'une utilisation à une autre.

Les plastiques agricoles sont de plus fortement exposés aux intempéries. Ils sont donc très abîmés, même après une période d'utilisation courte, et ne sont donc pas réutilisables directement pour une autre application.

- *Dispersion géographique*

En France, la petite envergure des exploitations agricoles (1.3 millions de personnes travaillant à temps complet réparties dans 872 000 entreprises) implique leur forte dispersion géographique. Ainsi les terres cultivées s'étalent sur 57 % de la surface totale du territoire français. Cette dispersion entraîne une faible récupération de matériaux par exploitation.

Malgré la dispersion du gisement sur l'ensemble du territoire, il est plus concentré et moins diversifié dans certaines régions :

- paillage, semi forçage et serres dans la vallée de la Loire, du Rhône et de la Garonne, ainsi que sur le pourtour méditerranéen,
- ensilage en Bretagne, Normandie, Nord et zones de montagnes.

Tous ces problèmes rendent les déchets de plastiques de l'agriculture coûteux à traiter. L'important taux de salissures suppose un nettoyage des déchets pour une bonne combustion en UIOM, ou en cimenterie.

Pour les films à ramasser, la détérioration peut entraîner des problèmes de ramassage (rupture du film). La dispersion géographique pose le problème de la collecte des déchets, en vue de la valorisation. La diversité des plastiques utilisés et des applications, ainsi que la saisonnalité et la variabilité des durées de vie rend difficile l'obtention de lots de déchets homogènes. La gestion des déchets de plastiques agricole est donc très compliquée. C'est pourquoi la valorisation est encore peu développée.

4) Possibilités de valorisation

Malgré les difficultés évoquées précédemment, le recyclage concerne environ 20 % des films agricoles (PE). En fait, le recyclage est limité aux films épais (serres, bâches d'ensilage), car le taux de salissure de films plus fins (< 100 µm) et les non tissés est trop important.

Pour permettre leur valorisation matière, les films agricoles doivent être collectés indépendamment les uns des autres. Le ramassage (mécanique ou manuel) doit contribuer à :

- ôter la plus grande partie des salissures, qui renchérit le transport et gêne, voire empêche totalement les processus de recyclage
- présenter le déchet sous une forme qui permette son stockage de façon peu volumineuse, sa manipulation aisée, une bonne rentabilisation des moyens de transport (taux de remplissage des bennes).

Même si le recyclage des films et bâches est possible, il reste néanmoins coûteux. Une opération pilote menée dans le Val de Loire a permis d'évaluer les coûts de préparation des déchets avant recyclage : ils s'élèvent à 600 F/t.

La méthode la plus intéressante pour valoriser les déchets de plastiques agricoles semble donc être la valorisation énergétique, bien que leur pouvoir calorifique soit diminué par la présence de salissures.

Toutefois, l'acceptation des plastiques en UIOM n'est possible que si :

- l'incinérateur n'a pas sa capacité saturée
- les plastiques sont répartis parmi les autres déchets. En effet, la présence d'une importante quantité de plastiques à un instant donné provoque une augmentation du pouvoir calorifique, ce qui est préjudiciable à l'installation
- les plastiques sont présentés sous une forme qui facilite leur manipulation : pas de balles compactées ni de grandes bandes en vrac (paillage, chenilles). Des morceaux de 50*50 cm sont la taille maximale admissible. Le coût demandé pour l'élimination des plastiques agricoles dans ces unités peut être estimé au moins à 800 F/t.

Le coût d'une incinération en UIOM est donc relativement élevé.

Une incinération en cimenterie est envisageable également. En effet, les cimenteries ont des besoins en énergie très importants et peuvent utiliser des combustibles variés. Cependant, les frais de stockage, la préparation (homogénéisation) et le transit vers les lieux d'élimination rendent l'opération peu intéressante économiquement. Pour l'élimination des films épais, la participation financière est estimée à 1500 F/t par la société SCORI pour le site de regroupement de la région de Bourges.

La valorisation des déchets de plastiques est donc relativement coûteuse. C'est pourquoi la tentation de la décharge, voire du brûlage ou de l'enfouissement sur site, reste grande. D'autres solutions sont à l'étude. D'une part, le recyclage matière des plastiques mélangés est envisagé. Le tri coûteux des divers plastiques pourrait ainsi être évité.

L'autre solution consiste à utiliser l'énergie produite par l'incinération des plastiques pour chauffer les serres. Les coûts de chauffage constituent en effet presque 40 % des coûts de production des fruits et légumes. Cette valorisation serait possible dans les régions légumières. Les chaudières pour serres pourraient fonctionner avec plusieurs sources d'énergie (conventionnelles + déchets). Les économies

réalisées par la substitution du combustible traditionnel devront très largement compenser le surcoût engendré par la gestion et la préparation des déchets à incinerer.

5) Conclusion

La valorisation des déchets de plastiques en agriculture est actuellement à un stade expérimental poussé. Cependant, de nombreux gisements sont encore peu ou pas exploités. Quoi qu'il en soit, une bonne partie de ces déchets n'est pas encore valorisable dans des conditions techniques et économiques favorables.

6. Conclusion générale

Tous les secteurs sont concernés par le développement de l'utilisation des plastiques. Ce développement conduit à une évolution de la quantité et du contenu des gisements de déchets, dont la gestion est rendue d'autant plus difficile que les durées de vie des produits sont grandes. En effet, comme la valorisation des produits de fin de vie est encore relativement récente, rien n'avait été prévu pour une bonne partie des déchets à gérer actuellement. On est donc encore dans une période de transition. D'ici 10 à 20 ans, la gestion des déchets de plastiques devrait devenir moins délicate.

Il existe donc de nombreux gisements de déchets de plastiques, mais une valorisation n'est pas toujours facilement envisageable. Certaines filières de valorisation sont toutefois déjà organisées, alors qu'elles demandent encore à l'être dans d'autres domaines d'application.

Références bibliographiques

C. Platier (1996) *Recyclage des plastiques*, Recyclage Magazine n° 13, p.12.

Anonyme (1996) *La plasturgie et l'environnement*, Economie Géographie n° 326

A. Blouet (1994) *Dossier Matières Plastiques*, Décision Environnement n°24, p.37-41

B.Métais (1995) *Recyclage des matières plastiques : les opportunités pour les techniques électriques*, Les Cahiers de l'Ingénierie, n°56, EDF Industrie, p.14-18.

A.Barbarit, G.Dumas, A.Godard et F.Gérardi (1997) *Présentation des chiffre de valorisation des emballages plastiques industriels et commerciaux*, Conférence de Presse Ecofut, EcoPSE et Recyfilm, 27/3/97.

P.Leroy-Paul (1995) *Les parts de marché sont difficiles à acquérir*, l'Usine Nouvelle n°2508, p.58-59.

P.Leroy-Paul (1995) *Les réglementations nouvelles bousculent les traditions*, l'Usine Nouvelle n° 2508, p.66-67.

J.Nougaret (1995) *Le recyclage des plastiques*, Le Moniteur du 22/9/95, p.73.

M.Héros (1995) *Le recyclage des matières plastiques*, Recyclage/Récupération du 31 mars, p.3.

P.Gautron (1992) *Plastiques : Valorisation et recyclage des déchets*, Techniques de l'Ingénieur, Traité des matériaux non métalliques A 3830, p.1-18.

J.M.Meyer (1994) *L'automobile prend de la vitesse*, l'Usine Nouvelle n°2443, p. 40-41.

S.du Guerny (1994) *Comment Citroën gère ses déchets de fabrication*, l'Usine Nouvelle n°2450, p.56.

Anonyme (1995) *Recyclage des SMC/BMC en Europe*, Composites n°7, p.64-74.

Anonyme (1995) *Focus Automobile - Le point de vue du groupe de projet européen*, Recyclage Magazine, octobre, p.18-25.

J-P.Desgeorges (1992) *Rapport de mission sur la valorisation des produits électriques et électroniques*.

J-P.Desgeorges (1994) *Proposition pour l'organisation des filières de collecte et valorisation des produits électriques et électroniques arrivés en fin de vie*, Rapport de mission.

ANNEXE 2

LES METHODES DE TRI DES DECHETS DE PLASTIQUES

**Cette étude a été réalisée avec l'aide de 2 élèves de l'ENSG dans le cadre de leur projet
2ème année :**

- S. Pannetier (promotion 1998)**
- J. Guichard (promotion 1998)**

LES METHODES DE TRI DES DECHETS DE PLASTIQUES

Cette annexe a pour objectif de décrire les différentes techniques de tri applicables aux plastiques ainsi que leurs applications.

La première opération de tri des plastiques est souvent manuelle. Elle permet de classer les plastiques essentiellement selon leur usage (eau minérale, emballages, bouteilles de lait, produits d'entretien). Cependant, compte tenu des difficultés de distinguer rapidement à l'œil nu PVC et PET par exemple (bien que les bouteilles PVC possèdent un moulage du culot avec une large cicatrice, due au mode de soufflage, Gauthier, 1993), les qualités obtenues ne sont pas suffisantes pour permettre un recyclage. Un tri supplémentaire est donc nécessaire. Les différentes méthodes de tri pouvant être utilisées dans ce cadre sont présentées ci-après.

1/ Les méthodes de densimétrie

1-1/ Principe

Les méthodes de tri par densimétrie utilisent les différences de densité entre plastiques. Dans ce cadre, les plastiques, sous forme broyée, sont plongés dans un fluide de densité intermédiaire. Le plastique "léger" monte en surface alors que la fraction "lourde" coule. Pour des mélanges comportant plus de deux plastiques, on peut soumettre successivement le surnageant et/ou la fraction lourde résultant d'une première séparation à plusieurs autres liquides de densités adéquates.

Les principaux paramètres entrant en jeu dans les méthodes de densimétrie sont la viscosité du fluide séparateur et sa tension de surface, ainsi que l'intensité du champ de force environnant. Les différentes méthodes se distinguent par l'un ou l'autre de ces paramètres.

La qualité de la séparation peut être affectée par l'hydrophobie de certains plastiques, les impuretés et les bulles d'air. Des différences importantes de taille des particules ou des phénomènes éventuels d'agrégation sont d'autres barrières à une séparation optimale.

1-2/ Flottaison et milieu dense ("sink and float") (Bandrup et al., 1996)

La flottaison et le milieu dense sont les plus classiques, et sans doute les plus utilisées des méthodes de densimétrie. Des liquides de densité donnée (naturelle ou modifiée) servent à séparer les plastiques de densité inférieure ou supérieure. Dans ce cadre, il est indispensable de connaître à l'avance les différents constituants présents, afin de choisir la densité des fluides séparateurs à utiliser. Classiquement, on peut faire varier à peu de frais la densité de la phase liquide utilisée (de l'eau en général) par ajout d'alcool (diminution de la densité) ou de sel (augmentation de la densité), ou bien de particules en suspension, en général de plus grande densité que l'eau (kaolin, minéraux ferromagnétiques).

Une certaine homogénéité dans les formes et les dimensions des particules à classer est nécessaire. Si ces conditions optimales de séparation sont réunies, la précision de la séparation peut être de l'ordre de 0.02 g.cm^{-3} . Cependant, le degré d'efficacité baisse sensiblement à mesure que la différence de densité entre deux plastiques à séparer s'affaiblit.

Les séparateurs les plus utilisés, non seulement dans l'optique de la séparation de déchets plastiques entre eux, mais aussi de déchets plastiques, papier ou métalliques, sont des séparateurs à flux continu. Il suffit ensuite de placer plusieurs séparateurs avec des liquides de densité différentes en séries (Figure 1).

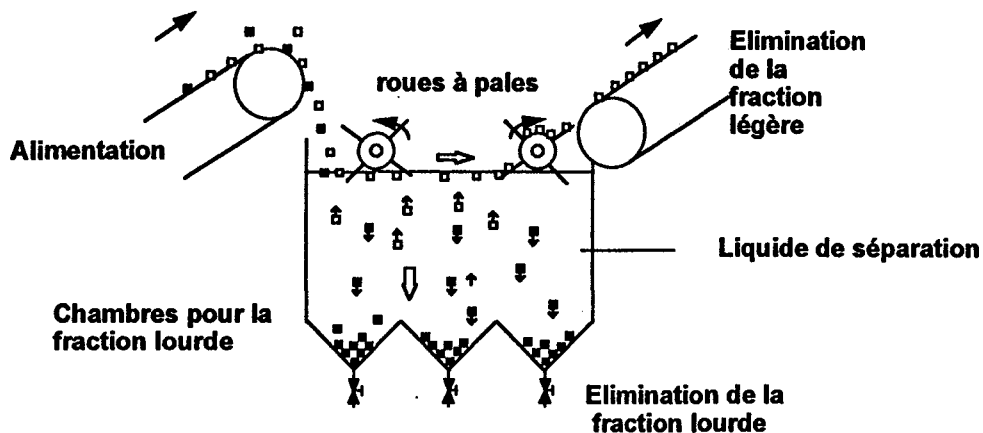


Figure 1 : Séparateur par milieu dense, procédé en continu (Bandrup et al., 1996)

Les courants de turbulence doivent être minimisés de manière à éviter une contamination des fractions entre elles. Un autre inconvénient est que les fractions pures sont mouillées, et nécessitent une étape supplémentaire de séchage, voire de nettoyage du fait de la présence éventuelle d'alcool ou de sels à la surface des particules.

1-3/ Densimétrie dans un champs de gravité centrifuge

Il est possible, en créant un champ centrifuge artificiel, d'induire des forces beaucoup plus grandes que dans le champ de gravité terrestre. Ce phénomène permet des séparations beaucoup plus performantes que les méthodes de densimétrie classiques. Les techniques utilisées diffèrent par la façon de créer le champ de gravité.

a- L'hydrocyclone (Gauthier, 1993 ; Bandrup et al., 1996)

Comme précisé précédemment, la séparation par densimétrie demande, notamment dans la méthode des milieux denses, la création de courants non turbulents. C'est pourquoi la méthode de séparation par hydrocyclone n'a été que très récemment développée, car elle se fonde sur le caractère turbulent des courants qu'elle induit.

Le champ centrifuge est créé par le courant rotationnel du fluide lui-même. Le liquide pressurisé chargé de particules de plastiques en suspension est introduit tangentiellement à l'appareil sous une pression de deux bars, ce qui crée un vortex. L'accélération centrifuge ainsi induite peut atteindre les 250 G. Les particules plus lourdes que le fluide séparateur sont entraînées à l'extérieur du vortex puis vers sa base (création d'une "souverse"). Les plus légères sont entraînées à l'intérieur puis vers le sommet par débordement ("surverse"). L'efficacité du système est largement tributaire de la géométrie de l'installation (Bahr, 1980) : diamètre du cyclone, rapport diamètre de l'overflow / diamètre de l'underflow, longueur du vortex interne, longueur du cyclone. Ces paramètres doivent donc être choisis en fonction du mélange de plastiques à traiter.

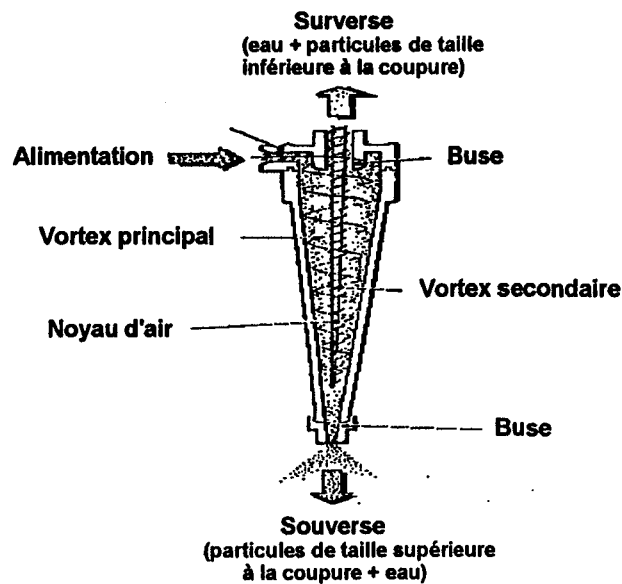


Figure 2 : Schéma d'un hydrocyclone (Bandrup et al., 1996)

Le taux de sédimentation dépend de la position des particules par rapport au centre, dans la mesure où le facteur z décroît dans un rapport de 1 à 10 de l'extérieur vers le centre (le facteur z est le rapport entre l'accélération induite par le dispositif et la valeur du champ de gravitation terrestre). Comme le temps de passage des particules dans le vortex n'excède pas 1.5 secondes, du fait de la vitesse du courant, des problèmes de contamination peuvent se présenter pour certaines formes de particules (Bandrup et al., 1996). La circulation d'eau est intense dans ce type de système, où 1 tonne de plastique à séparer nécessite quelques 10 m^3 d'eau.

Un des problèmes de cette méthode est que la séparation s'effectue également selon le classement granulométrique. Pour réduire cette tendance au classement, il est nécessaire de réduire au maximum les différences de forme et de dimension du mélange initial. L'idéal est d'utiliser un mélange de diamètre homogène et inférieur à 10 mm (Bandrup et al., 1996).

b- Le « Censor » (Bandrup et al., 1996)

Le dispositif du "Censor", développé par KHD Humboldt Wedag, est un cylindre conique aux extrémités. La méthode consiste à remplir la cuve par le liquide de séparation. Le cylindre subit ensuite une rotation rapide, jusqu'à ce que se forme un anneau de liquide à l'intérieur du dispositif sous l'effet de la force centrifuge. Contrairement à l'hydrocyclone, l'anneau de liquide ainsi constitué se comporte de manière quasi-statique. Le mélange de plastiques à séparer est ensuite introduit à la surface du liquide, à l'intérieur du cylindre. Une fois introduites, les particules sont soumises à des forces de cisaillement qui les séparent rapidement. De plus, ces forces les lavent d'éventuels contaminants adhérant à leur surface.

Comme le facteur z peut atteindre des valeurs de 1500, la séparation est très rapide. Toutefois, comme dans le cas de l'hydrocyclone, la valeur de la force exercée sur les particules est proportionnelle au rayon au centre et varie avec la position de la particule dans l'anneau. Toutes les particules n'ont donc

pas la même vitesse de décantation selon leur position dans l'anneau de liquide. Les fractions séparées sont évacuées au fur et à mesure hors de l'installation, vers chaque extrémité du système, grâce au cannelage de la surface intérieure (en forme de vis). Dans ce dispositif, la forme et la taille des particules n'est pas déterminante dans la séparation.

1-4/ Densimétrie par l'usage de fluides critiques (Super et al, 1991)

Le point critique de température et de pression est, pour tout corps pur, un point autour duquel l'état liquide et l'état gazeux de ce corps sont confondus. Le corps est alors dans un état physique intermédiaire, appelé « fluide critique ».

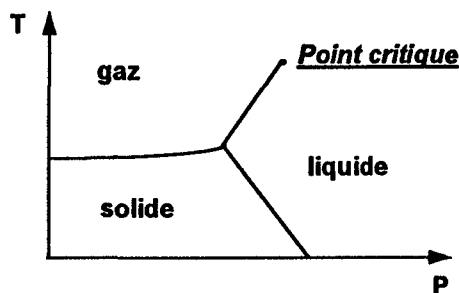


Figure 3 : Schéma P,T d'un diagramme de phase avec point critique

Autour du point critique, de tels fluides présentent une densité variable. Ils peuvent donc être utilisés avantageusement en tant que fluide séparateur dans les méthodes de densimétrie. Les paramètres à contrôler sont la pression ou la température.

La viscosité des fluides critiques, très faible, rend la sédimentation et la séparation des plastiques beaucoup plus rapide et facile que dans un liquide conventionnel. De plus, la capacité de solvatation de ces fluides étant faible, on évite les problèmes de gonflement ou de déformation des particules de plastique à trier. Enfin, leur forte capacité de vaporisation à température ambiante dispense de devoir sécher les fractions après la séparation.

Les fluides les plus utilisés sont SF₆, CO₂ (Tableau 1) ou un mélange des deux en proportions variables. Une telle combinaison permet d'obtenir toutes les densités des plastiques usuels existant. SF₆ et CO₂ ayant des gammes de densité très différentes, il suffit de les utiliser successivement pour séparer les différentes résines. De surcroît, ils sont peu toxiques, ininflammables, faciles à obtenir, et ils présentent leur point critique à température et pression suffisamment basses pour être très facilement atteints.

Fluide	T critique (°C)	P critique (MPa)	d critique	d liquide
CO ₂	26	7.4	0.468	0.775
SF ₆	41	3.8	0.734	1.390

Tableau 1 : Propriétés critiques de CO₂ et SF₆ (Super et al, 1991)

La figure 4 présente l'appareil JEFRI. Il comporte un tube de quartz à parois épaisses et un piston amovible, qui sépare le compartiment pressurisant du compartiment fluide+plastiques. Le mélange de plastiques broyés est introduit dans le tube, puis agité pour éviter qu'il sédimente. Le fluide est ensuite introduit séparément. La pression est augmentée à température constante jusqu'à une flottaison complète du mélange. Puis elle est abaissée progressivement, ce qui permet une baisse de la densité.

Les fractions qui sédimentent sont soustraites au fur et à mesure par le bas du tube, et la fraction surnageante finale est éventuellement soumise à un autre fluide, dans une gamme de densité inférieure. Il permet également de séparer le papier et le métal. De plus, contrairement au milieu dense, il n'est pas nécessaire de connaître au préalable les différents plastiques présents dans le mélange initial. Avec des fluides bien choisis, la séparation peut même se faire à température ambiante. De plus, le fluide peut être pratiquement intégralement recyclé.

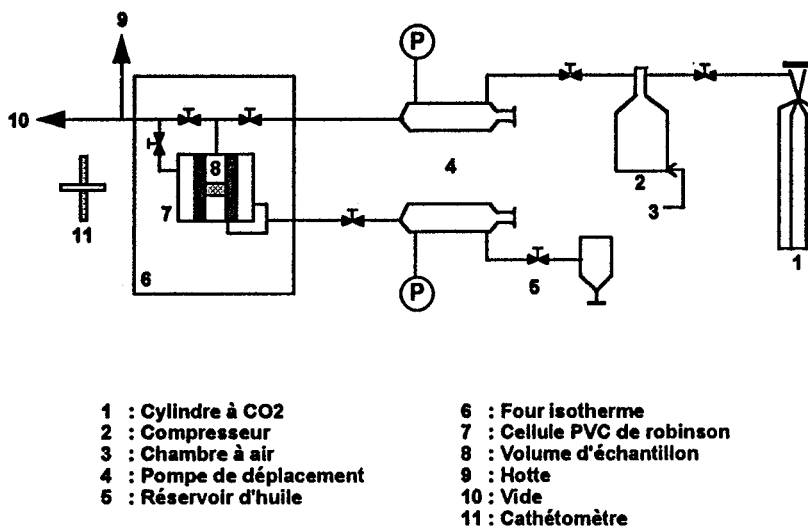


Figure 4 : Schéma d'une cellule de fluides critiques (Super et al, 1991)

La précision de l'appareillage, de l'ordre de 1 kg.m^{-3} , permet la séparation de PET et PVC, impossible en densimétrie classique du fait de leur densité trop proche. Les résultats de séparation entre PVC et PET sont présentés dans le tableau suivant (Tableau 2).

