

Note préliminaire

Impact du développement du PET opaque blanc sur le recyclage des emballages en PET

1/ CONTEXTE

Le marché des boissons lactées de longue conservation (lait, yaourt à boire) généralement conditionnées en bouteilles PEhd, s'ouvre à un autre matériau, le PET opaque blanc (**150 millions de cols commercialisés en France en 2012, soit 5000 à 6000 tonnes**).

Le PET opaque a des propriétés protectrices contre les UV et la diffusion des gaz comparable à celles du PEhd. Il présente par ailleurs une processabilité adaptée à l'augmentation des cadences de production, rend possible un allègement des bouteilles et permet d'éliminer l'opercule aluminisé de fermeture des bouteilles.

Les propriétés protectrices nécessaires à la conservation des boissons lactées sont assurées par la présence d'opacifiants et en particulier l'oxyde de titane, couramment utilisé (TiO₂). Ceux-ci peuvent être introduits à différentes concentrations, seuls ou mélangés avec d'autres additifs (noir de carbone, mica, silice,...).

Sans opacifiant, le PET est une des résines dont la chaîne de recyclage est la mieux établie et la plus performante. Avec la présence d'oxyde de titane, on peut se poser la question de l'impact d'une proportion croissante et finalement importante de ce PET opaque, sur les filières de recyclage et les débouchés actuels. Aujourd'hui, les opacifiants, présents dans beaucoup d'emballages en PEhd, sont de fait bien connus des recycleurs. Mais les applications et les marchés du PET sont très différents de ceux du PEhd recyclé, et leur tolérance à la présence d'opacifiants est plus faible.

Aujourd'hui, les débouchés majeurs du PET recyclé sont la bouteille, la fibre et la feuille. La présence des différents additifs opacifiants interdit un retour à la bouteille ou à la feuille, qui sont produites à partir de PET clair. La fibre, avec des contraintes moindres, peut tolérer une petite partie de PET opaque dans certaines applications. En revanche il n'existe pas à ce jour, ni en France ni en Europe, de débouché spécifique pour le PET opaque seul ou en forte proportion.

Sur le plan pratique, le système de tri des emballages en PET produit aujourd'hui deux flux de PET orientés vers des filières différentes:

- **la filière PET clair**, pour ses principales applications, - feuille et bouteille -, ne peut pas accepter le PET opaque, même en petites quantités (il s'agira alors de s'assurer de l'absence de pollution du flux de PET clair par les opaques lors des étapes de tri), et d'autant moins lorsque la technologie utilisée comporte une couche noire de carbone ; toutefois une partie du PET clair est aussi utilisée dans l'industrie de la fibre.
- **dans la filière PET coloré**, vers laquelle le PET opaque est orienté, de nombreux recycleurs écartent d'emblée les bouteilles en PET opaque vers les refus, leurs applications ne les tolérant pas du tout. Certains recycleurs l'acceptent dans les proportions actuelles, bien qu'il n'apporte aucune valeur ajoutée à la qualité de la matière recyclée produite.

Au niveau actuel de dilution du PET opaque au sein du flux PET foncé (5% tout secteur confondu - lait, huiles, détergents, boissons rafraîchissantes,...), l'impact reste encore modéré : en effet, il n'y a pas à ce jour de problème technique particulier ou de conséquence sur la qualité du PET coloré recyclé, les recycleurs réussissant à extraire les bouteilles de PET opaque avant la phase de recyclage proprement dite. En revanche, les balles de PET achetées par les recycleurs perdent une partie de leur valeur initiale, une partie du matériau n'étant pas recyclé aujourd'hui.

Ces impacts, aujourd'hui limités, augmenteraient si la quantité de PET opaque venait à croître fortement. La prospective sur la croissance éventuelle de la part de marché du PET opaque n'est pas du ressort du COTREP, mais pour la présente analyse, les scénarios retenus à titre d'hypothèses sont les suivants¹ :

¹ Sources Eco-Emballages et ELIPSO, chiffres 2010.

