

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université Dr MOULAY Tahar, Saida



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de Chimie

**Mémoire De Fin D'étude En Vue De L'obtention D'un Diplôme Master / Startup Dans
Le Cadre De La Décision Ministérielle 12-75**

En Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Thème

***Synthèse de l'acide téréphthalique par recyclage chimique de PET
(bouteille d'eau)***

Présenté par :

- M^r: SOUAR Youcef
- M^{lle} : HAMIDI Fatiha

Soutenu le : 27/06/2024

Devant le jury composé de :

Makhoulfia Mohamed

Zebida Mourad

Rahmani Elhadi

Mezian Abdelkader

Ayat Moulkheir

Aimer Yacine

President

Examineur

Examineur

Examineur

Rapporteur

Co-Rapporteur

MCB Univ Saida

MCB Univ Saida

MCA Univ Saida

MCA Univ Saida

MCA Univ Saida

MCB Univ Saida

Année universitaire 2023/2024

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*À ma chère maman, ma raison de vivre, en
témoignage de ma reconnaissance pour sa patience,
son amour et ses sacrifices.*

*À mon père pour soutien, son affection et la
confiance qu'il me accorde.*

*À Mes chers frères : **Abdrhamane** et **Oussama**.*

*À Ma chère sœur : **Hadjer**.*

Et À toutes les membres de ma famille.

*À **kheira** ma chère amie.*

*À Mon binôme : **Souar Youcef**.*

*À mon encadrante : **Ayat Moulkheir***

À Toutes mes chères amies.

*À tous ceux que j'aime et qui m'aiment je dédie ce
mémoire*

Fatíha

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

La première personne que nous tenons à remercier est notre encadrante « Ayat Moulkheir » pour l'orientation, la confiance, la patience.

Et monsieur Makhoulfia mouhamed pour son grand aide au travail de caractérisation spectroscopie infrarouge.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail Et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Hamidi fatiha

Souar Youcef

Liste des abréviations

PA : Polyamide

POM : Polyoxyméthylène.

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle.

PC : Polycarbonate.

PLA : Acide polylactique.

PP : Polypropylène.

PAN : Polyacrylonitrile.

PTFE : Polytétrafluoroéthylène.

PP : Polypropylène.

PE : Polyéthylène.

T_v : Température de transition vitreuse.

T_c : Température de cristallisation.

T_f : Température de fusion.

UV : Ultraviolet.

PS : Polystyrène.

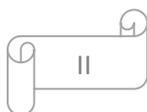
PET : Poly (téréphtalate d'éthylène) / Polyéthylène téréphtalate.

PEHD : polyéthylène haute densité.

PEBD : Polyéthylène basse densité.

HCl : Acide chlorhydrique.

Mt : Millions de tonnes.



Liste des abréviations

IVC : Industrievereinigung Chemiefaser.

PUR : Polyuréthane.

PVC : Polychlorure de vinyle.

CNIS : Centre National de l'Informatique et des Statistiques.

DMA : Déchets Ménagers et Assimilés.

MPa : Méga pascal.

Sb₂O₃ : Trioxyde d'antimoine.

GeO₂ : Dioxyde de germanium.

DMT : Diméthyltéréphtalate.

EG : Éthylène glycol.

O₂ : Dioxygène.

CO₂: Dioxyde de carbone.

DSC: Differential Scanning Calorimetry.

LCD : L'écran à cristaux liquides (de l'anglais liquid crystal display) .

PCI : Pouvoir calorifique inférieur.

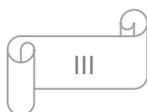
MEG : Monoéthylène glycol.

ATP/TPA : Acide téréphtalique/ Terephthalic acid.

Na₂SO₄: Sulfate de sodium.

Na₂TP: Disodium téréphtalate.

BHET : Bis (2-hydroxyethyl téréphtalate).



Liste des abréviations

NaOH : Hydroxyde de sodium.

H₂SO₄ : Acide sulfurique.

DMSO : Diméthylsulfoxyde.

DMF : Diméthylformamide.

IR : Spectroscopie infrarouge.

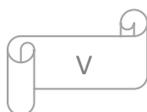
Liste des tableaux

CHAPITRE I :

Tableau I-1 : Types d'homopolymères	6
Tableau I-2: Types de copolymères	6
Tableau I-3: Principales applications industrielles des polymères vinyliques	12

CHAPITRE III :

Tableau I-1 : Test de solubilité du TPA par hydrolyse acide.....	51
Tableau I-2 : Représente les différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en cm^{-1} des groupements caractéristiques de TPA obtenu par hydrolyse acide	53
Tableau I-3: Variation de rendement en fonction de volume d'éthylène glycol des expériences E, E ₁ , E ₂ et E ₃	57
Tableau I-4: Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur(NaOH)des expériences E, E ₁ , E ₂ et E ₃	58
Tableau I-5 : Test de solubilité du TPA produit par glycolyse	59
Tableau I-6 : Représente les différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en cm^{-1} des groupements caractéristiques de TPA obtenu par glycolyse	61
Tableau I-7 : Les différents expériences employés par hydrolyse alcaline.....	66
Tableau I-8: Représente les différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en cm^{-1} des groupements caractéristiques de TPA obtenu par hydrolyse alcaline	67
Tableau I-9: Variation du rendement en fonction du rapport molaire (catalyseur 5%)	71
Tableau I-10: Variation du rendement en fonction du rapport molaire (catalyseur10%)	72
Tableau I-11 : Test de solubilité du TPA produit par Hydro-alcoololyse alcaline	73
Tableau I-12: Représente les différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en cm^{-1} des groupements caractéristiques de TPA obtenu par Hydro-alcoololyse alcaline.	75



Liste des figures

CHAPITRE I

Figure I-1: Polymère linéaire (a. homopolymère, b. copolymère statistique, c. copolymère alterné, d. : copolymère séquencé).....	4
Figure I-2: Polymère réticulé.....	5
Figure II-1: Production mondiale de matière plastique (en Mt) entre 1950 et 2015. ..	14
Figure II-2: Courbe démontrant l'augmentation de la consommation du plastique en Algérie.....	16
Figure III-1: Motif de répétition du polyéthylène téréphtalate.	17
Figure III-2: Réaction d'estérification entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol.	18
Figure III-3: Réaction de transestérification entre le diméthyle téréphtalate et l'éthylène glycol.....	19
Figure III-4: Thermogramme DSC du PET21	
Figure III-5: Dégradation thermique du PET.....	22
Figure III-6: Dégradation thermo-oxydative du PET.	23
Figure III-7: Dégradation du PET par hydrolyse.....	24
Figure III-8: Évolution de la résistance aux chocs du PET en fonction de la teneur en humidité résiduelle.....	24

CHAPITRE II :

Figure I-1: Quatre méthodes de recyclage de PET.....	32
Figure I-2: Boucle de recyclage des bouteilles en PET.....	34
Figure I-3: Domaines d'utilisation des paillettes de PET recyclé mécaniquement	35
Figure I-4: Principales méthodes utilisées pour le recyclage chimique du PET	37
Figure I-5: Formule réactionnelle pour la dégradation du PET par hydrolyse	38
Figure I-6: Réaction chimique d'hydrolyse alcaline pour produire du TPA	39
Figure I-7: Réaction chimique pour la méthode de recyclage chimique par méthanolyse.	41
Figure I-8: Réaction chimique de glycolyse du PET avec de l'éthylène glycol pour produire du BHET.....	42

Figure I-9: Réaction chimique du processus d'aminolyse pour la dépolymérisation du PET	43
--	----

CHAPITRE III

Figure I-1: Schéma descriptive des procédées de recyclage chimique de PET	49
Figure I-2: Étapes de synthèse de TPA par hydrolyse acide.	50
Figure I-3: Réaction de synthèse par Hydrolyse acide.	51
Figure I-4: Test de solubilité du TPA par hydrolyse acide.	52
Figure I-5: Spectre IR de l'acide téréphtalique obtenu par hydrolyse acide.	53
Figure I-6: Étapes de synthèse de TPA par glycolyse	56
Figure I-7: Réaction de synthèse du TPA par glycolyse.	57
Figure I-8: Variation du rendement en fonction de la quantité d'éthylène glycol	58
Figure I-9: Variation du rendement en fonction de la quantité catalyseur.	59
Figure I-10: Test de solubilité du TPA produit par glycolyse.	60
Figure I-11: Spectre IR de l'acide téréphtalique obtenu par glycolyse.	60
Figure I-12: Résultats de synthèse du TPA par glycolyse.	62
Figure I-13: Réaction à reflux d'hydrolyse alcaline	64
Figure I-15: Réaction du synthèse du TPA par Hydrolyse alcaline	65
Figure I-14: Étape de précipitation du TPA	65
Figure I-16: Spectre IR de l'acide téréphtalique obtenu par hydrolyse alcaline	66
Figure I-17: Schéma de synthèse de TPA par hydro-alcoololyse alcaline du PET	69
Figure I-18: Réaction de synthèse du TPA par hydro-alcoololyse alcaline	70
Figure I-19: Variation du rendement en fonction du rapport molaire(ETOH:H ₂ O)	72
Figure I-20: Variation du rendement en fonction du rapport molaire(ETOH:H ₂ O). ...	73
Figure I-21: Test de solubilité du TPA produit par Hydro-alcoololyse alcaline	74
Figure I-22: Spectre IR de l'acide téréphtalique obtenu par Hydro-alcoololyse alcaline.	74

Résumé :

Le présent mémoire aborde l'importance et les répercussions des polymères, en mettant l'accent sur le polyéthylène téréphtalate (PET), dans divers secteurs industriels. Le PET est largement utilisé dans la fabrication de bouteilles en raison de ses excellentes propriétés mécaniques et chimiques, mais il pose un défi environnemental majeur en termes de gestion des déchets. Cette étude explore diverses approches de recyclage du PET afin d'atténuer cet impact, incluant le recyclage primaire, secondaire, chimique et quaternaire. La section expérimentale expose en détail les protocoles de recyclage de PET pour produire l'acide téréphtalique, tels que l'hydrolyse acide, la glycolyse et l'hydro-alcoolyse alcaline, en fournissant une analyse de leur efficacité. En conclusion, l'importance du recyclage chimique du PET est soulignée, accompagnée de recommandations visant à améliorer les techniques de recyclage existantes et à promouvoir une gestion plus durable des déchets plastiques.

Mots clés : Polymères, Polyéthylène téréphtalate, Recyclage, Acide téréphtalique.

Abstract:

The present memo addresses the importance and impact of polymers, focusing on polyethylene terephthalate (PET), in various industrial sectors. PET is widely used in bottle manufacturing due to its excellent mechanical and chemical properties. However, it presents a major environmental challenge in terms of waste management. This study explores various approaches to PET recycling to mitigate this impact, including primary, secondary, chemical, and quaternary recycling. The experimental section details recycling protocols to produce terephthalic acid, such as acid hydrolysis, glycolysis and alkaline hydro-alcoholysis, providing an analysis of their effectiveness. In conclusion, the importance of chemical recycling of PET is highlighted, accompanied by recommendations to improve existing recovery techniques and promote more sustainable management of plastic waste.

Key Words: Polymers, Polyethylene terephthalate, Recycling, Terephthalic acid.

ملخص:

تتناول هذه المذكرة أهمية البوليمرات وتأثيرها، مع التركيز على البولي إيثيلين تيرفتالات في مختلف القطاعات الصناعية. ويستخدم البولي إيثيلين تيرفتالات على نطاق واسع في تصنيع القارورات البلاستيكية نظراً لخواصه الميكانيكية والكيميائية الممتازة، ولكنه يشكل تحدياً بيئياً رئيسياً من حيث إدارة النفايات. وتستكشف هذه الدراسة نهجاً مختلفاً لإعادة تدوير البولي إيثيلين تيرفتالات للتخفيف من هذا التأثير، بما في ذلك إعادة تدوير الأولي والثانوي والكيميائي والرابعي. ويفصل القسم التجريبي بروتوكولات إعادة التدوير لإنتاج حمض التيريفتاليك، مثل التحلل المائي الحامضي، والتحلل الجليكوزي، والتحلل المائي الكحولي القاعدي، مع تقديم تحليل لفعاليتها. وفي الختام، يسلط الضوء على أهمية إعادة التدوير الكيميائي للبولي إيثيلين تيرفتالات، مصحوبة بتوصيات لتحسين تقنيات الاستعادة القائمة وتشجيع إدارة النفايات البلاستيكية على نحو أكثر استدامة.

الكلمات المفتاحية: البوليمرات، البولي إيثيلين تيرفتالات، إعادة تدوير، حمض التيريفتاليك.

SOMMAIRE :

Liste des abréviations.....	II
Liste des tableaux.....	V
Liste des figures	VI
Introduction Générale	X

Chapitre I :Rappel bibliographie sur les polymères, les matières plastiques et le PET

I. GENERALITES SUR LES POLYMERES.....	2
I.1 Historique	2
I.2 Définition d'un polymère	3
I.3 Classification des polymères	3
I.3.1 Selon l'architecture	3
I.3.1.1 Polymères linéaires	4
I.3.1.2 Polymères ramifiés	4
I.3.1.3 Polymères réticulés	5
I.3.2 Selon la constitution chimique des chaines	5
I.3.2.1 Homopolymère	5
I.3.2.2 Copolymères	6
I.3.3 Selon les propriétés thermiques	7
I.3.3.1 Thermoplastiques	7
I.3.3.2 Thermodurcissables	7
I.3.3.3 Élastomères	7
I.4 Propriétés des polymères.....	7
I.4.1 Propriétés Thermiques des Polymères	8
I.4.1.1 Température de Transition Vitreuse (Tv)	8

I.4.1.2	Température de Fusion (T_f)	8
I.4.1.3	Stabilité Thermique	8
I.4.2	Propriétés Mécaniques des Polymères	8
I.4.2.1	Résistance à la Traction	8
I.4.2.2	Module de Young	8
I.4.2.3	Résilience	9
I.4.2.4	Dureté	9
I.4.3	Propriétés Physiques des monomères et Polymères	9
I.4.3.1	Densité	9
I.4.3.2	Transparence	9
I.4.3.3	Conductivité Électrique	9
I.5	Types de synthèse des polymères.....	9
I.5.1	Polymérisation par étapes	10
I.5.2	Polymérisation en chaîne	11
I.6	Domaine d'application des polymères	12
II.	Matière plastique	13
II.1	Consommation de matière plastique en Algérie	16
II.2	Plastiques à usage unique dans les DMA	17
III.	Polyéthylène téréphtalate(PET)	17
III.1	Synthèse	17
III.1.1	Estérification	18
III.1.2	Transestérification	18
III.1.2.1	Polycondensation à l'état solide	19
III.2	Propriétés du PET.....	20
III.2.1	Propriétés physiques et chimiques.....	20

III.2.2	Propriétés thermiques	20
III.2.3	Propriétés thermomécaniques.....	21
III.3	Dégradation du PET	21
III.3.1	Décomposition thermique	22
III.3.2	Dégradation thermo-oxydative.....	22
III.3.3	Dégradation hydrolytique	23
III.4	Application du PET	25
CHAPITRE II : Recyclage Du PET		31
I.	Recyclage des bouteilles en PET	31
I.1	Introduction	31
I.2	Valorisation de matière plastique	32
I.3	Récupération de la valeur du PET.....	32
I.3.1	Récupération de PET par recyclage primaire (re-extrusion)	33
I.3.2	Récupération de PET par recyclage secondaire (mécanique).....	33
I.3.2.1	Utilisation du PET recyclé mécaniquement.....	34
I.3.3	Récupération de PET par recyclage chimique	35
I.3.4	Récupération de PET par recyclage quaternaire (récupération d'énergie)..	36
I.4	Généralité sur le recyclage chimique de PET	36
I.4.1	Hydrolyse	37
I.4.2	Méthanolyse	40
I.4.3	Glycolyse	41
I.4.4	Aminolyse	42
Chapitre III :PARTIE EXPÉRIMENTALE		47
I.	Synthèse d'acide téréphtalique	47
I.1	Matières utilisées	47

I.1.1	Produits utilisés	47
I.1.2	Matériels utilisés	47
I.1.3	Appareillage	48
I.2	Préparation de la bouteille en PET	48
I.3	Procédées de recyclage de PET	48
I.4	Méthodes de recyclage chimique de PET	49
I.4.1	Première Méthode : Hydrolyse acide	49
I.4.1.1	Mode Opérateur	49
I.4.1.2	Réaction de synthèse par Hydrolyse acide.....	51
I.4.1.3	Test de solubilité	51
I.4.1.4	Caractérisation du produit obtenu	52
I.4.1.5	Résultat et observations de synthèse du TPA par hydrolyse acide	54
I.4.2	-Deuxième Méthode : Glycolyse	55
I.4.2.1	Mode opératoire	55
I.4.2.2	Réaction de synthèse du TPA par glycolyse.....	57
I.4.2.3	Étude cinétique.....	57
I.4.2.4	Test de solubilité	59
I.4.2.5	Caractérisation du produit obtenu	60
I.4.2.6	Résultats et observations de synthèse du TPA par glycolyse	61
I.4.3	-Troisième méthode : Hydrolyse alcaline	64
I.4.3.1	Mode opératoire	64
I.4.3.2	Réaction de la synthèse du TPA par Hydrolyse alcaline	65
I.4.3.3	Différents Expériences Employés	66
I.4.3.4	Caractérisation du produit obtenu	66
I.4.3.5	Résultat de synthèse	67

I.4.4 -Quatrième méthode : Hydro-alcoololyse alcaline	69
I.4.4.1 Mode Opérateur	69
I.4.4.2 Réaction de synthèse par hydro-alcoololyse alcaline.....	70
I.4.4.3 Étude cinétique	71
I.4.4.4 Test de solubilité	73
I.4.4.5 Caractérisation du produit obtenu	74
I.4.4.6 Résultat et observations de synthèse de TPA par Hydro-alcoololyse alcaline	75
Conclusion générale	77

Introduction

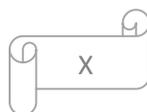
générale

Introduction Générale

À l'ère moderne de la mondialisation, les plastiques sont une partie intégrante de notre vie quotidienne ; de notre brosse à dents du matin à la table du dîner du soir, les plastiques sont partout. Le développement des plastiques a débuté avec l'utilisation de matériaux naturels présentant des propriétés plastiques intrinsèques, tels que la gomme laque et le chewing-gum, suivie par leur modification chimique au fil du temps.

Cependant, la première découverte de plastiques entièrement synthétiques a été faite en 1907 par Leo Baekeland. Après la découverte de Baekeland, plusieurs nouveaux plastiques ont été développés par des scientifiques en polymères avec un ensemble différent de caractéristiques, adaptées à un large éventail d'applications. Il a également été constaté qu'avec l'amélioration continue des processus de synthèse et de la technologie de fabrication, les propriétés des plastiques se sont considérablement améliorées par rapport à celles de leurs prédécesseurs, ce qui a conduit au remplacement des matériaux traditionnellement utilisés par des plastiques. C'est la principale raison derrière l'augmentation drastique de la consommation mondiale de plastique depuis le milieu du 20^e siècle. Des données récentes montrent que la production mondiale de plastiques a augmenté en moyenne de 2,7 fois depuis 1950, avec une production totale d'environ 8500 millions de tonnes. Actuellement, les plastiques sont l'une des catégories cruciales de composants dans divers secteurs industriels, y compris l'emballage, la construction, les transports et l'électronique.

Cette production et utilisation croissantes de plastiques entraînent la génération d'un volume de déchets plastiques post-consommation de plus en plus important, car la plupart de ces plastiques fabriqués de manière synthétique ne sont pas biodégradables. À cet égard, selon une étude de Klankermayer et al., environ 150 millions de tonnes de plastiques sont générées chaque année et ce nombre ne cesse d'augmenter. Cependant, parmi cette quantité massive de plastiques fabriqués, 79 % finissent dans des décharges, et par conséquent, 2,41 millions de tonnes de ces déchets robustes pénètrent dans notre écosystème chaque année.



Introduction Générale

Pour surmonter ce problème, les chercheurs se concentrent désormais sur la synthèse de nouveaux polymères synthétiques biodégradables ainsi que sur des stratégies durables de recyclage de ces plastiques afin qu'ils puissent intégrer une économie circulaire. La plupart des processus de recyclage industriellement reconnus signalés jusqu'à présent ne sont pas compétitifs en termes de coûts et produisent des plastiques aux propriétés physiques et chimiques médiocres, ce qui entraîne finalement un affaiblissement de l'économie circulaire. Actuellement, les plastiques les plus utilisés dans le monde comprennent le polyéthylène téréphtalate (PET), le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le chlorure de polyvinyle (PVC), le polystyrène (PS), l'acide polylactique (PLA), le polycarbonate (PC), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polyoxyméthylène (POM) et les nylons (PA). La plupart de ces plastiques sont non biodégradables et nécessitent des processus de recyclage.

