

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية  
الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR  
جامعة سعيدة - د. مولاي الطاهر  
Faculté des Sciences et Technologie  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
Département de Science de la matière  
قسم علوم المادة

## MEMOIRE

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 Organique

### Thème

Caractérisation et étude cinétique de l'acide téréphtalique (TPA) et de l'éthylène glycol (EG) récupérés par Recyclage chimique du PET issu de bouteilles d'eau en présence d'un catalyseur homogène (milieu basique) et hétérogènes (maghnite-Fe)

Présenté par :

- Melle. AID Nawal
- Melle. MELLAL Sabrine

- Soutenu le : 22/06/2025
- Devant le jury composé de :

- |                          |               |                |
|--------------------------|---------------|----------------|
| ▪ Mr Ammam Abdelkader    | Président     | Pr Univ Saïda  |
| ▪ Mr Boutaleb Miloud     | Examineur     | Pr Univ Saïda  |
| ▪ Mme Ayat Moulkheir     | Encadrante    | MCA Univ Saïda |
| ▪ Mr Makhloufia Mohammed | Co- Encadrant | MCB Univ Saïda |

Année universitaire 2024/2025

# *Dédicace*

*Avec toute ma gratitude et mon affection, Je dédie ce modeste travail à  
ceux qui ont toujours été à mes côtés :*

*À mes chers parents, pour leur amour inconditionnel, leurs sacrifices et  
leur soutien sans faille,*

*À mes frères et sœurs, piliers de ma force et de ma joie,*

*À mes amies Nawal, Marwa et Souhila, pour leur présence précieuse,  
leurs encouragements et leurs sourires sincères,*

*À mes encadreur Ayat Mokhaire et Makhlofiya Mohamed, pour leur  
accompagnement, leurs conseils et leur patience,*

*Et à la mémoire de ma grand-mère défunte, dont les prières et la  
tendresse me manquent chaque jour.*

*À vous tous, je vous offre le fruit de ce parcours avec reconnaissance et  
amour*

***Sabrina***

# *Dédicace*

*À mes parents bien-aimés,*

*À vous qui êtes mon refuge, ma force, et ma plus belle bénédiction.*

*À ma douce maman, dont les prières m'ont portée chaque jour,*

*Et à mon cher papa, exemple de courage et de patience...*

*Ce travail est le fruit de votre amour infini. Merci d'avoir toujours cru  
en moi.*

*À mes frères et sœurs :*

*Oussama, Douaa, Mohamed, tassnime et Ghofrane,*

*Votre amour m'a toujours donné de l'élan.*

*Merci pour vos sourires, vos encouragements, et votre présence silencieuse  
mais précieuse.*

*À ma binôme,*

*Sabrina,*

*Ta patience, ton sérieux, ton soutien ont été essentiels.*

*Merci d'avoir été là, dans les hauts comme dans les bas.*

*À mes chères amies :*

*Souhila, Maroua, et ma cousine Fatima,*

*Vous avez su trouver les mots justes, les gestes doux,*

*et m'offrir votre présence au moment où j'en avais le plus besoin.*

*Merci pour votre amitié sincère et votre cœur grand ouvert.*

*À Toutes mes chères amies.*

*À ma respectée encadrante,*

*Madame Ayat Moulkhir,*

*Recevez ma profonde gratitude pour votre accompagnement bienveillant,  
vos conseils éclairés et votre patience remarquable tout au long de ce  
travail.*

*Nawel*

# *Remerciements*

*Au terme de ce travail, il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères à ma superviseure,*

***Madame Ayat Moulkhir,***

*pour son accompagnement attentif, ses conseils précieux, sa patience et sa disponibilité tout au long de ce travail. Son soutien constant a été une source essentielle de motivation et d'encouragement.*

*Je souhaite également adresser mes vifs remerciements à*

***Monsieur Makhloufia Mohamed,***

*pour son aide précieuse dans l'analyse UV-Visible, ainsi que pour les nombreuses informations scientifiques qu'il a généreusement partagées, contribuant de manière significative à l'enrichissement de ce mémoire.*

*Mes remerciements vont aussi à*

***l'ensemble des membres du jury,***

*pour avoir accepté d'évaluer ce travail, et pour leurs observations pertinentes et enrichissantes.*

*Enfin, je remercie du fond du cœur toutes les personnes, à l'intérieur comme à l'extérieur de l'université,*

*qui m'ont soutenue d'une manière ou d'une autre — par un conseil, une information, un geste ou un mot d'encouragement et ont ainsi contribué à l'achèvement de ce mémoire.*

*Aid Nawel*

*Mellal Sabrina*



## *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.

**Tv** : Température de transition vitreuse.

**Tc** : Température de cristallisation.

**Tf** : Température de fusion.

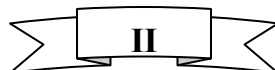
**UV** : Ultraviolet.