Mélange de plastiques.	Plastique flotté	Densité de flottaison
PVC clair, PVC brun, PET clair, PET vert . ($T^\circ = 298^\circ\text{K}$, proportion (SF6/CO2) = 72/28 en poids)	PVC clair PVC brun PET vert PET clair	1,293 1,301 1,348 1,350
PVC, PET, PST (issu d'un gisement d'ordures ménagères) ($T^\circ = 295^\circ\text{K}$, proportion (SF6/CO2) = 73/27 en poids)	PST PVC PET	1,225 1,305 1,345

Tableau 2 : Barrières de séparation de mélanges de thermoplastiques incluant PVC et PET, avec un milieu SF6/CO2 (Super et al, 1991)

1.5/ Modification de densité

La séparation en milieu dense de plastiques de densité proche est possible dans la mesure où on modifie artificiellement la densité de l'un des plastiques. On peut citer dans ce cadre le brevet déposé par Grimm et al. (1986) pour séparer le PVC et le PET.

Le milieu dense est constitué d'un solvant du PVC, d'eau et de soude. Le méthyléthylcétone (MEK), de densité 0.80, est le solvant qui donne les meilleurs résultats. La présence d'eau sert à éviter une dissolution pure et simple du PVC. La soude sert, elle, à accélérer les processus de séparation. Le PVC absorbe le MEK contenu dans la solution (effet de gonflement) sans se dissoudre, et sa densité passe de 1,32 à 1-1.2 en fonction de la proportion en MEK, eau et soude. Le PET en revanche garde sa densité initiale.

La différence de densité étant devenue suffisamment grande entre les deux plastiques, le mélange est soit centrifugé, soit séparé en cellule de flottaison de manière classique (il n'a pas été précisé dans le brevet si cette flottaison a lieu dans un milieu dense de caractéristiques différentes). La proportion plastiques/milieu dense en poids est d'environ 1 à 3 pour 100.

Conclusion

Les méthodes de séparation par densité sont nombreuses. Le tableau ci-dessous (Tableau 3) récapitule les différentes techniques décrites précédemment.

Appellation de la technique	Taille optimale des grains	Valeur du facteur z	Détails sur la technique	Mélange	Qualité de la séparation
Flottaison et Milieu dense.	Nécessairement > 30 mm ; optimal de 2 à 6 mm	1	Séparation dans un fluide de densité intermédiaire entre deux ou plusieurs plastiques à séparer. La fraction surnageante est éventuellement soumise à d'autres bains.	Pehd, Pebd, PP (=polyoléfines) PS PVC	PS : 95% polyoléfines : 97% PVC : très contaminé.
Courant de fluide gazeux.	Nécessairement homogène.	1	Les fractions sont séparées lors d'un courant d'air, obligeant les fractions les plus lourdes à sédimenter. Une grande différence de densité est nécessaire.	?	?
Courant de fluide liquide.	De fin à très fin.	1	Le mélange (liquide + plastique) passe sur des surfaces ondulées et peu inclinées. Le courant est laminaire. Les particules les plus lourdes se déposent dans les cannelures.	?	?
Hydrocyclone.	Selon l'hydrocyclone, de 4 à 8 mm de diamètre.	250	Un vortex est créé à partir d'un courant d'eau à 2 bars. Une ségrégation des 2 fractions a lieu, puis migration différentielle des particules vers le haut (overflow) ou vers le bas (underflow)	PVC 50% PS 50%	PVC 98.8% PS 96.8%
« CENSOR »	La taille des grains influe peu sur l'efficacité.	1500	Séparation dans un anneau d'eau à comportement statique obtenu par rotation d'un cylindre.	Polyoléfines + polluants.	polyoléfines : 99.9%
Fluides critiques	?	1	Densité du milieu de séparation modifiée de manière continue et contrôlée.		

Tableau 3 : Présentation synthétique des différentes méthodes de densimétrie

Globalement, les méthodes densimétriques sont d'autant plus efficaces que les différences de densité entre résines sont importantes. La densité d'une résine peut en effet varier en fonction du taux de plastifiant, voire en fonction de des zones de l'objet. Pour les plastiques de densité proche, il est possible de ruser en augmentant la précision du fluide de séparation ou en modifiant la densité d'un des constituants. Cette façon de faire est toutefois plus coûteuse que les méthodes les plus simples. D'autres techniques concurrentes ont donc été développées dans ce cadre.

2/ Les méthodes de tri optique (et chimique) automatisées

Les méthodes de tri optique permettent la reconnaissance des différents plastiques grâce à des capteurs. Ces capteurs détectent la réponse des plastiques à une onde électromagnétique particulière. Ils permettent ainsi de distinguer les plastiques selon leur couleur ou leur chimie. D'une méthode à l'autre, le type de capteur, la façon d'amener les plastiques devant le capteur, la forme des plastiques, la façon d'éjecter les plastiques diffèrent.

Parmi les différentes méthodes de soustraction utilisées dans l'industrie, les trois principales sont :

* le jet d'air (Figure 5): les particules circulent sur un tapis. A la suite de la détection la particule est éjectée par un jet d'air qui l'envoie dans une zone de transit.

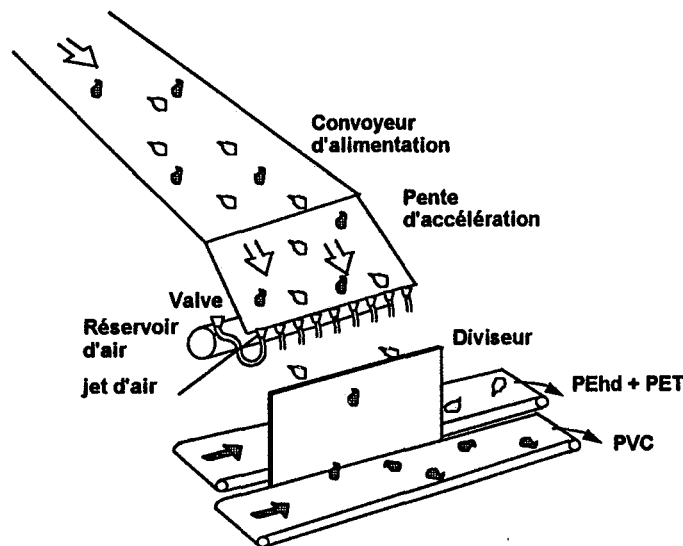


Figure 5 : Schéma du dispositif de soustraction par jet d'air

* les portillons : les éléments chutent et sont dirigés par l'ouverture ou la fermeture d'un clapet

* le bras robotisé : cette technique est utilisée par la société SITA (Darlot, 1995)

Les différentes méthodes de tri optique sont exposées ci-après selon les ondes électromagnétiques utilisées.

2-1/ Visible

Un tri des plastiques par couleur est possible en repérant les différentes longueurs d'onde du visible, à l'aide de caméras noir et blanc ou de caméras couleur. Les techniques développées s'utilisent pour des corps entiers (bouteilles par exemple) ou des paillettes. Quelques exemples de réalisation sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Entreprises	Forme du plastique	Méthode utilisée	Lieu d'application
SRC VISION	paillettes de PEhd	caméra couleur, palette de 6 couleurs	Union Carbide Bound brook- New Jersey
ESM International	paillettes	2 caméras couleur, source lumineuse	Tex America, Inc. Charlotte, NC,
	bouteilles PEhd	caméras Noir & Blanc	tests
firme allemande ?	paillettes	technique de tri des bouteilles en verre	Carpco, Inc. (Floride) essais

Tableau 4 : Les différentes méthodes de tri optique en domaine visible
(Anonyme, 1996)

Encore au stade de l'essai, les caméras Noir & Blanc permettent une détection rapide des contaminants, tandis que les caméras couleur, utilisées industriellement autorisent un tri plus poussé. Aux Etats-Unis, afin de faciliter le tri optique automatique, les fabricants intègrent dans leurs nouveaux emballages des colles ou des parties métalliques de couleur.

2-2/ Infrarouge

Très utilisés, les capteurs infrarouge permettent une reconnaissance de presque tous les plastiques. Les molécules organiques ont en effet un spectre caractéristique en lumière infrarouge. Une comparaison du spectre obtenu avec une banque de données suffit à différencier chaque plastique.

L'IR proche permet une analyse rapide et peu coûteuse. Il est utilisée pour les déchets d'emballages, clairs. L'analyse en IR moyen est plus coûteuse et moins rapide. Elle a cependant l'avantage d'être sensible aux variations de surface, ce qui est utile pour les déchets sombres.

On distinguera les systèmes utilisant exclusivement le capteur infrarouge et ceux qui le combine avec des capteurs du domaine visible.

a- Les capteurs infrarouge

* Le NIRIKS est actuellement le système le plus prisé. Développé par la firme suisse Buhler, il travaille dans l'infrarouge moyen. L'objet est illuminé puis la lumière émise est acheminée par des fibres optiques vers des filtres précalculés en fonction des polymères que l'on cherche à identifier. Ce système très performant permet jusqu'à 3000 mesures par secondes. Cependant, il ne distingue pas les couleurs et son coût est très élevé.

* Le système Dibop de la société Sydel (Lorient) permet une analyse chimique. Appliqué sur les bouteilles et les autres corps creux, il permet de distinguer les différentes résines entre elles. Un capteur de couleurs devrait bientôt venir compléter cette analyse. (M.L.T., 1995)

b- Les capteurs infrarouge associés aux caméras

* Le Critérian (Figure 6), système utilisé par la firme autrichienne Binder, associe un capteur IR proche et un réseau neuronal (Anonyme, 1995).

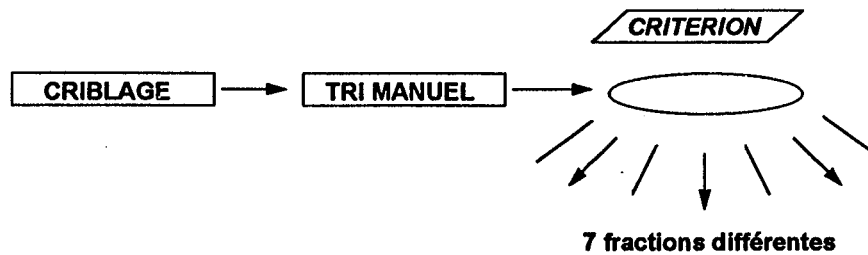


Figure 6 : Le système Critérium

* Le procédé utilisé par SITA pour trier les plastiques est placé après un tri automatisé des différentes matières entre elles (verre, aluminium, plastiques) (Laperrousaz, 1996).

c- La thermographie infrarouge

La matière à identifier est chauffée localement par rayons laser CO₂. Le comportement optique et thermique est ensuite comparé aux paramètres de chaque plastique (Rivoire, 1995).

2-3/ Rayons X

La fluorescence X est la technique la plus ancienne. Elle s'appuie sur l'identification du chlore dans le PVC. Elle permet donc une élimination ou une purification de ce dernier. Mise au point en 1988 par Tectoblast-Govoni, elle détecte les rayons secondaires émis par les atomes de chlore grâce à leur pic caractéristique à 2.8 Kev (Laperrousaz, 1996). Elle sépare essentiellement des bouteilles entières. Son utilisation a été étendue aux paillettes également. Comme elle détecte seulement le chlore, donc le PVC, elle est souvent associée à d'autres méthodes optiques.

Le procédé Micronyl Wedco utilise la fluorescence X pour purifier le PVC. La chaîne de tri donne de bons résultats : la fraction finale est composée de 99.8% de PVC et de 0.02% PET. Les bouteilles non reconnues (trop comprimées ou mal individualisées) passent sur une chaîne en boucle. L'infrarouge traite les refus (Laperrousaz, 1996). La chaîne de Micronyl, adaptée pour des mélanges à PVC majoritaire, risque d'être limitée par l'inversion des proportions PVC/PET.

L'usine de la firme Wellman à Verdun élimine de cette manière les 2% de PVC polluant le PET. Un système infrarouge permet ensuite de séparer le PET selon sa couleur : foncée, bleutée, cristal

Les procédés de tri développés par la société américaine MSS (Magnetic Separation System), qui est à l'origine de 60% des installations de tri optique dans le monde, associent les 3 méthodes précitées. Une installation très complète fonctionne depuis décembre 95 en Suisse (PET Recycling Schweiz). Les critères de distinction sont très étendus : la couleur du contenant, la nature du plastique mais aussi le contenu ou la position de l'étiquette ! Cette usine a un débit de 1 tonne/heure. (Laperrousaz, 1996)

2-4/ Les marqueurs chimiques

Une méthode de détection rapide consisterait à introduire de très faibles quantités d'additifs chimiques capables de se colorer différemment sous les capteurs IR ou visibles. Les contraintes sont cependant importantes pour de tels additifs:

- être non toxiques et incolores

- permettre une réponse fiable et rapide
- être résistant à la chaleur
- ne pas modifier les propriétés physiques et mécaniques des polymères (Gauthier, 1993).

Ainsi, Eastman Chemical Company a apparemment proposé dès 91 un marqueur de résines tandis que Bayer a annoncé la découverte d'un colorant fluorescent.

2-5/ Les codes

En France, une norme a été mise en place en vue de faciliter non seulement le tri mais aussi le recyclage des produits plastiques. Elle consiste à identifier chaque résine par un numéro de code (Tableau 5).

01	02	03	04	05	06	07
PET	PEhd	PVC	PEbd	PP	PS	Autres

Tableau 5 : Code des différents plastiques

3/ La séparation par voie physico-chimique

Ce type de séparation s'appuie sur les différences de propriétés physico-chimiques de surface des plastiques. Les principales méthodes, décrites ci-après, utilisent soit la mouillabilité soit la charge de surface.

3-1/ Electrostatique

Principe

Appliquée industriellement sur les poudres minérales, qui constituent sa première application, la séparation par voie électrostatique utilise les différences de charge acquises (conduction, induction, frottement...) des particules après frottement. Elle est applicable aux plastiques car chaque polymère se charge de façon caractéristique lorsqu'il est soumis à un frottement. On peut ainsi classer les plastiques selon leur comportement face à la charge électrostatique (Figure 7). La séparation s'effectue en voie sèche.

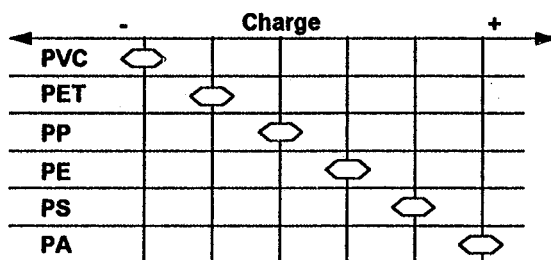


Figure 7 : Comportement relatif des plastiques face à la charge électrostatique (Stahl et Beier, 1995)

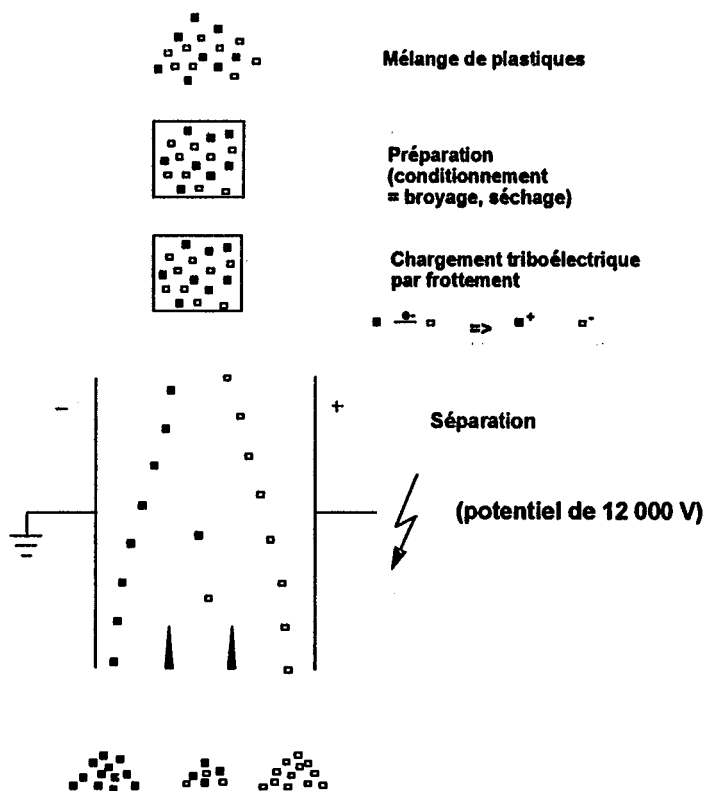


Figure 8 : Principe de la méthode électrostatique

Les firmes Kali und Salz et Hamos GmbH ont appliqué cette méthode aux mélanges PVC/PET, PS/PET et PP/PE. Le procédé utilisé est le même pour les 2 firmes (Figure 8).

La firme allemande Hamos GmbH utilise ce procédé de façon industrielle pour séparer le PVC du PET avec un débit de 1.5 à 2 tonnes par heures (Anonyme, 1996). Kali und Salz est persuadée de l'avenir de son système de séparation (efficacité et coût). En effet les chiffres fournis indiquent une excellente qualité de séparation (Tableau 6).

Mélange initial	Traitement	Résultat
PVC : 34.8 % PET : 65.2 %	Broyage Lavage et flottaison Séchage 2 séparations électrostatiques	Fraction PVC pure à 99.9 % Fraction PET pure à 99.97 %
PP : 49.2 % PE : 50.8 %	Broyage Séparation électrostatique	Fraction PP pure à 98.4 % Fraction PE pure à 97.1 %

Tableau 6 : Efficacité de la séparation électrostatique (Kali und Salz) (Stahl et Beier, 1996)

Les avantages de cette méthodes sont la faible consommation d'énergie et le fort débit. En revanche, elle est limitée par les inconvénients suivants :

- les déchets doivent être propres et secs afin d'ôter les contaminants organiques.
- un mélange qui comporte plus de deux constituants doit subir plusieurs passages
- les charges et pigments introduits au moment de la fabrication de la résine modifient le comportement électrostatique des plastiques (Laperrousaz, 1996).

3-2/ La flottation

Cette méthode dérive directement de l'industrie minière où elle est utilisée couramment. Elle est très prometteuse dans le cas de plastiques dont la séparation par densité pose problème. Comme les techniques de densimétrie, la flottation fait partie des techniques les moins coûteuses, les plus faciles d'utilisation et les moins polluantes. Une description détaillée est proposée en 1ère partie du manuscrit principal. Elle permet une séparation en voie humide.

4/ La fragmentation différentielle

La fragmentation différentielle est également appelée broyage. Cependant le broyage, parfois essentiel en début de chaîne de traitement, est à dissocier de la fragmentation différentielle dont il est question ici. En effet elle constitue à elle seule un véritable mode de tri des éléments. Elle s'appuie sur la résistance aux chocs des matériaux, variable suivant les matières plastiques (Tableau 7). Les granulométries après broyage sont d'autant plus fines que la résistance aux chocs est faible. La fragmentation différentielle est utilisée à l'échelle industrielle (Sorepla, Micronyl).

Plastique	Résistance à l'impact (en dN/cm/m2)
PVC moulé par soufflage	200-400
PVC biorienté	1000-1500
PET cristallisé	200
PET biorienté	2000-2500

Tableau 7 : Valeurs des résistances à l'impact
(Gauthier, 1993)

4-1/ Le broyage-tamissage

Après broyage, au moyen de broyeurs à couteaux ou à percussion, les différentes fractions sont séparées grâce à des tamis de tailles de maillage différentes. Le broyage est suivi d'un ou plusieurs tamisages. L'inconvénient de ce procédé est qu'il ne peut traiter qu'un flux majoritaire.

Cette méthode est utilisée industriellement par la société Micronyl pour séparer le mélange PVC-PET (bouteilles et autres). A la fin de la micronisation, 3 fractions sont obtenues :

- fraction la plus grossière : 15% du mélange total (PET uniquement) ;
- fraction la plus fine : 75% dont 98 à 99% de PVC ;
- fraction intermédiaire : 10% dont 90% de PVC.

Ces deux dernières fractions subissent un retraitement identique. On peut augmenter l'efficacité de la séparation car, à basse température, le PVC est plus cassant.

D'autres mélanges de plastiques peuvent être séparés de la sorte (PP/PEhd, PVC/PS). Quelques résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous (Tableau 8).

Mélange	Méthode	Granulométrie	Résultats
PP des pare-chocs de voiture /Pebd des absorbeurs de chocs	broyage à basse température puis tamisage.	PP fin (température de fragilisation plus élevée) Pebd grossier	Fraction PP relativement pure
PVC : 70% PS :30% déchets plastiques d'emballages	PVC moins fragile que PS. Premier tamisage : à 1mm Deuxième -- : à 0.5mm	PVC plus grossier	-> PS 9% -> PS 7%

Tableau 8 : Séparation par broyage-tamissage de différents mélanges de plastiques

4-2/ La fragmentation différentielle par ondes de chocs

Cette méthode est développée par la société STRI System (Darlot, 1995). Les déchets plastiques sont introduits dans une enceinte d'eau dans laquelle une onde de chocs est créée. Les particules sont ainsi broyées puis séparées.

4-3/ Broyage et séparation aéraulique

Les particules, du fait de leur différence de granulométrie présentent des comportements aérodynamiques différents. Après le broyage, un flux d'air peut diriger les particules suivant différentes trajectoires. Le séparateur le plus répandu est le séparateur zigzag (Figure 9). Il est utilisé depuis longtemps pour le traitement des minéraux et mis en application pour le traitement des déchets chez Sorepla (Figure 10).

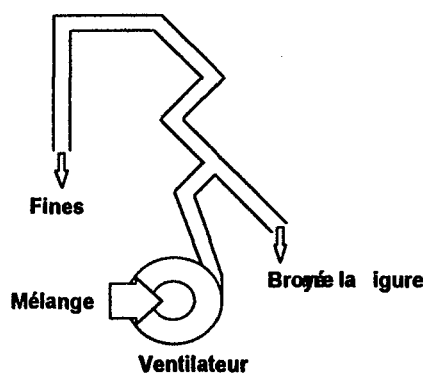


Figure 9 : Le séparateur zigzag

La société Delta Neu utilise le soufflage pour enlever les particules plus légères et récupère ainsi 3 fractions :

- les films, les sacs plastiques (qui sont dirigés vers un tri cyclonique)
- les flacons plastiques
- les bouteilles de verre (Meyer, 1993)

Toutes ces méthodes ont une efficacité relative très dépendante du mélange initial.