À cet égard, malgré les effets néfastes sur l'environnement, la consommation mondiale de PET augmente continuellement d'année en année en raison de sa remarquable transparence optique, de ses bonnes propriétés mécaniques et de son excellente thermo formabilité. Selon des données récentes, la demande mondiale de PET devrait atteindre 22,65 millions de tonnes d'ici 2025, avec une valeur actuelle de 44,1 milliards de dollars. À l'heure actuelle, l'Asie-Pacifique est le plus grand marché de l'emballage en PET avec une part de marché de 36,7 %, suivi par l'Amérique du Nord avec une part de marché de 20,5 %, puis par l'Europe occidentale avec une part de marché de 17,9 %. On prévoit également que dans la période 2020-2025, l'industrie de l'emballage à base de PET bénéficiera d'un fort essor dans les pays du Moyen-Orient et d'Afrique en raison de leur croissance économique et de leur statut socio-économique émergents .

Ces statistiques suggèrent que cette énorme consommation de PET produit une quantité massive de déchets plastiques post-consommation, ce qui représente une menace sérieuse du point de vue environnemental .

Introduction Générale

En 2019, seulement 28,4 % de la production totale de PET a été recyclée en feuilles, fibres, films et bouteilles, le reste étant rejeté dans l'environnement. Pour relever ce défi, les chercheurs et les technologues se concentrent désormais sur le recyclage des déchets de PET post-consommation en nouveaux produits à valeur ajoutée [1].

Dans ce mémoire, nous aborderons des généralités sur les polymères, les matières plastiques et leur consommation dans notre pays. Ensuite, nous discuterons le PET et la situation actuelle des divers processus de son recyclage, y compris les processus de recyclage physique et chimique. De plus, nous avons mis en lumière les avantages des processus de recyclage chimique par rapport aux autres processus de recyclage, ainsi qu'un aperçu des différentes voies de recyclage chimique du PET.

La dernière partie est dédiée à l'accomplissement de notre objectif ; en utilisant des protocoles de laboratoire, nous récupérons le monomère approprié "l'Acide téréphtalique" en dépolymérisant les bouteilles de PET usagée ce qui permettra de créer un écosystème durable et à boucle fermée pour un monde plus propre.

[1] Ghosal, K., & Nayak, C. (2022). Recent advances in chemical recycling of polyethylene terephthalate waste into value added products for sustainable coating solutions—hope vs. hype. *Materials Advances*, 3(4), 1974-1992.

Chapitre I :

*Rappel bibliographie sur les
polymères, les matières
plastiques et le PET*

I. GENERALITES SUR LES POLYMERES

I.1 Historique :

Les polymères ont une longue histoire qui remonte à l'Antiquité, où les peuples anciens utilisaient des polymères naturels tels que le caoutchouc et la soie. Cependant, ce n'est qu'à la fin du 19^e siècle que les polymères sont commencés à être étudiés de manière systématique.

En 1833, le chimiste allemand Édouard Simon a découvert la possibilité de synthétiser des polymères à partir de monomères organiques. Cependant, ce n'est qu'à la fin du 19^e siècle que les polymères sont commencés à être développés pour des applications pratiques.

En 1907, Leo Baekeland a inventé le premier polymère synthétique commercial, le Bakélite. Ce polymère thermodurcissable a été utilisé pour produire des pièces de machines et des composants électriques.

Dans les années 1920 et 1930, les polymères ont continué à se développer, avec l'invention de nouveaux polymères tels que le nylon, le polyéthylène et le polypropylène. Ces polymères ont été utilisés dans de nombreuses applications, notamment dans les industries textile, automobile et aéronautique.

Dans les années 1950 et 1960, les polymères ont connu un développement rapide, avec l'invention de nouveaux polymères tels que le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et le polyacrylonitrile (PAN). Ces polymères ont été utilisés dans de nombreuses applications, notamment dans les industries chimique, électronique et médicale.

Aujourd'hui, les polymères sont utilisés dans de nombreuses applications, notamment dans les industries textile, automobile, aéronautique, chimique, électronique et médicale. Les polymères sont également utilisés dans de nombreux

CHAPITRE I : Rappel bibliographie sur les polymères, les matières plastiques et le PET

produits de consommation, tels que les emballages, les jouets et les produits de soins personnels [1].

I.2 Définition d'un polymère :

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère (du grec monos : un seul ou une seule, et meros : partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes.

Dans la macromolécule suivante ...A-A-A-A-A-A-A..... =[-A-]_n l'unité constitutive est A ; elle est formée d'un groupe d'atomes qui se répète. À l'échelle moléculaire, quelques centaines nm, la plupart des macromolécules se présentent sous forme de « fils long et souples ». Les réactions chimiques permettant de passer d'un monomère A à la macro molécule [-A-]_n s'appellent polymérisation. Ainsi, l'éthylène (monomère) conduit par polymérisation par ouverture de la double liaison au polyéthylène (polymère)[-CH₂-CH₂]_n. La macromolécule peut comporter jusqu'à 50000 atomes de carbone, et pour de nombreux polymères commerciaux la masse molaire peut atteindre 1000000 g.mol. Certaines macromolécules deviennent ainsi visibles à l'œil nu (matériaux réticulés par exemple). La synthèse d'un polymère peut être assimilée à un jeu de construction dans lequel on dispose de pièces élémentaires mono, bifonctionnelles ou de fonctionnalité strictement supérieure à 2. On appelle fonctionnalité le nombre de liaisons que la pièce est capable d'établir avec une autre pièce. Quand les motifs associés sont identiques, on parle d'homopolymère. Sinon, ce sont des copolymères : bipolymères, terpolymères sont les plus communs [2].

I.3 Classification des polymères

I.3.1 Selon l'architecture :

La soudure des groupes moléculaires du monomère peut donner naissance à trois types principaux de macromolécules :

- Polymères linéaires.
- Polymères ramifiés.

CHAPITRE I : Rappel bibliographie sur les polymères, les matières plastiques et le PET

- Polymères réticulés

I.3.1.1 Polymères linéaires :

Un polymère linéaire est un polymère dans lequel les molécules sont constituées de plus ou moins longues chaînes d'atomes, cette chaîne est appelée chaîne principale.

En général sur certains atomes de cette chaîne sont attachées de petites chaînes, ces petites chaînes sont appelées chaînes secondaires. Les chaînes secondaires sont beaucoup plus courtes que la chaîne principale, elles ont normalement quelques atomes, alors que la chaîne principale en a quelques centaines ou quelques milliers [3].

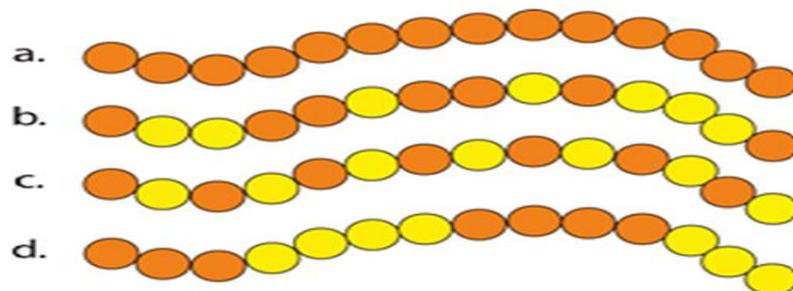


Figure I-1: polymère linéaire (a. homopolymère, b. copolymère statistique, c. copolymère alterné, d. :copolymère séquencé)

I.3.1.2 Polymères ramifiés :

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires [3].

CHAPITRE I : Rappel bibliographie sur les polymères, les matières plastiques et le PET

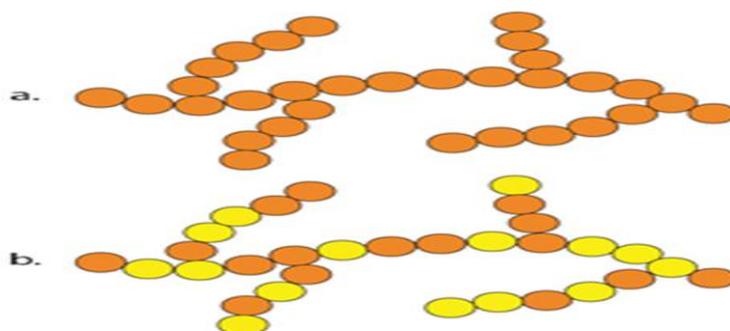


Figure I-2 : a. Homopolymère ramifié et **b.** Copolymère ramifié .

I.3.1.3 Polymères réticulés :

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation de réseau [3].

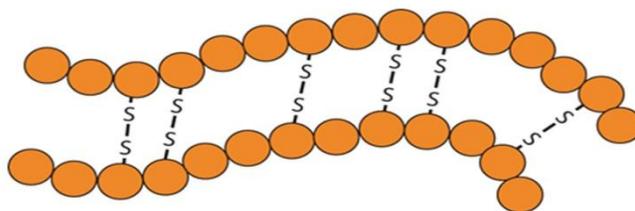


Figure I-3 : polymère réticulé

I.3.2 Selon la constitution chimique des chaînes

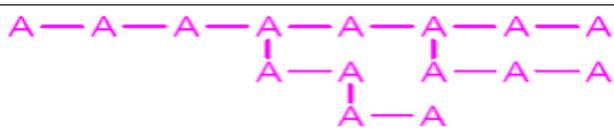
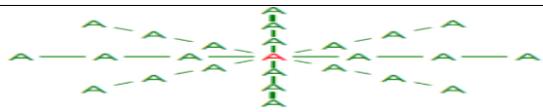
I.3.2.1 Homopolymère :

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'un seul type de motif monomère, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes.

Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve : les homopolymères linéaires, branchés et en étoilés. Les différents types d'homopolymères sont regroupés dans le **tableaux I.1** [4].

**CHAPITRE I : Rappel bibliographie sur les polymères, les
matières plastiques et le PET**

Tableau I-1 :Types d'homopolymères .

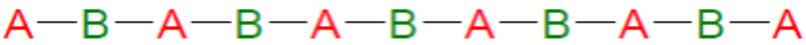
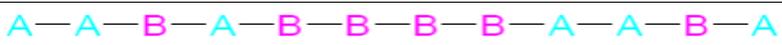
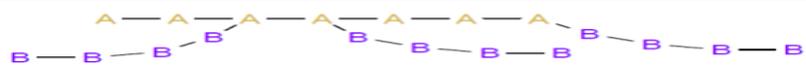
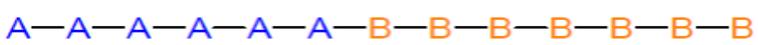
Type d'homopolymères	Forme de la chaîne polymérique
Homopolymères linéaires	
Homopolymères branches	
Homopolymères en étoilés	

I.3.2.2 Copolymères :

Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons : le mode statistique, alterné, séquencé et greffé.

A et B seront deux unités différentes du copolymère. Les différents types de copolymère sont résumés dans le **Tableau I.2 [4]**.

Tableau I-2: Types de copolymères.

Type de Copolymères	Forme de la chaîne polymérique
alterné	
statistique	
greffé	
Séquencé	

CHAPITRE I : Rappel bibliographie sur les polymères, les matières plastiques et le PET

I.3.3 Selon les propriétés thermiques :

I.3.3.1 Thermoplastiques :

Les polymères thermoplastiques sont des matériaux polymères qui peuvent être mis en forme à plusieurs reprises par chauffage et refroidissement, sans subir de modification chimique irréversible. Ils sont caractérisés par une transition vitreuse (T_v) en dessous de laquelle ils sont rigides et cassants, et une température de fusion (T_f) au-dessus de laquelle ils sont malléables et peuvent être mise en forme [5].

I.3.3.2 Thermodurcissables :

Les polymères thermodurcissables, également appelés polymères réticulés, sont des matériaux qui subissent une transformation irréversible lorsqu'ils sont soumis à une température élevée, entraînant la formation de liaisons covalentes entre les chaînes moléculaires. Cette réticulation thermique confère aux matériaux des propriétés mécaniques et thermiques améliorées, mais les rend également infusibles et insolubles [6].

I.3.3.3 Élastomères :

Les élastomères sont des matériaux polymères qui présentent une propriété élastique remarquable, c'est-à-dire la capacité de se déformer sous l'effet d'une force et de retrouver leur forme initiale lors de la suppression de cette force. Ils sont caractérisés par une structure moléculaire qui permet une grande mobilité des chaînes, ainsi qu'une forte résistance à la rupture. Les élastomères sont utilisés dans de nombreuses applications, notamment dans les industries du caoutchouc, des plastiques et des composites [7].

I.4 Propriétés des polymères

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques.

Les caractéristiques de résistance peuvent différer seulement d'un ordre de grandeur. Hormis les paramètres spécifiques ou matériaux (masse molaire, taux de

CHAPITRE I : Rappel bibliographie sur les polymères, les matières plastiques et le PET

ramification, mobilité des chaînes, taux de réticulation, ...), et les conditions extérieures (humidité, agents chimiques, température, vitesse de sollicitation, type et intensité des contraintes appliquées) [8].

I.4.1 Propriétés Thermiques des Polymères

I.4.1.1 Température de Transition Vitreuse (T_v) :

La température de transition vitreuse (T_v) est un point critique où le polymère passe d'un état vitreux rigide à un état caoutchouteux plus flexible. Par exemple, le polystyrène (PS) a une T_v d'environ 100°C , ce qui le rend rigide à température ambiante [9].

I.4.1.2 Température de Fusion (T_f) :

La température de fusion (T_f) est la température à laquelle les polymères cristallins ou semi-cristallins fondent. Le polyéthylène téréphtalate (PET), par exemple, à une T_m d'environ 250°C [9].

I.4.1.3 Stabilité Thermique :

La stabilité thermique d'un polymère est sa capacité à résister à la décomposition lorsqu'il est chauffé. Les polymères tels que le polytétrafluoroéthylène (PTFE) ont une excellente stabilité thermique et peuvent être utilisés à des températures élevées [9].

I.4.2 Propriétés Mécaniques des Polymères :

I.4.2.1 Résistance à la Traction :

La résistance à la traction mesure la force maximale qu'un polymère peut supporter avant de se rompre. Les polymères comme le polycarbonate (PC) et le polyéthylène haute densité (PEHD) ont une haute résistance à la traction [9].

I.4.2.2 Module de Young :

Le module de Young indique la rigidité d'un polymère. Par exemple, le polystyrène (PS) a un module de Young élevé, ce qui le rend rigide, tandis que le polyéthylène basse densité (PEBD) ont un module de Young plus bas qui le rend plus souple [9].

CHAPITRE I : Rappel bibliographie sur les polymères, les matières plastiques et le PET

I.4.2.3 Résilience :

La résilience est la capacité d'un polymère à absorber de l'énergie et à résister aux chocs sans se rompre. Les élastomères comme le caoutchouc naturel ont une résilience élevée [9].

I.4.2.4 Dureté :

La dureté mesure la résistance d'un polymère à la déformation permanente. Les polymères thermodurcissables comme les époxydes sont généralement très durs [9].

I.4.3 Propriétés Physiques des monomères et Polymères :

I.4.3.1 Densité :

La densité des polymères varie considérablement. Le polyéthylène (PE) a une faible densité (environ 0,94 g/cm³), tandis que le polycarbonate (PC) a une densité plus élevée (environ 1,2 g/cm³), la densité de l'acide téréphtalique est de 1,52 g/cm³ et le PET amorphe : La densité est généralement autour de (1,38) à (1,40 g/cm³) et le PET cristallin : La densité peut atteindre environ (1,45 g/cm³) [9].

I.4.3.2 Transparence :

Certains polymères, comme le polystyrène (PS) et le polycarbonate (PC), sont transparents et utilisés pour des applications nécessitant une clarté optique [9].

I.4.3.3 Conductivité Électrique :

La majorité des polymères sont des isolants électriques. Cependant, des polymères conducteurs, comme le polyaniline, sont utilisés pour des applications spécifiques nécessitant une conductivité électrique [9].

I.5 Types de synthèse des polymères

Selon le comportement cinétique et le mécanisme de la réaction qui conduit à la formation du composé macromoléculaire, on distingue traditionnellement deux types principaux de réactions de polymérisation : [10]

CHAPITRE I : Rappel bibliographie sur les polymères, les matières plastiques et le PET

- **Polymérisations par étapes**, le plus souvent appelées polycondensations, pour lesquelles la formation de la macromolécule résulte de la réaction par étapes entre fonctions réactives portées par les monomères [10].
- **Polymérisations en chaîne** pour lesquelles un centre actif initial unique (ion ou radical ou complexe organométallique) permet la formation d'une chaîne polymère [10].

I.5.1 Polymérisation par étapes :

La Polymérisation par étapes pour laquelle la formation de macromolécule résulte de réactions par étapes, entre les fonctions chimiques réactives portée par les molécules monomères ou polymères. Chaque molécule peut croître par réaction avec n'importe quelle autre molécule (monomère, dimère, ...) [11].

La formation de macromolécules résulte de réactions successives entre deux fonctions chimiques (X, Y...) portées par des molécules comportant au moins deux fonctions chimiques. Les réactions se produisent par simple chauffage ou en présence de catalyseur ; elles s'arrêtent lorsque l'on refroidit le milieu actif où lorsque l'un des réactifs initiaux est consommé par la réaction chimique. Les réactions qui éliminent à chaque étape des petites molécules comme H₂O, un alcool ou HCl..., sont appelées réactions de polycondensation [11].

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



CHAPITRE I : Rappel bibliographie sur les polymères, les matières plastiques et le PET

I.5.2 Polymérisation en chaîne :

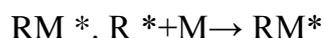
La polymérisation radicalaire suit un mécanisme de réaction en chaîne. L'espèce active est un radical libre, elle s'applique à un grand nombre de monomères. Elle se déroule en trois étapes : amorçage, propagation et terminaison [12].

- **Amorçage** (ou initiation) :

Dans le cas des polymérisations radicalaires, les plus courantes, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques.

-Décomposition de l'amorceur : La décomposition d'une molécule conduit à des radicaux R^* , Cette réaction est lente et se produit tout au long de la polymérisation.

-Addition du radical (R^*) sur le monomère M : cette réaction conduit à la formation du centre actif [12].



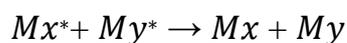
- **Propagation** :

La propagation se fait par additions successives de molécules de monomères sur la partie active de la chaîne croissante [12].



- **Terminaison** :

Les réactions de terminaisons sont celles qui conduisent à la destruction des centres actifs et à la fin des réactions de la croissance des chaînes [12].



**CHAPITRE I : Rappel bibliographie sur les polymères, les
matières plastiques et le PET**

I.6 Domaine d'application des polymères :

Tableau I-3: Principales applications industrielles des polymères vinyliques[12].

<u>Monomère</u>	<u>Polymère</u>	<u>Utilisation principale</u>
CH ₂ =CH ₂ éthylène	-[CH ₂ -CH ₂] _n - Polyéthylène ou polythène	Feuilles et films, sachets, articles déménagement, jouets,..
CH ₂ =CH-CH ₃ Propène ou propylène	-[CH ₂ -CH(CH ₃)] _n - polypropylène	Fibres pour tapis, emballage, jouets, articles de ménage, articles moulés pour voitures
CH ₂ =C(CH ₃) ₂ isobutène	-[CH ₂ -C(CH ₃) ₂] _n - polyisobutylène	Adhésifs
CH ₂ =CHCl Chlorure de vinyle	-[CH ₂ -CHCl] _n - chlorure de polyvinyle ou PVC	Tuyaux de plastique, sanitaire, carrelages ,disques ,revêtements
CH ₂ =CCl ₂ 1,1-dichloroéthène Ou vinylidène	-[CH ₂ -CCl ₂] _n - Chlorure de polyvinylidène, Ou PVDC	Emballages alimentaires
CH ₂ =CH(Ar) Styrène ou vinylbenzène	-[CH ₂ -CH(Ar)] _n - polystyrène	Emballages, isolation, Jouets, mousses, lentilles ameublement,
CH ₂ =CHCN acrylonitrile	-[CH ₂ -CH(CN)] _n - Polyacrylonitrile , Orlon,...	Fibres textiles
CH ₂ =CH(OOC- CH ₃) Acétate de vinyle	-[CH ₂ -CH(OOC-CH ₃)] _n - (acétate de polyvinyle)	Adhésifs , peintures

II. Matière plastique :

Le matériau plastique est composé entre autre d'un polymère synthétique qui est défini comme une macromolécule composée d'une succession covalente de molécules, appelées aussi monomères. Les polymères plastiques sont classés en trois grandes catégories : les thermodurcissables, les thermoplastiques et les élastomères. La différence principale entre ces catégories de polymères est due à la manière dont est créé le polymère à partir du monomère. Les thermodurcissables sont des plastiques qui possèdent des liaisons chimiques covalentes, c'est-à-dire très fortes et qui ont des formes tridimensionnelles. Ces plastiques sont mis en forme sous l'action de la chaleur et cette transformation est irréversible. Contrairement aux thermodurcissables, les thermoplastiques ont une structure linéaire et peuvent être modelés de manière réversible. En effet, à forte température ces polymères deviennent malléables et la diminution de la température les rend solides. La fabrication des élastomères a la propriété de rendre ces plastiques élastiques c'est-à-dire qu'ils reviennent à leur état initial après étirement. Les polymères thermoplastiques sont les plus abondants car ils représentent 90% des applications des polymères plastiques [13].