- *Situation actuelle : sur les 6000 T de PET opaque mis sur le marché (estimées), et sur la base d'une bouteille sur deux triée par l'habitant, soit 3000 tonnes à recycler, la proportion de PET opaque dans les balles colorées devrait atteindre aujourd'hui 7% ; en réalité, les analyses de composition montre que la proportion ne dépasse pas 3%, une partie du PET opaque partant aussi dans les autres flux (PET clair mais aussi PEHD) ;*
- *A l'horizon 2015, en envisageant une croissance de 45% de sa part de marché, la quantité de PET opaque mise en marché passerait à presque 9000 tonnes, la quantité triée serait alors de 4500 tonnes et sa proportion dans les balles colorées atteindrait plus de 11%.*
- *En cas de basculement total du PEhd laitier au profit du PET (environ 51 000 tonnes mises en marché), la part de PET opaque dans le flux coloré se situerait aux environs de 40 %.*

C'est dans ce contexte que le COTREP a mené différents travaux préliminaires sur la recyclabilité des emballages en PET opaque dans le flux PET, afin de préciser techniquement l'influence de la présence d'opacifiants et de noir de carbone sur le recyclage du PET.

2/ ETUDE DE RECYCLABILITE : RESULTATS ET PREMIERES CONCLUSIONS

La seule application pouvant accepter une petite proportion de PET opaque étant la fibre, c'est pour ce débouché que le comportement au recyclage du PET opaque a été étudié. La qualité de la fibre a été évaluée selon deux paramètres - couleur et caractéristiques mécaniques - lors de deux tests, d'abord en laboratoire, puis en conditions industrielles.

Pour ces tests, quatre « technologies » présentes sur le marché français ont été introduites en proportions égales dans un flux PET clair et dans un flux PET foncé². Deux types d'opacifiants ont également été testés, l'un à base de dioxyde de titane, l'autre, de dioxyde de silicium. Les essais ont aussi permis d'évaluer l'influence de la couche noire de carbone, présente dans l'une des technologies.

Les tests en laboratoire et les tests industriels convergent vers les conclusions suivantes:

- Pour les applications fibres PET clair, et à hauteur de 15-20 % d'incorporation de PET opaque au sein de la matière, les caractéristiques mécaniques des fibres sont maintenues et identiques à celles de fibres témoins. En revanche, **la présence de la couche noire de carbone** a entraîné une variation de couleur grisâtre de la fibre, la rendant **non conforme aux cahiers des charges des utilisateurs**.
- Pour les applications fibres PET coloré, les caractéristiques mécaniques sont, comme ci-dessus, maintenues jusqu'à un taux d'incorporation de 15-20%, tandis que la variation de couleur - à ce même taux - n'est pas observable du fait de la couleur initiale de l'entrant. **Au-delà d'une proportion de 15-20 % de PET opaque, le recyclage du mélange de PET en fibres n'est plus possible**, la proportion trop importante d'opacifiant intégrée à la matière entraînant des difficultés de processabilité et une chute des propriétés mécaniques des fibres produites.

3/ PERSPECTIVES

Les tests réalisés confirment qu'en cas de forte croissance, et avec pour seuls débouchés ceux existant actuellement, la présence de PET opaque aurait très probablement des conséquences d'ordre :

- Economique : la présence d'une part significative d'un PET non recyclable dans les principales applications risquerait d'entraîner la chute de la valeur marchande des balles PET ;
- Technique : à un taux d'incorporation supérieur à 15% du flux PET coloré, le PET opaque dégrade la processabilité et la qualité des fibres résultantes et ne peut plus trouver d'application. Deux solutions pourraient alors être envisageables en fonction des débouchés envisagés (encore à développer à ce jour) :
 - o Trier le flux à recycler pour enlever une partie du PET opaque et ainsi redescendre en dessous de ce seuil. Cette solution aurait néanmoins pour conséquence une forte augmentation de matière perdue ;

² Conditions et protocole dans le rapport technique.

- o Créer un flux spécifique au PET opaque en prenant en compte d'éventuelles contraintes de couleur.

Par ailleurs, dans le cas où les techniques de tri ne permettraient pas d'extraire correctement le PET opaque et/ou d'en maîtriser la proportion, c'est le recyclage du PET coloré dans la fibre qui serait globalement remis en question.

CONCLUSION

Ces premiers résultats peuvent contribuer utilement à d'autres travaux sur le même sujet. Les éléments rassemblés doivent être complétés par une réflexion sur la possibilité de mettre en place, à terme, une filière de recyclage prenant en compte les spécificités du matériau et orientée vers des débouchés qui seraient propres au PET opaque. Le COTREP prolonge actuellement ses travaux avec une recherche de débouchés qui devront être confirmés par des tests industriels et une évaluation économique.