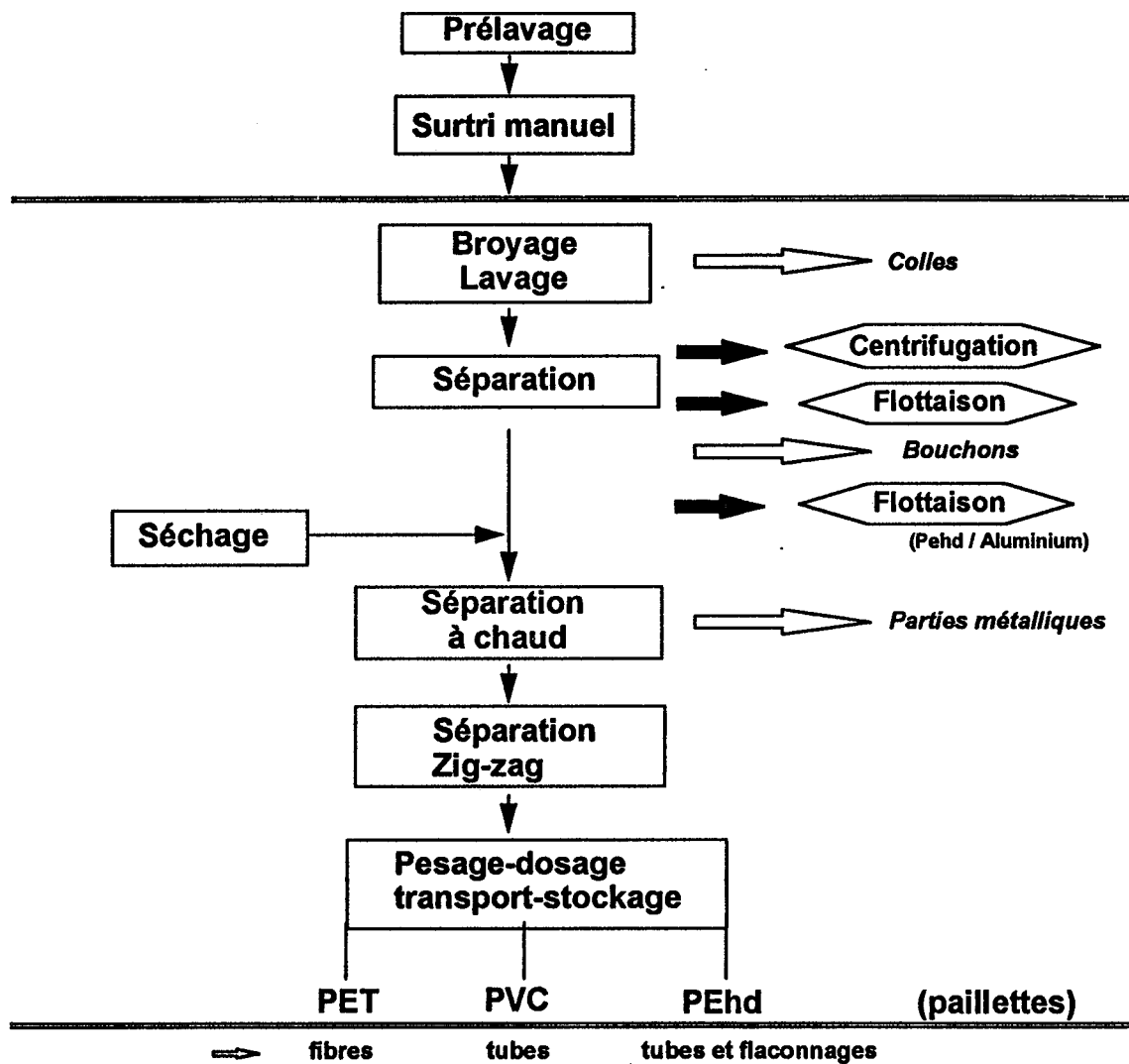


Figure 10 : La chaîne de traitement de SOREPLA

5/ La dissolution sélective

5-1/ Principe

La solvolysse a pour principe la dissolution sélective de différents polymères dans des solvants spéciaux. En effet, pour un solvant donné les plastiques réagiront différemment en fonction de leur nature chimique et de la température. Dans un même solvant, certains plastiques se dissolvent rapidement à basse température, alors que d'autres ne sont dissous qu'à plus haute température.

La solvolysse se déroule en deux temps :

- la mise en phase liquide de l'une des fractions d'un mélange de plastiques ;
- la soustraction de la fraction liquide par tamisage.

	THF	Toluène	Xylène
PVC	---	---	138
PET	190	---	---
PS	20	20	20
PP	160	105	118
Pebd	65	50	75
Pehd	160	105	105

Tableau 9 : Température de dissolution (°C) de quelques plastiques pour différents solvants (Darlot, 1995)

En fait, la dissolution a deux objectifs possibles (Gauthier, 1993). Premièrement, on peut dissoudre les impuretés (le plastique que l'on ne désire pas récupérer) et conserver la fraction solide que l'on peut obtenir par tamisage. Il faut alors veiller à ce que cette fraction n'absorbe pas du solvant contenant les impuretés dissoutes. Cela pourrait en effet compromettre son aptitude à se faire recycler en dénaturant ses propriétés physiques.

Deuxièmement, le plastique à récupérer peut être dissous, les impuretés restant dans la fraction solide. La solution (plastique utile + solvant) est alors soustraite par simple tamisage. La vaporisation du solvant filtré provoque ensuite la précipitation du plastique. Il est aussi possible de récupérer le plastique par un simple refroidissement du mélange, ou bien par addition d'un non-solvant, mais dans ce dernier cas, un recyclage éventuel du solvant s'avère plus que hasardeux (Gauthier, 1993). La fraction gazeuse est ensuite aspirée et le plastique est quasiment prêt à être réutilisé. Les problèmes évoqués pour la première méthode ne se posent pas.

La séparation sera d'autant plus performante que les températures de dissolution des plastiques seront éloignées. Toutefois, la connaissance de la solubilité d'un plastique donné dans un solvant donné est assez difficile à déterminer. De plus, il arrive souvent que le solvant soit absorbé par les plastiques, de sorte que si un des plastiques est déjà dissous, la pollution des autres résines est inévitable. Les critères de choix d'un solvant dépendent de facteurs comme le coût et la disponibilité, l'efficacité, le recyclage (Tableau 10). D'une manière générale, un solvant dissout un plastique de même force de valence que lui (Bandrup et al., 1996).

Critère	Solvant						
	THF	MEK	CH _x	CS ₂ / Acétone	NMP	DMF	iAmOAc/ xylène
Coût et disponibilité	0/-	+	+/0	++	-	+/0	+
Inflammabilité et toxicité	+/0	+	+	-	++	+	0
Efficacité pour dissolution PVC	++	+	++	++	++	++/+	+/0
Facilité de régénération	+	+	0	0	-	-	-
Risque d'encrassement lors de la régénération	++	0	-	NT	NT	NT	0
Élimination des polyoléfines	-	-	- (60°C) + (150°C)	-	NT	NT	+
Pollution du PET.(cf. tableau précédent)	0	+	+ (60°C) - (150°C)	NT	-	-	NT

Tableau 10 : Représentation schématique des principaux critères de choix des solvants (Tersac et al., 1994)

5-2/ Applications

La Rensselaer Polytechnic institute a développé un processus expérimental qu'il a mené sur un mélange de polymères typiques des déchets industriels ménagers (Bandrup et al., 1996). Le mélange est placé dans une colonne à dissolution, où circule du solvant à température ambiante. Quand la concentration dans le solvant du premier polymère dissous atteint de 5 à 20%, la solution est soustraite et filtrée. Le polymère en solution dans le solvant est chauffé puis injecté dans une enceinte sous vide, ou bien (Gauthier, 1993) dans une chambre d'évaporation à une température de 250 à 280°C (vaporisation « flash »). Le solvant est de toute manière vaporisé, tandis que le plastique précipite et est récupéré par gravité. Il est ensuite extrudé pour en retirer les résidus de solvant (qui constituent encore 15% de l'ensemble) par dégazage.

Le cycle est ainsi renouvelé à l'identique (procédé batch), en augmentant progressivement la température, afin de dissoudre tous les polymères dans l'ordre croissant de leur température de dissolution pour le solvant donné.

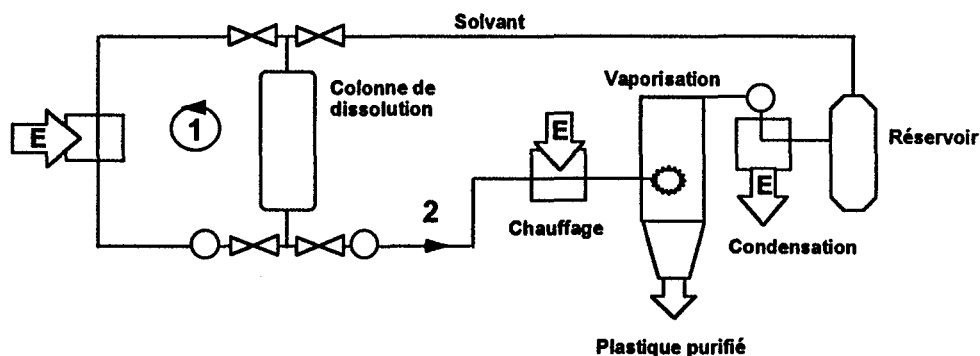


Figure 11 : Dispositif expérimental de dissolution sélective (Darlot, 1995)

Le système présente comme avantage de permettre de restituer des polymères d'une pureté proche des polymères d'origine. L'efficacité de cette séparation d'autant plus forte que (Gauthier, 1993) :

- chaque polymère n'excède pas 5% du mélange total (du fait des problèmes de solubilité évoqués plus loin) ;
- les déchets sont plus fragmentés, car leur surface de contact avec le solvant est alors plus importante ;
- la température est plus élevée ;
- la filtration est effectuée à température de dissolution pour éviter la précipitation du polymère solubilisé ;
- la température n'excède pas la température de fusion du polymère, afin d'éviter sa dégradation ;
- le plastique à dissoudre est d'autant moins cristallisé (Bandrup et al., 1996).

Les limites de ce procédé sont liées aux pertes qu'il peut occasionner (coût énergétique de chauffage et de refroidissement, pollution), au prix des solvants, à leur caractère inflammable, toxique et parfois faiblement sélectif, à leur consommation forte (car les plastiques sont relativement peu solubles, de l'ordre de 20% de la solution en masse), ainsi qu'à la pureté obtenue, qui dépend du résidu de solution restant dans la colonne de dissolution après soustraction (Darlot, 1995).

6/ Les méthodes liées à la température de fusion**6-1/ Principe de la séparation « balistique »**

Cette méthode, développée à titre expérimental, se fonde sur une différence de température de ramollissement entre les différents plastiques en présence dans le mélange. Les températures de fusion des thermoplastiques usuels sont présentées à titre indicatif dans le tableau ci-dessous. D'une manière générale, on fait circuler le mélange des deux types de broyats sur une plaque chauffée.

Plastiques	T° de fusion (°C)
PVC	105-180
PP	220-250
PS cristal	190-240
PET	270-290
Pehd par extrusion	140-170
Pehd par injection	260-310
Pebd par extrusion	130
Pebd par injection	160-260

Tableau 11 : Température de fusion de quelques plastiques (Gauthier, 1993)

Deux types d'installation peuvent entrer en jeu (Darlot, 1995).

1) Les broyats, après fragmentation et nettoyage sont déposés en fine couche sur une bande sans fin en acier montée sur deux rouleaux, et chauffée de l'intérieur par une circulation d'air chaud. La température de la bande est déterminée de telle sorte que le plastique ayant la plus basse température de fusion commence à se ramollir. Il adhère à la plaque et est récupéré en fin de rouleau par un dispositif de type racloir. Ensuite, les particules de plastique non fondu sont portées à l'autre extrémité grâce aux vibrations du dispositif. Elles se déplacent ainsi dans le sens inverse de la marche par sauts successifs. Une autre possibilité consiste à ne séparer les résines qu'au bout du rouleau sans fin, l'un restant collé à la plaque et l'autre tombant au bout du rouleau par gravité. Une installation expérimentale existe chez Neue Herbold Maschinen und Anlagenbau GmbH à Meckesheim en Allemagne.

2) Le deuxième type d'installation est un dispositif "en cascade" (Gauthier, 1993). Le mélange de broyats est versé sur un premier cylindre roulant chauffé par des tuyères à la température de ramollissement d'une des résines. Une partie de cette résine adhère alors au cylindre, tandis que l'autre fraction rebondit sur un autre cylindre, et ainsi de suite jusqu'à obtention à terme d'une fraction pure non fondue. La fraction collée est récupérée à l'aide de brosses rotatives en acier.

La technique est particulièrement applicable aux mélanges PET/PVC broyés du fait de l'éloignement de leur point de fusion. Le PVC ayant une température de fusion moindre que celle du PET commence à se ramollir et à adhérer à la plaque, alors que le PET reste solide. Dans ce processus, on vise l'obtention de la fraction de PET la plus pure possible. Les autres thermoplastiques contaminant éventuellement le mélange devant impérativement être soutirés auparavant. (Bandrup et al., 1996)

Différents paramètres entrent en jeu dans l'efficacité des installations (Bandrup et al., 1996).

- la pureté de la fraction désirée augmente considérablement avec la température : (c(PET) à 144°C=90% ; c(PET) à 190°C=97%).

- le temps de résidence des particules n'influe qu'assez peu sur la pureté à température et alimentation constante (de l'ordre de 0.5 à 2%).

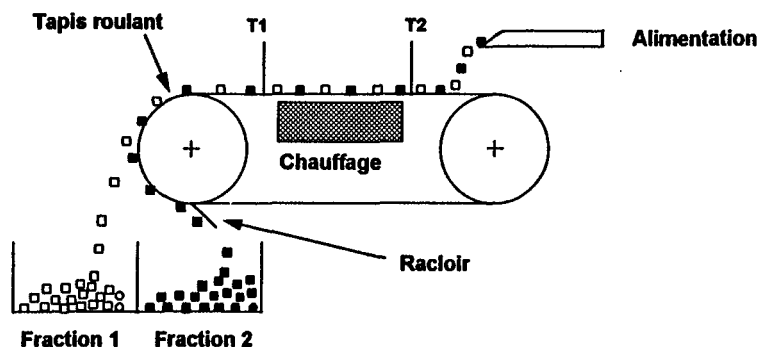


Figure 12 : Schéma du montage expérimental de séparation (d'un mélange PVC/PET) utilisant la différence de température de fusion (Bandrup et al., 1996)

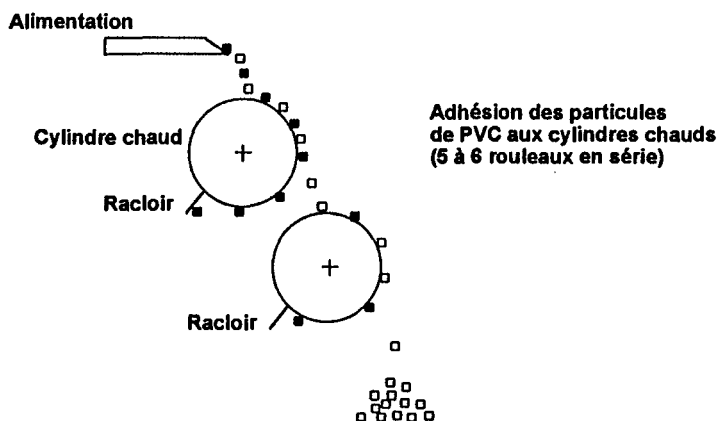


Figure 13 : Schéma du dispositif de séparation en « cascade », utilisant les propriétés thermiques des plastiques (Gauthier, 1993)

6-2/ Taux de plastifiant et température

Cette séparation s'appuie sur la modification du mélange (fragmenté) par ajout de plastifiant. Elle s'applique en particulier au PVC contaminé par d'autres plastiques. Des plastifiants comme le dioctylphtalate sont utilisés : son taux, normalement de l'ordre de 20% dans le PVC, peut atteindre 60 à 80%. La viscosité du PVC à la fusion est alors fortement diminuée. En maintenant la solution de plastiques à une température où le PVC n'est pas encore altéré (c'est à dire inférieure à 200°C), on peut séparer le PVC des contaminants par centrifugation ou filtration (à température de fusion constante). On peut ensuite rééquilibrer le taux de plastifiant dans la fraction de PVC pure par addition de PVC vierge.

nota : un plastifiant est un solvant lourd que l'on incorpore aux polymères et qui détruit partiellement les interactions entre chaînes responsables de la cohésion mécanique. Il transforme le matériau initialement rigide en matériau souple et flexible, et donc utilisable d'un point de vue industriel (documents HOECHST, RHONE POULENC).

6-3/ Température et tri optique

A une température donnée, les paillettes de PVC prennent une couleur brune tandis que le PET conserve sa limpidité originelle (Anonyme, 1996). Ce procédé semble déjà utilisé aux Etats-Unis. Cependant si l'idée a été étudiée chez SOREPLA (Neufchâteau), elle est actuellement abandonnée.

7) Conclusion : comparaison des différentes méthodes de tri

<i>Paramètre</i>	<i>Méthode de séparation</i>	<i>Matières</i>	<i>Application</i>
Propriétés optiques	couleur	paillettes PEHd	SRC. ESM
Propriétés chimiques	infra-rouge fluorescence x	bouteilles PVC/PET	Buhler. Sydel. MVS. SITA Tectoblast-Govoni. MICRONYL
Propriétés physiques (densité)	sink and float centrifugation hydrocyclone : censor fluides critiques	PE.PP.PS.PVC. PVC.PS Polyoléfines particules	 JEFFRI
Propriétés physico-chimiques de surface	électrostatique flottation	PVC/PET PET/PSPP/PE PVC/PET	MICRONYL. Kali & Salz
Propriétés thermiques	solvolysé température de fusion brunissement	PVC/PS PVC.PP.PET PVC/PET	
Propriétés mécaniques	fragmentation différentielle ondes de chocs séparation aéraulique	PE/PP. PVC/PET PE/PVC	SOREPLA. MICRONYL STRI system SOREPLA

Tableau 12 : Récapitulatif des différentes méthodes de tri des plastiques et de leurs applications

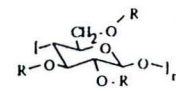
Références bibliographiques

- Anonyme (1995) *Un centre de tri optique des plastiques révolutionnaire*, Environnement Magazine n° 1537, p.45.
- Anonyme (1996) *Plastic flake sorting technology : Now & the future*, Plastics Recycling Update, vol 9, n°5, p. 1-3.
- A. Bahr (1980) *The sorting of the plastic waste*, p1202-1207.
- J.Bandrup et al (1996) *Recycling and recovery of plastics*, chapter (sorting techniques), Editions Hanser.
- E. Darlot (1995) Communication personnelle, synthèse sur les procédés de séparation des plastiques.
- C. Gauthier (1993) *Etudes des techniques de séparation des polymères issus des déchets plastiques en vue de la valorisation du PVC - Procédé de dissolution sélective*, DEA Polymères, Interfaces, états amorphes, Université des sciences et techniques du Languedoc, ENSCM.
- M.J. Grimm et al (1986) *Method for the separation of a mixture of polyvinyl chloride and polyethylene terephthalate*, brevet US n°4.617.111.
- P. Laperrousaz et J.M. Meyer (1996) *Le tri automatique des polymères s'industrialise*, L'Usine Nouvelle n°2534, p48-50.
- J.M. Meyer (1993) *Un nouveau procédé pour séparer les plastiques usagés*, L'Usine Nouvelle n°2413, p59.
- E. Rivoire (1995) *L'Infrarouge trie les plastiques*, L'Usine Nouvelle, hors série octobre 1995, p36.
- I. Stahl et P.M. Beier (1996) *Sortieren von Kunststoffen mit Hilfe des electrostatischen Trennverfahren*, Erzmetall 49 n°1, p46-49.
- M.S. Super et al (1991) *Separation of thermoplastics by density using near-and supercritical fluids as a precursor to recycling*, Pol. Prep.32(2), p 133-134.
- M.L.T. (1995) *Tri par infrarouge des déchets en plastiques*, Industries et Techniques n°760, p16, mai 1995.
- G. Tersac et al (1994) *Purification par dissolution sélective de déchets d'objets usagés broyés en polyéthylène terephthalate pollués notamment par du polychlorure de vinyle*, Eur.Polym., vol. 30, n°4, p.221-229.
- V. Vogt et A. Bahr (1983) *Flotation von Kunststoffen*, Erzmetall, 36, n°10, p.479-484, 1983.

ANNEXE 3



PRINCIPAUX POLYMERES THERMOPLASTIQUES

	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	Polyéthylène (PE)
	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-)_n$	Polypropylène (PP)
Polyoléfines	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-)_n$	Polybutadiène (PB)
	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-)_n$	Polychlorure de vinyle (PVC)
Polyvinyliques	$(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl}_2)-)_n$	Polychlorure de vinylidène (PVDC)
	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{CH}}}-)_n$	Polyalcool de vinyle (PVAl)
	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{CH}}}-)_n$	Polyacétate de vinyle (PVAc)
	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-)_n$	Polystyrène (PS)
Polyméthacrylique	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CO}\cdot\text{OCH}_3}{\text{C}}}-)_n$	Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) Plexiglas [®] Altuglas [®]
Polyacrylique	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}}-)_n$	Polyacrylonitrile (PAN)
	$(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$	Polytétrafluoroéthylène (PTFE)
Polyfluoroéthènes	$(-\text{CF}_2-\text{CFCl}-)_n$	Polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE)
	$(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$	Polyfluorure de vinylidène (PVDF)
	$(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$	Polyoxyméthylène (POM)
Polyéthers	$(-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{O}-)_n$	Polyoxyphénylène (PPO)
	$(-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-)_n$	Polyamide 6 (PA 6)
Polyamides	$(-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-)_n$	Polyamide 6,6 (PA 6,6)
	$(-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}-)_n$	Polyamide 11 (PA 11)
Polyesters saturés		
	$(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$	Polytéréphthalate d'éthylène (PET)
	$(-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$	Polytéréphthalate de butylène (PBT)
Polycarbonate	$(-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-)_n$	Polycarbonate (PC)
Polysulfone		
	$(-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-)_n$	Polysulfone (PSU)
Polysulfure	$(-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-)_n$	Polysulfure de phénylène (PPS)
Cellulosique	 $\text{R} = \text{NO}_2$ $\text{R} = \text{CO}\cdot\text{CH}_3$	Nitrocellulose (CN) Acétate de cellulose (CA)
Copolymères	SB EVA SAN ABS	Styrène-butadiène Éthylène-acétate de vinyle Styrène-acrylonitrile Acrylonitrile-butadiène-styrène

ANNEXE 4

GENERALITES SUR LES PVC ET PET fabrication propriétés

GENERALITES SUR LES PVC ET PET

Le PVC et le PET font tous deux partie des principaux polymères thermoplastiques (Annexe 3). Contrairement aux polymères thermodurcissables (polyuréthane par exemple) dont la forme est fixée définitivement lors de la transformation, les thermoplastiques gardent toujours et de façon réversible, même après transformation, leur thermoplasticité initiale.

Le PET : Polytéraphthalate d'éthylène

Découvert en 1941 par Dickson et Whinfield, le PET (ou PETP) fut développé industriellement dans la première moitié des années cinquante : fabrication de films biorientés (Mylar®), et de fibres textiles (Dacron®, Tergal®, Terylène®). En 1970, on a commencé à l'utiliser comme matériau technique. La fabrication des premiers corps creux en PET bi-étiré, n'a débuté qu'en 1975 (Bost, 1982). Elle a connu un grand développement depuis, en particulier aux Etats-Unis, principaux producteurs actuellement.

a) Préparation (Biron, 1992)

La préparation du PET a pour principe l'action de l'acide téréphthalique sur l'éthylène glycol avec élimination d'eau. Après la polymérisation, le PET est traité thermiquement afin d'ajuster la cristallinité. Pour obtenir du PET amorphe (utilisé pour la fabrication des bouteilles) par exemple, la résine est chauffée au-delà du point de fusion (vers 255°C) puis refroidie rapidement.