L'élaboration de polymères plastiques nécessite plusieurs étapes avant d'obtenir le produit final. Les deux étapes finales sont la polymérisation et la polycondensation. La polymérisation consiste à lier les monomères entre eux de manière linéaire afin de créer la chaîne polymérique, le tout à l'aide d'un catalyseur. La polycondensation consiste à enlever les petites molécules, l'eau par exemple, pour former le polymère par condensation chimique. Lors de la création des polymères plastiques, d'autres substances sont ajoutées incluant des additifs plastiques. Ces derniers sont des produits chimiques qui confèrent des propriétés désirées aux polymères plastiques ou qui sont incorporés afin de faciliter la fabrication de la matière plastique. Les additifs plastiques sont principalement utilisés pour leurs propriétés de plastifiants, retardateurs de flammes, stabilisants, antioxydants ou pigments. Le type et la quantité d'additifs Plastiques incorporés dans un polymère dépend principalement des propriétés attendues du produit final [13].

CHAPITRE I : Rappel bibliographie sur les polymères, les matières plastiques et le PET

La matière plastique tient une place importante dans la société, que ce soit dans le domaine domestique ou industriel. Les propriétés multiples de ce matériau, comme sa robustesse, sa légèreté, sa durabilité, son faible coût et sa facilité de production, en font un matériau utilisable au quotidien par tous et dans de nombreux domaines d'applications. La création du premier polymère synthétique par L. Baekeland date de 1909. La production de matière plastique est en constante augmentation depuis les années 1950 (**figureII.1**).



Figure II-1: Production mondiale de matière plastique (en Mt) entre 1950 et 2015 [13].

Cette production inclut la production de résine et la production de fibres plastiques. En 2016, la production mondiale de plastique (hors fibres) a atteint 335 millions de tonnes, ce qui a représenté une augmentation de 49% depuis 2004 où la production était de 225 millions de tonnes. Il est important de noter que ces chiffres n'ont pas pris en compte les fibres synthétiques. En effet, en 2013 la production de fibre synthétiques était de 54 millions de tonnes, ce qui peut représenter en fonction des années une sous-estimation de la production plastique de 15 à 20% en comparaison avec les données de Plastics Europe (Industrievereinigung Chemiefaser, 2013 ; Plastics

CHAPITRE I : Rappel bibliographie sur les polymères, les matières plastiques et le PET

Europe, 2018). Les estimations prédisent un doublement de la production mondiale de matière plastique d'ici à 2025, si aucune mesure de réduction n'est prise.

Sur la cinquantaine de polymères plastique différents, seuls six sont produits de manière industrielle. Ces polymères plastiques sont aussi appelés les polymères de commodité ou de grande diffusion et sont les suivants : le Polyéthylène (PE) (comprenant le Polyéthylène Haute Densité (PEHD) et le Polyéthylène Basse Densité (PEBD)), le Polypropylène (PP), le Polystyrène (PS), le Polychlorure de vinyle (PVC), le Poly (téréphtalate d'éthylène) (PET) et le Polyuréthane (PUR). Parmi ces six polymères seuls le PUR est un plastique thermodurcissable. Ces six polymères, appelés aussi « Big Six », représentaient plus de 80% de la demande de plastique en Europe en 2016.

Après son utilisation à usage unique ou non, l'objet plastique devient caduque et peut être recyclé, incinéré pour produire de l'énergie, placé en décharge ou jeté hors des flux de déchets officiels pour se retrouver dans l'environnement. En 2016, en Europe, 27,1 millions de tonnes de plastiques se trouvaient dans les flux de déchets officiels dont 27,3% se trouvaient en décharge, 31,1% étaient recyclées et 41,6% étaient incinérées. Concernant les emballages plus spécifiquement, en 2013 sur les 78 millions de tonnes mondialement produites, 40% se trouvaient en décharge, 14% étaient collectés pour recyclage, 14% étaient incinérés et les 32% restantes sortaient des flux des déchets, polluant ainsi l'environnement. De manière cumulative et entre 1950 et 2015 sur une production totale de 8,3 milliards de tonnes de plastiques, il a été estimé que 4,9 milliard de tonnes (60%) de cette production se sont retrouvées en décharge, 600 millions de tonnes (9%) de plastiques ont été recyclées et 800 millions de tonnes (12%) de plastiques ont été incinérée. En Europe, entre 2006 et 2016, la part du recyclage a augmenté de 79% passant de 4,7 à 8,4 millions de tonnes. De manière globale, les déchets plastiques suivent les flux officiels de fin de vie avec néanmoins une partie qui termine dans l'environnement. Il est tout de même important de signaler que les proportions de déchets plastiques en décharge, incinérées ou recyclées, sont très dépendantes du pays considéré. En effet, il a été estimé qu'en 2010 seulement cinq pays

CHAPITRE I : Rappel bibliographie sur les polymères, les matières plastiques et le PET

(Chine, Indonésie, Philippines, Vietnam et Sri Lanka) sur 192 étaient responsables de 50% des déchets plastiques terminant leurs vies dans l'environnement. De plus, il a été estimé qu'entre 1,15 et 2,41 millions (min – max) de déchets plastiques pénètrent chaque année dans l'environnement marin via les rivières [13].

II.1 Consommation de matière plastique en Algérie :

En termes de consommation de cette matière dans notre pays, une augmentation de 11 % par an a été enregistrée durant ces dix dernières années, passant d'un usage de 10 kg par habitant en 2007 à 23 kg en 2017, avec une estimation de 25,8 kg en 2020, 60 % de cette consommation est consacrée aux emballages, 20% au secteur du bâtiment et de la construction et le reste à d'autres industries **figure II.2**.

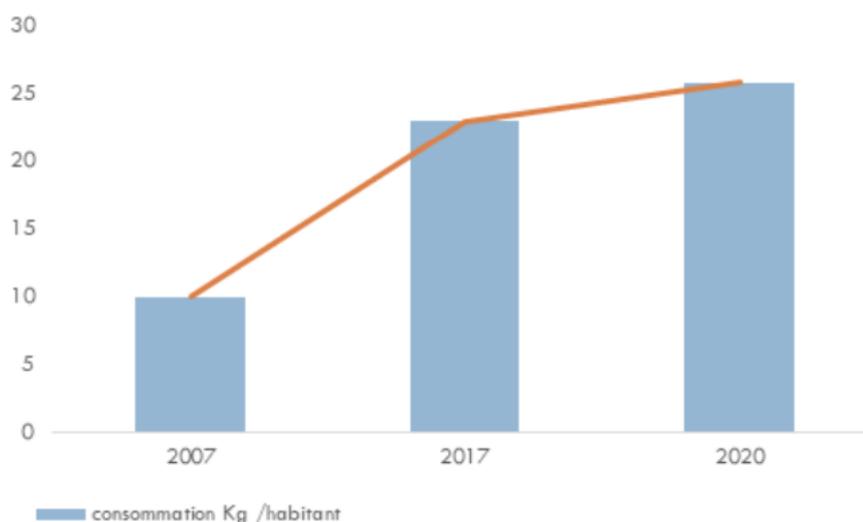


Figure II-2 : courbe démontrant l'augmentation de la consommation du plastique en Algérie[14].

Économiquement, selon les chiffres du Centre National de l'Informatique et des Statistiques (CNIS), L'Algérie a importé près de 2,03 milliards de dollars d'intrants pour l'industrie de plastique en 2017, contre 1,9 milliards de dollars en 2016 et 1,7 milliards en 2015[14].

II.2 Plastiques à usage unique dans les DMA :

Selon une campagne nationale de caractérisation menée par l'Agence Nationale des déchets entre avril 2018 et mars 2019, couvrant les trois zones bioclimatiques (Nord, Semi-aride et Aride), les déchets plastiques représentent 15,31% des Déchets Ménagers et Assimilés (DMA) générés annuellement, soit environ 2,1 millions de tonnes. Parmi ces déchets plastiques, le PEBD est majoritaire avec près de 8,14%, suivi du PET qui représente environ 3,57% de la quantité globale de déchets produites [14].

III. Polyéthylène téréphtalate(PET)

III.1 - Synthèse

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polyester linéaire dont l'unité de répétition est représentée par la **figure III.1**.

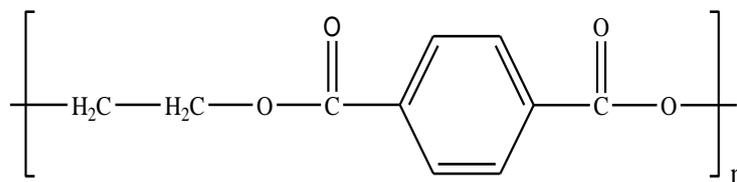


Figure III-1 : Motif de répétition du polyéthylène téréphtalate.

La présence d'un groupement rigide dans le squelette de la chaîne a une importance capitale sur la cohésion du polymère. Sa structure chimique lui confère ainsi une grande rigidité. Le PET peut être produit par différentes voies de synthèse. Nous n'en décrivons que les principales utilisées dans l'industrie : [15]

- l'estérification de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol ;
- la transestérification du diméthyle téréphtalate et de l'éthylène glycol.

Ces deux réactions se déroulent en deux étapes : la pré-polycondensation et la polycondensation. Mais la dernière voie de synthèse est la plus couramment utilisée car la purification du polymère est plus facile.

III.1.1 Estérification :

La prépolycondensation de l'acide téréphthalique (TA) et de l'éthylène glycol (EG) ne nécessite pas la présence d'un catalyseur puisque les groupements acides carboxyliques du TA sont réactifs et catalytiques (**figureIII.2**). La réaction se fait néanmoins à haute température (230- 260°C) et sous vide (0,3-0,5 MPa) jusqu'à ce que le rapport [EG]/[TA] soit compris entre 1,3 et 1,5. L'eau et l'EG en excès sont alors éliminés à la fin de cette réaction qui dure entre 3 et 4h. La réaction ne nécessite pas l'utilisation d'un catalyseur métallique [16].

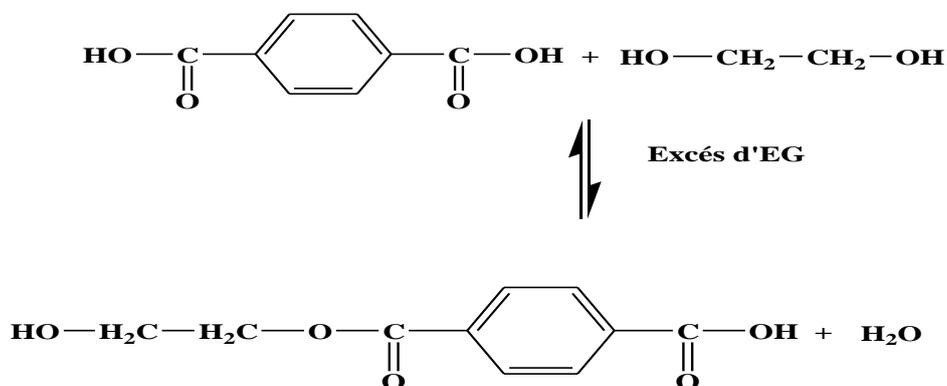


Figure III-2 : Réaction d'estérification entre l'acide téréphthalique et l'éthylène glycol.

L'étape de polycondensation est commune aux deux voies de synthèse. Elle est catalysée par des sels métalliques, essentiellement par Sb_2O_3 et GeO_2 . La réaction a lieu entre 280 et 300°C, sous vide (10-50 Pa), et par élimination progressive de l'excès en EG. La viscosité du mélange augmente fortement au cours de la polymérisation, ce qui nécessite l'augmentation de la température en cours de réaction. Cela génère des réactions secondaires qui peuvent modifier fortement les propriétés du polymère obtenu.

III.1.2 Transestérification :

Quand les réactifs (DMT et EG) sont en présence, le mélange est porté à une température variante entre 160 et 180°C, sous vide. L'addition d'un catalyseur (sel métallique) est nécessaire (**figureIII.3**). Lorsque le rapport [EG]/[DMT] (diméthyle téréphthalate) est compris entre 1,7 et 2, le catalyseur

CHAPITRE I : Rappel bibliographie sur les polymères, les matières plastiques et le PET

est désactivé pour éviter une augmentation de la vitesse de dégradation thermique du polymère. À la fin de la réaction, les excès en EG et en méthanol sont distillés [17].

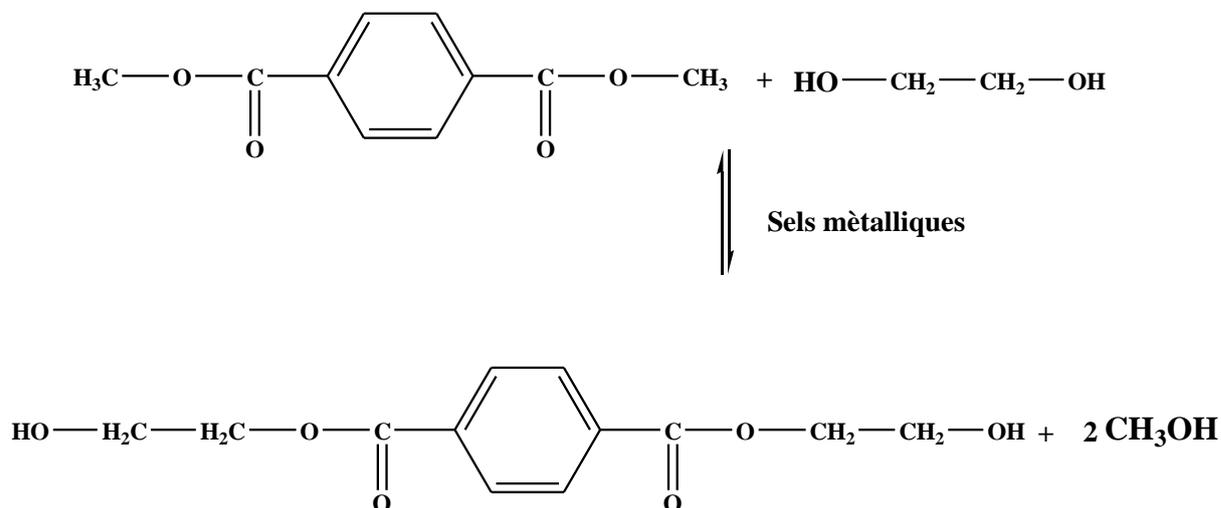


Figure III-3 : Réaction de transestérification entre le diméthyle téréphtalate et l'éthylène glycol

L'étape de polycondensation se différencie de l'étape de transestérification par ses produits de réaction. La première étape est caractérisée par la formation de méthanol alors que la deuxième entraîne la formation d'éthylène glycol.

III.1.2.1 Polycondensation à l'état solide :

La polycondensation à l'état solide permet d'augmenter la masse molaire – en d'autres termes la viscosité – du polymère sans qu'il ne soit soumis à de hautes températures, évitant ainsi les réactions parasites de dégradation des chaînes. Le polymère est porté à une température comprise entre la température de transition vitreuse et la température de fusion, permettant ainsi la mobilité des chaînes et la diffusion de monomères encore présents dans le matériau. La polycondensation à l'état solide se fait en présence d'un catalyseur métallique, souvent de même nature que la polycondensation à l'état fondu [18].

Il est également possible de favoriser la polycondensation du polymère par gonflement dans un solvant [19]. Celui-ci ne doit pas mener à la solubilisation

CHAPITRE I : Rappel bibliographie sur les polymères, les matières plastiques et le PET

totale du polymère. Le gonflement permet ainsi d'augmenter la surface spécifique des paillettes de PET et favorise le contact avec des zones réactives telles que les fins de chaînes acides carboxyliques. L'utilisation d'un Solvant permet d'obtenir de grandes masses, mais nécessite l'utilisation de hautes températures – entre 200 et 240°C selon les solvants.

III.2-Propriétés du PET

III.2.1 -Propriétés physiques et chimiques :

Le PET est un matériau dur présentant une bonne stabilité dimensionnelle. Il présente de bonnes propriétés barrières aux gaz (O₂ et CO₂), dont les diffusivités sont très faibles. Le PET possède une excellente résistance chimique aux acides concentrés et dilués, aux alcools, aux cétones, aux graisses et aux huiles, mais s'hydrolyse en présence de produits alcalins. Il présente une bonne résistance aux ultraviolets et une exceptionnelle transmission ; son indice de réfraction se trouve dans l'intervalle 1,58-1,64 [20.21].

III.2.2 -Propriétés thermiques :

Le PET peut se trouver sous la forme amorphe ou semi-cristalline. Sa densité varie de 1,30 à 1,40. L'analyse thermique DSC du PET permet de montrer la présence de trois transitions principales, comme l'indique la **figure III.4** La première est la transition vitreuse. Elle est réversible et correspond à une variation de la mobilité moléculaire des chaînes de la phase amorphe. En dessous de la température de transition vitreuse (T_g), située généralement vers 80°C, le polymère est figé par des interactions physiques fortes. Au-dessus, la mobilité moléculaire augmente (phénomène endothermique) et il devient caoutchoutique ; ses propriétés élastiques augmentent et il devient moins rigide. Cette seconde transition apparaît vers 145°C et correspond à une recristallisation du PET amorphe dont le maximum du pic de cristallisation correspond à la température de cristallisation (T_c). Cette transition exothermique apparaît pour des matrices dont le taux de cristallinité initial est relativement faible et disparaît progressivement lorsqu'il augmente. Enfin, la troisième transition est endothermique et

CHAPITRE I : Rappel bibliographie sur les polymères, les matières plastiques et le PET

se situe vers 260-270°C. Elle correspond à la fusion des cristallites à la température de fusion (T_f) du PET [20.21].

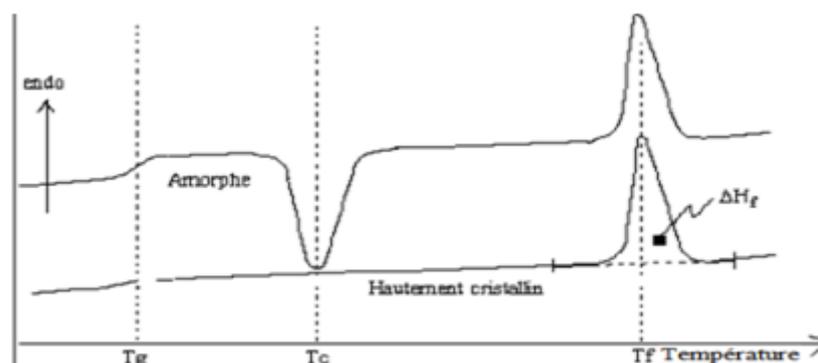


Figure III-4: Thermogramme DSC du PET [21].

III.2.3 -Propriétés thermomécaniques :

Le PET est principalement utilisé à la température ambiante. Il se présente dans un état vitreux et apparaît comme un matériau rigide. A la température de transition vitreuse, ses propriétés mécaniques chutent de façon importante. Au-dessus de T_g , la mobilité plus importante des chaînes permet, par exemple, l'étirage et l'orientation du polymère par soufflage lorsqu'il est amorphe. La cristallisation et l'orientation du PET au-dessus et au-dessous de T_g augmentent ses propriétés mécaniques. Lorsque le PET est amorphe, son module mécanique augmente vers 145°C, conséquence de la recristallisation pendant le chauffage [21.22].

III.3 Dégradation du PET :

Le PET possède, par rapport à nombre de polymères, une bonne tenue thermique ($< 150^\circ\text{C}$) permettant son utilisation à chaud (plats pour fours micro-ondes). Cependant, la mise en œuvre à l'état fondu du PET a pour conséquence de favoriser les réactions de dégradation et de condensation, responsables respectivement de la rupture des chaînes macromoléculaires ainsi que du réarrangement structural. A ces réactions de dégradation viennent s'ajouter des décompositions par hydrolyse en présence d'eau dans le matériau ou par oxydation en présence d'oxygène dans l'extrudeuse [20.23].

CHAPITRE I : Rappel bibliographie sur les polymères, les matières plastiques et le PET

réactions. Les premiers intermédiaires réactifs formés à partir des deux types de groupements méthylène sont montrés par les réactions indiquées dans la **figure III.6**. Les produits de l'oxydation résultent enfin des réactions de ces intermédiaires avec les hydroperoxydes ou des interactions des radicaux libres [26.18.27].

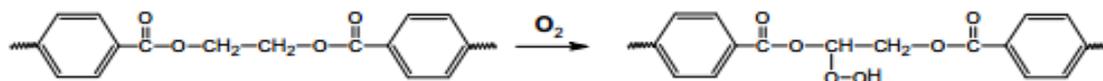


Figure III-6 : Dégradation thermo-oxydative du PET[20].