Rapport technique

Influence de l'incorporation de PET opaque blanc dans le flux de PET

Ce rapport technique appuie la note introductive du même titre, en décrivant les conditions et protocoles mis en œuvre pour l'étude de recyclabilité du PET opaque dans le PET, ainsi que les principales conclusions en termes de processabilité et de qualité des fibres.

1/ PRINCIPE ET CRITERES D'ANALYSES

L'étude a porté sur l'évaluation de l'impact des différents additifs contenus dans le PET opaque sur la recyclabilité du PET en flux clair et foncé. Parmi les principales technologies de PET laitier opacifié par du TiO₂ identifiées, quatre ont été soumises aux tests de recyclabilité.

Dans un premier temps, des tests de régénération Bottle-to-Fiber (BtF) ont été menés en laboratoire sur chaque technologie, et ce, chacune indépendamment les unes des autres. Dans un second temps, un test à l'échelle industrielle a servi à la validation des résultats obtenus, non seulement en flux PET clair mais également en flux PET coloré pour les quatre technologies en mélange.

Lors des tests en laboratoire, différents mélanges homogènes de granulés de PET opaque et de PET recyclé (R-PET) ont été réalisés. Pour chaque mélange, plusieurs critères physiques (mécaniques, optiques et thermiques) ont été évalués. Notons que la proportion de TiO₂, la taille des particules de TiO₂ incluses dans la matière et leur agglomération lors de la mise en œuvre des paillettes sont des facteurs-clefs dans la variation de ces caractéristiques techniques.

La démarche mise en œuvre dans le cadre de cette étude est la suivante :

1. **Détermination des concentrations de PET opaque incorporées dans le flux PET coloré** pour simuler le remplacement du PEhd par le PET opaque à hauteur de 10, 25, 50 et 100 % du marché (cf ci-dessus) ;
2. **Détermination des indices de viscosité et caractéristiques thermiques** des granulés obtenus ;
3. **Evaluation de la faisabilité des fibres** (mise en œuvre, fabrication des produits) ;
4. **Analyse physico-chimique des fibres**: indice de viscosité, couleur des produits obtenus, propriétés mécaniques (contrainte à la rupture/ténacité dans le cas des fibres...).

2/ PROTOCOLES DE TESTS ET RESULTATS

a. Tests en laboratoire

1. Nature des échantillons

Les quatre technologies sélectionnées diffèrent par la taille et la proportion des additifs incorporés au mélange maître. De manière générale, le PET opaque blanc est constitué des éléments suivants :

- une **matrice PET** disposée en mono- ou bicouche ;
- une **charge opacifiante** en dioxyde de titane (TiO₂) dont le taux peut varier entre **5 et 10 %** et dont la taille des particules, est comprise entre **0,2 et 3 µm** ;
- une **couche de noir de carbone** protectrice. Sa présence n'est pas systématique, seule une des technologies retenues en comporte.

Les différentes caractéristiques techniques des fibres ont été évaluées pour plusieurs concentrations de PET opaque dans le flux de PET foncé. Les concentrations sélectionnées représentent la pénétration potentielle du PET opaque laitier sur le marché français, et ont été fixées à **10, 20 et 40% d'après le tableau suivant** :

TAUX DE REMPLACEMENT	CONCENTRATION DE PET OPAQUE BLANC (FLUX Q5)
10%	≈ 7%
25%	≈ 15%
50%	≈ 25%
100%	≈ 40%

Calcul de la concentration en PET opaque du flux PET foncé en fonction du taux de remplacement du PEhd laitier

2. Analyse des résultats : faisabilité technique et mesure des grandeurs physiques

L'ensemble des résultats est rapporté dans le tableau ci-dessous. Les valeurs obtenues ont été comparées à celles d'un échantillon témoin composé de 100% de PET recyclé issu d'un flux PET foncé standard. Toute variation des propriétés, inférieure à 5% par rapport à la référence, a été considérée comme non significative.

Pour les mélanges variant de **10 à 40 %** de PET opaque, les fibres réalisées présentent la plupart des caractéristiques physico-chimiques requises et pourraient donc être incorporées au sein du flux PET coloré existant.