De petites quantités d'autres monomères (unités répétées dérivées de diacides, autres que l'acide téréphthalique, et/ou de glycols en addition à de l'éthylène glycol) peuvent modifier le PET. De l'acide isophtalique ou du naphthalène dicarboxylique peuvent aussi intervenir lors de la préparation du PET, mais toujours en petites quantités (Sisson, 1992).

b) Injection - soufflage de corps creux (Bost, 1982)

La fabrication des bouteilles (et autres corps creux) en PET se fait par injection-soufflage. La première étape consiste en la fabrication d'une préforme amorphe (injection) à partir d'un PET semi-cristallin (fonte et refroidissement rapide). La préforme subit alors un bi-étirage à 95°C. Lors de l'étirage, une cristallisation sous tension se produit, qui régularise l'étirage du matériau et augmente considérablement le niveau d'orientation dans la partie amorphe. Il en résulte une amélioration des qualités de transparence, brillance, résistance aux chocs et rigidité.

c) Propriétés (Bost, 1982) (Biron, 1992) (Trotignon et al, 1994)

Dans l'ensemble, le PET possède de bonnes propriétés mécaniques (Tableau I.16), un bon comportement thermique (température de fusion : 255°C). Il a de bonnes propriétés électriques (résistivité $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$), une résistance chimique moyenne (attaqué par les bases et acides concentrés), un comportement au feu limité. Il nécessite d'être protégé pour l'utilisation aux intempéries, car il est sensible aux UV. Enfin, son prix a beaucoup chuté ces dernières années, en particulier pour les qualités utilisées pour la fabrication des bouteilles boisson.

Les propriétés dépendent du degré de polymérisation et de l'orientation que subit (ou non) le produit au cours de sa mise en oeuvre (Bost, 1982). Les propriétés du PET orienté (cas des bouteilles) sont détaillées dans le tableau ci-dessous.

Propriétés	PET orienté
Physiques Masse volumique (g/cm ³)	1.3-1.4
Mécaniques Contrainte au seuil d'écoulement (MPa) Allongement seuil/rupture (%) Module de traction (MPa) Résistance aux chocs (dN/cm/m ²)	200-250 5 à 10 6000 à 9000 2000-2500 (200 pour le PET cristallisé)
Thermiques Température de fusion (°C) Température de transition vitreuse (°C) Température de fragilisation (°C)	255 73 -
Electriques Résistivité transversale (Ω.cm) Constante diélectrique, 50 à 10 ⁶ Hz Facteur de pertes électriques, 50 à 10 ⁶ Hz	10 ¹⁶ 3.2 à 3 2.10 ⁻³ à 2.10 ⁻²
Chimiques	- résistance aux acides dilués, à certains alcools, aux graisses, aux huiles, à la plupart des solvants organiques, aux solutions de sels minéraux et hydrocarbures aliphatiques et aromatiques; aux cétones, esters - résistance limitée à la vapeur d'eau, aux lessives de soude, aux acides et bases fortes, aux acides organiques concentrés, certains alcools - attaqué par les acides concentrés, le crésol, les bases concentrées. Sensible aux UV

Tableau 1 : Propriétés du PET orienté (d'après Trotignon et al, 1994) (Biron, 1992)

Le PET bouteille possède d'excellentes propriétés mécaniques (excellente résistance à la traction et au déchirement), chimiques et électriques. Il a de plus une faible perméabilité au CO₂. Les bonnes propriétés mécaniques sont affectées par le passage au dessus de la température de transition vitreuse. La résistance chimique est affectée par la température même modérée (60°C par exemple).

Le PVC : Polychlorure de vinyle

Le PVC est l'une des plus anciennes matières plastiques. La première synthèse industrielle date en effet de 1913 et son développement commercial a commencé en 1931 (disque vinyl)(Atochem, 1989).

a) Préparation (Trotignon et al, 1994) (Bost, 1982)

Le PVC est un dérivé de pétrole (C : 38.4 % masse, H) et de sel (Cl : 57 % en masse).

L'élément de base de la polymérisation du PVC est un gaz incolore, liquide à 14°C et P=4 bars, de formule CH_2CHCl . Il est obtenu soit par le procédé classique à partir d'acéthylène, soit par un procédé plus récent à base d'éthylène et de chlore.

La polymérisation de ce gaz, en émulsion, suspension ou masse, donne une poudre blanche, qui est ensuite gélifiée pour rendre le PVC utilisable. Différents adjuvants sont alors ajoutés pour améliorer les performances des produits fabriqués :

- des *stabilisants* thermiques au Pb, Cd, Ba, Sn (...).
- des *lubrifiants externes*, qui évitent au PVC de se coller aux parois métalliques chaudes, et *internes*, qui diminuent le frottement interne de la masse plastifiée.
- des *plastifiants*, qui diminuent les forces de liaison intermoléculaires et joueront donc sur la rigidité de l'objet fini, en abaissant la température de transition vitreuse. Le PVC obtenu sera plus souple et offrira une meilleure résistance aux chocs à température ambiante.
- des *colorants* et des *pigments*.
- des *charges et renforts* : * craie (améliore l'isolation)
 - * kaolin (améliore la résistance aux rayures)
 - * trioxyde d'antimoine (résistance à l'inflammation).
- des *agents antistatiques*.

Le tableau suivant montre un exemple de formulation de bouteilles en PVC (fabriquées par extrusion soufflage).

Formulation	Proportions
PVC (suspension)	100
Renfort au choc	9
Agent de mise en oeuvre	0.7
Lubrifiant	0.6
Huile de soja époxydée*	5
Stéarate de calcium*	0.3
Octoate de zinc* (*: stabilisants thermiques)	0.1
Stéaroyl benzoyl méthane*	0.25

Tableau 2 : Formulation des bouteilles de PVC (Rhône-Poulenc, 1987)

La fabrication de PVC consomme 53 MJ/kg (énergie équivalente), contre 73, 80, et 84 pour le polypropylène, le polystyrène et le polyester respectivement (Trotignon et al, 1994).

b) Propriétés (Trotignon, 1994)

Le PVC est un matériau léger, solide et résistant, imperméable et inerte, facile à entretenir, et d'un excellent rapport qualité/prix. Les propriétés du PVC (bouteilles) sont détaillées dans le tableau ci-dessous.

Propriétés	PVC rigide
Physiques Masse volumique (g/cm ³) Cristallinité	1.3-1.4 amorphe (taux de cristallinité <10-15%) relativement perméable à la vapeur d'eau
Mécaniques Contrainte au seuil d'écoulement (MPa) Allongement seuil/rupture (%) Module de traction (MPa) Résistance aux chocs	10-50 10-50 2400 200-400 (1000-1500 pour le PVC biorienté)
Thermiques Température de fusion (°C) Température de transition vitreuse (°C) Température de fragilisation (°C)	160-170 75-105 <10°C
Electriques Résistivité transversale (Ω.cm) Constante diélectrique, 50 à 10 ⁶ Hz Facteur de pertes électriques, 50 à 10 ⁶ Hz	10 ¹⁶ 3.4 70.10 ⁻⁴
Chimiques	- résistance aux acides, bases, huiles, alcools, hydrocarbures aliphatiques - sensible aux hydrocarbures aromatiques et chlorés, aux esters et aux cétones. Sensible aux UV

Tableau 3 : Propriétés du PVC rigide (d'après Trotignon et al, 1994) (Biron, 1992)

Les PVC et PET ont donc des propriétés équivalentes, comme la densité (Cf problèmes de séparation) et la résistivité. Ils se différencient toutefois par leurs propriétés mécaniques (contrainte au seuil d'écoulement, module de traction, résistance aux chocs), thermiques (température de fusion) et chimiques (composition, solvants). C'est sur ces différences que s'appuient les techniques de tri développées (Cf I.4 + annexe 2).

Références bibliographiques

- 1/ J.BOST (1982) *Matières Plastiques I - Chimie, applications*, collection Technique et Documentation, 437 p.
- 2/ M.et C.BIRON (1992) *Les thermoplastiques, éléments de technologie pour l'utilisateur de pièces plastiques*, Document LRCCP.
- 3/ E.SISSON (1992) *Process for separating polyethylene terephthalate from polyvinyl chloride*, Brevet européen 0 512 464 A1
- 4/ J.P.TROTIGNON et al (1994) *Précis de matières plastiques Structures, Propriétés, Mise en oeuvre et normalisation*, Editions Afnor Nathan, 5ème édition, 216 p.
- 5/ Atochem (1989) *PVC, faisons à nouveau connaissance*.
- 6/ Rhône Poulenc (1987) *La stabilisation des polymères*, R.P.Spécialités organiques, Editions Techno-Nathan, p.8-60.

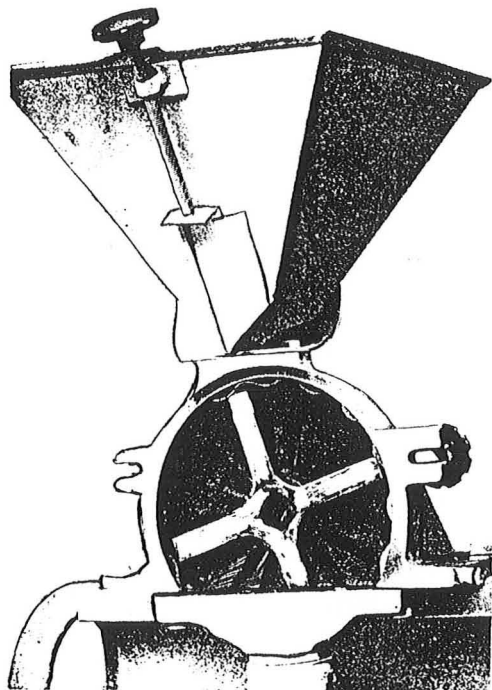
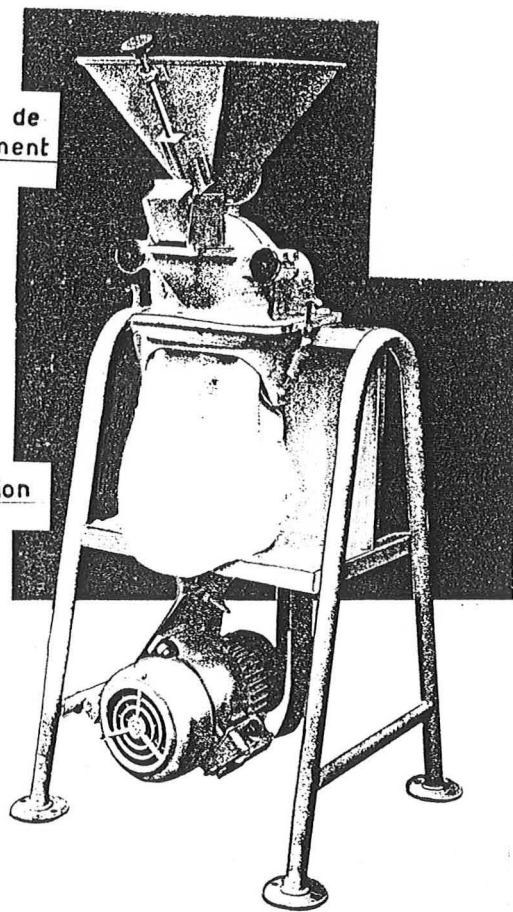
ANNEXE 5



SCHEMAS DES BROYEURS UTILISES

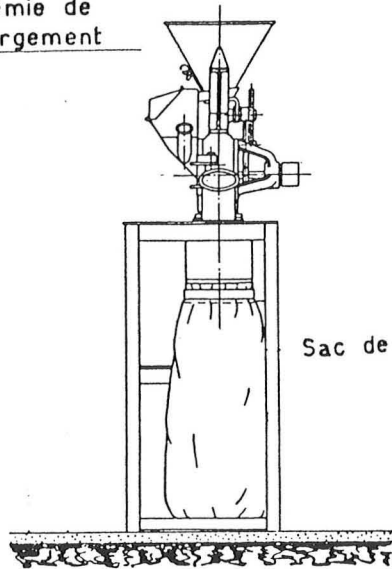
Trémie de
chargement

Sac de réception

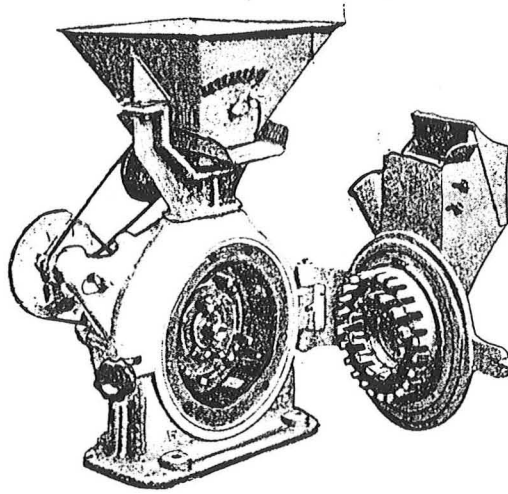


GONDARD S.A.

Trémie de
chargement



Sac de réception



ANNEXE 6

DETERMINATION DE LA POROSITE ET DE LA PERMEABILITE DES BOUCHONS POREUX DE PVC ET PET

MESURES DE PERMEABILITE ET DE POROSITE

Comme explicité dans le paragraphe sur le principe de fonctionnement du courant d'écoulement, la mesure telle quelle ne fournit pas directement la valeur de potentiel zêta. Elle donne simplement une estimation du I_0/Q . Selon la formule employée, il est nécessaire de déterminer la porosité et, soit la perméabilité du bouchon poreux, soit le diamètre moyen des particules. Nous avons estimé les trois paramètres.

THEORIE

** Perméabilité

La perméabilité intrinsèque k d'un milieu poreux peut être définie comme la vitesse d'écoulement de l'eau à travers ce milieu.

Expérimentalement, on mesure le temps que met de l'eau à s'écouler d'une hauteur h_1 à une hauteur h_2 dans un lit vertical. L'écoulement possède alors une simple composante verticale.

Cette mesure permet d'accéder à la perméabilité, par le biais de la relation établie ci-dessous.

Etant donné la lenteur de l'écoulement, ce dernier est considéré comme laminaire. On peut donc lui appliquer la loi de Darcy :

$$V = K.i \quad (1) \quad \text{où : } \begin{array}{l} V : \text{vitesse d'écoulement (m/s)} \\ i : \text{gradient hydraulique (-)} \\ K : \text{coefficient de perméabilité (m/s)} \end{array}$$

Le débit d'eau qui traverse l'échantillon pendant un temps dt est :

$$q = -s \cdot \frac{dh}{dt} \quad (2) \quad \text{où : } \begin{array}{l} s : \text{est la section du tube où l'on mesure} \\ \text{l'écoulement (m}^2\text{)} \end{array}$$

La vitesse de l'eau dans l'échantillon s'écrit :

$$\frac{q}{S} = -\frac{s}{S} \cdot \frac{dh}{dt} \quad (3) \quad \text{où : } \begin{array}{l} S : \text{section de l'échantillon (m}^2\text{)} \\ dh : \text{diminution de hauteur d'eau dans le} \\ \text{tube de section } s \\ dt : \text{intervalle de temps de l'écoulement} \end{array}$$

En injectant l'équation (3) dans l'équation (1), on obtient une nouvelle écriture de la loi de Darcy :

$$-\frac{s}{S} \cdot \frac{dh}{dt} = K.i = K \cdot \frac{h}{H} \quad \text{où : } \begin{array}{l} h : \text{charge (hauteur) d'eau à l'instant } t \text{ (m)} \\ H : \text{hauteur de l'échantillon (m)} \end{array}$$

$$\text{soit } K \cdot dt = -\frac{s \cdot H}{S} \cdot \frac{dh}{h}$$

D'où en intégrant, en considérant une variation de temps de t_1 à t_2 et une variation de hauteur d'eau de h_1 à h_2 :

$$K (t_2 - t_1) = \frac{s \cdot H}{S} \cdot \ln \frac{h_1}{h_2} \quad (4)$$

Or, la perméabilité intrinsèque d'un matériau (k) est reliée au coefficient de perméabilité par la relation suivante :

$$k = \frac{\mu}{\rho g} \cdot K \quad (5) \quad \text{où : } \begin{array}{l} \mu : \text{viscosité dynamique de l'eau (Pa.s)} \\ g : \text{constante d'accélération de la pesanteur (m/s}^2\text{)} \\ \rho : \text{masse volumique de l'eau (kg/m}^3\text{)} \end{array}$$

En injectant l'équation (5) dans (4), on obtient la relation finale :

$$k = \frac{s}{S} \cdot H \cdot \frac{\mu}{\rho g} \cdot \frac{1}{\Delta t} \cdot \ln \frac{h_1}{h_2} \quad (6)$$

**** Porosité**

La porosité (n) d'un milieu est définie comme le rapport du volume des vides (V_v) sur le volume total de l'échantillon (V_t) :

$$n = \frac{V_v}{V_t}$$

Or, le volume d'eau est égal au volume total moins le volume de plastique (V_p), d'où on peut écrire :

$$n = \frac{V_t - V_p}{V_t} = 1 - \frac{V_p}{V_t}$$

Etant donné le montage pour la détermination de la perméabilité ou du courant d'écoulement, on peut calculer le volume de plastique à partir de leur masse volumique ($\rho_p = 1350 \text{ kg/m}^3$) et la masse (m_p) introduite pour fabriquer le bouchon poreux :

$$V_p = \frac{m_p}{\rho_p}$$

Connaissant la hauteur du bouchon poreux (L) et son rayon (r), on détermine le volume total du bouchon :

$$V_t = L \cdot \pi r^2$$

A partir des expressions de V_t et V_p , on en déduit l'expression finale de la porosité :

$$n = 1 - \frac{m_p}{\rho_p \cdot L \cdot \pi r^2}$$

MATERIEL ET METHODE**Dispositif expérimental**

Le montage réalisé pour la détermination de la perméabilité est schématisé ci-dessous. Il s'agit d'un perméamètre à charge variable.

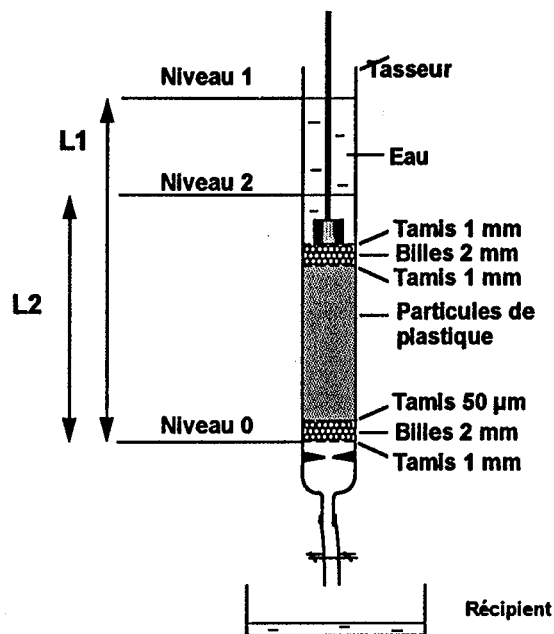


Figure : Perméamètre à charge variable

Le tube en verre a pour diamètre intérieur 21 mm, au niveau de l'écoulement comme au niveau du bouchon poreux. Pour réguler l'écoulement, le bouchon poreux est placé entre deux lits de billes de verre de diamètre 2 mm. Des morceaux de tamis de maille 1 mm et 50 µm permettent de maintenir les lits en place et d'éviter des intrusions de l'un dans l'autre.

Préparation du bouchon poreux :

Le bouchon poreux a été préparé de la même manière que dans les expériences de courant d'écoulement. Après saturation en eau de la poudre plastique de taille 80-315 µm, les particules sont tassées petit à petit dans la colonne de verre. La hauteur du bouchon est de 9,5 cm, de manière à avoir 8 cm de lit à tassement maximal, comme dans l'essai de courant d'écoulement.

Mesures de temps d'écoulement :

Après passage d'eau au travers de la colonne afin de s'assurer de la saturation du lit de particules et de fixer son tassement, la colonne est à nouveau remplie à ras bord, et on mesure le temps mis par l'eau pour s'écouler entre deux repères, pris au-dessus du lit de particules.

La hauteur est calculée à partir de la base du lit inférieur de billes de verre, à la limite entre l'air et le milieu saturé.

Une vérification des résultats a été effectuée avec le même dispositif modifié à sa base : la zone de diamètre moindre du tube en verre rempli d'eau et plongeant dans une cuve. Le niveau d'eau dans la cuve sert alors de repère pour déterminer la charge d'eau. Des résultats similaires ont été obtenus.

RESULTATS EXPERIMENTAUX**** Perméabilité**

Les valeurs de perméabilité obtenues sont :

$$k (\text{PVC}) = 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$$

$$k (\text{PET}) = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$$

**** Porosité**

Les valeurs de porosité calculées sont :

$$n (\text{PVC}) = 0.49$$

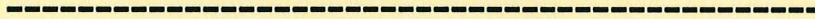
$$n (\text{PET}) = 0.57$$

Estimation du diamètre moyen des particules

Le diamètre moyen des particules a été estimé à 200 μm , à partir de la courbe de répartition granulométrique des particules broyées au Gondard.

Ces trois paramètres ont servi à calculer les valeurs de potentiel zeta, à partir des deux formules établies par E.Rodier : des valeurs équivalentes ont été obtenues avec l'une ou l'autre des formules.

ANNEXE 7



ECHANTILLONNAGE

ECHANTILLONNAGE

Dans le cadre de la préparation des échantillons pour les essais de flottation, nous avons comparé les résultats théoriques et expérimentaux concernant l'erreur d'échantillonnage pour des lots issus du broyage au Forplex. A cet effet, pour le PVC et le PET, des granulométries comparables ont été reconstituées. La répartition envisagée est décrite dans le tableau ci-dessous (Tableau 1).

Granulométrie	Répartition après tamisage et élimination particules < 1 mm et > 5 mm				Répartition envisagée pour les essais en tube Hallimond				
	kg	PVC	%	PET	kg	PVC	%	PET	
1-2 mm	5.15		37.5	1.15	12.9	2.5	35.45	1.15	17.2
2-3.15 mm	6.55		47.6	2.55	28.5	2.5	35.45	2.55	38.0
3.15-5 mm	2.05		14.9	5.25	58.6	2.05	29.1	3	44.8
Masse totale	13.75		100	8.95	100	7.05	100	6.7	100

Tableau 1 : Choix de la répartition granulométrique des échantillons en vue des essais de flottation

- Calcul de l'erreur d'échantillonnage à partir de la répartition envisagée

On rappelle pour mémoire la formule utilisée :

$$\sigma_{\text{classe}(i)}^2 = \left(\frac{1}{Me} - \frac{1}{M} \right) \left[M_{\text{classe}(i)} \cdot \frac{1-2t_i}{t_i} + \sum t_j \cdot M_{\text{classe}(j)} \right]$$

Me est la masse de l'échantillon prélevé

M la masse du lot initial de matière à échantillonner

$M_{\text{classe}(i)}$ la masse unitaire moyenne d'une particule dans la tranche granulométrique i
 t_i , la proportion massique de la famille i dans le lot.

t_j , la proportion massique de la famille j au sein de l'échantillon.

$M_{\text{classe}(j)}$, la masse unitaire moyenne d'une particule dans la tranche granulométrique j de l'échantillon

$\sigma_{\text{classe}(i)}$, la variance de l'erreur fondamentale d'échantillonnage commise sur la masse de la tranche granulométrique i.

L'erreur est calculée à partir de la variance et vaut deux fois celle-ci.

* Masse moyenne des particules par tranche granulométrique et par plastique

La masse moyenne est calculée à partir de l'équation suivante et de la masse d'un minimum de vingt particules :

$$\sqrt[3]{\frac{M_{\text{inf}}^3 + M_{\text{sup}}^3}{2}}$$

Tranche granulométrique	Masse moyenne (g)	
	PVC	PET
1-2 mm	0.011	0.010
2-3.15 mm	0.024	0.027
3.15-5 mm	0.044	0.053

Tableau 2 : Masse moyenne des particules de PVC et PET par tranche granulométrique.

* Erreur d'échantillonnage

Les erreurs calculées pour chaque tranche granulométrique sont présentées dans le tableau ci-dessous, pour différentes masses possibles de l'échantillon.