III.3.3 Dégradation hydrolytique :

Lors de la mise en œuvre à l'état fondu du PET, la présence d'eau dans la matrice PET peut causer des dégradations hydrolytiques très importantes, se caractérisant par un processus réversible (hydrolyse/polycondensation) de coupures de chaînes et par la formation de groupements terminaux acides carboxyliques et alcools, comme c'est représenté sur la **figure III.7** [28.29]. Cette réaction est auto-catalysée par les groupements acides carboxyliques se trouvant aux extrémités des chaînes du PET. La vitesse de la réaction de l'hydrolyse du PET augmente avec l'augmentation de la température au-dessus de 160°C. Mais du moment que le PET est transformé à des températures supérieures à 250°C, à cet intervalle de température la vitesse de l'hydrolyse est 10000 fois plus importante que celle à 115°C. L'élimination de l'humidité est un paramètre important pour la transformation du PET recyclé, en particulier [26]. L'hydrolyse du PET se traduit par des coupures de chaînes au niveau des fonctions esters [28]. Ce type de dégradation est généralement très lent à température ambiante, du fait de la faible vitesse de l'acte chimique élémentaire et d'une diffusion lente de l'eau au sein de la matrice polymère. Cette diffusion de l'eau s'effectue exclusivement dans les zones amorphes du PET et par conséquent, les zones cristallines sont insensibles à l'hydrolyse jusqu'à un certain degré d'avancement de la dégradation. La dégradation hydrolytique du PET entraîne une chute plus ou moins importante de sa

CHAPITRE I : Rappel bibliographie sur les polymères, les matières plastiques et le PET

viscosité et donc de ses propriétés. La **figure III.8** montre l'effet de présence de l'humidité sur la résistance aux chocs du PET [26.20].

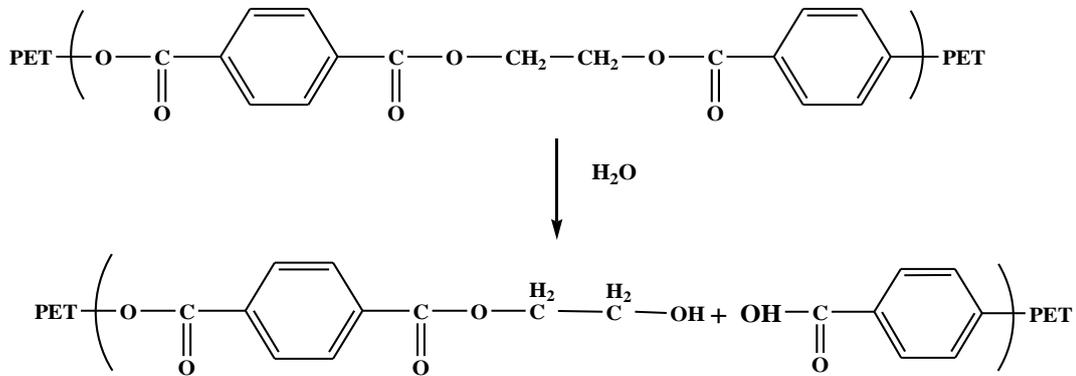


Figure III-7 : Dégradation du PET par hydrolyse [15].

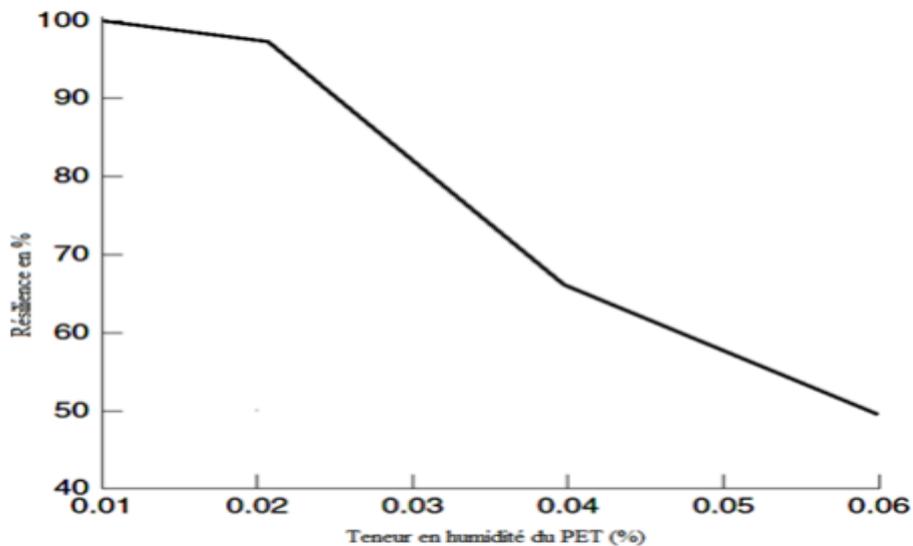


Figure III-8: Évolution de la résistance aux chocs du PET en fonction de la teneur en humidité résiduelle[20].

III.4-Application du PET

Les principales applications du PET sont :

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

La principale application hors fibres du PET est la fabrication de bouteilles pour les boissons et l'emballage des produits alimentaires. Sa première application sous forme de bouteilles date de 1984 et depuis cette année, il est devenu le matériau de choix dans le domaine du flaconnage et de l'emballage [5].

Autres utilisations courantes

- Bouteilles recyclables (contrairement au polychlorure de vinyle PVC), le PET est étanche au CO₂, d'où son utilisation pour les bouteilles de limonade et autres boissons effervescentes),
- Rembourrage de peluches et de coussins,
- Fibres textiles dites polaires pour la confection de vêtements (notamment à base de PET recyclé),
- Emballages résistant au four,
- Revêtement ajouté sur le papier aluminium pour éviter le contact avec les aliments,
- Lunettes d'observation des éclipses de soleil,

***CHAPITRE I : Rappel bibliographie sur les polymères, les
matières plastiques et le PET***

- Films transparents à base coût pour les applications d'optique (écrans LCD, instruments),
- Emballages de jetables de toutes sortes (boites pour les salades, plateaux de présentation, ...etc.),
- Plaques imprimées puis thermoformées pour la fabrication d'enseignes lumineuses [5].

- [1] **Liu, J.** (2015). « Étude des propriétés des polymères », Université de Californie, Los Angeles.
- [2] **Fellah, M.** (2018). « *La Science Des Polymères : Matériaux polymères, Structures, propriétés et applications* ». Éditions universitaires européennes.
- [3] **Ruyter I.E.** (1985). « Monomer systems and polymerization », dans: Vanherle G., Smith D. C., Ed. Posterior Composite Resin Dental. Netherland : Peter Szulc Publishing Co, 109- 135.
- [4] **Jouenne, S.** 2005. « Polymères supramoléculaires semi-cristallins à base de Polyamides et PMMA » Thèse de Doctorat, option chimie et physicochimie des polymères, Université Pierre et Marie Curie, paris.
- [5] **SaiterJ. -M.** (2007). « Les polymères thermoplastiques », dans « Techniques de l'ingénieur », Traité Plasturgie et Caoutchouc, P 130.
- [6] **Bourbigot, S., & Flambard, X.** (2002). « Les polymères thermodurcissables : propriétés et applications ». *Matériaux& Techniques*, 90(3), 33-44.
- [7] **Bhowmick, A. K.** (2001). « Étude des propriétés élastiques des élastomères », Université de Lyon.
- [8] **Serge E et L'oraine D.** (2012). « Introduction à la physique des polymères » deuxième édition, des node, paris.
- [9] **Durand, P.** (2017). « Étude des propriétés thermiques, mécaniques et physiques des polymères pour des applications industrielles ». Université de Lyon.
- [10] **Fontanille, M., & Guyot, A.** (2009). « *Polymérisation* ». Ed. Techniques Ingénieur.
- [11] **Patrick, C., & Isabelle, E.** (2005). « Physique des polymères tome i structure, fabrication », emploi. *Hermann Éditeurs des Sciences et des Arts : Paris*, 42...
- [12] **Chassanieux, C., Lefebvre, H., & Pascual, S.** (2008). « *L'indispensable en Polymères* ». Éditions Bréal.

- [13] **Hermabessiere, L.** (2018, November). Les microplastiques et leurs additifs dans les produits de la pêche : développements méthodologiques et prévalence. Université du Littoral Côte d'Opale.
- [14] L'agence national des déchets rapport sur les dechets plastiques en Algérie
- [15] **E. MARECHAL, P.H. GEIL, V.B. GUPTA, Z. BASHIR.** (2002). «Handbook of thermoplastic polyesters». Volume 1: Homopolymers and copolymers, Edité par Stoyko FAKIROV, WILEY-VCH, Allemagne, 753 p.
- [16] **Nait-Ali, K. L.** (2008). « *Le PET recyclé en emballages alimentaires : approche expérimentale et modélisation* », (Doctoral dissertation, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc).
- [17] **Kokkalas, D. E., Bikiaris, D. N., & Karayannidis, G. P.** (1995). « Effect of the Sb₂O₃ catalyst on the solid-state post polycondensation of polyethyleneterephthalate ». *Journal of applied polymer science*, 55(5), 787-791.
- [18] **Tate, S., Watanabe, Y., & Chiba, A.** (1993). «Synthesis of ultra-high molecular weight poly (ethylene terephthalate) by swollen-state polymerization». *Polymer*, 34(23), 4974-4977.
- [19] **Gouissem, L.** (2015). « *Étude de l'effet des paramètres de transformation et des extenseurs de chaînes sur les propriétés du poly (éthylène téréphtalate) (PET) recyclé* », (Doctoral dissertation, Université Ferhat Abbas).
- [20] **Pennarun, P. Y.** (2001). « *Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles* », (Doctoral dissertation, Université de Reims-Champagne Ardenne).
- [21] **Zaki, O.** (2008). « *Contribution à l'étude et la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène* », (Doctoral dissertation, Université Paris-Est).

- [22] McNeill, I. C., & Bounekhel, M. (1991). «Thermal degradation studies of terephthalate polyesters: 1. Poly (alkylene terephthalates) ». *Polymer Degradation and stability*, 34(1-3), 187-204.
- [23] Saha, B., & Ghoshal, A. K. (2005). «Thermal degradation kinetics of poly (ethylene terephthalate) from waste soft drinks bottles». *Chemical Engineering Journal*, 111(1), 39-43.
- [24] Cooney, J. D., Day, M., & Wiles, D. M. (1983). «Thermal degradation of poly (ethylene terephthalate): a kinetic analysis of thermogravimetric data». *Journal of Applied Polymer Science*, 28(9), 2887-2902.
- [25] Scheirs, J., & Long, T. E. (Eds.). (2005). «*Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters*». John Wiley & Sons.
- [26] S. A. Jabarin et E. A. Lofgren. (1984). «Thermal stability of polyethylene terephthalate», *Journal of Polymer Engineering and Science*, Vol. 24, 13.
- [27] Launay, A., ThomINETTE, F., & Verdu, J. (1999). «Hydrolysis of poly (ethylene terephthalate). A steric exclusion chromatography study. *Polymer degradation and stability*», 63(3), 385-389.
- [28] Pirzadeh, E., Zadhoush, A., & Haghghat, M. (2007). «Hydrolytic and thermal degradation of PET fibers and PET granule: The effects of crystallization, temperature, and humidity». *Journal of applied polymer science*, 106(3), 1544-1549.

Chapitre II :

Recyclage des bouteilles en

PET

I. Recyclage des bouteilles en PET

I.1 Introduction

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polymère semi-cristallin largement utilisé dans la fabrication de bouteilles de consommation, qui présente des propriétés mécaniques et chimiques remarquables. Cependant, le recyclage de ce matériau par transformation à l'état fondu a été l'objet de nombreuses études visant à limiter les processus de dégradation qui entraînent la perte des propriétés macroscopiques du polymère. Malgré l'intérêt porté à ce matériau, sa reconversion dans le domaine de l'emballage alimentaire est encore très limitée en raison de performances insatisfaisantes après mise en œuvre et de réglementations très strictes en matière de sécurité sanitaire, notamment en ce qui concerne la migration des contaminants due à la dégradation des matériaux qui peut affecter la qualité des aliments emballés [1]. C'est pourquoi d'autres voies de valorisation du PET issu des décharges, notamment sous forme de fibres, émergent. En Algérie, le recyclage des déchets est en retard, avec seulement 5 % des 13,5 millions de tonnes de déchets générés chaque année qui sont recyclés, principalement pour récupérer des plastiques, alors que 60 % pourraient l'être [2]. Bien que notre pays ait mis en place une stratégie de préservation de l'environnement au début des années 2000, soutenue par une batterie de lois et de mesures coercitives, ces mesures tardent à prendre forme sur le terrain. Dans ce contexte, nous, en tant qu'universitaires, souhaitons contribuer à la prise de conscience et au changement des cultures concernant la protection de l'environnement. Dans la présente étude, nous nous proposons de développer des matériaux à base de polyéthylène téréphtalate issus du recyclage chimique de bouteilles en polyéthylène téréphtalate (PET), l'une des plus grandes sources de déchets plastiques.

I.2 Valorisation de matière plastique :

La valorisation des matières plastiques est devenue un enjeu à la fois écologique, puisque le volume des déchets, produits par an et par habitant dans les pays développés n'a cessé d'augmenter au cours de ces dernières années, créant une véritable problématique écologique par la pollution de l'air et des sols, elle est aussi un enjeu industriel et économique important puisque le gisement des emballages ménagers mondial représente des millions de tonnes dans la partie majeure sont des bouteilles de plastiques à recycler. Pour cela différentes voies de valorisation ont été envisagées [3].

I.3 Récupération de la valeur du PET :

La technologie de recyclage a été développée comme une alternative à la mise en décharge traditionnelle. La valeur du PET peut être récupérée par quatre méthodes principales : primaire (re-extrusion), secondaire (mécanique), tertiaire (chimique) et quaternaire (récupération d'énergie). Chacune de ces méthodes offre ses propres avantages et inconvénients en termes de coût, de qualité et d'empreinte environnementale [4].

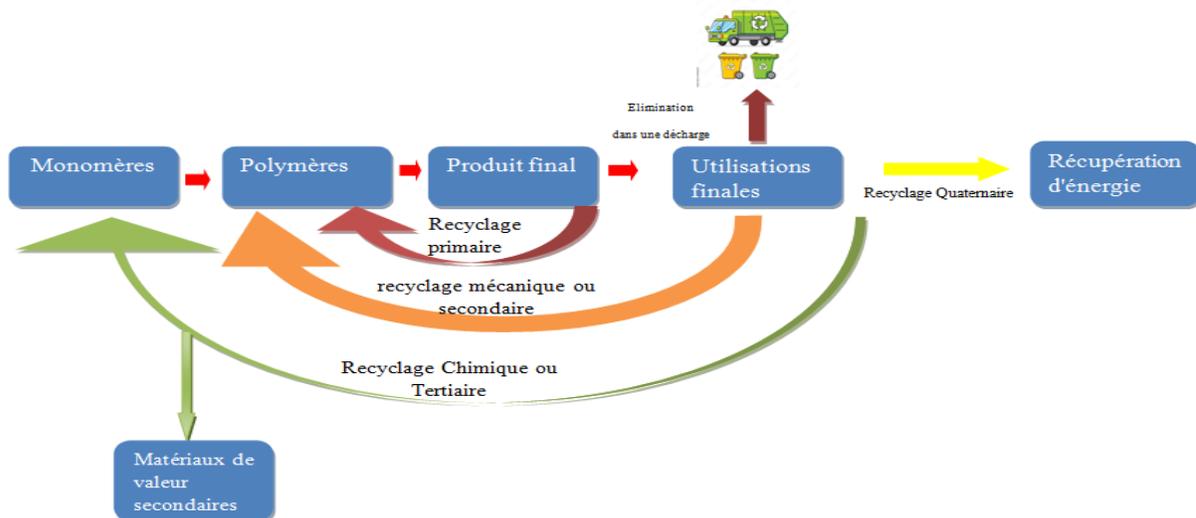


Figure I-1: Quatre méthodes de recyclage de PET[5].

I.3.1 Récupération de PET par recyclage primaire (re-extrusion) :

Le processus de recyclage le plus populaire et le plus simple est le recyclage primaire en raison de sa facilité d'accès et de son faible coût. Le recyclage primaire concerne la réutilisation des matériaux dans leur forme d'origine. Cependant, le principal problème associé au recyclage primaire est la limitation de leur utilisation après un certain nombre de cycles, car avec le temps, leurs propriétés matérielles se détériorent [6].

I.3.2 Récupération de PET par recyclage secondaire (mécanique) :

Dans le processus de recyclage secondaire, on utilise généralement des polymères thermoplastiques en raison de leur capacité à être refondus et retraités en produits finis.

Le recyclage mécanique n'implique aucune altération de la structure polymère pendant les étapes de traitement. Le recyclage secondaire ou mécanique, aussi appelé recyclage physique, consiste à couper, déchiqueter ou laver des déchets polymères pour obtenir des granulés, des flocons ou des pellets de qualité adaptée aux besoins, puis à les fondre pour fabriquer le nouveau produit par extrusion. Il a été observé que, pour obtenir de meilleures propriétés physiques et chimiques des plastiques recyclés, il est parfois nécessaire de mélanger des plastiques vierges dans certaines parties. Cependant, le principal inconvénient associé au processus de recyclage secondaire est la détérioration des propriétés physicochimiques des plastiques à chaque cycle, en raison de la baisse du poids moléculaire à chaque étape de recyclage et de l'hétérogénéité présente dans les déchets plastiques. La diminution du poids moléculaire des plastiques recyclés se produit pour de nombreuses raisons, telles que les réactions de rupture de chaîne pendant le retraitement thermique, et la présence d'impuretés acides et de molécules d'eau. Pour éviter les réactions de rupture de chaîne, le séchage intensif des déchets plastiques après lavage et nettoyage, l'utilisation d'extenseurs de chaîne et le retraitement sous vide sont recommandés [7].



Figure I-2:Boucle de recyclage des bouteilles en PET[8].

I.3.2.1 Utilisation du PET recyclé mécaniquement

Comme cela a été exposé précédemment, le recyclage mécanique des bouteilles en plastique conduit à une régénération du PET sous forme de paillettes après purification. Ces paillettes peuvent être alors réutilisées pour l'élaboration d'un objet. Les différents domaines d'utilisation de ces paillettes sont présentés sur la **figure I.3**.

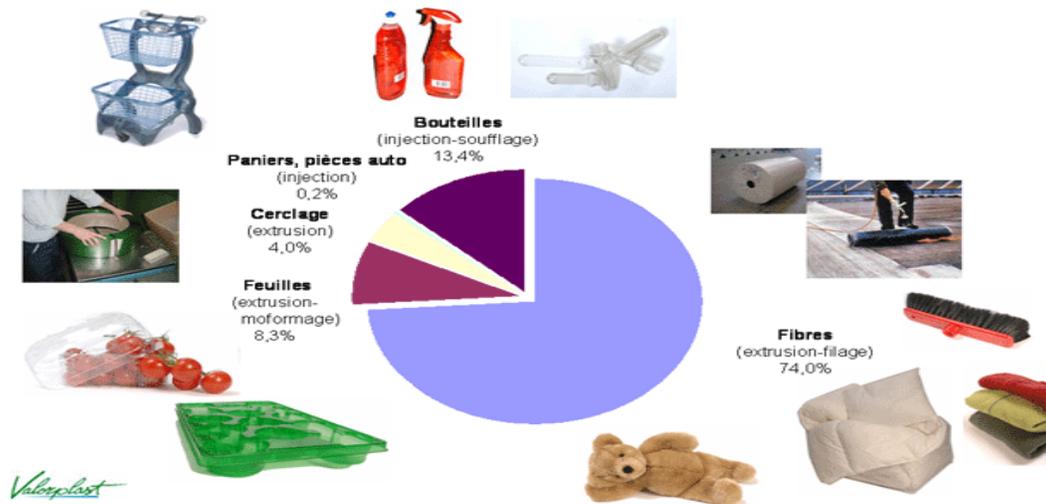


Figure I-3: Domaines d'utilisation des paillettes de PET recyclé mécaniquement.

I.3.3 Récupération de PET par recyclage chimique :

Cette méthode consiste à dépolymériser le PET afin de récupérer ses monomères qui sont principalement l'acide téréphtalique (TPA), le diméthyle téréphtalate (DMT) et le monoéthylène glycol (MEG). La méthode permet aussi d'obtenir des oligomères par une dépolymérisation partielle du polymère. Le recyclage chimique du PET peut se faire suivant plusieurs procédés : l'hydrolyse, la méthanolyse, ou la glycolyse. En effet, la dépolymérisation du PET est possible grâce à la réversibilité de la transestérification dont l'équilibre est déplacé dans le sens de la dépolymérisation en excès de produit de la réaction.

L'hydrolyse peut s'effectuer sous catalyse acide ou basique. L'hydrolyse à catalyse acide développée par Pusztaszeri utilise un mélange d'eau et d'acide sulfurique pour attaquer les chaînes de PET. Cette attaque engendre une phase liquide (MEG, eau et acide) qui n'est pas récupérée et une phase solide formée de TPA et d'impuretés qui est ensuite purifiée afin d'obtenir un TPA pur. L'hydrolyse en milieu basique a été développée par Schwartz et utilise de la soude et des surfactants. Cette méthode permet de récupérer le MEG par distillation et le TPA par acidification.

La méthanolyse est une méthode équivalente à l'hydrolyse. Le PET est hydrolysé par du méthanol sous forme vapeur. Une fois les purifications effectuées, il est possible de récupérer le DMT et le MEG. Cette méthode possède l'avantage de ne pas être sensible à la présence d'impuretés

Enfin, **la glycolyse** consiste à alcooliser le PET par un polyol de faible masse molaire (comme l'éthylène glycol). En présence de catalyseur cette réaction permet d'obtenir des oligomères de TPA [3].