Cependant, compte tenu de la perte de brillance et de la variation de couleur allant du verdâtre au grisâtre (dans le cas de la technologie contenant une couche de noir de carbone), **seules des applications cachées ou pour lesquelles l'aspect reste un critère secondaire, pourraient être envisagées.**

ECHANTILLONS GRANDEURS PHYSIQUES	TEMOIN (GRANULES)	GRANULES	FIBRES
INDICE DE VISCOSITE (MESURE SUR GRANULES)	0,87	0,5<IV<0,6 ⇒ IV<0,87	Diminution de l'IV généralement proportionnelle à la concentration en PET opaque ⇒ Impact sur les paramètres de mise en œuvre (adaptation nécessaire)
CONSTANTES THERMIQUES (°C)	Tf ~ 245 Tc ~ 185	243<Tf<250 180<Tc<190	-
FAISABILITE TECHNIQUE	-	-	Bonne processabilité
COLORATION	-	-	Aspect verdâtre et mat proportionnel au taux de PET opaque et donc de TiO ₂ incorporés
PROPRIETES MECANIQUES	-	-	Aucune différence significative avec le témoin

b. Tests en conditions industrielles

1. Nature des échantillons et des tests réalisés

Au vu des résultats positifs obtenus précédemment en laboratoire, le comportement de paillettes issues de bouteilles en PET opaque laitier a été évalué **en conditions industrielles réelles** et à deux concentrations.

Les quatre technologies sélectionnées ont donc été utilisées pour la fabrication de 3 tonnes de bouteilles en mélange à hauteur de 25 % chacune. Celles-ci ont ensuite été broyées en paillettes et testées en mélange dans les flux **PET clair (Q4)³** et **PET coloré (Q5)** dans une proportion de **20 et 25%** respectivement.

2. Analyse des résultats

L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau ci-dessous.

ECHANTILLONS GRANDEURS PHYSIQUES		FLUX TESTES	
		PET CLAIR (Q4)	PET FONCE (Q5)
TAUX TiO ₂ INCORPORE		1,5 %	1,9 %
PROPORTION PET OPAQUE		20%	25%
TAUX DE REMPLACEMENT DU PEHD		50 %	62,5 %
FIBRES	Faisabilité technique	Bonne processabilité	Dégradation du filage proportionnelle à la proportion de PET opaque (donc de TiO ₂) incorporé Au maximum d'incorporation, produit non conforme
	Coloration	Différence de couleur visible avec le témoin => non conforme aux spécificités usuelles	Pas de différence significative avec le témoin
	Propriétés mécaniques	Aucune différence significative avec le témoin	Chute des caractéristiques mécaniques relative à la proportion croissante en TiO ₂

• Flux PET clair (Q4)

La matière composée de 20% de PET opaque et de 80% de PET clair a été soumise à un process d'extrusion classique. Dans son protocole habituel, le recycleur ajoute du TiO₂ vierge en très petite quantité au mélange. Dans notre cas, cette étape n'a pas été nécessaire du fait de la présence de TiO₂ dans les bouteilles opaques : après dilution de la matière, la concentration de TiO₂ s'est donc élevée à 1,5%.

Le test couleur est non conforme, avec des fibres très grises : **même en concentration faible dans la matière (1,25%), l'impact de la couche noire interne reste donc trop important pour envisager toute application dans cette fibre issue du flux clair.**

En revanche, on observe une bonne processabilité du mélange recyclé et un bon coefficient d'étirement des fibres résultantes. **Le dioxyde de titane, en faible quantité, ne semble donc pas altérer la qualité des fibres recyclées. Les bouteilles en PET opaque, incorporées à un taux maîtrisé et sans couche noire, pourraient, par conséquent, constituer une source de dioxyde de titane intéressante, dans un process de recyclage nécessitant l'ajout d'opacifiant.**

• Flux PET coloré (Q5)

La proportion de PET opaque incorporée au PET coloré a atteint 25 %, équivalent à 50% de remplacement du PEhd. La concentration additionnelle en TiO₂ est, quant à elle, de 1,9% au maximum d'incorporation.