Masse de l'échantillon	Erreur d'échantillonnage (%)							
	100 g		50 g		20 g		10 g	
	PVC	PET	PVC	PET	PVC	PET	PVC	PET
1-2 mm	2.1	2.7	2.9	3.8	4.7	6.1	6.7	8.6
2-3.15 mm	2.3	2.3	3.3	3.2	5.3	5.1	7.4	7.3
3.15-5 mm	3.1	2.2	4.4	3.1	7.0	4.9	9.9	6.9

Tableau 3 : Erreurs d'échantillonnage (%) calculée par tranche granulométrique, pour différentes masses d'échantillon envisagées.

Ce calcul permet, par l'approche de l'erreur expérimentale d'aider au choix de la masse d'échantillon. On peut calculer aussi le nombre de quartage à effectuer.

- Vérification expérimentale de l'erreur d'échantillonnage

Une cinquantaine d'échantillons de cinquante grammes environ ont été obtenus par quartage. Trois échantillons de PVC et trois échantillons de PET, pris au hasard, ont été analysés. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

PVC	Répartition granulométrique (%)			Erreur
n° échantillon	51	55	57	
Masse échantillon	55.8	54.5	54.3	
1-2 mm	42.1	42.2	41.6	1.4 %
2-3.15 mm	38.4	39.4	39.4	2.6 %
3.15-5 mm	19.5	18.4	18.0	7.9 %

PET	Répartition granulométrique (%)			Erreur
n° échantillon	123	114	127	
Masse échantillon	53.1	54.4	57.6	
1-2 mm	20.6	20.2	20.0	3 %
2-3.15 mm	39.8	39.4	41.2	3.5 %
3.15-5 mm	39.6	40.4	38.8	4 %

Tableau 4 : Calcul de l'erreur expérimentale d'échantillonnage

Les erreurs expérimentales restent donc dans la gamme des erreurs calculées, à l'exception de celle correspondant aux plus grosses particules. Pour ces dernières en effet, on se situe en limite d'utilisation des diviseurs.

ANNEXE 8

DESCRIPTION DES ESSAIS DE BROYAGE CRYOGENIQUE

Référence essai : RE 6041005/06

Mademoiselle Cécile LE GUERN

Opérateur : Jean-Philippe Delpech

BRGM DR/GGP

BP 6009

45060 ORLÉANS cedex 2

Agencement : 10/04/96

Objet : RAPPORT D'ESSAI N° 6041050

Les essais de micronisation de "P.E.T." et "P.V.C." se sont déroulés de la façon suivante :

- Mise en froid de la station cryogénique sous azote liquide (LIN) avec points de consignes réglés à -40°C
- Ouverture des sachets de "P.E.T." et "P.V.C.", prise d'échantillons témoins.
- Matériel utilisé : Station cryogénique en enceinte isotherme close équipée d'un broyeur à broches type BAB250, 18 KW, vitesse de rotation maxi : 9000 RPM.

- PHASE 1 "P.E.T." :

- Mise en froid des 10 Kg de "P.E.T." à -40°C
- Run de micronisation enceinte et broyeur maintenus à -40°C sous LIN. On constate une consommation électrique relativement faible sur le moteur du broyeur, le débit d'alimentation est faible.
- Premier constat le "P.E.T." ne se réduit pas de façon satisfaisante à cette température, nous sommes alors descendu en température peu à peu à -150°C, en testant le broyage tous les 20°C. Pas de modifications sensibles de l'aspect du produit broyé et l'analyse granulométrique nous montrera qu'à partir de -80°C et jusqu'à -150°C il n'y a aucune différence notable.
- À l'examen du "P.E.T." broyé, nous constatons que les fragments sont amincis dans leur épaisseur en "pellicules", alors que leur superficie n'est réduite que moitié environ. L'analyse granulométrique montre un D_{50} à $\approx 600 \mu$, avec 15% d'inférieurs à 250μ et 2% d'inférieurs à 100μ .

- PHASE 2 "P.V.C." :

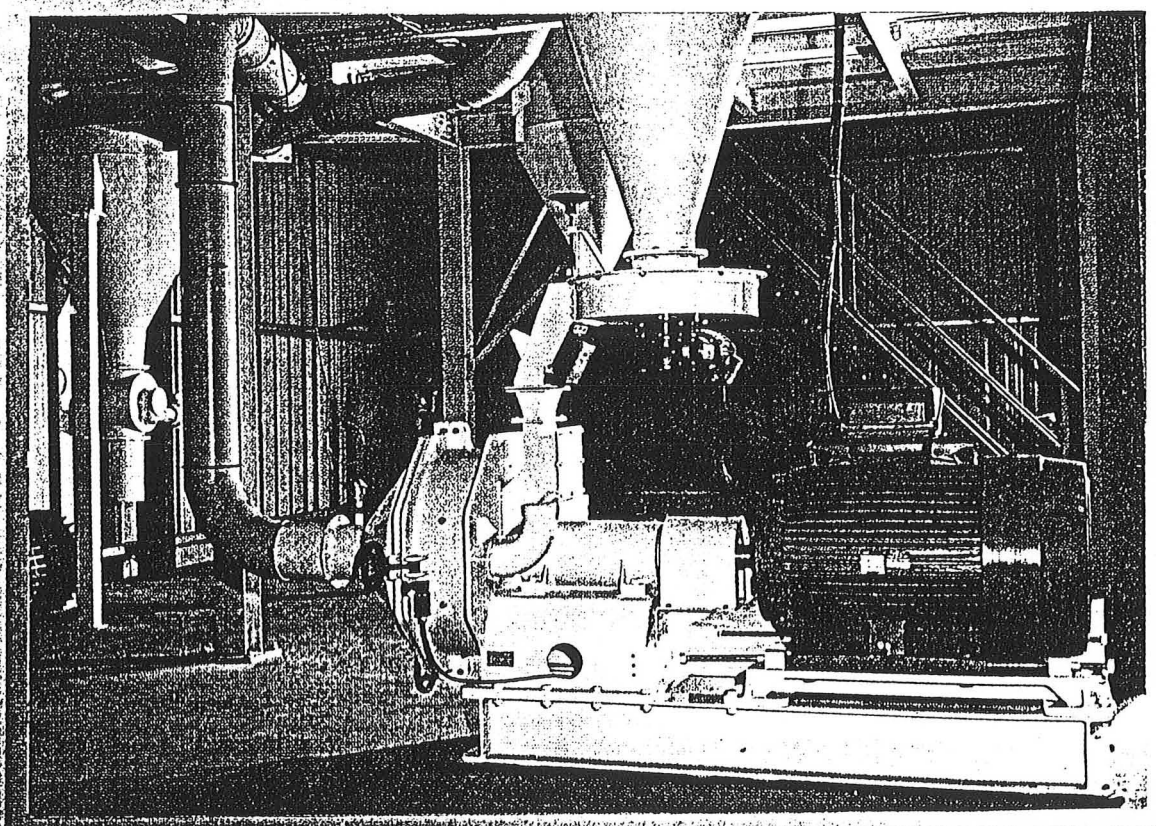
- Mise en froid des 10 Kg de "P.V.C." à -100°C. Il n'est pas possible de réchauffer la station d'essai rapidement.
- Run de micronisation maintient de la température de travail à -100°C.
- La poudre extraite est fine et uniforme. L'analyse granulométrique situe le D_{50} à $\approx 200 \mu$ et le D_{99} à $\approx 700 \mu$.

- CONCLUSION :

Le "P.V.C." se réduit bien en cryobroyage la poudre obtenu est régulière et conforme à nos espérances ; en revanche, le "P.E.T." a une faible propension au broyage fin, le taux de "pellicules" formées en chambre de broyage n'évolue pas avec la baisse de la température, ce qui montre une limite de possibilité de réduction. Peut-être un autre système de broyage serait mieux adapté à ce travail (Micronis commercialise des microniseurs de type BM[®] à attrition, mais ces machines ne sont pas encore adaptées à la "cryo-micronisation").

MICRONIS

Broyeur Microniseur



Série B.M.

ANNEXE 9

INFLUENCE DU BROUAGE SUR LA MORPHOLOGIE DE SURFACE ET LA FORME DES PARTICULES

PHOTOS MEB

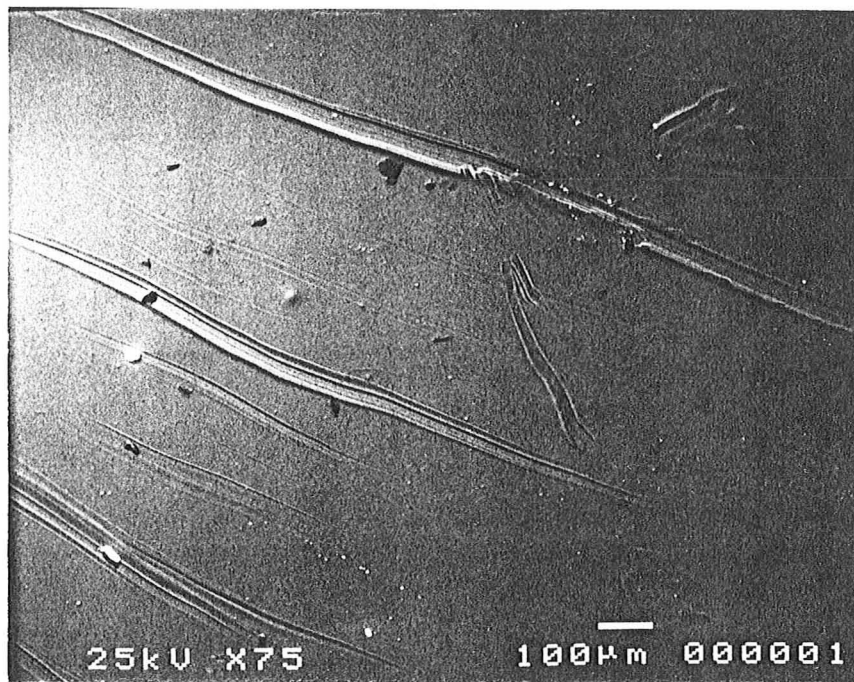


Photo 1 :

Morceau de PVC avant broyage : surface lisse et homogène, avec rayures éparses peu profondes

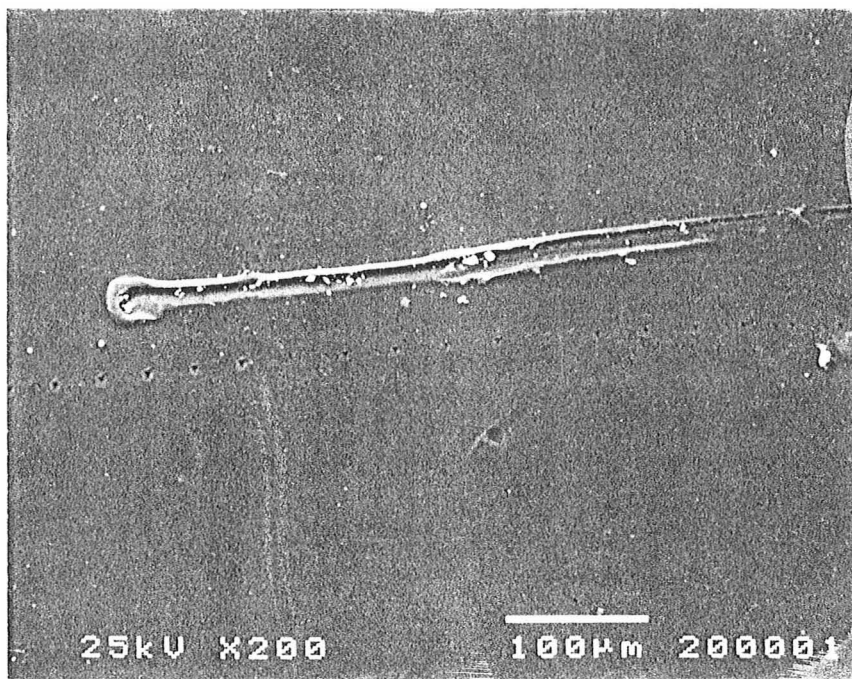


Photo 2 :

Morceau de PET avant broyage : surface lisse et homogène, avec rayures éparses peu profondes

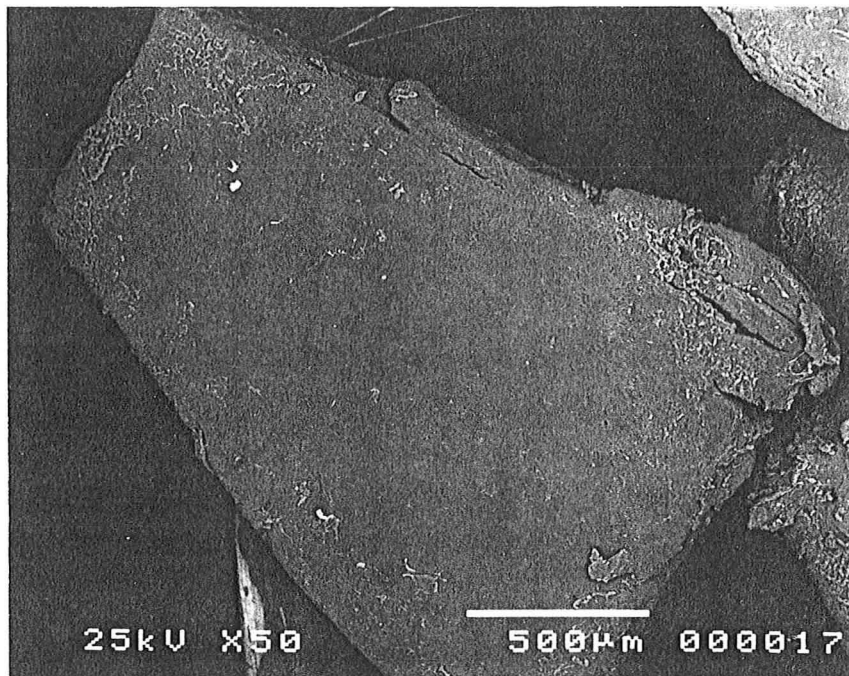


Photo 3 :

Particules de PVC après broyage au Gondard (plaque > 1 mm) : développement d'une rugosité sur les bords.

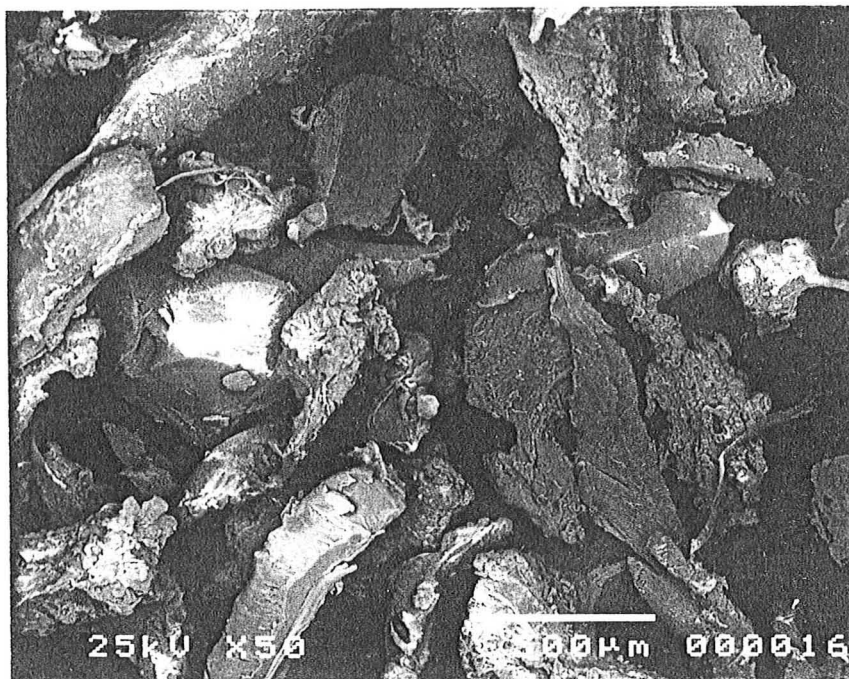


Photo 4 :

Particules de PVC après broyage au Gondard (particules < 500 μm) : élongations, développement d'une rugosité sur la plupart des morceaux, quelques faces épargnées.

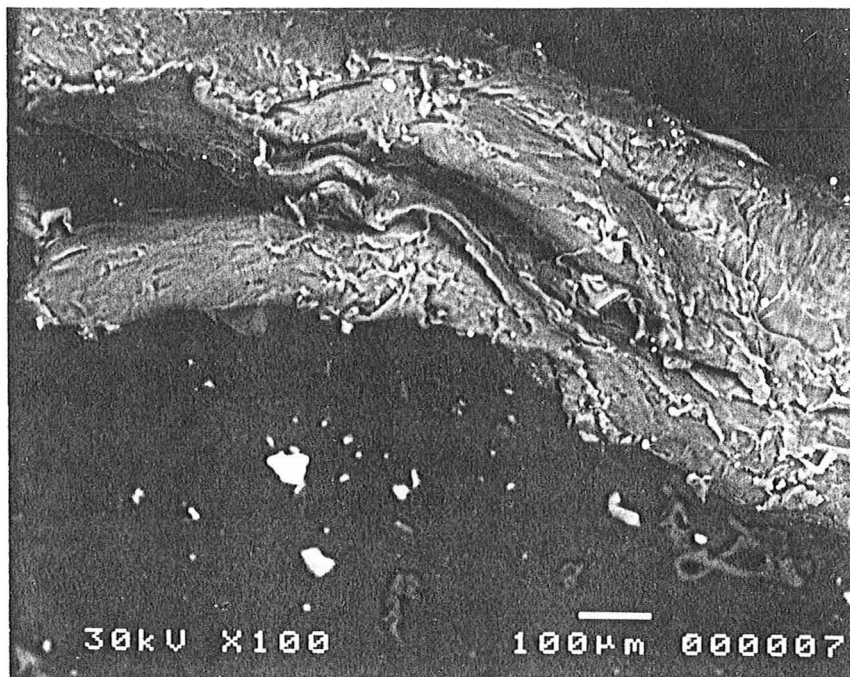


Photo 5 :

Bord d'une plaque de PVC après broyage au Forplex : début de délaminage et développement d'une rugosité. On aperçoit bien les petits morceaux arrachés.

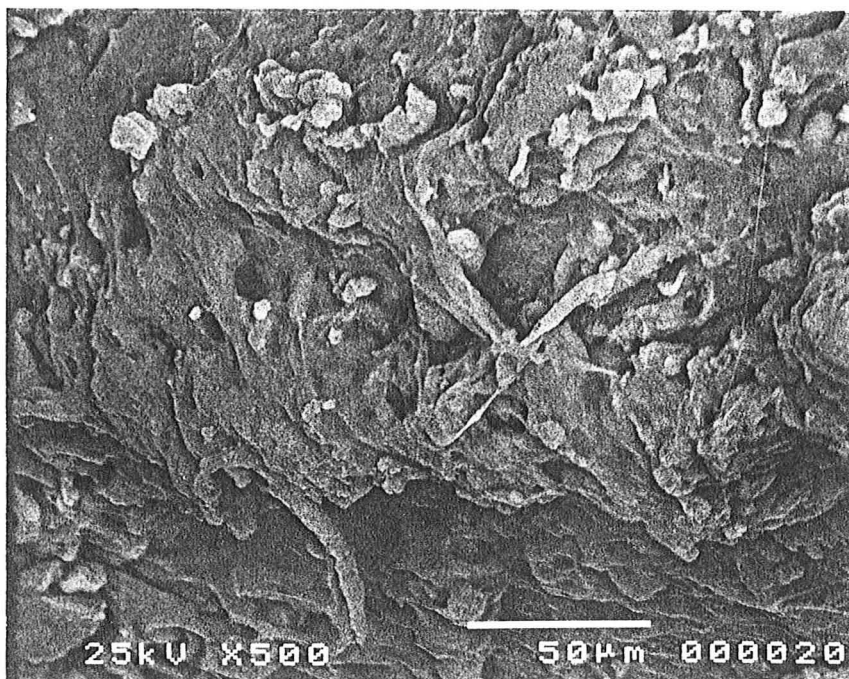


Photo 6 :

Détail de la rugosité développée sur le bord d'une plaque de PVC après broyage au Forplex (Cf. photo 5).

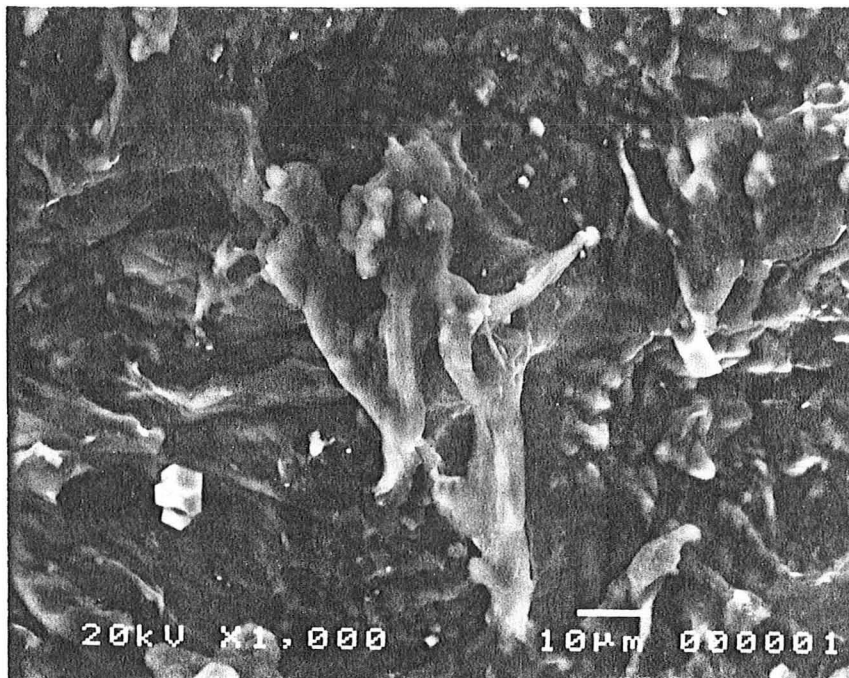


Photo 7 :

Détail de la rugosité développée sur une plaque de PET après broyage au Forplex (Cf. Figure III.3).

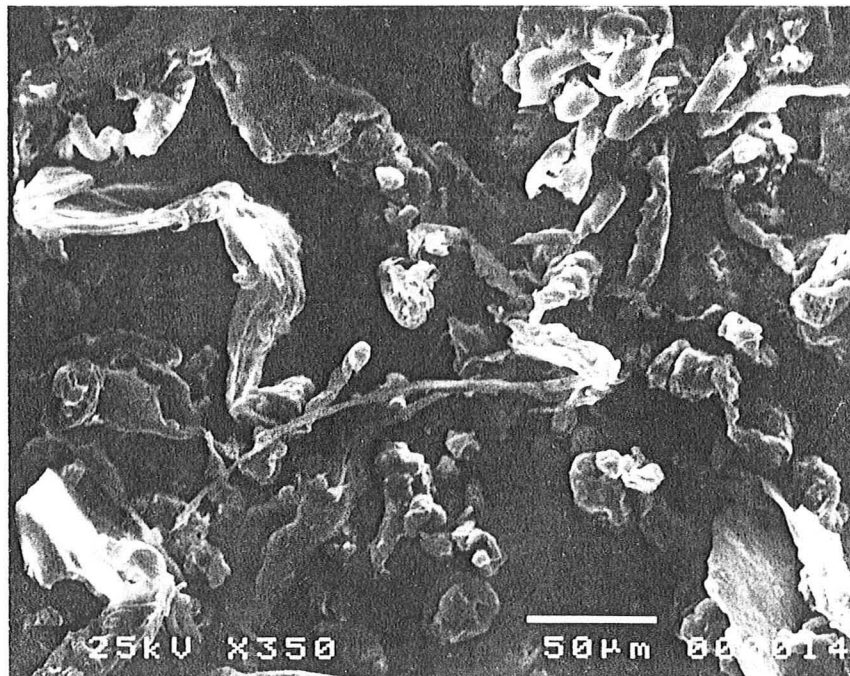


Photo 8 :

Particule de PET après broyage au Gondard ($< 100 \mu\text{m}$).
Les particules semblent avoir subi des étirements et des enroulements.