I.3.4 Récupération de PET par recyclage quaternaire (récupération d'énergie)

La valorisation énergétique consiste à utiliser les matières plastiques comme combustibles et à récupérer ainsi l'énergie dégagée. Cette opération se déroule dans une unité d'incinération de déchets de matières plastiques. Compte tenu du pouvoir calorifique élevé des polymères, le recyclage énergétique est très efficace pour des déchets plastiques souillés ou non triés qui ne sont donc pas réutilisables. À titre d'exemple, le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du PET est de 33 MJ.kg⁻¹ alors que celui du charbon est de 29 MJ.kg⁻¹.

Ce type de valorisation conduit cependant à des émissions de gaz et de fumées contribuant à l'effet de serre. De plus, les résidus solides (mâchefers) et les cendres formées lors de la combustion doivent être traités et stockés [3].

I.4 Généralité sur le recyclage chimique de PET :

Le recyclage chimique a été défini comme le processus conduisant à la dépolymérisation totale du PET en monomères, ou à la dépolymérisation partielle en oligomères et autres substances chimiques. **Figure II.4** résume les principales méthodes utilisées pour le recyclage chimique du PET. Ces méthodes sont examinées en détail dans la session suivante [9].

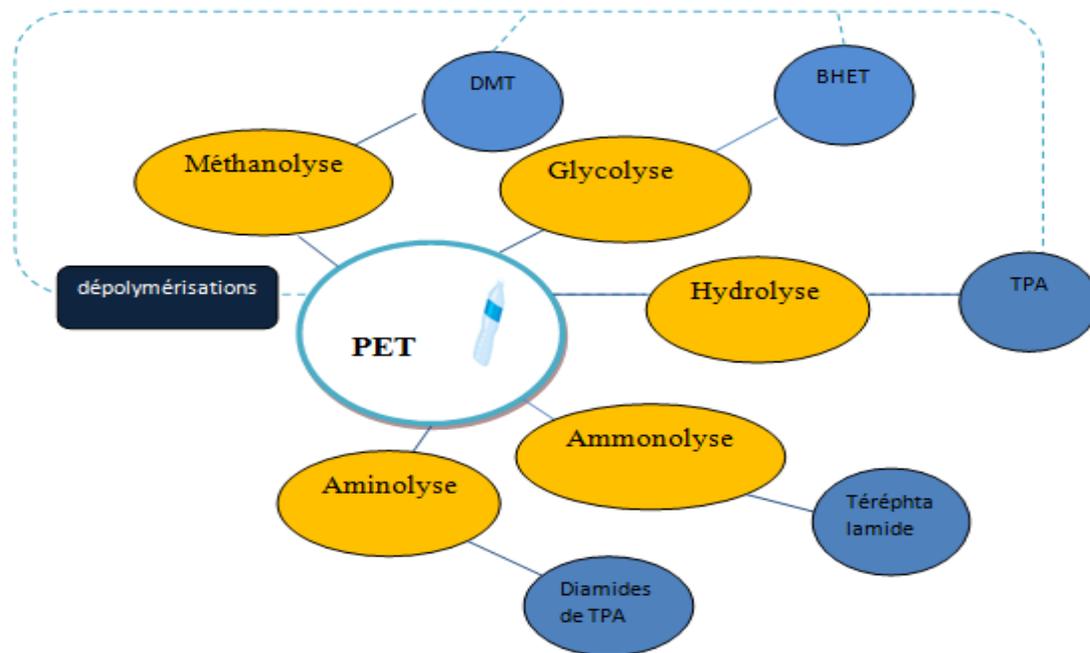


Figure I-4 : Principales méthodes utilisées pour le recyclage chimique du PET.

I.4.1 Hydrolyse :

La réaction du PET avec l'eau permet de briser les chaînes de polyester en TA et MEG. Le processus peut être effectué dans des conditions neutres, acides ou basiques. Un aspect crucial de cette méthode de recyclage chimique est la pureté et les propriétés du TA obtenu pour répondre aux spécifications normalement requises pour l'estérification directe produisant du polymère PET frais. Le TA est généralement purifié par cristallisation à partir de solvants tels que l'acide acétique, tandis que diverses procédures ont été signalées pour éliminer les impuretés différentes présentes dans le produit d'hydrolyse. Plusieurs brevets ont été déposés concernant l'hydrolyse acide du PET par réaction avec de l'acide sulfurique concentré (>14,5 M). Le processus a lieu à des températures comprises entre 25 et 100°C pendant une durée de quelques minutes à pression atmosphérique. Le produit d'hydrolyse est traité avec de l'hydroxyde de sodium pour neutraliser le TA produit, ce qui entraîne la formation du sel de sodium correspondant, soluble dans l'eau. La solution obtenue est généralement de couleur sombre, mais cela peut être éliminé par des colonnes d'échange

d'ions. Au stade final du processus, la solution résultante est à nouveau acidifiée pour re-précipiter le TPA, qui est obtenu avec une pureté > 99%. L'un des principaux inconvénients de ce processus est la corrosion induite par le mélange réactionnel et la formation de grandes quantités de déchets liquides contenant des sels inorganiques et de l'acide sulfurique, qui doivent être éliminés [10].

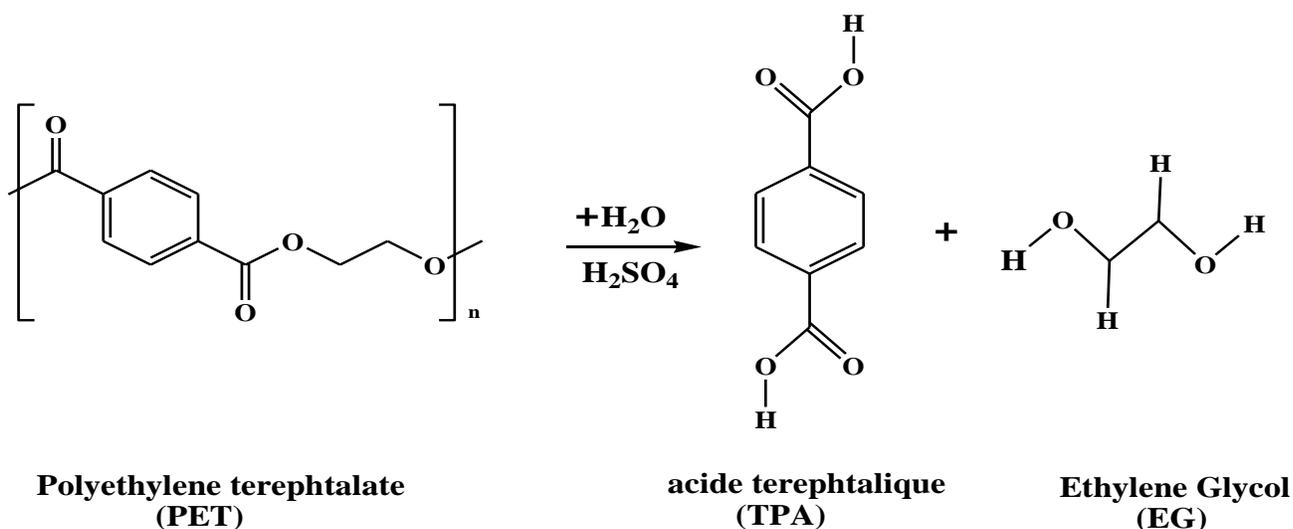


Figure I-5: Formule réactionnelle pour la dégradation du PET par hydrolyse .

L'hydrolyse alcaline du PET implique le traitement du polyester avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (4-20% en poids) sous pression à des températures comprises entre 200 et 250°C pendant plusieurs heures. Dans ces conditions, le sel de sodium du TA est formé, et par acidification, le TA est récupéré à partir de la solution sous forme de précipité.

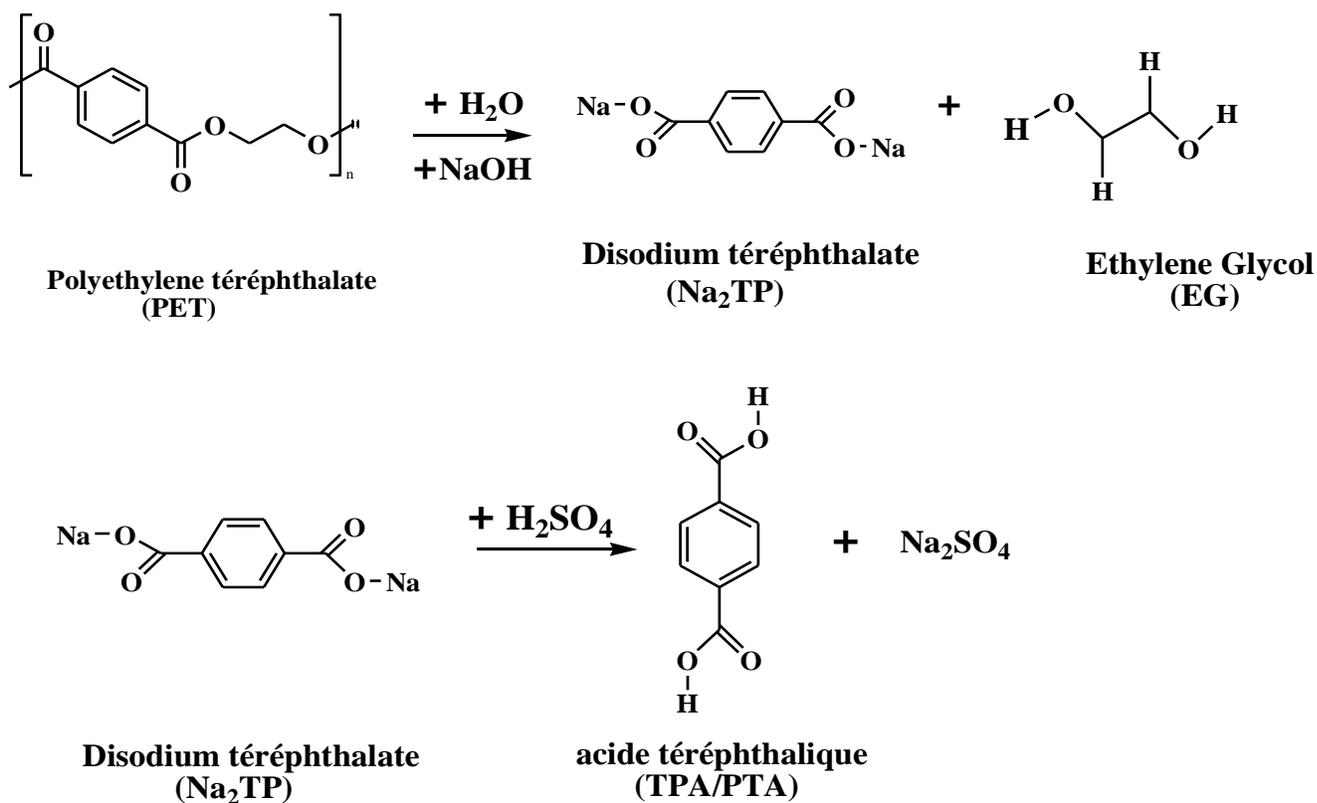


Figure I-6 : Réaction chimique d'hydrolyse alcaline pour produire du TPA.

Une méthode prometteuse de recyclage chimique du PET est l'hydrolyse neutre basée sur le traitement avec de l'eau liquide ou de la vapeur d'eau. Contrairement à l'hydrolyse acide et alcaline, le PET est dégradé sans formation de effluents liquides indésirables contenant des sels inorganiques. De plus, bien qu'il y ait une légère baisse du pH en raison de la formation du TA, le système réactionnel n'est pas corrosif, ce qui signifie que des matériaux standard peuvent être utilisés dans l'appareil. L'hydrolyse neutre est généralement réalisée sous pression (10-40 atm) à des températures comprises entre 200 et 280°C. Les acétates alcalins sont généralement utilisés comme catalyseurs pour promouvoir l'hydrolyse du PET. La réaction se produit plus lentement que l'hydrolyse acide, nécessitant plusieurs heures pour atteindre des conversions élevées du PET. Lorsque l'hydrolyse est réalisée avec de la vapeur d'eau, celle-ci agit comme source principale de chaleur pour la zone d'hydrolyse ; elle remue le matériau résiduel, accélérant la réaction

d'hydrolyse, et sa condensation partielle fournit l'eau liquide nécessaire pour la réaction [10].

I.4.2 Méthanolyse :

La méthanolyse du PET est basée sur le traitement du PET au méthanol à des températures relativement élevées (180-280°C) et des pressions (20-40 atm), ce qui conduit à la formation de téréphtalate de diméthyle DMT et de glycol d'éthylène comme principaux produits.

La réaction se déroule généralement en présence de catalyseurs de transestérification typiques, le plus couramment utilisé étant l'acétate de zinc. D'autres catalyseurs employés dans la méthanolyse du PET sont l'acétate de magnésium, l'acétate de cobalt et le dioxyde de plomb. À l'origine, la méthanolyse du PET a été développée par les fabricants de PET comme un processus visant à récupérer et traiter les déchets de polyester générés pendant le cycle de production pour augmenter le rendement du polyester. Cependant, avec l'augmentation des préoccupations environnementales du public, la méthanolyse est venue à être considérée comme une alternative viable pour le recyclage des résidus de PET présents dans le flux de déchets solides. Les produits de la méthanolyse sont généralement séparés et purifiés par distillation ou cristallisation. Le DMT purifié peut être réintroduit dans le processus de polymérisation du PET avec des propriétés similaires à celles du DMT vierge. Comparé au BHET, le monomère obtenu par glycolyse du PET, le DMT est produit par méthanolyse avec une pureté supérieure en ce qui concerne les contaminants physiques. Cependant, certaines impuretés organiques ne peuvent pas être complètement éliminées, ce qui peut causer une couleur légèrement déficiente. Un certain nombre de méthodes pour la méthanolyse du PET ont été décrites dans la littérature brevetée, fonctionnant sous conditions batch et continues. L'un des principaux problèmes avec le processus continu est la difficulté d'introduire les déchets solides de polyester dans le réacteur de méthanolyse fonctionnant sous haute pression. Pour cette raison, la méthanolyse a souvent lieu dans des systèmes batch, avec tous les problèmes et limitations associés à l'opération batch.

Récemment, la méthanolyse du PET a été réalisée avec du méthanol supercritique à une température de 300°C et une pression supérieure à 80 atm. Dans ces conditions, la décomposition du PET était beaucoup plus rapide que lorsqu'elle utilisait du méthanol liquide, conduisant à la production de DMT et d'oligomères [11].

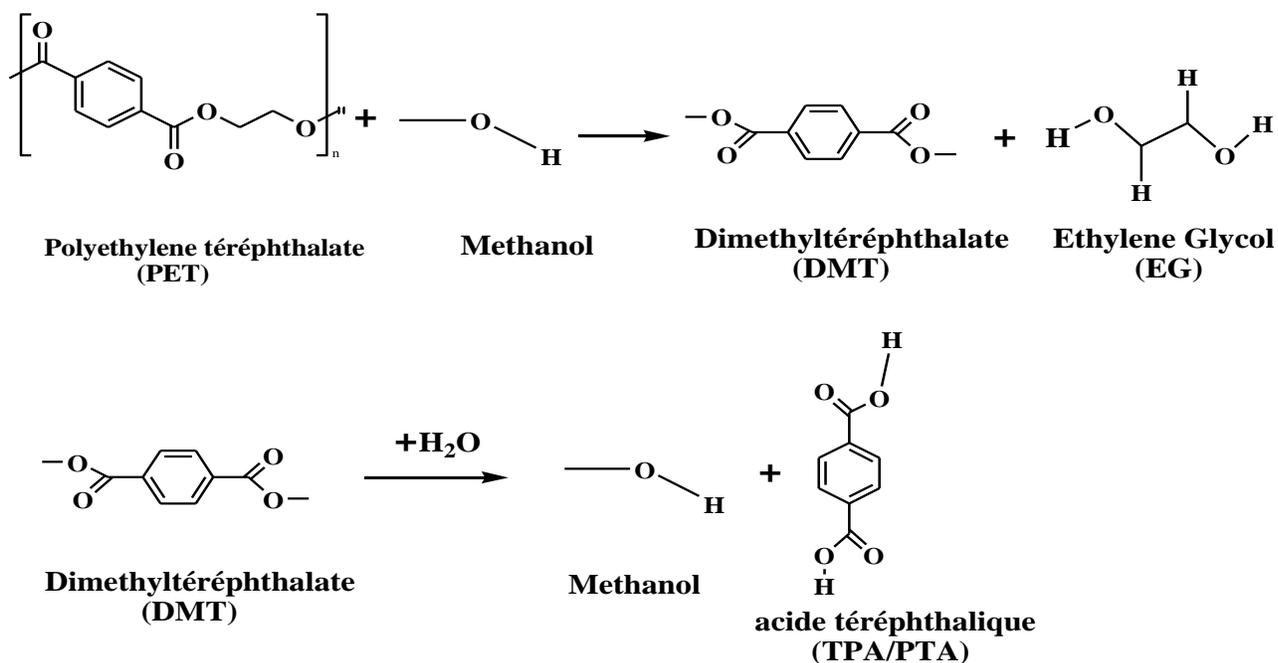


Figure I-7 : Réaction chimique pour la méthode de recyclage chimique par méthanolyse[4].

I.4.3 Glycolyse :

La glycolyse est la méthode de dépolymérisation du PET la plus simple et la plus ancienne. Les premiers brevets sur la glycolyse du PET ont été déposés il y a plus de 30 ans. La méthode implique la réaction du PET, sous pression et à des températures comprises entre 180-240°C, avec un excès de glycol, généralement du glycol d'éthylène, qui favorise la formation de BHET. Ce monomère doit être purifié, normalement par filtration en fusion sous pression, avant d'être utilisé pour produire du nouveau polymère de PET. Les couleurs présentes dans les déchets de PET initiaux ne sont pas habituellement ou à peine éliminées

par la méthode de glycolyse. La dépolymérisation est réalisée en présence d'un catalyseur de transestérification, généralement de l'acétate de zinc ou de lithium.

Étant donné que le taux de réaction est proportionnel à la surface du polymère, il est recommandé de réduire d'abord la taille des déchets de PET bruts en petites particules par broyage, découpe, etc. [10].

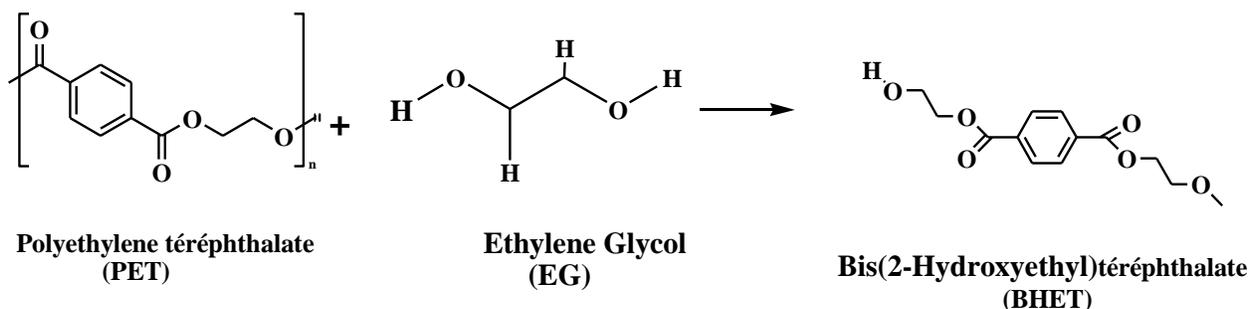


Figure I-8: Réaction chimique de glycolyse du PET avec de l'éthylène glycol pour produire du BHET[2].

I.4.4 Aminolyse :

L'aminolyse est une autre méthode de dégradation chimique du PET, qui a été peu explorée par rapport à d'autres techniques. La dépolymérisation des déchets de PET utilisant différentes amines tels que l'allylamine, la morpholine et l'hydrazine, et les polyamines a été étudiée dans les laboratoires polonais. Les déchets de PET traités pendant 2 h avec un excès d'allylamine à 170 °C sous une pression de 2 MPa ont donné le produit N, N'-diallyltéréphthalamide. Un composé avec plusieurs d'applications potentielles dans le domaine de la biochimie et de la physiologie [11].

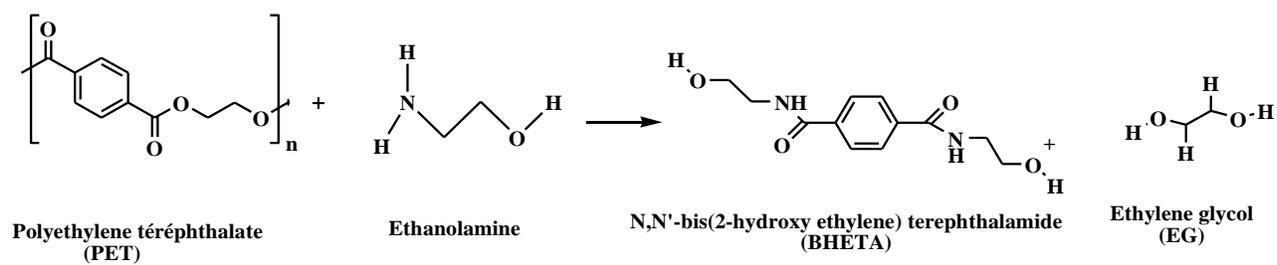


Figure I-9: Réaction chimique du processus d'aminolyse pour la dépolymérisation du PET.