Avec 25% de PET opaque ajouté au flux entrant, la processabilité du mélange n'est pas bonne, du fait notamment d'une chute de la viscosité et de la perte des caractéristiques mécaniques des fibres. La couleur des fibres est en revanche, comparable à celle du témoin, la variation de couleur étant atténuée par la coloration foncée du flux.

Compte tenu des résultats obtenus et du risque de variation des approvisionnements (pourcentage de PET opaque variable d'une balle à l'autre), la proportion maximale acceptable de PET opaque dans le PET coloré est donc de 15 %.

³ Le flux PET clair n'est pas l'orientation naturelle du PET opaque : le test réalisé dans ces conditions devait permettre d'évaluer la processabilité du mélange selon le protocole défini.

3/ INFLUENCE DU TYPE D'OPACIFIANT SUR LA QUALITE DES FIBRES

L'influence du TiO₂ sur la qualité des fibres a été démontrée ci-dessus.

Afin d'établir si l'impact observé est lié à la nature même des particules, des bouteilles de PET laitier présentant un autre opacifiant ont été soumises aux mêmes conditions de test laboratoire que celles décrites précédemment. Dans cet opacifiant, le dioxyde de titane est remplacé par un dérivé silicium.

L'échantillon en question est composé de PET chargé en opacifiant. La taille des particules reste de l'ordre du µm, tandis que le taux d'incorporation au sein de la matière (blend) est particulièrement élevé. Comme précédemment, les différentes caractéristiques techniques des fibres obtenues ont été évaluées pour **10, 20 et 40 %** de PET opaque en mélange avec du PET foncé recyclé.

A hauteur de 10 et 20 %, les essais ont montré une bonne processabilité permettant d'obtenir des fibres aux caractéristiques techniques satisfaisantes. En revanche, les résultats sont non conformes pour une proportion de 40 %, du fait du taux de particules opacifiantes trop élevé au sein de la matière.

Par conséquent, qu'il s'agisse de TiO₂ ou d'un autre opacifiant, les résultats des tests à échelle industrielle montrent qu'aux conditions de taille et de pourcentage d'incorporation de charges opacifiantes définis ci-dessus, au-delà de 20 % de PET opaque dans le flux PET coloré, les fibres obtenues ne répondent plus aux critères techniques et ne vérifient plus les règles en usage dans la profession.⁴

CONCLUSIONS TECHNIQUES

Les principaux résultats de cette étude ont permis d'évaluer l'impact du PET opaque laitier sur le recyclage en flux PET clair et coloré.

En flux PET clair, le PET opaque, dans les quantités testées, ne perturbe pas techniquement le recyclage mais la couleur des fibres obtenues est non conforme aux attentes des utilisateurs de fibres régénérées : le PET opaque est donc exclu de ce flux.

En flux PET foncé, le PET opaque, qui reste aujourd'hui faiblement représenté avec une concentration de 2 %, ne pose pas de problème pour les principales applications concernées : par conséquent, il peut être soit retiré par le recycleur soit conservé dans le flux.

Cependant, **au-delà de 15% de PET opaque** (soit **1,125% de TiO₂**), les propriétés mécaniques des fibres sont insuffisantes, et empêchent l'intégration de PET opaque en plus grande proportion. Cette observation est indépendante de la nature de l'opacifiant utilisé (aux concentrations testées) puisque les dérivés de silicium montrent des résultats équivalents.

⁴ Ces résultats sont en accord avec deux règles empiriques définissant l'impact de la charge en fonction de la taille et du taux de particules incluses dans la résine, lesquelles sont résumées dans le tableau suivant :

TECHNOLOGIES	OPACIFIANT : TiO ₂	AUTRE OPACIFIANT (BASE SiO ₂)
REGLÉ		
Le taux de particules doit être inférieur à 5%, pour favoriser la processabilité	Pour 40% de PET opaque introduit en dilution ⇒ < 5% : VERIFIE	Pour 40% de PET opaque introduit en dilution ⇒ >5% : NON VERIFIE
La taille des particules (et la distribution de taille) ou des agglomérats de particules ne doit pas dépasser 1/3 du diamètre final de la fibre	Taille des fibres obtenues en laboratoire : 6.25 à 5 dtex. Soit une taille de particule (ou d'agglomérats) devant être inférieure à 7.24 µm ⇒ VERIFIE POUR LES 5 TECHNOLOGIES	