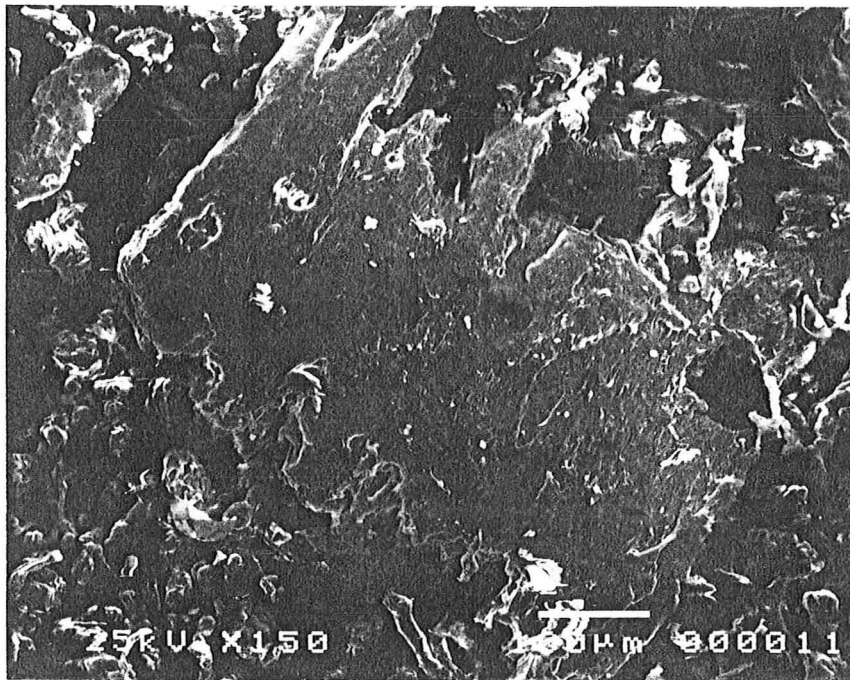


Photo 9 :

Particule de PET de 500 μm , entourée de très fines particules (broyage Gondard).
La surface de cette particule n'est plus lisse. Des petits morceaux ont été arrachés.

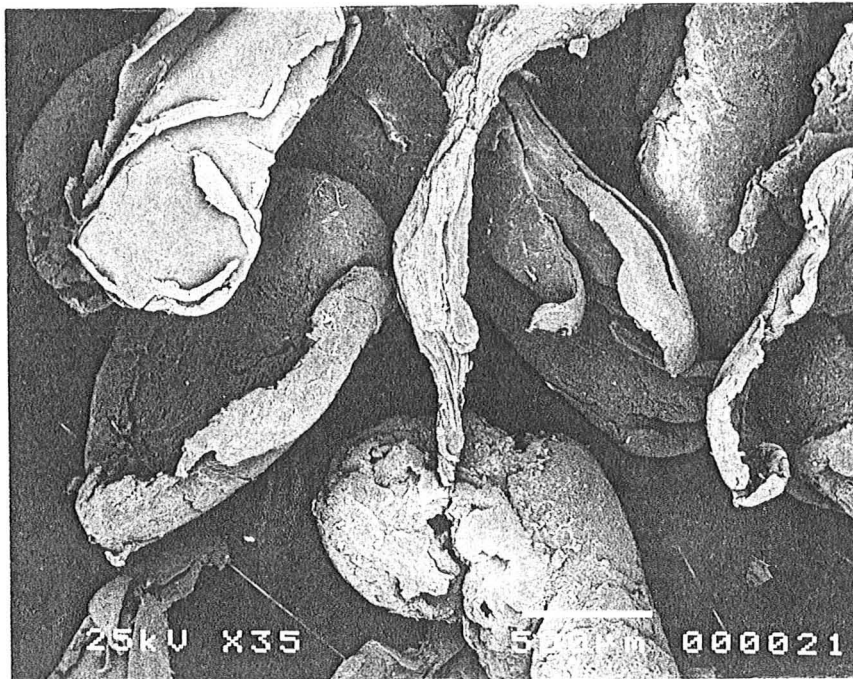


Photo 10 :

Flocons de PET après broyage au Gondard (particules $>500 \mu\text{m}$) : délaminage, extrémités étirées, développement d'une rugosité.

ANNEXE 10

**ETUDE DE L'INFLUENCE DU BROYAGE SUR
LES PLASTIQUES**

**ESSAI D'INTERPRETATION DES SPECTRES IR
EN TERME DE STRUCTURE**

ETUDE DE L'INFLUENCE DU BROYAGE SUR LES PLASTIQUES

ESSAI D'INTERPRETATION DES SPECTRES IR EN TERME DE STRUCTURE

La comparaison des spectres obtenus en réflexion diffuse (et transmission) pour les fines particules (< 38 μm) et en réflexion totale atténuée pour les plaques (cm) n'indique aucune modification significative de la chimie de surface des PVC et PET suite au broyage. En revanche, certains pics sont déplacés, indiquant des évolutions de structure. Le tableau ci-dessous montre les déplacements de pic observés et leur signification. L'analyse précise des spectres du PVC et du PET en terme de groupements chimiques est détaillée en 4^{ème} partie. Les spectres figurent en annexe 11.

Emplacement du pic (en cm^{-1})	Caractère amorphe ou cristallin
1043 > (973)	amorphe (cristallin)
849 > (899)	cristallin (amorphe)
1455 pas de 1470	amorphe
1577 > (1174)	amorphe (cristallin)
1340 > (1370)	cristallin (amorphe)

Tableau 1 : Pics caractéristiques d'un caractère amorphe ou cristallin : cas du PET.
Les pics indiqués entre parenthèse ont une hauteur inférieure à ceux auxquels ils sont comparés.

Plastique	Déplacement (RTA => réflexion diffuse)
PET	1713 (cristallin) => 1738 (amorphe)
PVC	1727 => 1734 idem?

Tableau 2 : Déplacement des position de pics obtenus en spectroscopie IR en mode réflexion totale atténuée pour les plaques et en mode réflexion diffuse pour les fines particules (< 38 μm) de PVC et du PET.

Remarquons à ce propos que les spectres des plaques neuves et déchiquetées sont tout à fait similaires. De même, il n'y a pas de différence particulière entre les spectres obtenues en réflexion diffuse et en transmission pour les fines particules.

Analyse des spectres du PET (Cole et al, 1994 ; Dennis et al, 1992)

Les pics caractéristiques du caractère amorphe ou cristallin du PET sont nombreux (Tableau 1). Ainsi, pour les plaques de PET (RTA), les élongations du C-O à 1043 et 973 figurent l'une le caractère amorphe et l'autre le caractère cristallin. Le pic du CH_2 à 849 cm^{-1} montre un caractère cristallin. La présence du pic à 1455 cm^{-1} et l'absence d'un pic à 1470 cm^{-1} marque un caractère amorphe. Le pic 1043, d'intensité supérieure à celui à 973 cm^{-1} montre également un caractère amorphe. Il en est de même pour les pics à 1577 et 1174 cm^{-1} . Les pics à 849 cm^{-1} , légèrement plus marqué qu'à 899 cm^{-1} , et à 1340 cm^{-1} , plus intense que celui à 1370 cm^{-1} indiqueraient au contraire un léger caractère cristallin. Il faut cependant noter qu'une phase amorphe peut donner lieu à ces pics.

Dans l'ensemble, les pics montrant l'influence d'un caractère cristallin sont peu fréquents. Le plastique semble donc plutôt amorphe. Toutefois, un décalage significatif du pic d'élongation du carbonyle existe entre les spectres des plaques (RTA) et des fines particules (réflexion diffuse). Le pic à 1713 cm^{-1} , pour la plaque de PET, plus fin que celui à 1738 cm^{-1} du PET $< 38\text{ }\mu\text{m}$, tend à montrer un passage de cristallin à amorphe. Le plastique de départ serait donc très légèrement cristallin, et le broyage en très fines particules le rendrait plus amorphe.

Cela peut s'expliquer par l'échauffement lors du broyage, au dessus de la température de transition vitreuse. La forme des particules fines (Cf MEB) montre qu'elles ont effectivement subi un échauffement certain et ont plus ou moins fondu.

Analyse des spectres du PVC (Cheminant, 1994)

Un seul pic semble avoir été légèrement déplacé suite au broyage : de 1727 cm^{-1} il est passé à un nombre d'onde plus élevé : 1734 cm^{-1} .

Le broyage fin ne semble pas modifier la chimie des PVC et PET. En revanche, une légère amorphisation semble se produire, qui serait due au dépassement de la température de transition vitreuse et à un refroidissement rapide. D'après les résultats en spectroscopie IR, l'amorphisation serait plus nette pour le PET que pour le PVC. Une étude en diffraction des rayons X permettrait peut-être d'approfondir les résultats, la précision de l'analyse étant en effet limitée par l'important bruit de fond lié au caractère majoritairement amorphe des plastiques étudiés.

Références bibliographiques

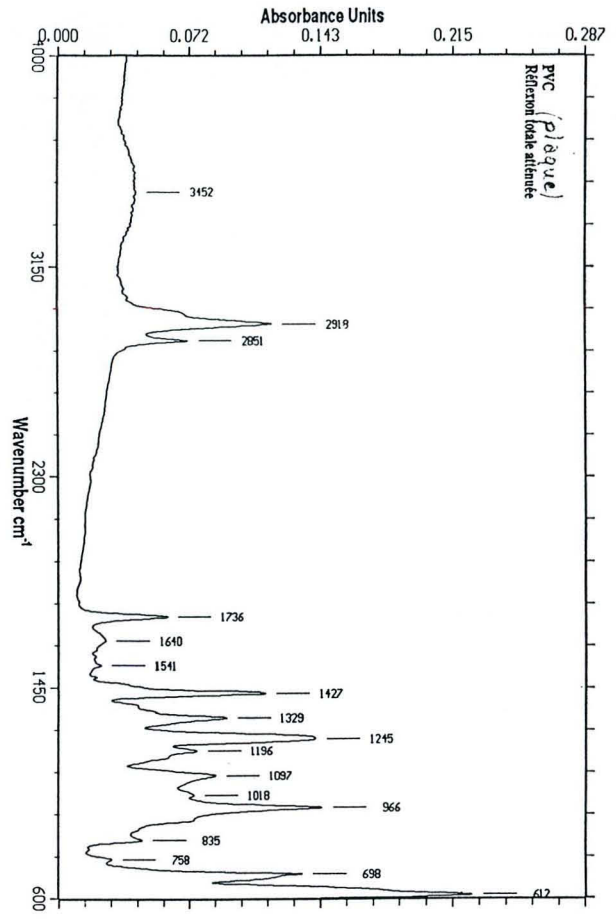
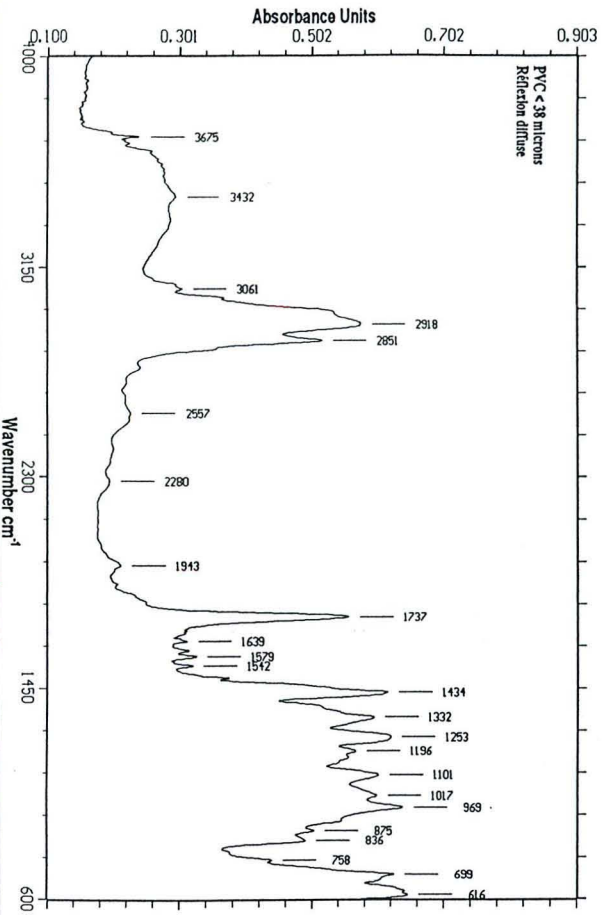
1/ K.C.COLE et al. (1994) *Characterization of Surface Orientation in Poly(ethylene terephthalate) by Front-Surface Reflection Infrared Spectroscopy*, Applied Spectroscopy, 48(12), p.1513.

2/ DENNIS et al (1992) *Influence of Uniaxial Draw on Near-Surface Structure in poly(ethylene terephthalate)*, J.of Polymer Science, Part B : Polymer Physics, 30, p.887

3/ P.CHEMINANT (1994) *Etude des états de surface des PVC en vue d'améliorer les techniques séparatives telles que la flottation*, Projet de fin d'étude, INSA Rennes, 50 p.

ANNEXE 11

SPECTRES IRTF des PVC et PET

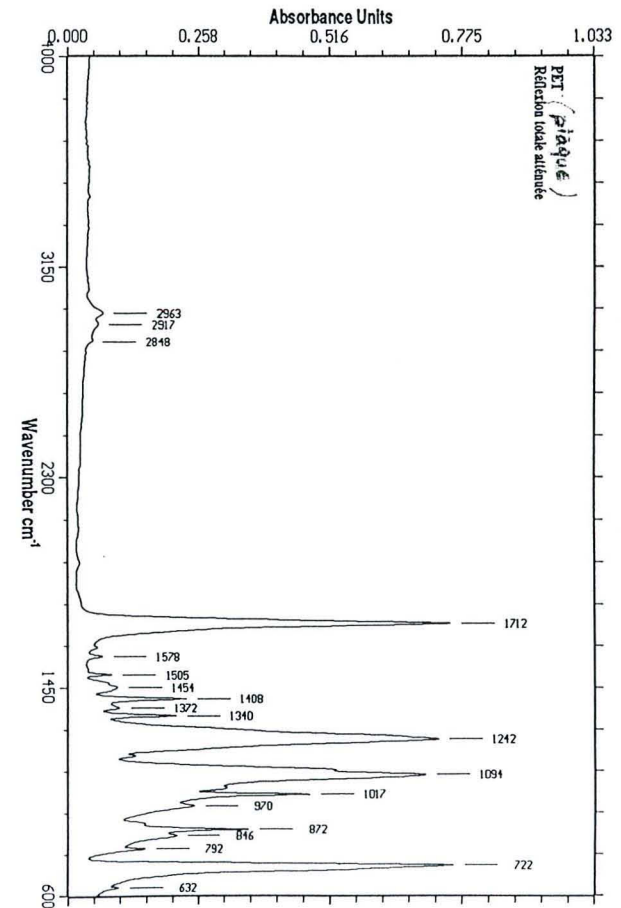
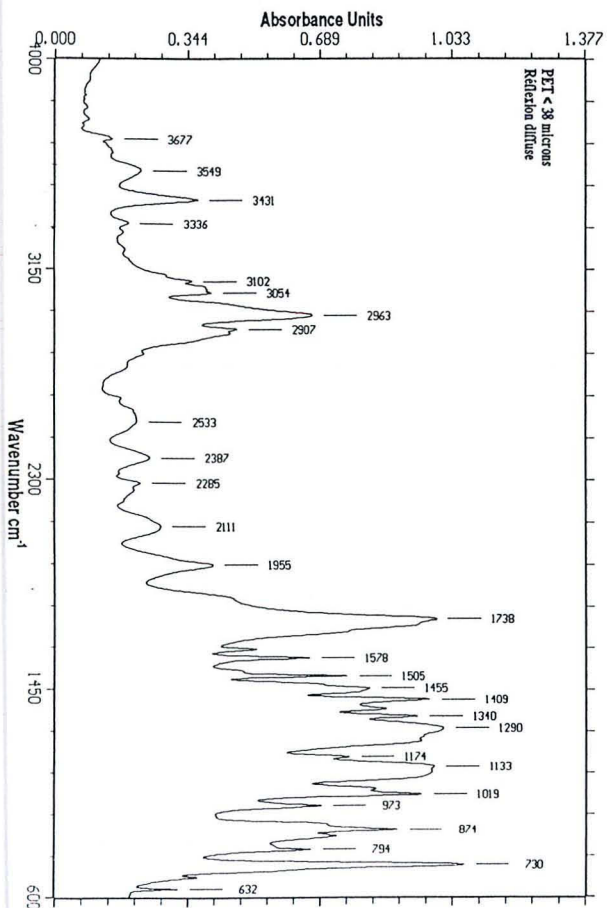


*bruyé
(fin)*

légers

et

*morceaux de
bouteilles
plaques*



PET

ANNEXE 12

ESSAIS DE MODIFICATION DE LA MOUILLABILITE DES PVC ET PET PAR PLASMA

ESSAIS DE MODIFICATION DE LA MOUILLABILITE DES PVC ET PET PAR PLASMA

Des essais préliminaires de fonctionnalisation de la surface par plasma ont été menées à l'Université d'Orléans. Les résultats sont présentés ci-après.

Matériels et méthodes

Deux types de plasma froid ont été utilisés : l'un à air saturé en eau, l'autre à air sec.

La flamme du plasma est créée par 6 couteaux disposés en anneau, à pression atmosphérique et température ambiante.

La surface externe de la bouteille (entière) est approchée le plus près possible de l'extrémité de la flamme. Quelques centimètres carrés de la surface sont touchés.

La mouillabilité de la surface est ensuite testée par disposition de gouttes d'eau créées avec une micropipette, ou par simple écoulement d'eau sur la surface.

Résultats et discussion

Plasma à air saturé en eau :

Les tests effectués environ trois heures (et plus) après le traitement montrent que, quels que soient les temps d'application du plasma (10, 20, 30 s), la mouillabilité de surface ne semble pas affectée.

Plasma à air sec :

Lors de l'application du plasma, des modifications de la surface ont eu lieu. On a observé une rétraction des surfaces en PET, les faisant passer de convexes à concaves. Ce phénomène est dû à la structure biorientée du PET. La surface du PVC ne se replie pas, mais une rugosité de surface apparaît.

Les tests de mouillabilité effectués environ une demie-heure après le passage au plasma semblent montrer que :

- le PVC est peu affecté par le traitement au plasma (débit d'air : 20 l/min, temps d'application : 15 s)

- le PET en revanche semble réagir davantage au traitement, avec des variantes en fonction des conditions opératoires. Pour un débit d'air de 15 l/min et un temps d'application de la flamme de 10 s, les gouttes d'eau glissent sur la surface sans la mouiller. Pour un même temps d'application et un débit d'air plus fort (20 l/min), les gouttes d'eau semblent moins glisser, mais le phénomène n'est pas très net. Pour des débits d'air de 20 l/min et des temps d'application de 20 et 30 s, une fine pellicule d'eau reste à la surface après circulation de gouttes. La mouillabilité de surface semble donc affectée.

En fait, selon Verschuere (1993) le plasma produirait en surface une oxydation, qui ne serait possible qu'en milieu sec. De plus, la présence d'un noyau aromatique favoriserait son action. Cela pourrait expliquer la plus forte réaction du PET par rapport au PVC, qui reste cependant à vérifier. D'autre part, les zones amorphes seraient plus sensibles que les zones cristallisées. Les degrés de cristallisation des matériaux pourraient donc également influencer l'efficacité du traitement au plasma.

Par ailleurs, il serait intéressant de tester d'autres types de plasma.