- [1] **Nait-Ali, K. L.** (2008). Le PET recyclé en emballages alimentaires : approche expérimentale et modélisation (Doctoral dissertation, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc).
- [2] **Bouziane A,**2014. L'Algérie veut recycler 40% de ses déchets en 2016, Agence nationale des déchets.
- [3] **Swoboda, B.** (2007). *Amélioration du comportement au feu de polyéthylène téréphtalate et d'alliages polyéthylène téréphtalate/polycarbonate recyclés* (Doctoral dissertation, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc).
- [4] **Benyathiar, P., Kumar, P., Carpenter, G., Brace, J., & Mishra, D. K.** (2022). Polyethylene terephthalate (PET) bottle-to-bottle recycling for the beverage industry: A Review. *Polymers*, 14(12), 2366.
- [5] **Shojaei, B., Abtahi, M., & Najafi, M.** (2020). Chemical recycling of PET: A stepping-stone toward sustainability. *Polymers for Advanced Technologies*, 31(12), 2912-2938.
- [6] **Ghosal, K., & Nayak, C.** (2022). Recent advances in chemical recycling of polyethylene terephthalate waste into value added products for sustainable coating solutions—hope vs. hype. *Materials Advances*, 3(4), 1974-1992.
- [7] **Grigore, M. E.** (2017). Methods of recycling, properties and applications of recycled thermoplastic polymers. *Recycling*, 2(4), 24.
- [8] **Anonyme** :Site web: <https://fr.aloxe.one/recyclage-mecanique.html>
20/06/2024.
- [9] **Achilias, D. S., & Karayannidis, G. P.** (2004). The chemical recycling of PET in the framework of sustainable development. *Water, air and soil pollution: Focus*, 4, 385-396.

[10] Crippa, M., & Morico, B. (2019). PET depolymerization: a novel process for plastic waste chemical recycling. *Catalysis, Green Chemistry and Sustainable Energy*, 215–229. doi:10.1016/b978-0-444-64337-7.00012

[11] Shukla, S. R., & Harad, A. M. (2006). Aminolysis of polyethylene terephthalate waste. *Polymer degradation and stability*, 91(8).

Chapitre III :

Partie expérimentale

*De la Synthèse d'acide
téréphtalique*

I. Synthèse d'acide téréphtalique :

L'objectif de ce travail est la synthèse d'acide téréphtalique à partir de dépolymérisation chimique des bouteilles en PET en réalisant différentes méthodes et différentes expériences.

À cet effet ce chapitre traite la présentation des différents produits utilisés pour la réalisation de cette étude ainsi que les différentes techniques de caractérisation.

I.1 -Matières utilisées

I.1.1 -Produits utilisés

- PET.
- Eau distillée, Eau glacée.
- Sulfate de sodium (Na_2SO_4).
- Hydroxyde de sodium (NaOH).
- Éthanol, éthylène glycol.
- Acide Sulfurique H_2SO_4 (1M,4M,5M).
- Les solvants organiques (DMSO, DMF, Éthanol, Chloroforme).

I.1.2 - Matériels utilisés

- Verrerie de laboratoire (ballon Bicol, Réfrigérant à reflux, cristalliseur, verres de montre, spatules, éprouvettes, béchers, tubes à essai, fioles jaugées, Büchner, verre fritté, pissette, fiole à vide, tige en verre).
- Support élévateur.
- Papier filtre.
- Papier pH.
- Barreau magnétique.
- Bain d'huile

I.1.3 -Appareillage

- Spectroscopie infrarouge IR (Shimadzu FTIR de marque 8300).
- Agitateur à plaque chauffante.
- Une balance Analytique OHAUS de précision $\pm 0,0001$ g.
- Une étuve type MEMMERT (maximum 500°C).
- Thermomètre.

I.2 -Préparation de la bouteille en PET :

La matière utilisée dans cette étude est la bouteille d'eau minérale "**Manbaa El Ghezlane**" qui est fabriquée à partir du PET. En effet ces bouteilles ont été sélectivement récoltés dans plusieurs points, puis soigneusement nettoyés avec de l'eau puis débarrasser du papier et des partie supérieures et inférieures de la bouteille ainsi que la partie contenant l'adhésif (la zone de marquage) et découpé en morceaux très fins.

I.3 Procédés de recyclage de PET :

Dans notre étude, on a essayé d'appliquer les différents procédés de recyclage chimique des bouteilles d'eau fabriquées en PET. Le schéma suivant représente ces procédés **figure I.1**.

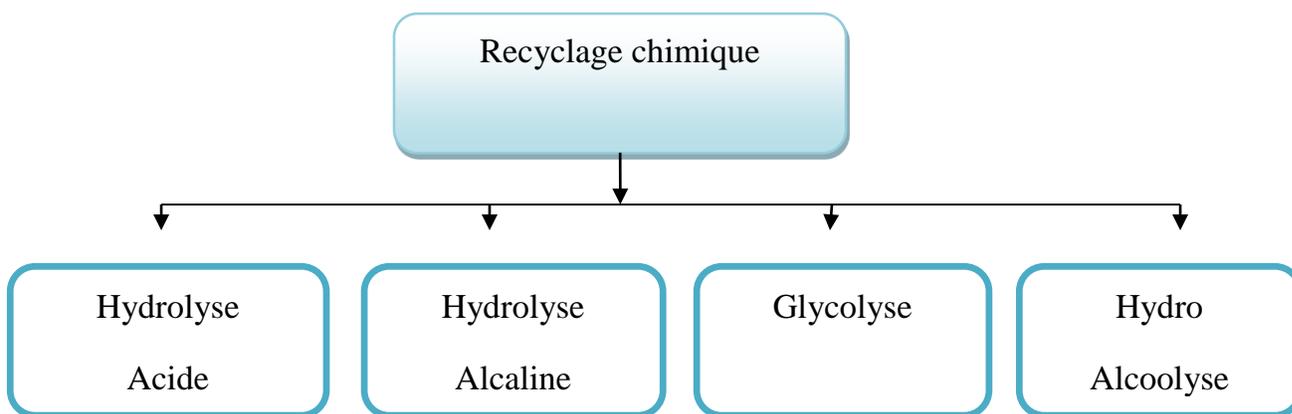


Figure I-1: Schéma descriptif des procédés de recyclage chimique de PET.

I.4 -Méthodes de recyclage chimique de PET

Dans cette étude, il existe quatre méthodes de recyclage chimique de PET

I.4.1 -Première Méthode : Hydrolyse acide

I.4.1.1 Mode Opérateur 01 :

Le processus de recyclage du PET par hydrolyse acide implique le mélange de 5g de morceaux très fins de PET avec 25 ml d'acide sulfurique concentré à une température de 90°C pour une durée de 30 min qui conduit à la formation d'un liquide marron contenant du TPA.

Ce liquide est ensuite neutralisé avec une solution de soude de concentration 5M, après neutralisation, le mélange réactionnel a été filtré pour éliminer les impuretés insolubles, et acidifié pour ré-précipiter le TPA. Après filtration, lavage et séchage, on obtient du TPA pur (**figure I.2**).

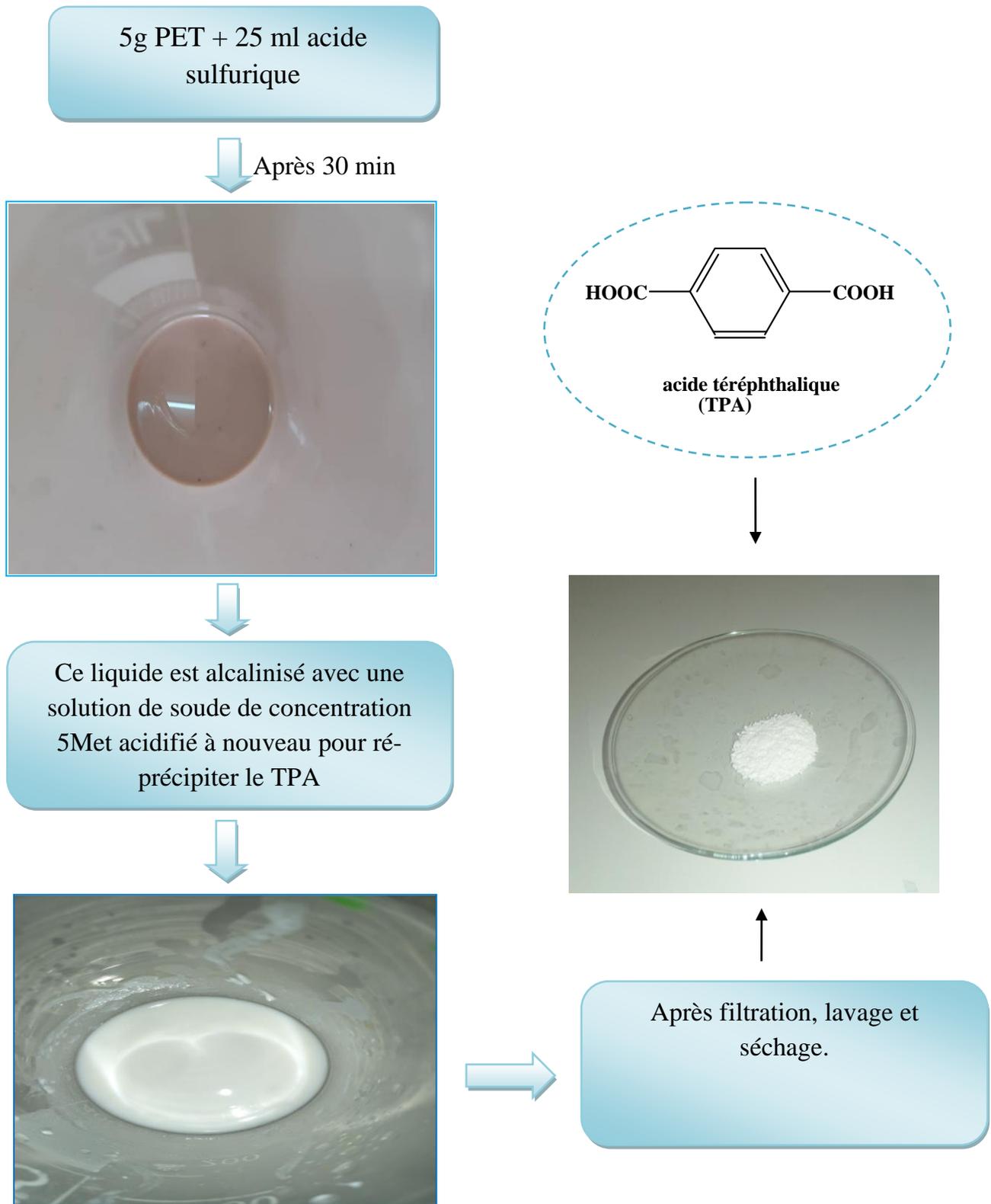


Figure I-2: Étapes de synthèse de TPA par hydrolyse acide.

I.4.1.2 Réaction de synthèse par Hydrolyse acide

La **figure I-3** montre la réaction générale d'hydrolyse acide de PET

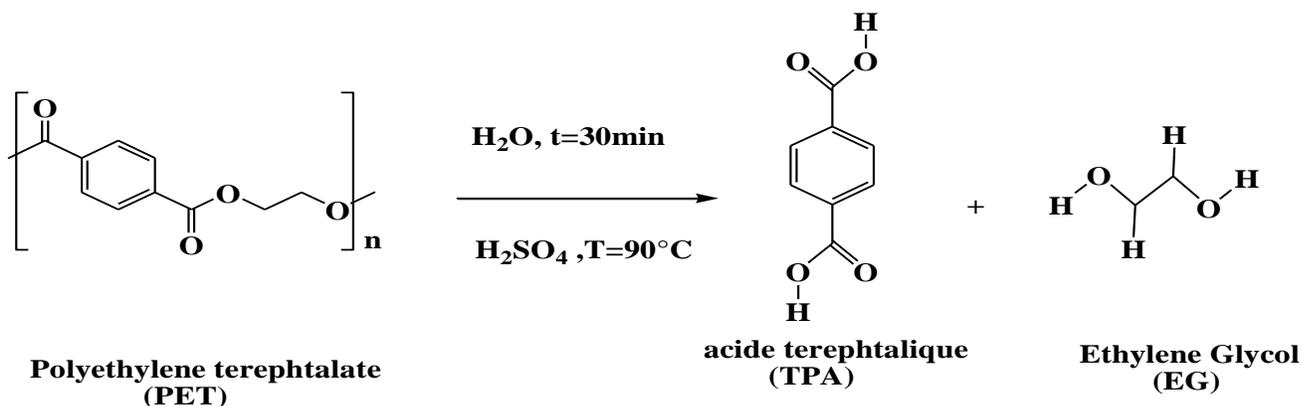


Figure I-3 : Réaction de synthèse par Hydrolyse acide.

I.4.1.3 Test de solubilité

Dans les conditions expérimentales reportées dans le tableau, à une température de 90°C pour une durée de 30 min, On a utilisé une série de solvants pour tester la solubilité de TPA.

Tableau I-1 : Test de solubilité du TPA par hydrolyse acide.

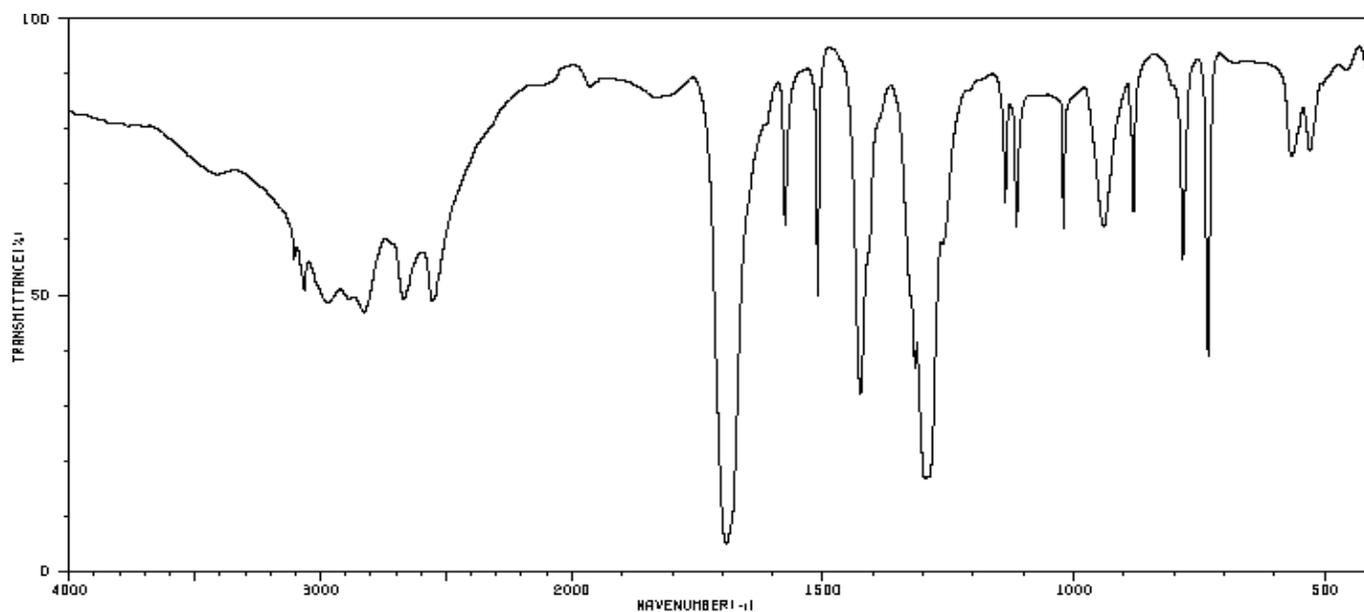
Solvants	DMF	DMSO	Éthanol	Chloroforme
Solubilités	Peu Soluble	Peu soluble	Insoluble	Insoluble



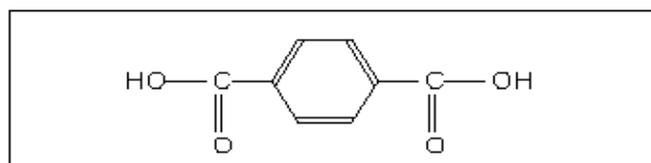
Figure I-4 : Test de solubilité du TPA par hydrolyse acide.

I.4.1.4 Caractérisation du produit obtenu

- Spectre infrarouge de TPA (théorique)



3104	66	1692	4	1137	64	733	37
3064	49	1575	60	1114	60	566	72
2969	46	1511	47	1021	80	530	72
2826	44	1426	31	940	60		
2668	47	1317	35	887	77		
2553	47	1297	16	862	82		
1966	84	1291	16	783	63		



- Spectroscopie Infrarouge par KBR disc (expérimentale)

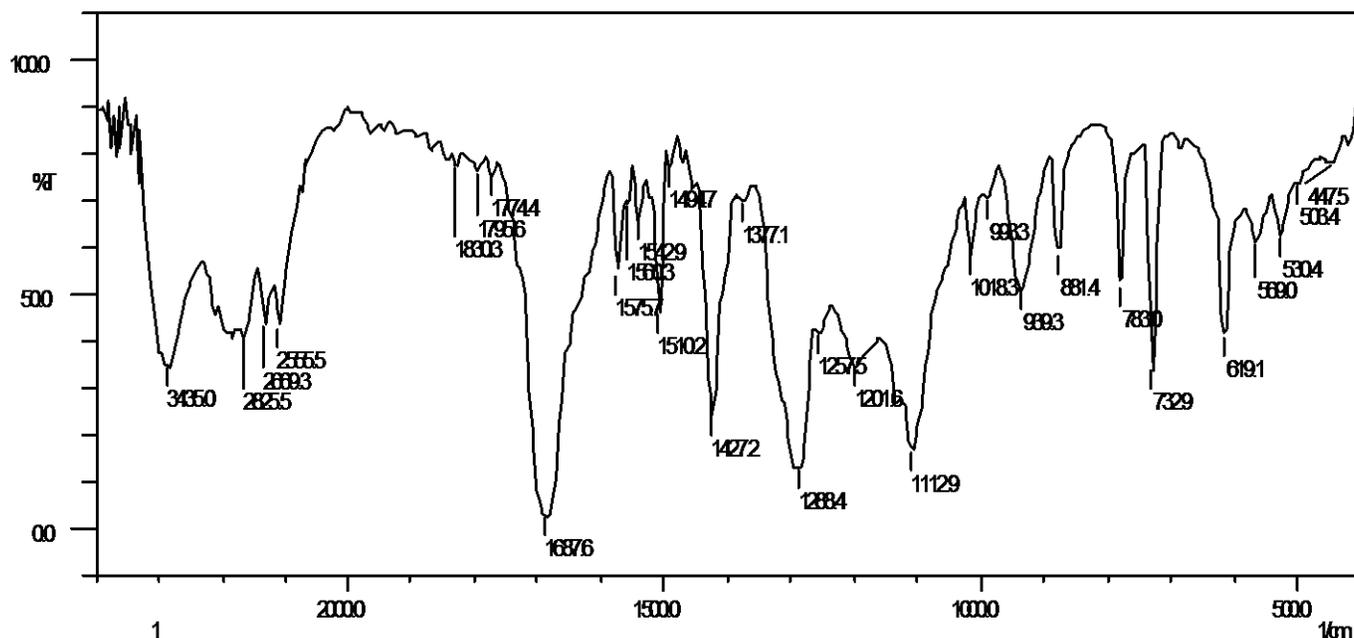


Figure I-5: Spectre IR de l'acide téréphthalique obtenu par hydrolyse acide.

- Nous citons les bandes et leurs fréquences du monomère TPA dans le tableau :

Tableau I-2 : Représente les différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en cm^{-1} des groupements caractéristiques de TPA obtenu par hydrolyse acide .

Groupements	ν expérimental en cm^{-1}	ν Théorique en cm^{-1}
O-H (carboxyle)	2555.5-2825.5	2500-3200
C=O(carbonyle)	1687.6	1680-1710
C=C(aromatique)	1494.7-1575.7	1450-1600
C-O (carboxyle)	1201.6-1288.4	1200-1300
C-H (aromatique déformation)	732.2-881.4	700-900
C-C (aliphatique)	783-1018.3	750-1100

I.4.1.5 Résultat et observations de synthèse du TPA par hydrolyse acide :

- Le produit final obtenu de la synthèse du TPA par hydrolyse acide est une poudre blanche de masse égale à 1g, en calculant le rendement on trouve R=30 %.
- Température de Fusion expérimentale : (dans notre laboratoire l'appareil Banc Kofler à une température de 50 à 260°C) et l'acide téréphtalique à une température de fusion 300 °C.
- Solubilité : Peu soluble dans le DMF et le DMSO et insoluble dans l'éthanol et le Chloforme.

Interprétation :

- Le rendement de 30% indique une efficacité modérée de l'hydrolyse acide dans les conditions expérimentales utilisées. La concentration de NaOH (5M), la température 90°C et le temps de réaction 30 min. cela pourrait être optimisée en ajustant la concentration de l'acide, la température, ou le temps de réaction.
- La spectroscopie IR montre des bandes correspondant aux groupements fonctionnels attendus pour le TPA, confirmant la réussite de la réaction d'hydrolyse.
- La solubilité limitée dans les solvants organiques communs est conforme aux propriétés du TPA, renforçant la conclusion que le produit obtenu est bien l'acide téréphtalique.

En conclusion, cette méthode montre que l'hydrolyse acide est une méthode viable pour recycler le PET en TPA, bien que des améliorations soient possibles pour augmenter l'efficacité et le rendement du processus.

I.4.2 -Deuxième Méthode : Glycolyse

I.4.2.1 Mode opératoire02 :

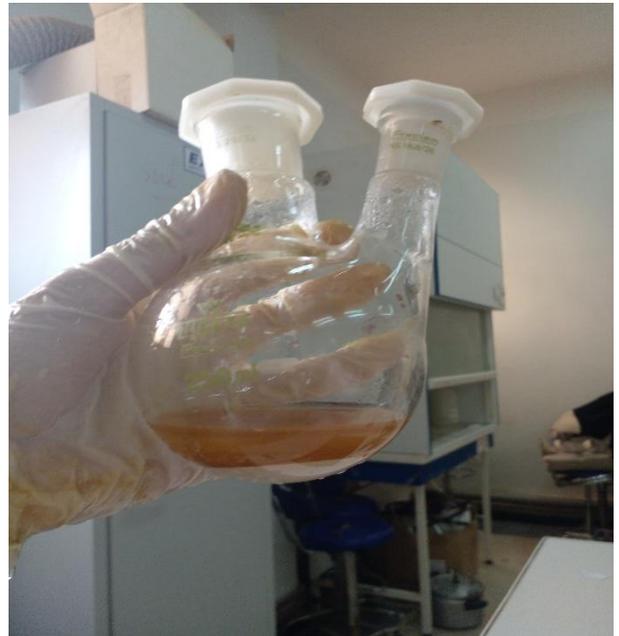
Dans un ballon Bicol de 250 ml on introduit 1.5 g de PET (bouteille d'eau) découpé en morceaux très fins, puis on ajoute 2g de soude en pastille avec un volume 40 ml d'éthylène glycol et on chauffe le mélange à 180°C (la température doit être contrôlée à l'aide d'un thermomètre pour ne pas dépasser la température d'ébullition d'éthylène glycol) et l'agitation doit être assuré par un barreau aimanté (**figure I.6**).

Le ballon a été laissé à refroidir à l'air libre, puis on le place dans un bain d'eau glacée. Après refroidissement du ballon, nous avons neutralisé la solution jusqu'à pH = 6,5 en ajoutant progressivement une solution d'acide sulfurique de concentration 4M. Enfin, nous avons filtré le contenu du ballon pour éliminer le PET solide non réactif et avons récupéré le filtrat. Le TPA (acide téréphtalique) a ensuite été précipité en acidifiant le milieu jusqu'à pH = 2,5 avec la solution de H₂SO₄. Après filtration sur un Büchner, le solide obtenu a été lavé avec de l'acétone et séché sur du papier filtre.



Réaction à reflux de la glycolyse

Après 60
Minutes



Milieu réactionnel en fin de réaction



Filtration sous Büchner :
Récupération du TPA

L'acidification du milieu
jusqu'à un PH = 2.5

Neutralisation de la
solution jusqu'à un
pH= 6,5 puis filtration



Test de solubilité

Caractérisation par
Spectroscopie IR

Figure I-6:Étapes de synthèse de TPA par glycolyse.

I.4.2.2 Réaction de synthèse du TPA par glycolyse

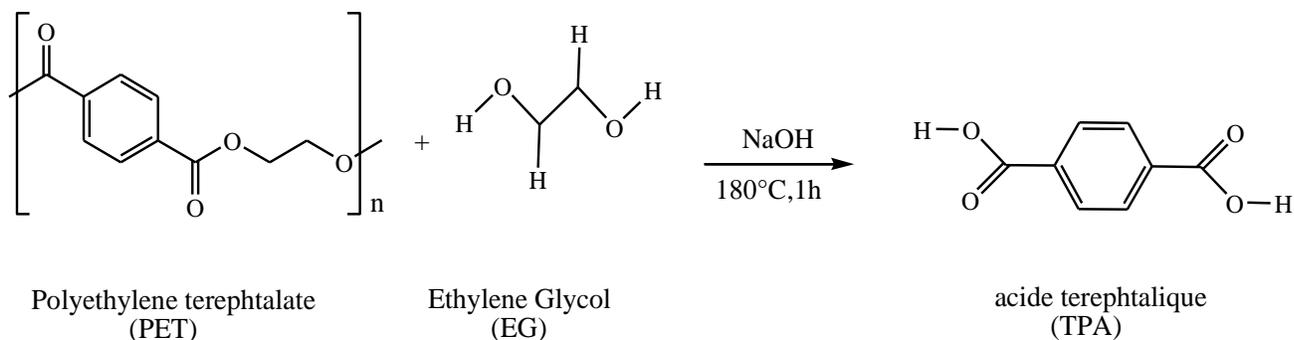


Figure I-7:Réaction de synthèse du TPA par glycolyse.

I.4.2.3 Étude cinétique

➤ **Effet de volume d'éthylène glycol sur le rendement :**

Afin de connaître l'effet de volume d'éthylène glycol sur le rendement, on a réalisé une série d'expériences durant 1h, à une température de 180°C en faisant varier les quantités d'éthylène glycol. Les résultats obtenus sont illustrés sur le **tableau I-3** et la **figure I.8**.

Tableau I-3:Variation de rendement en fonction de volume d'éthylène glycol des expériences E, E₁, E₂ et E₃.

Expériences	NaOH[g]	PET[g]	EG[ml]	Rendement %
E	2	1.5	20	2%
E₁	2	1.5	30	28 %
E₂	2	1.5	40	43%
E₃	2	1.5	80	20%

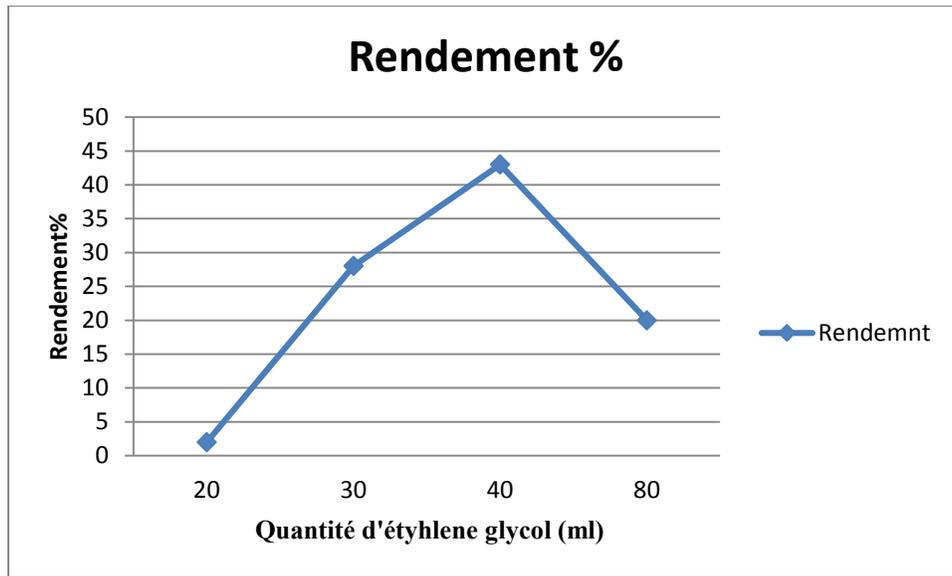


Figure I-8: Variation du rendement en fonction de la quantité d'éthylène glycol

➤ **Effet de quantité de catalyseur (NaOH) sur le rendement :**

Afin de connaître l'effet de la quantité du catalyseur sur le rendement, on a réalisé une série d'expériences en variant la proportion du catalyseur lors de ces expériences alors que les autres conditions restent inchangées. Les résultats obtenus sont illustrés sur le **tableau I-4** et la **figure I-9**.

Tableau I-4: Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur (NaOH) des expériences E, E₁, E₂ et E₃.

Expériences	NAOH[g]	PET[g]	EG[ml]	Rendement %
E	2	1.5	40	43%
E₁	3	1.5	40	55%
E₂	4	1.5	40	68%
E₃	6	1.5	40	93%

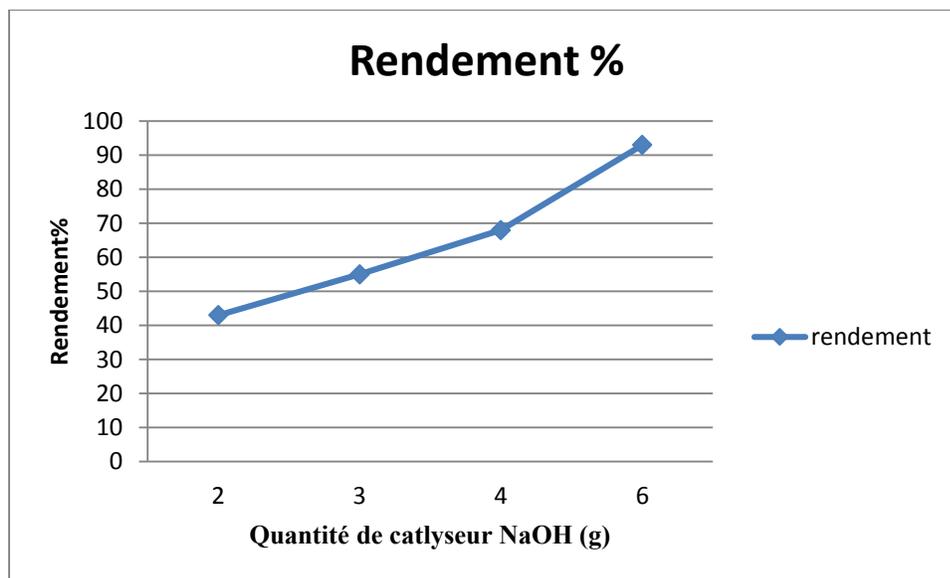


Figure I-9: Variation du rendement en fonction de la quantité catalyseur.

I.4.2.4 Test de solubilité

- Résultats

Tableau I-5 : Test de solubilité du TPA produit par glycolyse:

Solvants	DMF	DMSO	Éthanol	Chloroforme
Solubilités	Peu Soluble	Soluble	Insoluble	Insoluble



Figure I-10: Test de solubilité du TPA produit par glycolyse.

I.4.2.5 Caractérisation du produit obtenu

- Spectroscopie IR par KBR disc (expérimentale)

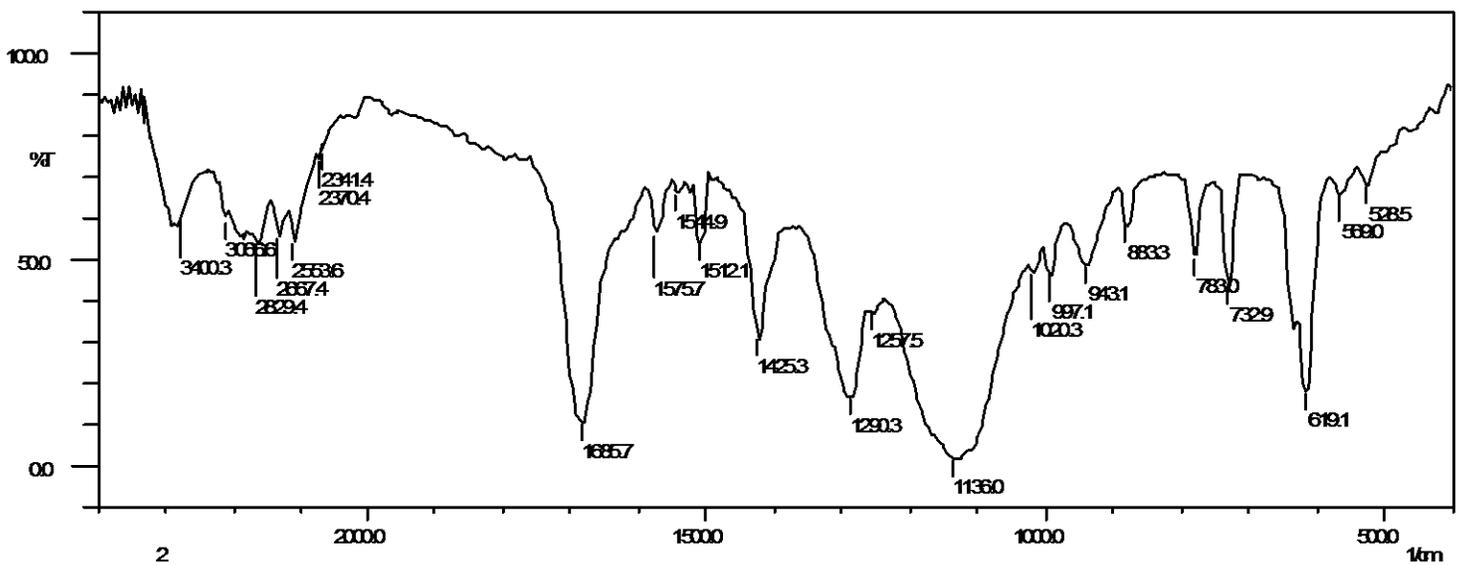


Figure I-11 : Spectre IR de l'acide téréphthalique obtenu par glycolyse.

- Nous citons les bandes et leurs fréquences du monomère TPA dans le tableau :

Tableau I-6 : Représente les différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en cm^{-1} des groupements caractéristiques de TPA obtenu par glycolyse .

Groupements	ν expérimental en cm^{-1}	ν Théorie en cm^{-1}
O-H(carboxyle)	2563.6-3066.6	2500-3200
C=O(carbonyle)	1685.7	1680-1710
C=C(aromatique)	1512.1-1575.7	1450-1600
C-O (carboxyle)	1257.5-1290.3	1200-1300
C-H (aromatique déformation)	732.9-883.3	700-900
C-C (aliphatique)	783-1020.3	750-1100

I.4.2.6 Résultats et observations de synthèse du TPA par glycolyse :

- Le rendement de TPA augmente avec l'augmentation du volume d'EG jusqu'à 40ml (43%), puis diminue avec 80 ml (20%). cela indique une quantité optimale d'EG à 40 ml pour maximiser le rendement.
- Le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de NaOH jusqu'à 6g (93%).
- Solubilité : peu soluble dans DMF, soluble dans DMSO et insoluble dans l'éthanol et le Chloroforme.
- Température de Fusion expérimentale : (dans notre laboratoire l'appareil Banc Kofler à une température de 50 à 260°C) et l'acide téréphtalique à une température de fusion 300 °C.

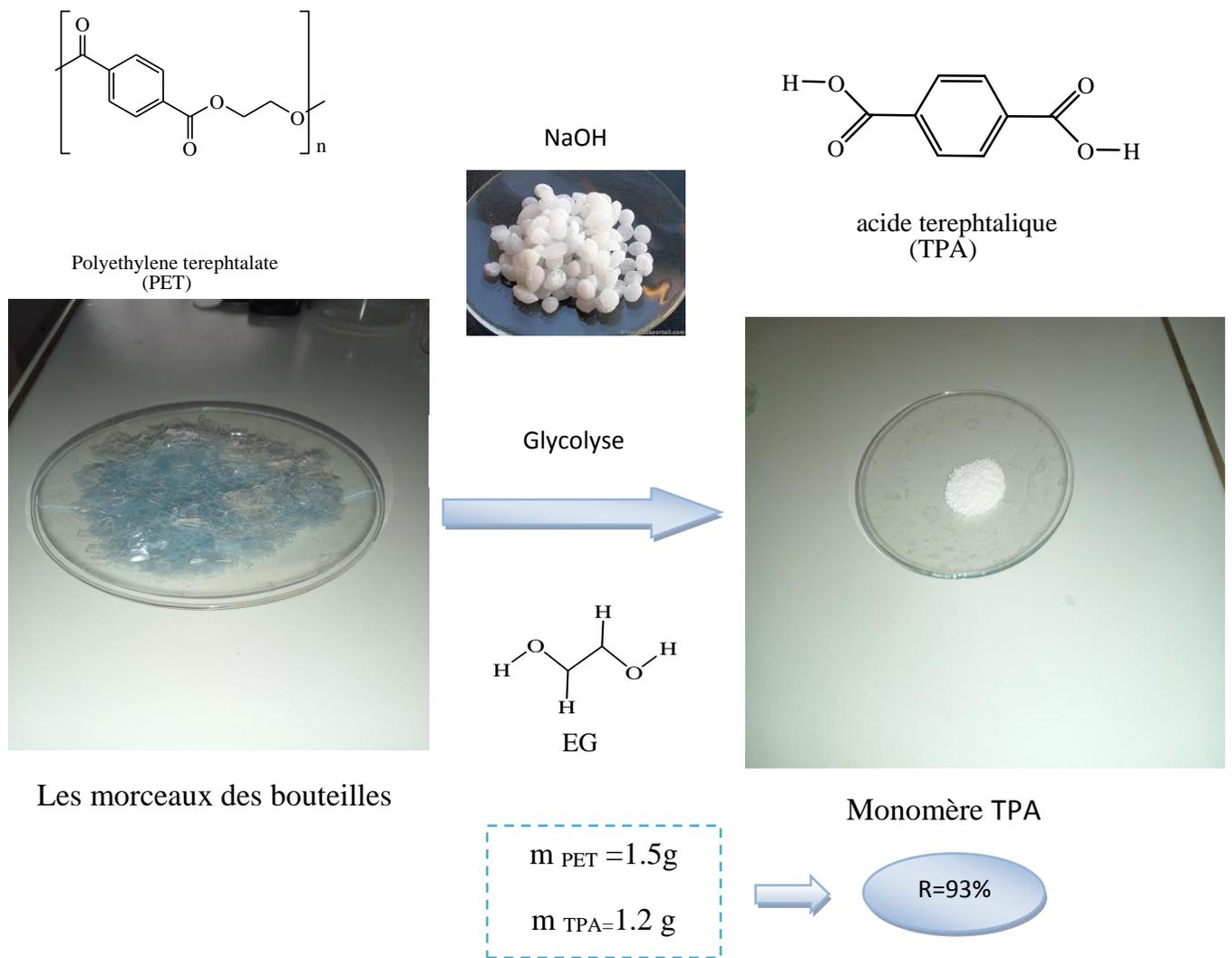


Figure I-12 : Résultats de synthèse du TPA par glycolyse

Interprétations :

- La quantité optimale d'éthylène glycol (40 ml) et de catalyseur (6 g de NaOH) sont cruciaux pour obtenir un rendement maximal de TPA (93%). Une quantité excessive d'EG ou de NaOH pourrait diminuer le rendement, indiquant la nécessité d'un équilibre optimal des réactifs.
- La spectroscopie IR confirme la formation de TPA avec des bandes correspondant aux groupes fonctionnels caractéristiques. Des impuretés peuvent être présentes, indiquant un besoin de purification supplémentaire.
- La faible solubilité dans les solvants organiques courants est en accord avec la solubilité du TPA commercialisée, ce qui confirme que le produit formé est effectivement l'acide téréphtalique.

En conclusion, L'étude montre que la glycolyse du PET en présence de NaOH et d'éthylène glycol est une méthode viable pour produire de l'acide téréphtalique. L'optimisation des paramètres de réaction, comme la quantité d'éthylène glycol et de catalyseur, est essentielle pour maximiser le rendement. Les résultats obtenus peuvent servir de base pour des études futures visant à améliorer encore l'efficacité et la pureté du produit final.

I.4.3 -Troisième méthode : Hydrolyse alcaline :

I.4.3.1 Mode opératoire 03 :

Les réactions ont été menées à une température de 150°C sous pression atmosphérique. Le mélange réactionnel était composé de 5g de PET en morceaux très fins et 2.5 g de Na₂SO₄ dans 50 ml de différentes concentrations de NaOH, auxquelles nous avons ajouté 4 ml de cyclohexylamine, pour des durées allant de 120 à 240 minutes. Après chaque période de réaction spécifiée.



Figure I-13 :Réaction à reflux d'hydrolyse alcaline

Nous avons filtré le mélange réactionnel, porté le filtrat à ébullition, puis on ajoute une quantité stœchiométrique d'eau neutre pour dissoudre le téréphtalate de di-sodium (sel de sodium du TPA) en elle. La température de la solution de sel de sodium de TPA a été maintenue à 80°C. Ensuite, nous avons ajouté une quantité stœchiométrique d'acide sulfurique pour convertir le sel de sodium de TPA en TPA. Cette étape a entraîné la précipitation du TPA, que nous avons ensuite séparé des autres matériaux, purifié et séché jusqu'à obtenir un poids constant à 80°C dans l'étuve. Le poids du produit a ensuite été mesuré.

I.4.3.3 Différents Expériences Employés

Tableau I-7 : Différents expériences employés par hydrolyse alcaline.