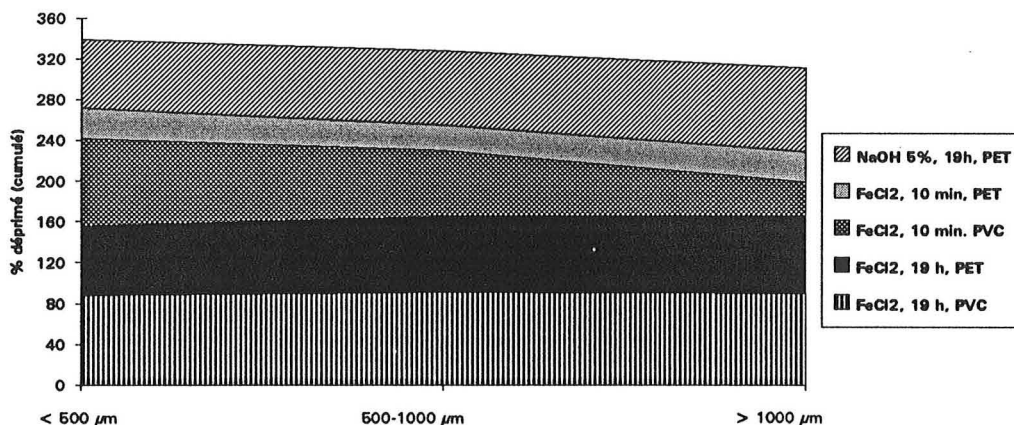
ANNEXE 13

INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE DES PARTICULES DE PVC ET DE PET SUR L'ACTION DE REACTIFS DEPRIMANTS

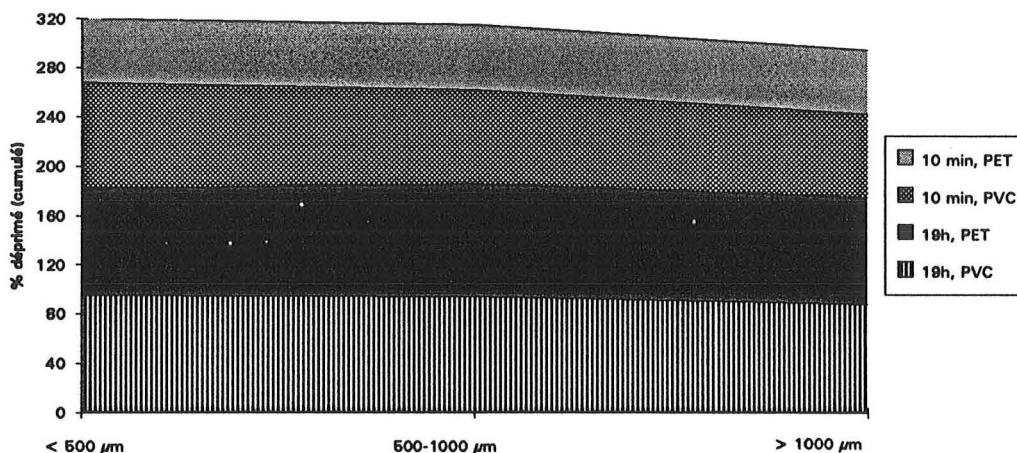
Résultats complémentaires

INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE DES PARTICULES DE PVC ET DE PET SUR L'ACTION DE REACTIFS DEPRIMANTS

Etude granulométrique des particules déprimées : exemples du chlorure ferreux et de la soude



Etude granulométrique des particules déprimées : exemple d'un amidon



ANNEXE 14



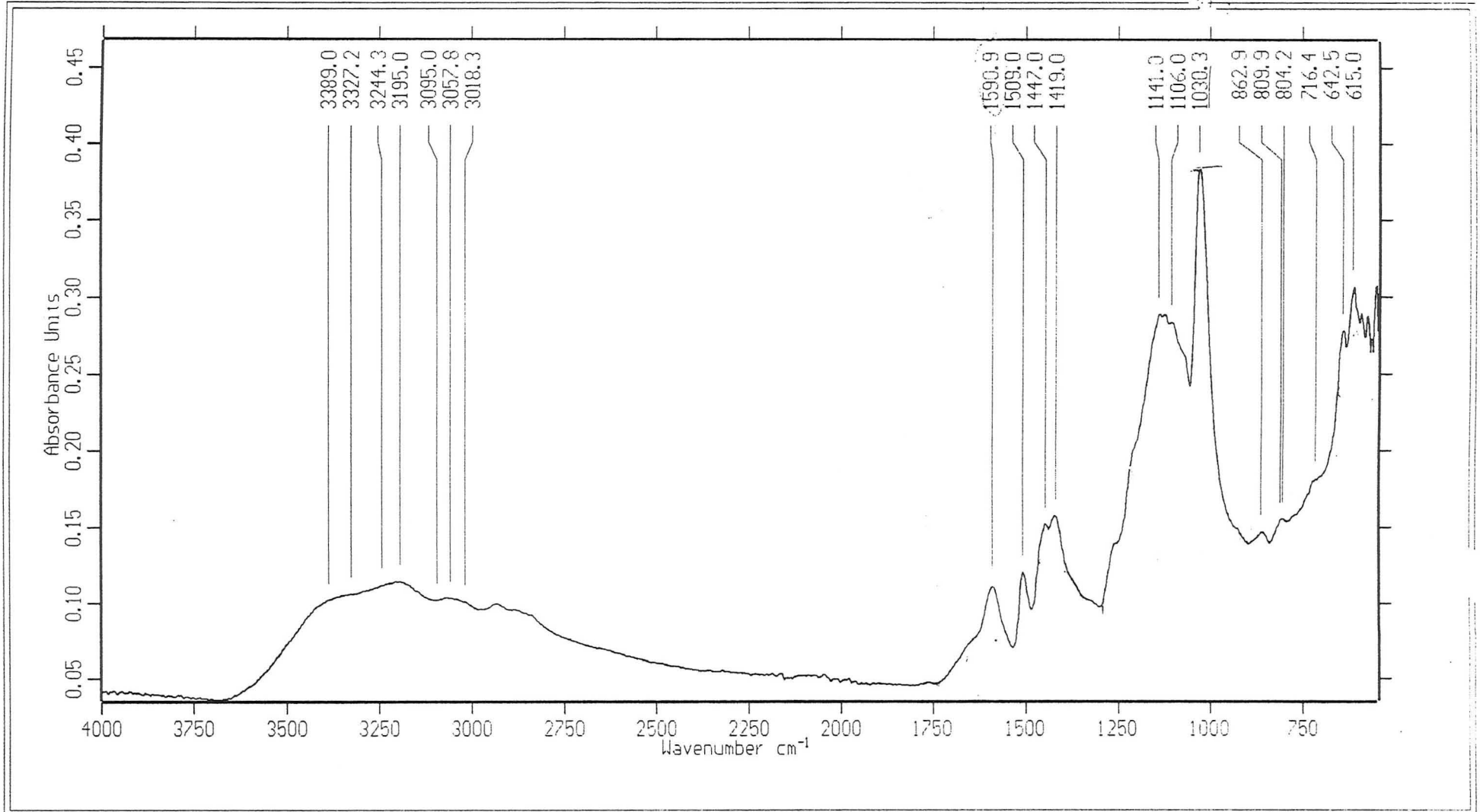
ANALYSES ESCA et IRTF du LIGNOSULFONATE N14

Etude de la composition chimique du lignosulfonate N14 par ESCA

ESCA	O/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison (eV)	S/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)	N/C
N14	0.57	2.53	532.4	531	0.053	2.48	168.1	0.044

	C				O			O/C
	noyau	C-O	C=O	?	532.4	531	534	
N14	0.55	0.39	0.06		0.44	0.1	0.02	0.57

ESCA	O/C	S/C	N/C	Na/C	Ca/C
N14	0.57	0.053	0.044	0.038	
	0.597	0.087	0.051	0.081	0.009
	0.541	0.081	0.052	0.08	0.011
moyenne	0.569	0.074	0.049	0.066	0.010
écart type	0.028	0.018	0.004	0.025	0.001



Echantillon : lignosulfonate poudre
mesuré le 25/ 3/1997 sur IFS55
Résolution : 4.0 cm-1 20 scans (17.6166 sec.)

Spectre : LGSpou2.0
Technique : ATR Golden Gate
Opérateur :

ANNEXE 15

ANALYSE DE L'EAU DU ROBINET (Distribuée au BRGM d'Orléans)

Tout échantillon liquide ou concernant des études d'environnement est détruit un mois après la délivrance des résultats sauf demande contraire du client.

LE(S) ELEMENT(S) SUIVANT(S) ONT ETE ANALYSE(S) DANS LE LABO : ANAL.EAUX

Ca: Calcium	Mg: Magnesium	Na: Sodium
K: Potassium		
HCO ₃ : Bicarbonate	CO ₃ : Carbonate	Cl: Chlorure
SO ₄ : Sulfate		
NO ₃ : Nitrate	NH ₄ : Ammonium	NO ₂ : Nitrite
F: Fluor		
PO ₄ : Phosphate	pH: PH	RES: Resis. (OHM/CM)
COND: Conduc.a 20C		
SiO ₂ : Silice	Al: Aluminium	Fe: Fer
Mn: Manganese		

EAU DISTRIBUTION.

METHODES ANALYTIQUES:

- Dosage des cations majeurs et traces:ICP/MS (MO 108).
 - Dosage des anions: Chromatographie ionique (NFT90.042-MO 028).
 - Dosage du mercure:Absorption atomique en vapeurs froides (NFT90.113-MO 110).
 - Dosage des différentes formes de carbone:(NFT90.102-MO 107).
- Pour tous les autres éléments et composés dosés, les méthodes utilisées sont les normes AFNOR (dosage par spectrophotométrie, potentiométrie, volumétrie, conductimétrie, spectrométrie Infra-Rouge).
- Essai de lixiviation : norme NFX 31-210

RESULTATS:

Les limites de détection sont fonction de la méthode et du coefficient de dilution utilisés.

Les éléments majeurs sont donnés avec une précision de 5% relative, les éléments traces avec 10%, pour des valeurs en milieu de gamme.

Une valeur négative doit être considérée comme inférieure à la limite inférieure de dosabilité (BINF).

Une valeur égale à la limite supérieure de dosabilité (BSUP) doit être considérée comme supérieure ou égale à cette limite.

Ech. / N.	Ele.	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	CO ₃	Cl	SO ₄	NO ₃	NH ₄	NO ₂
	UNIT	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
	BINF	0.1	0.1	0.1	0.3	3.	3.	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01
	BSUP	10000.0	10000.0	10000.0	10000.0	10000.	10000.	10000.0	10000.0	10000.0	10000.0	10000.00
0001	0001	42.7	6.3	20.2	3.9	126.	-3.	20.5	40.8	2.6	-0.1	-0.01

Ech. / N.	Ele.	F	PO ₄	pH	RES	COND	SiO ₂	Al	Fe	Mn
	UNIT	mg/l	mg/l	u	Ohmc	uS	mg/l	mg/l	mg/l	ug/l
	BINF	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.03	0.02	5.
	BSUP	10000.0	10000.0	14.0	10000.0	10000.0	10000.0	10000.00	10000.00	10000.
0001	0001	0.2	-0.1	8.0	694.0	1439.0	12.2	0.07	0.04	26.

ANNEXE 16

**CALCUL
DU LIBRE PARCOURS MOYEN DE
L'ELECTRON
DANS LES POLYMERES
(pour le calcul du taux de recouvrement du
lignosulfonate sur les plastiques)**

CALCUL DU LIBRE PARCOURS MOYEN DE L'ELECTRON DANS LES POLYMERES

Le calcul du libre parcours moyen s'est appuyé sur les travaux réalisés par Tanuma et al. (1990) dans ce domaine, et plus précisément sur les équations suivantes, où λ représente le libre parcours moyen de l'électron (en dixième de nm) et E l'énergie de l'électron (en eV) :

$$\lambda = \frac{E}{Ep^2 \cdot \left[\beta \cdot \ln(\gamma \cdot E) - \frac{C}{E} + \frac{D}{E^2} \right]}$$

avec

$$\beta = -0.0216 + \frac{0.944}{\sqrt{E_p^2 + E_g^2}} + 7.39 \cdot 10^{-4} \cdot \rho$$

$$\gamma = \frac{0.191}{\sqrt{\rho}}$$

$$C = \frac{0.0650}{U^2} - \frac{0.130}{U} + 1.11$$

$$D = \frac{1.91}{U^2} - \frac{5.12}{U} + 35.3$$

$$U = \frac{N_v \cdot \rho}{A}$$

$$E_p = 28.8 \sqrt{U}$$

Les grandeurs intervenant dans ces équations sont :

- E_g : le saut d'énergie nécessaire pour former une liaison covalente, pour les conducteurs et les semi-conducteurs ; les matériaux utilisés dans nos expériences étant non conducteurs, E_g est nul.
- E_p : l'énergie de plasma de l'électron libre (eV)
- ρ : la masse volumique du matériau (g/cm^3)
- A : le poids moléculaire ou atomique
- N_v : le nombre d'électrons de valence par atome ou par molécule

Pour les cas étudiés, les grandeurs et les calculs intermédiaires sont présentées dans le tableau ci-dessous. En outre, l'énergie d'électron utilisée lors des essais ESCA est de 965 eV.

		A	Nv	ρ	U	Ep	D	C	γ	β	λ
λ_C^{LS}	carbone	12.011	4	1.2	0.3996	18.2064	34.4477	1.1917	0.1744	0.0311	1.9 nm
λ_S^{LS}	soufre	32.064	2	1.2	0.0748	7.8793	307.812	12.5818	0.1744	0.0991	3.2 nm
λ_C^{PET}	carbone	12.011	4	1.35	0.4496	19.3108	33.3612	1.1424	0.0783	0.0283	2.2 nm

Les libres parcours moyen des électrons issus du soufre et du carbone dans le lignosulfonate, et du carbone dans les plastiques sont légèrement différents (Tableau ci-dessous). En revanche, les valeurs sont équivalentes pour le PVC et le PET à cause de leur très proche densité.

λ_C^{LS}	λ_S^{LS}	λ_C^{PET}
1.9 nm	3.2 nm	2.2 nm

Référence bibliographique

S.Tanuma et al (1990) *Electron inelastic mean free paths in solids at low energies*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 52, p.285-291.

ANNEXE 17

ANALYSES ESCA RELATIVES A L'ETUDE DE L'ADSORPTION DU LIGNOSULFONATE SUR LES PVC et PET

Etude de l'adsorption de lignosulfonate sur du PVC par ESCA

PVC 03.96

ESCA	C			O		O/C	S/C	N/C	Ca/C
	C-H	C-O, C-Cl	C=O, C-Cl	1	2				
Témoins PVC 03.96									
1	0.73	0.24	0.03	0.07	0.03	0.1			
2	0.71	0.25	0.03	0.09	0.02	0.11			
3	0.66	0.3	0.04	0.14	0.01	0.14			
6	0.65	0.32	0.03			0.15			
PVC traité N14 +eau démin									
0.1	0.61	0.33	0.06	0.12	0.004	0.16	0.002	0.006	
0.2	0.68	0.28	0.04			0.14	0.002	0.008	
0.3	0.64	0.34	0.03			0.14	0.002	0.005	
0.4	0.66	0.28	0.06	0.1	0.07	0.17	0.003	0.009	
0.5	0.7	0.27	0.04	0.09	0.06	0.15	0.003	0.011	
0.6	0.73	0.24	0.03	0.11	0.04	0.15	0.002	0.009	
0.7	0.76	0.21	0.03	0.1	0.04	0.14	0.004	0.006	
0.8	0.75	0.21	0.04	0.1	0.04	0.15	0.001	0.014	

PVC traité N14 + eau robinet (sept-oct96)		C	O	O/C	S/C	N/C	Ca/C	Cl/C	Na/C			
										C-H	C-O, C-Cl	C=O, C-Cl
1g/l		0.71	0.26	0.04			0.16	0.002	0.007	0.008	0.082	-
	0.2	0.77	0.2	0.03			0.15	0.004	0.008	0.005	0.074	-
	0.3	0.73	0.23	0.03			0.16	0.004	0.001	0.004	0.08	-
	0.4	0.74	0.23	0.03			0.16	0.003	-	0.009	0.096	-
	0.5	0.7	0.26	0.03			0.19	0.006	0.009	0.009	0.114	-
	0.6	0.76	0.21	0.04			0.17	0.004	0.011	0.007	0.085	0.004
	0.7	0.77	0.2	0.03			0.16	0.004	0.008	0.008	0.085	-
	0.8	0.76	0.21	0.03			0.19	0.004	0.009	0.008	0.084	-
0.02g/l		0.67	0.3	0.04	0.15	0.03	0.18					
	0.2	0.76	0.21	0.03	0.13	0.02	0.15					
	0.3	0.79	0.18	0.03	0.15	0.02	0.17					
	0.4	0.8	0.17	0.03			0.15					

210

% , h/2 et Energies de liaison

ESCA	O/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison (eV)	S/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)	N/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)	Ca/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)	C/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)
Témoins PVC 03.96	1	0.098	1.88	531.6	533	-		0.007	2.1	399.7	0.002	2.39	347.1	0.107	1.62	199.5
	2	0.112	2.48	532	533.4	-		0.009	2.8	399.5	-			0.166	1.56	199.9
	3	0.144	2.59	531.8	533.6	-		0.007	2.84	400.2	-			?		
	6	0.15	2.81	531.9		0.002	2.9	168.1	0.008	2.91	399.9	0.003	1.52	348	0.157	1.56
PVC traité N14 +eau démin	0.1	0.16	2.75	532	533.2	0.002	2.7	167.6	0.008	2.28	399.6					
	0.2	0.14	2.73	531.7	533	0.002	2.24	167.7	0.008	2.67	399.7					
	0.3	0.14	2.73	532.1		0.002	3.56	167.7	0.005	2.3	399.3					
	0.4	0.17	2.26	532.2		0.003	4.25		0.009	2.53						
0.5	0.15	1.87	531.6	532.9	0.003	1.77	167	0.011	2.91	399.4						
0.6	0.15	2.45	531.8	532.8	0.002	1.73	167.8	0.009	2.47	399.9						
0.7	0.14	2.28	531.9	533	0.004	3.03	167.8	0.008	1.83	399.9						
0.8	0.15	2.39	531.7	533	0.001	1.23	167.5	0.014	2.74	399.8						

PVC traité N14 + eau robinet (sep)	O/C				S/C			N/C			Ca/C			C/C		
1g/l	0.16	2.58	532.2		0.002	2.83	167.6	0.007	4.04	400.4	0.008	2.01	347.1	0.092	1.71	199.6
0.2	0.15	2.46	532.3		0.004	2.74	167.7	0.008	3.04	400.3	0.005	1.59	347.3	0.074	1.76	199.8
0.3	0.16	2.49	532.2		0.004	2.08	167.7	0.001	2.43	399.7	0.004	1.85	347.2	0.08	1.7	199.7
0.4	0.17	2.53	532.3		0.003	1.74	167.9	-			0.009	1.97	347.4	0.096	1.61	199.8
0.5	0.19	2.53	532.2		0.006	2.42	167.9	0.009	2.1	399.7	0.009	2.02	347.3	0.114	1.56	199.9
0.6	0.17	2.49	532.3		0.004	2.65	168.1	0.011	3.2	400.47	0.007	1.66	347.6	0.085	1.75	200
0.7	0.16	2.58	532.3		0.004	1.8	167.9	0.008	2.73	400	0.008	2.06	347.4	0.085	1.68	199.9
0.8	0.19	2.5	532.3		0.004	2.21	168.1	0.009	2.56	400	0.008	1.83	347.5	0.084	1.72	200
0.02g/l	0.18	2.2	531.9	533.3	0.003	2.54	167.4	0.007	4.41	391.4	0.006	2.32	347.6	0.16	1.55	199.9
0.2	0.15	2.3	532	533.6	0.002	1.93	167.8	0.004	3.19	399.6	0.005	1.85	347.2	0.11	1.62	199.9
0.3	0.16	2.65	532.1	533.4	0.002	2.35	168.1	0.004	3.14	399.9	0.004	1.9	347.7	0.078	1.59	199.9
0.4	0.15	2.68	532.3		0.002	1.61	167.9	0.01	3.57	399.7	0.007	2.35	347.7	0.074	1.69	199.9
PVC traité O robinet	0.112	2.05	531.9	533.3	-						0.002	1.63	347.5	0.117	1.63	199.9
	0.109	2.09	532	533.4	-						0.002	1.44	347.9	0.099	1.66	199.9

PVC 2

ESCA	h/2	C1 C-1s		C2 C-1s		C3		
		%	E (eV)	%	E (eV)	%	E (eV)	
Témoins PVC 03.96								
	1	1.74	76	284.6	24	286.2	3	288.6
	2	1.73	71.4	284.6	25.4	286.2	3.3	288.6
	3	1.94	65.9	284.6	30.3	286.3	3.9	288.7
	6	2.14	65	284.6	32	286.2	3	288.7
PVC traité N14 +eau démin								
	0.1	1.91	61.3	284.5	33	286.1	5.7	288.2
	0.2	1.89	67.9	284.5	27.9	286.1	4.2	288.1
	0.3	2.04	60.8	284.4	33.5	286.1	5.7	288.3
	0.4	1.9	65.7	284.5	27.8	286.2	6.5	288.1
	0.5	1.72	69.6	284.5	26.5	286.1	3.9	288.4
	0.6	1.78	73	284.4	23.6	286.1	3.4	288.4
	0.7	1.79	75.7	284.5	20.9	286.1	3.4	288.5
	0.8	1.94	75	284.4	21	286.2	4.1	288.5
PVC traité N14 + eau robinet (sept-oct96)								
1g/l	0.2	1.73	70.8	284.5	25.6	286.1	3.6	288.6
	0.3	1.73	77.2	284.5	19.8	286.1	3	288.4
	0.4	1.75	73.4	284.5	23.4	286.1	3.2	288.6
	0.5	1.74	74.1	284.5	22.6	286.1	3.3	288.6
	0.6	1.75	70.2	284.5	26.3	286.1	2.5	288.5
	0.7	1.77	75.7	284.7	20.8	286.4	3.4	288.7
	0.8	1.75	77.3	284.6	19.5	286.3	3.2	288.6
	0.8	1.77	75.9	284.6	20.6	286.3	3.5	288.5
0.02g/l	0.2	1.82	66.6	284.6	29.7	286.2	3.7	288.7
	0.3	1.75	76	284.6	21.2	286.3	2.8	288.6
	0.4	1.76	78.6	284.6	18.4	286.3	3	288.6
	0.4	1.74	80	284.6	17.2	286.3	2.9	288.6

ESCA		C1	C2	C3	O	
		%	%	%	1	2
Témoins PVC 01.96						
4f		71.7	21.3	6.9	0.11	0.06
6f		63.6	29.6	6.8		
	1	65	31.1	4	0.1	0.02
	2	60.44	35.2	4.4	0.11	0.01
	6	57.3	39.8	3		
<i>Moyenne</i>		63.608	31.400	5.020	0.107	0.030
<i>Ecart type</i>		5.414	6.898	1.747	0.006	0.026
Témoins PVC 03.96						
	1	76	24	3	0.07	0.03
	2	71.4	25.4	3.3	0.09	0.02
	3	65.9	30.3	3.9	0.14	0.01
	6	65	32	3		
<i>Moyenne</i>		69.575	27.925	3.300	0.100	0.020
<i>Ecart type</i>		5.133	3.831	0.424	0.036	0.010
PVC traité N14 + eau démin						
03.96	0.1	61.3	33	5.7	0.12	0.004
	0.2	67.9	27.9	4.2		
	0.3	60.8	33.5	5.7		
	0.4	65.7	27.8	6.5	0.1	0.07
	0.5	69.6	26.5	3.9	0.09	0.06
	0.6	73	23.6	3.4	0.11	0.04
	0.7	75.7	20.9	3.4	0.1	0.04
	0.8	75	21	4.1	0.1	0.04
<i>Moyenne</i>		68.625	26.775	4.613	0.103	0.042
<i>Ecart type</i>		5.791	4.845	1.184	0.010	0.023
PVC traité N14 + eau robinet (sept-oct96)						
1g/l	0.1	70.8	25.6	3.6		
	0.2	77.2	19.8	3		
	0.3	73.4	23.4	3.2		
	0.4	74.1	22.6	3.3		
	0.5	70.2	26.3	2.5		
	0.6	75.7	20.8	3.4		
	0.7	77.3	19.5	3.2		
	0.8	75.9	20.6	3.5		
<i>Moyenne</i>		74.325	22.325	3.213		
<i>Ecart type</i>		2.721	2.603	0.344		
0.02g/l	0.1	66.6	29.7	3.7	0.15	0.03
	0.2	76	21.2	2.8	0.13	0.02
	0.3	78.6	18.4	3	0.15	0.02
	0.4	80	17.2	2.9		
<i>Moyenne</i>		75.300	21.625	3.100	0.143	0.023
<i>Ecart type</i>		6.032	5.638	0.408	0.012	0.006

ESCA	C			O		O/C	S/C	N/C	Ca/C
	C-H	C-O, C-Cl	C=O, C-Cl	1	2				
Témoins PVC 01.96									
4f	0.72	0.21	0.07	0.11	0.06	0.17	-		
6f	0.64	0.3	0.07			0.18	-		
1	0.65	0.31	0.04	0.1	0.02	0.12	-	0.004	
2	0.6	0.35	0.04	0.11	0.01	0.12	-	0.004	
6	0.57	0.4	0.03			0.1	-	0.008	

ESCA	h/2	C1		C2		C3	
		%	E (eV)	%	E (eV)	%	E (eV)
Témoins PVC 01.96							
4f	1.93	71.7	284.5	21.3	286.3	6.9	288.4
6f	1.89	63.6	284.4	29.6	286.2	6.8	288.3
1	1.95	65	284.6	31.1	286.2	4	288.9
2	1.86	60.44	284.6	35.2	286.2	4.4	288.6
6	1.63	57.3	284.6	39.8	286.2	3	289