Expériences	PET[g]	Na ₂ SO ₄ [g]	NAOH	Cyclohexylamine	temps	Rendement%
E ₁	5	2.5	1M	/	2h	Rendement faible
E ₂	5	2.5	4M	/	3h	17%
E ₃	10	5	5M	/	4h	46%

I.4.3.4 Caractérisation du produit obtenu

- Spectroscopie IR par KBR disc

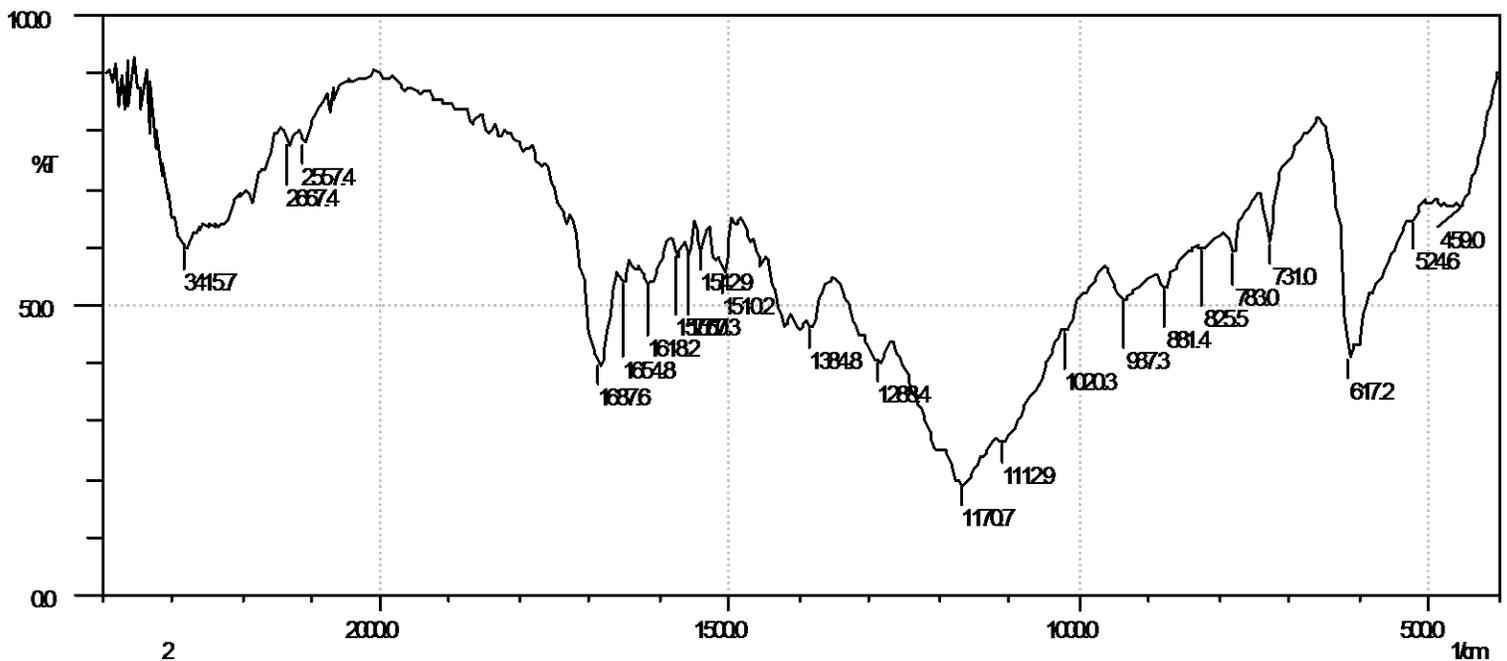


Figure I-16 : Spectre IR de l'acide téréphtalique obtenu par hydrolyse alcaline .

Tableau I-8: Représente les différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en cm^{-1} des groupements caractéristiques de TPA obtenu par hydrolyse alcaline .

Groupements	ν expérimental en cm^{-1}	ν Théorie en cm^{-1} []
O-H(carboxyle)	2557.4-2667.4	2500-3200
C=O(carbonyle)	1687.6	1680-1710
C=C(aromatique)	1510.2-1577.3	1450-1600
C-O (carboxyle)	1288.4	1200-1300
C-H (aromatique déformation)	731.0-881.4	700-900
C-C (aliphatique)	783-1112.9	750-1100

I.4.3.5 Résultat de synthèse :

Les résultats obtenus lors de la synthèse de l'acide téréphtalique par hydrolyse alcaline :

- Le produit final obtenu de la synthèse du TPA par hydrolyse alcaline est une poudre blanche de masse égale à 4g et de rendement 46%.

Interprétations :

Selon la caractérisation du produit réalisée par spectroscopie infrarouge, on constate une asymétrie entre le spectre théorique de l'acide téréphtalique et le spectre du produit obtenu, cela est due à cause de l'absence de cyclohexylamine, un catalyseur critique lors de ce procédé.

Conclusion :

Bien que les bandes caractéristiques de l'acide téréphtalique soient présentes dans le spectre IR de caractérisation du produit obtenu, on observe une asymétrie significative entre le spectre théorique de l'acide téréphtalique et celui du produit synthétisé en raison de l'absence du catalyseur 'Cyclohexylamine' lors de la synthèse. Ainsi, il est possible d'affirmer que le traitement du PET par cette méthode n'a pas abouti à des résultats satisfaisants.

I.4.4 -Quatrième méthode : Hydro-alcoololyse alcaline

I.4.4.1 Mode Opérateur 04 :

L'hydro-alcoololyse alcaline du PET a été réalisée dans un ballon à fond rond à trois cols équipé d'un condenseur et d'un agitateur magnétique pour remuer. Le ballon de 100 ml contenant de l'hydroxyde de sodium (NaOH) et un mélange d'eau et d'éthanol a été placé dans un bain d'huile à température ambiante et préchauffé à la température sélectionnée avant l'ajout de flocons de PET afin de minimiser les retards pour atteindre la température spécifiée à pression atmosphérique. Après un intervalle de temps spécifié, le ballon a été retiré du bain d'huile et refroidi dans un bain de glace pour arrêter la progression de l'hydrolyse du PET. Ensuite, les flocons de PET résiduels ont été séparés par filtration, lavés, séchés toute la nuit à 60 °C et pesés. De l'acide sulfurique a été ajouté au filtrat pour convertir le téréphtalate de di-sodium en acide téréphtalique (TPA) solide qui a ensuite été séparé par filtration. Le TPA solide est ensuite lavé avec de l'eau dé-ionisée et séché à 60°C. Ce montage expérimental est montré dans la **figure I-16**.

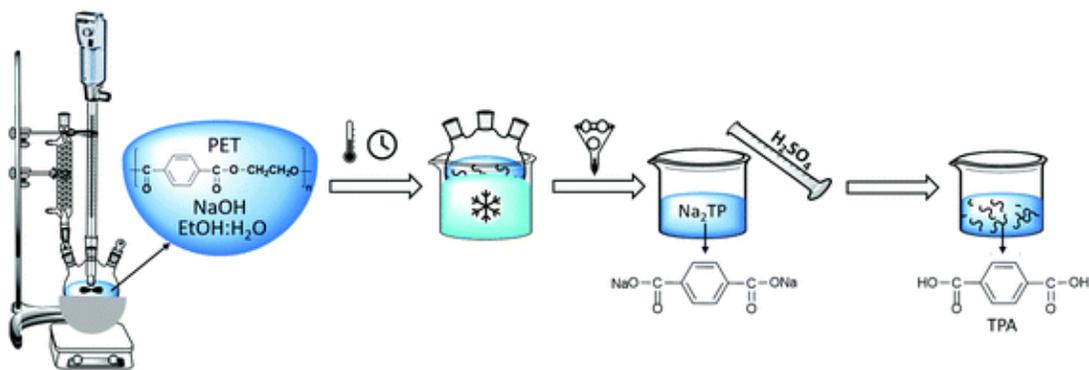


Figure I-17 :Schéma de synthèse de TPA par hydro-alcoololyse alcaline du PET.

I.4.4.3 Étude cinétique :

Pour étudier l'effet des conditions de dégradation, des études cinétiques ont été réalisées en conduisant une hydrolyse alcaline à différentes conditions expérimentales comme le montre le **tableau I.8**. Lors de ces expériences, la température a été constante sur une valeur de 140° C. Pour atteindre des rendements de conversion élevés, la quantité de NaOH a également été optimisée en testant deux concentrations différentes de NaOH : 5 et 10 % en poids. En outre, l'éthanol a été mélangé à l'eau à différents rapports de volume, 20, 60 et 100 % en volume, afin d'évaluer son efficacité comme Co-solvant.

❖ L'évolution du rendement en fonction du rapport molaire (catalyseur 5%) :

Dans le but de trouver les conditions opératoires optimales, nous avons effectué une série d'expériences dans les quelles, nous avons fait varier la proportion du EtOH % par rapport au H₂O%.

Les conditions expérimentales utilisées sont décrites dans le tableau :

Tableau I-9: Variation du rendement en fonction du rapport molaire (catalyseur 5%)

Expérience	PET[g]	NAOH%	EtOH %	H₂O%	Rendement Du TPA %	PET conversion
E₁	2	5	40	60	49%	74%
E₂	2	5	60	40	55%	10%
E₃	2	5	100	0	75%	100%

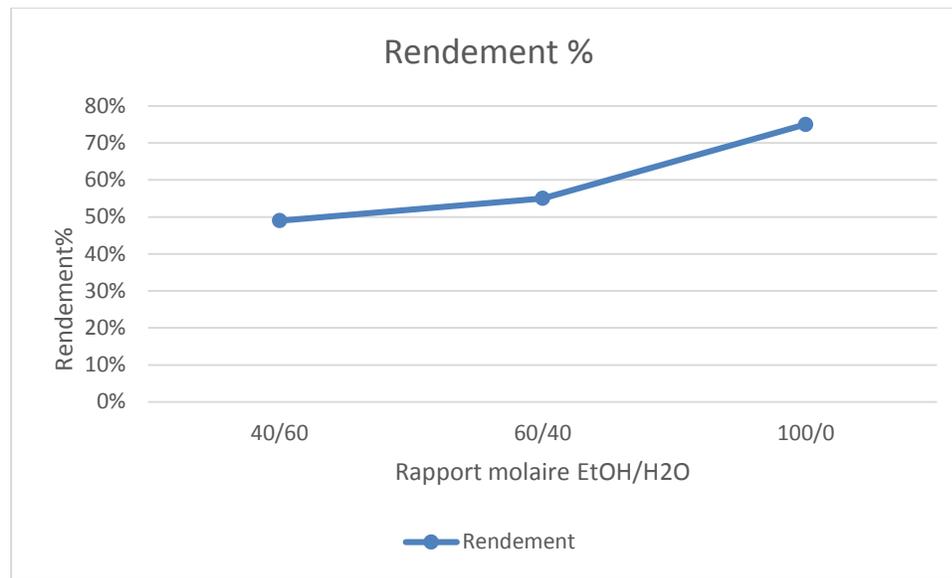


Figure I-19 : variation du rendement en fonction du rapport molaire(ETOH:H₂O).

❖ **L'évolution du rendement en fonction du rapport molaire (catalyseur 10%) :**

Nous avons fait varier la proportion de l'EtOH % par rapport au H₂O%, les résultats de l'évolution du rendement en fonction du rapport molaire sont regroupés dans le **tableau I-9**.

Les conditions expérimentales utilisées sont décrites dans le tableau :

Tableau I-10: Variation du rendement en fonction du rapport molaire (catalyseur 10%) .

Expérience	PET[g]	NaOH%	EtOH %	H ₂ O%	Rendement	PET conversion
E₁	2	10	40	60	Rendement faible	100%
E₂	2	10	60	40	Rendement faible	60%
E₃	2	10	100	0	17%	100%

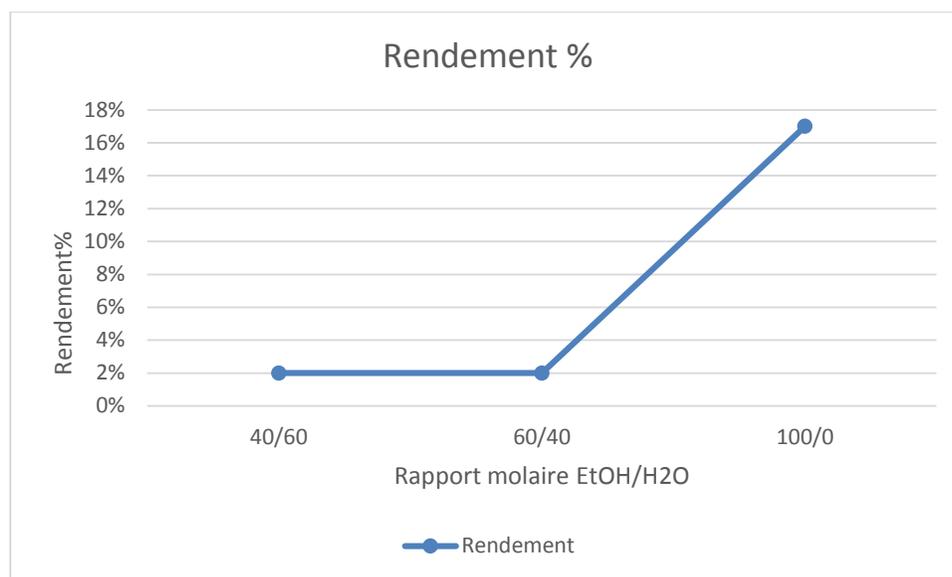


Figure I-20 :variation du rendement en fonction du rapport molaire(ETOH:H₂O).

I.4.4.4 Test de solubilité

Tableau I-11 : Test de solubilité du TPA produit par Hydro-alcoololyse alcaline.

Solvants	DMF	DMSO	Éthanol	Chloroforme
Solubilités	Peu soluble	Soluble	Insoluble	Insoluble



Figure I-21 : Test de solubilité du TPA produit par Hydro-alcoolyse alcaline.

I.4.4.5 Caractérisation du produit obtenu

❖ Spectroscopie IR Par KBR Disc

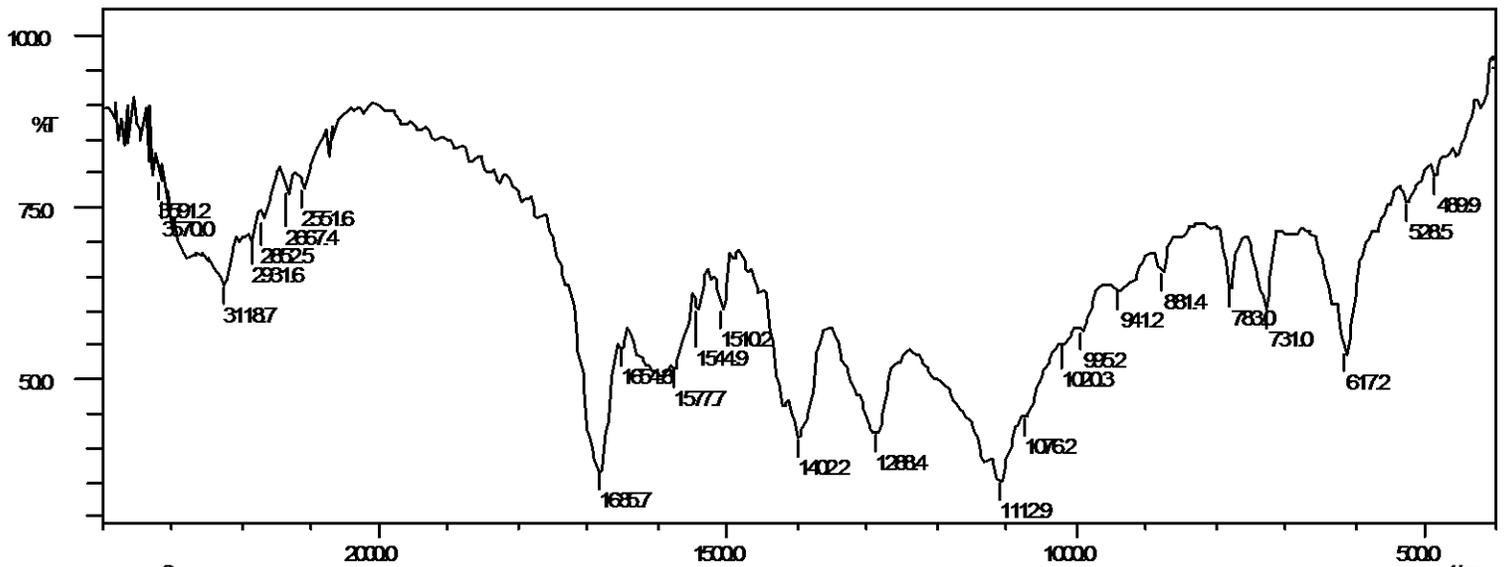


Figure I-22 : Spectre IR de l'acide téréphthalique obtenu par Hydro-alcoolyse alcaline.

Tableau I-12: Représente les différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en cm^{-1} des groupements caractéristiques de TPA obtenu par Hydro-alcoololyse alcaline.

Groupements	ν expérimental en cm^{-1}	ν Théorie en cm^{-1} []
O-H(carboxyle)	2561.6-3118.7	2500-3200
C=O(carbonyle)	1685.7	1680-1710
C=C(aromatique)	1510.2-1577.7	1450-1600
C-O (carboxyle)	1288.4	1200-1300
C-H (aromatique déformation)	731.0-881.4	700-900
C-C (aliphatique)	783-1076	750-1100

I.4.4.6 Résultat et observations de synthèse de TPA par Hydro-alcoololyse alcaline :

- Le produit final obtenu est une poudre blanche d'une masse égale à 1,3 en calculant le rendement, on obtient $R=75\%$.
- Température de Fusion expérimentale : (dans notre laboratoire l'appareil Banc Kofler à une température entre 50 et 260°C) et l'acide téréphtalique à une température de fusion 300 °C.
- Solubilité : Soluble dans le DMSO, peu soluble dans le DMF et insoluble dans l'éthanol et le chloforme.

Interprétation :

- Les rendements varient significativement en fonction des conditions expérimentales, notamment la concentration de NaOH et le ratio d'éthanol/eau.

Chapitre III : PARTIE EXPÉRIMENTALE

- Les conditions avec 5% de NaOH et 100% d'éthanol ont donné le meilleur rendement de TPA (75%) et une conversion complète du PET, suggérant que l'éthanol pur est un solvant très efficace dans ce processus.
- La spectroscopie IR confirme la présence des groupes fonctionnels caractéristiques du TPA, indiquant la pureté du produit obtenu.
- La solubilité du TPA dans divers solvants est conforme à ses propriétés chimiques, avec une solubilité limitée dans DMF et DMSO, et une insolubilité dans l'éthanol et le chloroforme.

En conclusion, l'hydro-alcoololyse alcaline de PET est une méthode efficace pour obtenir du TPA avec des conditions spécifiques optimisées, ce qui en fait une option viable pour le recyclage chimique du PET.

Conclusion générale

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse d'Acide téréphtalique (TPA) à partir de dépolymérisation de PET par recyclage chimique est exploré. En effet, quatre procédés différents ont été réalisés, telles que l'hydrolyse acide, la glycolyse, l'hydrolyse alcaline et l'hydro-alcoololyse.

- ✓ L'hydrolyse acide permet une dégradation efficace du PET en TPA sous des conditions spécifiques, bien que le rendement soit soumis à l'influence de la concentration acide et de la durée de la réaction.
- ✓ L'emploi de l'éthylène glycol comme agent de dépolymérisation en présence de NaOH s'est révélé fructueux dans le processus de glycolyse, en maximisant le rendement par le biais de l'optimisation de la quantité d'éthylène glycol et de la température de réaction, Les études cinétiques ont mis en évidence l'importance du volume d'éthylène glycol et de la quantité de NaOH en tant que paramètres critiques influençant à la fois le taux de réaction et le rendement.
- ✓ L'hydrolyse alcaline est couramment utilisée comme méthode efficace pour la dépolymérisation du PET. Cependant, dans notre étude, cette méthode n'a pas donné de bons résultats en raison de l'absence du catalyseur.
- ✓ L'hydro-alcoololyse alcaline, processus au cours duquel l'éthanol et l'eau sont utilisés dans des proportions variables, a révélé que le rapport molaire éthanol/eau et la quantité du catalyseur exerce un impact significatif sur le rendement de TPA. En effet, une concentration plus élevée d'éthanol favorise la solubilisation et conduit à des rendements accrus. Cette étude confirme la viabilité du recyclage chimique du PET pour la récupération de TPA de haute pureté.
- ✓ Les résultats indiquent que l'hydro-alcoololyse, avec des ratios optimisés d'éthanol et d'eau, offre les meilleurs rendements et niveaux d'efficacité. Ils soulignent également l'importance de l'optimisation des conditions de réaction, telles que la température, la concentration du catalyseur et les ratios de solvants, pour parvenir à des taux de conversion élevés.

❖ L'obtention des monomères TPA est confirmée par l'analyse IR.

les résultats obtenus à partir des analyses IR montre la présence des bandes correspond aux liaisons : CH=CH(aromatique), ainsi que la bande correspond aux liaisons C=O, C-O et O-H(carboxylique).

Selon les résultats obtenus à partir des analyses IR, on constate que : les produits obtenue dans les procédées d'hydrolyse acide, la glycolyse et l'hydro-alcoololyse alcaline est identique avec celui trouver dans la littérature.