ESCA	O/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison (eV)	S/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)	N/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)	Ca/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)	Cl/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)
4f	0.17	2.12	531.6	533.1										0.21	1.86	200
6f	0.18	2.58	532.3											0.29	1.88	199.9
1	0.12	2.57	531.9	533.3	-			0.004	2.84	400.2	0.004	2.24	347.2	0.2	1.52	199.8
2	0.12	2.57	532	533.5	-			0.004	2.04	399.5	-			0.21	1.56	199.8
6	0.1	2.88	532.1		0.002	2.59	168.6	0.008	2.59	400.1	-			0.24	1.56	200
PVC 01.96 Eau du robinet 1																
2	0.11	2.6	532.2								0.003	2.67	347.2	0.204	1.57	199.9
3	0.1	2.56	532.3								0.003	1.85	347.4	0.104	1.66	199.8
4	0.126	2.76	532.1		0.002	2.38	167.5				0.003	2.18	347.7	0.14	1.66	199.9
6	0.102	2.63	532.2								0.002	1.57	347.4	0.155	1.58	199.8
PVC 01.96 N14 1g/l Orob 1																
2	0.193	2.58	532.3		0.007	2.22	167.7				0.009	2.01	347.5	0.143	1.62	199.9
3	0.154	2.53	532.4		0.004	1.97	167.9				0.006	1.92	347.5	0.082	1.67	199.9
4	0.186	2.58	532.3		0.006	2.03	167.9				0.008	1.97	347.5	0.122	1.61	199.9
6	0.177	2.51	532.3		0.004	2.1	167.9				0.005	1.6	347.4	0.125	1.58	199.9

ESCA	O/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison (eV)	S/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)	N/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)	Ca/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)	Cl/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)
2	0.085	2.9	532.3											0.326	1.62	199.9
3	0.093	2.46	532.1		0.002	2.11	168.1				0.001	1.44	347.3	0.222	1.62	199.9
4	0.102	2.81	532		0.004	2.06	168.1				0.004	2	347.5	0.217	1.63	199.9
6	0.055	2.88	532.2											0.254	1.59	199.9
PVC 09.96 Monovis Témoin1																
2	0.114	2.19	532.2	533.6										0.176	1.57	199.9
3	0.111	2.06	532	533.4	0.001	2.18	167.7				0.002	2.45	347.7	0.14	1.58	199.9
4	0.125	2.01	531.8	533.2	0.001	3.28	168.7				0.002	1.87	347.4	0.146	1.6	199.9
6	0.115	2.11	531.8	533.2	0.001	1.47	167.8				0.002	2.29	347.5	0.116	1.61	199.9

PICS

Valeurs corrigées

ESCA	O/C	S/C	N/C	C/C	Ca/C
Témoins PVC 01.96					
4f	0.17			0.21	
6f	0.18			0.29	
1	0.12	-	0.004	0.20	0.004
2	0.12	-	0.004	0.21	-
6	0.10	0.002	0.008	0.24	-
moyenne	0.138	<0.001	0.01	0.230	parfois
écart type	0.035		0.002	0.037	
Témoins PVC 03.96					
1	0.130	-	0.007	0.107	0.002
2	0.112	-	0.009	0.166	-
3	0.144	-	0.007	?	-
6	0.150	0.002	0.008	0.157	0.003
moyenne	0.134	<0.001	0.008	0.143	parfois
écart type	0.017		0.001	0.032	
PVC 03.96 traité N14 +eau démin					
0.1	0.16	0.002	0.006		
0.2	0.14	0.002	0.008		
0.3	0.14	0.001	0.005		
0.4	0.17	0.002	0.009		
0.5	0.20	0.003	0.010		
0.6	0.15	0.002	0.009		
0.7	0.14	0.003	0.009		
0.8	0.15	0.001	0.014		
moyenne	0.156	0.002	0.009		
écart type	0.021	0.001	0.003		
PVC 03.96 traité N14 + eau robinet					
1g/l	0.16	0.002	0.004	0.092	0.008
(sept-oct96)	0.15	0.004	0.007	0.074	0.005
0.3	0.16	0.004	0.001	0.080	0.004
0.4	0.17	0.003	-	0.096	0.009
0.5	0.19	0.006	0.011	0.114	0.009
0.6	0.17	0.004	0.009	0.085	0.007
0.7	0.16	0.004	0.008	0.085	0.008
0.8	0.19	0.004	0.009	0.084	0.008
moyenne	0.169	0.004	0.007	0.089	0.007
écart type	0.015	0.001	0.003	0.012	0.002
0.02g/l	0.18	0.003		0.160	0.006
0.2	0.15	0.002	0.004	0.110	0.005
0.3	0.16	0.002	0.004	0.078	0.004
0.4	0.15	0.002	0.010	0.074	0.007
moyenne	0.160	0.002	0.006	0.106	0.006
écart type	0.014	0.000	0.003	0.040	0.001
PVC 03.96 traité eau du robinet	0.112			0.117	0.002
	0.109			0.099	0.002
moyenne	0.111			0.108	0.002
écart type	0.002			0.013	0.000
PVC 09.96 bivils	0.093	0.002	-	0.222	0.001
(rincé alcool +eau distillée)	0.085	-	-	0.326	-
	0.102	0.004	-	0.217	0.004
	0.055	-	-	0.254	-
moyenne	0.084	parfois	< 0.001	0.255	parfois
écart type	0.020			0.050	
PVC 09.96 monovis	0.114	-		0.176	-
(rincé alcool +eau distillée)	0.111	<0.001		0.14	0.002
	0.125	<0.001		0.146	0.002
	0.115	<0.001		0.116	0.002
moyenne	0.116	<0.001		0.145	0.002
écart type	0.006			0.025	0.000
PVC 01.96 traité eau du robinet	0.11	-		0.204	0.003
	0.1	-		0.104	0.003
	0.126	0.002		0.14	0.003
	0.102	-		0.155	0.002
moyenne	0.110	<0.001		0.151	0.003
écart type	0.012			0.041	0.000
PVC 01.96 traité N14 (1 g/l)	0.193	0.007		0.143	0.009
eau du robinet	0.154	0.004		0.082	0.006
	0.186	0.006		0.122	0.008
	0.177	0.004		0.125	0.005
moyenne	0.178	0.005		0.118	0.007
écart type	0.017	0.002		0.026	0.002

ESCA	O/C	S/C	N/C	Cl/C	Ca/C
Témoins PVC 03.96	0.13 0.02	<0.001	0.008 0.001	0.14 0.03	parfois (0.003)
PVC traité N14 +eau démin 1g/l	0.16 0.02	0.002 0.001	0.009 0.003		
PVC traité N14 + eau robinet (sept-oct96) 1g/l	0.17 0.01	0.004 0.001	0.007 0.003	0.09 0.01	0.007 0.002
PVC traité N14 + eau robinet 0.02 g/l	0.16 0.01	0.002 0.000	0.006 0.003	0.11 0.04	0.006 0.001
PVC 03.96 traité eau du robinet	0.11 0.00			0.11 0.01	0.002 0.000

ESCA	O/C	S/C	N/C	Cl/C	Ca/C
Témoins PVC 01.96	0.14 0.03	<0.001	0.005 0.002	0.23 0.04	parfois (0.004)
Témoins PVC 03.96	0.13 0.02	<0.001	0.008 0.001	0.14 0.03	parfois (0.003)
Témoin PVC 09.96 bivi (rincé alcool+eau distillée)	0.08 0.02	parfois(0.002)	< 0.001	0.25 0.05	parfois (0.003)
Témoin PVC 09.96 monovis	0.12 0.01	<0.001		0.14 0.02	0.002 0.001

ESCA	O/C	S/C	N/C	Cl/C	Ca/C
PVC 03.96 traité N14 + O rob (sept-oct96) 1g/l	0.17 0.01	0.004 0.001	0.007 0.003	0.09 0.01	0.007 0.002
PVC 01.96 N14 Orob 1 g/l	0.18 0.02	0.005 0.002		0.12 0.03	0.007 0.002
PVC 01.96 Eau robinet	0.11 0.01	<0.001		0.15 0.04	0.003 0.000
Témoins PVC 01.96	0.14 0.03	<0.001	0.005 0.002	0.23 0.04	parfois (0.004)

PVC 7

ESCA : Etude de l'adsorption de lignosulfonate à la surface du PET

		C				O			O/C
		noyau	C-O	C=O	?	531.5 eV	533 eV		
Témoins PET									
	0.1	0.65	0.2	0.14	0.02	0.15	0.14	0	0.29
	0.2	0.55	0.23	0.18	0.04	0.18	0.2	0.02	0.4
	1.1	0.58	0.23	0.16	0.02	0.18	0.19	0.02	0.39
	1.2	0.55	0.23	0.18	0.04	0.18	0.19	0.02	0.39
	23	0.62	0.2	0.16	0.02	0.19	0.18		0.37
	24	0.66	0.19	0.14	0.02	0.2	0.17		0.37
	3.1	0.6	0.21	0.16	0.02	0.19	0.19		0.39
	3.2	0.6	0.23	0.16	0.01	0.21	0.21		0.42
PET traité N14 + eau bidistillée									
	1	0.66	0.21	0.11	0.02	0.17	0.15		0.32
	2	0.66	0.19	0.13	0.02	0.16	0.16		0.32
	3	0.69	0.19	0.11	0.01	0.16	0.15		0.3
	4	0.68	0.19	0.11	0.02	0.16	0.13		0.29
PET traité N14 + eau démin									
	0.1	0.61	0.23	0.13	0.03	0.14	0.15	0.02	0.31
	0.2	0.59	0.25	0.13	0.03	0.14	0.16	0.02	0.31
	1.1	0.63	0.22	0.12	0.02	0.14	0.15	0.01	0.3
	1.2	0.63	0.23	0.11	0.02	0.16	0.16	0.02	0.33
PET traité N14 + eau du rob.									
1g/l	0.1	0.66	0.23	0.12		0.16	0.16		0.32
		0.66	0.23	0.12		0.17	0.17		0.34
	0.3	0.66	0.22	0.12		0.17	0.17		0.34
	0.4	0.66	0.22	0.12		0.18	0.18		0.36
	0.5	0.6	0.25	0.13	0.02	0.18	0.2		0.38
	0.6	0.64	0.21	0.12	0.02	0.16	0.17		0.33
	0.7	0.67	0.23	0.09	0.01	0.17	0.17		0.34
	0.8	0.62	0.25	0.11	0.02	0.16	0.18		0.35
PET traité N14 + eau du robinet 0.02g/l									
	0.1	0.615	0.22	0.14	0.02	0.21	0.21		
	0.2	0.63	0.22	0.13	0.02	0.17	0.17		
	0.3	0.64	0.2	0.13	0.02	0.17	0.16		
	0.4	0.66	0.2	0.12	0.02	0.16	0.17		
PET traité bisulfite NH4									
	1	0.66	0.19	0.13	0.02	0.17	0.15		0.32
	2	0.64	0.19	0.14	0.02	0.17	0.17		0.34
	3	0.64	0.2	0.14	0.02	0.17	0.17		0.34

PET1

anode MgKa
E cinet (C1s) 965.05 eV

PET ESCA

ESCA	O/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison (eV)	S/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)	N/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)	Ca/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)
Témoins PET													
0.1	0.29	1.71	531.7	533.3									
0.2	0.4	1.7	531.4	533									
1.1	0.39	1.63	531.4	533									
1.2	0.39	1.67	531.4	533.1									
23	0.37	1.64	531.5	533.15	-			0.005	4.51	398.5	*		
24	0.37	1.75	531.5	533.1	0.001	3.55	168.4	0.007	3.57	399.7	-		
3.1	0.39	1.75	531.6	533.2	-	-	-	0.003	1.73	399.9	-		
3.2	0.42	1.68	531.6	533.2	-	-	-	0.004	3.53	399	*		
PET traité N14 + eau bidistillée													
1	0.32	1.83	531.7	533.2	0.003	2.33	167.9	0.012	2.22	400	-		
2	0.32	1.83	531.7	533.2	0.002	2.68	167.7	0.007	2	399.9	-		
3	0.3	1.96	531.7	533.2	0.002	3.04	168.2	0.016	2.67	399.7	-		
4	0.29	1.81	531.7	533.2	0.001	1.38	167.9	0.017	2.29	399.9	-		
PET traité N14 + eau démin 1g/l													
0.2	0.31	1.73	531.6	533.1	0.002	2.21	167.8						
1.1	0.3	1.76	531.7	533.2	0.003	2.64	167.8	0.008	2.19	399.8			
1.2	0.33	1.94	531.4	532.9	0.005	2.04	167.7	0.011	2.27	399.6			
PET traité N14 + eau du robinet 1g/l													
0.32	1.88	531.5	533	0.004	1.82	167.5	0.009	3.08	399.7	0.005	2.21	347.2	
0.34	1.92	531.5	532.9	0.005	1.86	167.5	0.008	2.59	399.4	0.004	1.86	347	
0.34	1.88	531.5	533	0.004	2.07	167.6	0.004	1.92	399.2	0.005	2.01	347.1	
0.36	2.01	531.7	533.2	0.004	2.35	167.7	0.006	2.58	399.5	0.006	2.15	347.1	
0.5	0.38	1.78	531.5	533	0.008	2.11	167.7	0.01	2.66	399.4	0.008	2.14	347.2
0.6	0.33	1.81	531.5	533	0.004	1.88	167.8	0.006	2.14	399.7	0.004	1.94	347.3
0.7	0.34	1.93	531.6	533	0.008	1.95	167.9	0.01	2.76	399.5	0.008	2.04	347.5
0.8	0.35	1.86	531.5	533	0.01	1.93	167.8	0.01	2.75	399.6	0.008	2	347.5
PET traité N14 + eau du robinet 0.02g/l													
0.1	0.42	1.78	531.6	533.1	0.004	1.84	167.6	0.01	3.49	399.6	0.004	2.28	347.2
0.2	0.35	1.78	531.7	533.3	0.002	2.11	167.9	0.008	2.73	399.7	0.002	1.97	347.5
0.3	0.33	1.82	531.6	533.1	0.002	2.04	167.6	0.011	3.14	399.5	0.002	1.73	347.2
0.4	0.33	1.8	531.5	533	0.003	2.53	167.9	0.005	2.23	399.1	0.005	2.89	347.3

0.3575
0.042720019

PET traité bisulfite													
0.1	0.32	1.75	531.6	533.2	-	-	-	0.006	2.08	399.4	0.001	1.53	347.6
0.2	0.34	1.77	531.5	533.1	-	-	-	0.009	2.88	399.6	0.002	1.88	347.3
0.3	0.34	1.77	531.5	533.1	0.001	1.94	167.3	0.008	2.56	399.4	0.002	1.96	347.3

ESCA	O/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison (eV)	S/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)	N/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison (eV)	Na/C	largeur à h/2	Energie de liaison (eV)
N14	0.57	2.53	532.4	531	0.053	2.48	168.1	0.044	2.24	399.6	401.5	0.038	2.15	63.7

* Anomalies (Energie de liaison ou largeur à mi-hauteur)

PET2

anode MgKa
E cinet (C1s) 965.05 eV

ESCA	C	C1		C2		C3		
		h/2	(%)	Energie	(%)	Energie	(%)	Energie
Témoins PET	0.1	1.68	66.2	284.6	20	286.3	13.8	288.6
	0.2	1.63	54.5	284.6	23.3	286.3	18.2	288.5
	1.1	1.65	58.4	284.5	23.1	286.2	16.5	288.5
	1.2	1.65	54.9	284.5	23.1	286.3	18.1	288.5
	23	1.56	62.5	284.6	20	286.3	15.6	288.7
	24	1.61	66.2	284.6	18.6	286.3	13.7	288.7
	3.1							
	3.2	1.61	66.2	284.6	18.6	286.3	13.7	288.7
	PET traité N14 + eau bidistillée	1						
2								
3								
4								
PET traité N14 + eau démin 1g/l		1.75	61.4	284.5	22.5	286.3	13.4	288.6
	0.2	1.71	59.3	284.5	24.6	286.2	13.1	288.5
	1.1	1.71	63	284.6	22.4	286.4	12.1	288.7
	1.2	1.88	63.4	284.4	23.1	286.2	11.5	288.5
PET traité N14 + eau du robinet 1g/l		1.68	65.7	284.5	22.6	286.1	11.7	288.6
		1.72	65.7	284.5	22.8	286.1	11.5	288.6
		1.72	66	284.5	22.1	286.2	11.9	288.6
		1.62	64.3	284.8	21.8	286.3	11.9	288.7
	0.5	1.67	60.5	284.6	24.5	286.2	12.9	288.7
	0.6	1.7	64.3	284.6	21.4	286.3	12.1	288.7
	0.7	1.82	67	284.6	22.6	286.3	9.5	288.7
	0.8	1.77	62	284.6	24.8	286.2	10.7	288.7
PET traité N14 + eau du robinet 0.02g/l	0.1	1.6	61.5	284.6	22.1	286.3	14.4	288.7
	0.2	1.66	63.3	284.6	21.9	286.3	13.1	288.7
	0.3	1.66	64.6	284.6	20.5	286.3	13	288.7
	0.4	1.71	65.7	284.6	20.3	286.3	12.2	288.7

ESCA	O/C	S/C	N/C	Ca/C
Témoins PET				
0.1	*0.29 -			
0.2	0.40			
1.1	0.39			
1.2	0.39			
23	0.37	-	*0.005 -	-
24	0.37	0.001	0.007	-
3.1	0.39	-	0.003	-
3.2	0.42	-	*0.004 -	-
moyenne	0.39	< 0.001	0.004	-
écart type	0.017		0.003	
PET traité N14 + eau bidistillée				
1	0.32	0.003	0.012	-
2	0.32	0.002	0.007	-
3	0.30	0.002	0.016	-
4	0.29	0.001	0.017	-
moyenne	0.31	0.002	0.013	
écart type	0.015	0.001	0.005	
PET traité N14 + eau démin 1g/l				
0.2	0.31	0.002		
1.1	0.31	0.005		
1.2	0.30	0.003	0.008	
1.2	0.33	0.005	0.011	
moyenne	0.31	0.004	0.010	
écart type	0.013	0.002	0.002	
PET traité N14 + eau du robinet 1g/l				
	0.32	0.004	0.009	0.005
	0.34	0.005	0.008	0.004
	0.34	0.004	0.004	0.005
	0.36	0.004	0.006	0.006
moyenne	0.34	0.004	0.007	0.005
écart type	0.016	0.000	0.002	0.001
0.5	0.38	0.008	0.010	0.008
0.6	0.33	0.004	0.006	0.004
0.7	0.34	0.008	0.010	0.008
0.8	0.35	0.010	0.010	0.008
moyenne	0.35	0.008	0.009	0.007
écart type	0.022	0.003	0.002	0.002
moyenne	0.35	0.006	0.008	0.006
écart type	0.019	0.002	0.002	0.002
PET traité N14 + eau du robinet 0.02g/l				
0.1	0.42	0.004	*0.01	0.004
0.2	0.35	0.002	0.008	0.002
0.3	0.33	0.002	0.011	0.002
0.4	0.33	0.003	0.005	*0.005
moyenne	0.36	0.003	0.008	0.003
écart type	0.043	0.001	0.003	0.001
PET traité bisulfite + Orob				
0.1	0.32	-	0.006	0.001
0.2	0.34	-	0.009	0.002
0.3	0.34	0.001	0.008	0.002
moyenne	0.33	< 0.001	0.008	0.002
écart type	0.012		0.002	0.001

PET 4

	noyau	C			?	O			O/C	S/C	N/C	Ca/C
		C-O	C=O			531.5 eV	533 eV					
Témoins PET												
0.2	0.55	0.23	0.18	0.04	0.18	0.20	0.02	0.40				
1.1	0.58	0.23	0.16	0.02	0.18	0.19	0.02	0.39				
1.2	0.55	0.23	0.18	0.04	0.18	0.19	0.02	0.39				
23	0.62	0.20	0.16	0.02	0.19	0.18		0.37	-	0.005		
24	0.66	0.19	0.14	0.02	0.20	0.17		0.37	0.001	0.007		
moyenne	0.59	0.22	0.16	0.03	0.19	0.19	0.02	0.38		0.006		
écart type	0.05	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01		0.001		
PET traité N14 + eau démin												
0.1	0.61	0.23	0.13	0.03	0.14	0.15	0.02	0.31	0.002			
0.2	0.59	0.25	0.13	0.03	0.14	0.16	0.02	0.31	0.005			
1.1	0.63	0.22	0.12	0.02	0.14	0.15	0.01	0.30	0.002	0.009		
1.2	0.63	0.23	0.11	0.02	0.16	0.16	0.02	0.33	0.005	0.011		
moyenne	0.62	0.23	0.12	0.03	0.15	0.16	0.02	0.31	0.004	0.010		
Ecart type	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.002	0.001		
PET traité N14 + eau du rob.												
1g/l	0.1	0.66	0.23	0.12		0.16	0.16		0.32	0.004	0.007	0.005
		0.66	0.23	0.12		0.17	0.17		0.34	0.005	0.008	0.004
	0.3	0.66	0.22	0.12		0.17	0.17		0.34	0.004	0.005	0.005
	0.4	0.66	0.22	0.12		0.18	0.18		0.36	0.004	0.006	0.006
	0.5	0.60	0.25	0.13	0.02	0.18	0.20		0.38	0.008	0.010	0.008
	0.6	0.64	0.21	0.12	0.02	0.16	0.17		0.33	0.004	0.007	0.004
	0.7	0.67	0.23	0.09	0.01	0.17	0.17		0.34	0.008	0.009	0.008
	0.8	0.62	0.25	0.11	0.02	0.16	0.18		0.35	0.010	0.009	0.008
moyenne	0.65	0.23	0.12	0.02	0.17	0.18		0.35	0.006	0.008	0.006	
Ecart type	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		0.02	0.002	0.002	0.002	
PET traité N14 + eau du robinet												
0.02g/l												
0.1	0.62	0.22	0.14	0.02	0.21	0.21			0.004	0.007	0.004	
0.2	0.63	0.22	0.13	0.02	0.17	0.17			0.002	0.008	0.002	
0.3	0.64	0.20	0.13	0.02	0.17	0.16			0.002	0.009	0.002	
0.4	0.66	0.20	0.12	0.02	0.16	0.17			0.003	0.005	0.004	
moyenne	0.64	0.21	0.13	0.02	0.18	0.18			0.003	0.007	0.003	
Ecart type	0.02	0.01	0.01	0.00	0.02	0.02			0.001	0.002	0.001	

Récapitulatif

ESCA

Valeurs moyennes Ecart type	C					O		
	noyau	C-O	C=O	?	531.5 eV	533 eV		
Témoins PET	0.59	0.22	0.16	0.03	0.19	0.19	0.02	
	0.05	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	
PET traité N14 + eau bidistillée								
PET traité N14 + eau démin	0.62	0.23	0.12	0.03	0.15	0.16	0.02	
	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
PET traité N14 + eau du rob. 1g/l	0.65	0.23	0.12	0.02	0.17	0.18		
	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		
PET traité N14 + eau du robinet 0.02g/l	0.64	0.21	0.13	0.02	0.18	0.18		
	0.02	0.01	0.01	0.00	0.02	0.02		

ESCA

Valeurs moyennes Ecart type	O/C	S/C	N/C	Ca/C
Témoins PET	0.39	< 0.001	0.004	-
	0.02		0.003	
PET traité N14 + eau bidistillée	0.31	0.002	0.013	-
	0.015	0.001	0.005	
PET traité N14 + eau démin	0.31	0.004	0.010	
	0.01	0.002	0.002	
PET traité N14 + eau du rob. 1g/l	0.35	0.006	0.008	0.006
	0.02	0.002	0.002	0.002
PET traité N14 + eau du robinet 0.02g/l	0.36	0.003	0.008	0.003
	0.04	0.001	0.003	0.001
PET traité bisulfite d'ammonium	0.33	< 0.001	0.008	0.002
	0.01		0.002	0.001
PET traité eau du robinet	0.33	< 0.001		0.002
	0.00			0.001