**PS** : Polystyrène.

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

**PEHD** : polyéthylène haute densité.

**PEBD** : "Polyéthylène basse densité.





## *Liste des abréviations*

---

**HCl** : Acide chlorhydrique.

**Mt** : Millions de tonnes.

**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.

**Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** : Trioxyde d'antimoine.

**GeO<sub>2</sub>** : Dioxyde de germanium.

**DMT** : Diméthyltéréphtalate.

**EG** : Éthylène glycol.

**O<sub>2</sub>** : Dioxygène.

**CO<sub>2</sub>**: 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.

## *Liste des abréviations*

---

**ATP/TPA** : Acide téréphtalique/ Terephthalic acid.

**Na<sub>2</sub>So<sub>4</sub>**: Sulfate de sodium.

**Na<sub>2</sub>TP**: Disodium téréphtalate.

**BHET** : Bis (2-hydroxyethyl téréphtalate).

**NaOH** : Hydroxyde de sodium.

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : Acide sulfurique.

**DMSO** : Diméthylsulfoxyde.

**DMF** : Diméthylformamide.

**IR** : Spectroscopie infrarouge.

## *Liste des tableaux*

---

### **CHAPITRE I :**

**Tableau I-1 :** Avantages, inconvénients et utilisation industriels des plus importantes matières plastiques utilisées.....9

### **CHAPITRE II :**

**Tableau II.1 :** Avantages et inconvénients des procédés de recyclage chimique du PET.....37

**Tableau III.1 :** Caractéristiques physico-chimiques d'éthylène glycol .....41

**Tableau III.2:**Caractéristiques physico-chimique de l'acide téréphtalique.....43

### **CHAPITRE III :**

**Tableau I-1 :** Test de solubilité du TPA par Aminolyse (homogène).....61

**Tableau I-2 :** Bandes de vibrations et leurs fréquences en  $\text{cm}^{-1}$  des groupements caractéristiques de TPA obtenu par Aminolyse.....63

**Tableau I-3 :** Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en  $\text{cm}^{-1}$  des groupements caractéristiques de TPA obtenu par aminolyse .....64

**Tableau I-4 :** Test de solubilité du TPA par Aminolyse (hétérogène).....65

**Tableau I-5 :** Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en  $\text{cm}^{-1}$  des groupements caractéristiques de TPA obtenu par aminolyse .....66

**Tableau I-6 :** Comparaison les rendements de TPA par la méthode aminolyse.....68

**Tableau I-7:**Variation de rendement en fonction de volume éthanolamine des Expériences E1, E2 et E3.....69

**Tableau I -8:**Variation de rendement en fonction de temps des Expériences E1, E2 et E3.....70

**Tableau I-9:** Représente les différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en  $\text{cm}^{-1}$  des groupements caractéristiques d'EG obtenu par AMINOLYSE.....72

## *Liste des tableaux*

---

<b>Tableau I -10</b> : Test de solubilité du TPA par Hydrolyse alcaline.....	77
<b>Tableau I-11</b> : Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en $\text{cm}^{-1}$ des groupements caractéristiques de TPA obtenu par hydrolyse alcaline.....	77
<b>Tableau I-12</b> : Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en $\text{cm}^{-1}$ des groupements caractéristiques de l'éthylène glycol obtenu par hydrolyse alcaline.....	78
<b>Tableau I-13</b> : Différents expériences employés par hydrolyse alcaline.....	79
<b>Tableau I-14</b> : Différents expériences employés par hydrolyse alcaline.....	81
<b>Tableau I-15</b> : Testes de solubilité.....	85
<b>Tableau I-16</b> : Représente les différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en $\text{cm}^{-1}$ des groupements caractéristiques de TPA obtenu par Méthanolyse.....	86
<b>Tableau I-17</b> : Représente les différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en $\text{cm}^{-1}$ des groupements caractéristiques de l'éthylène glycol par Méthanolyse.....	87
<b>Tableau I-18</b> : Effet de volume de méthanol sur le rendement.....	89
<b>Tableau I-19</b> : Variation du rendement de TPA en fonction du rapport molaire (EtOH/H <sub>2</sub> O) (catalyseur 5g).....	97
<b>Tableau I-20</b> : Variation du conversion% du PET en fonction du rapport molaire (EtOH/H <sub>2</sub> O) (catalyseur 5g).....	98
<b>Tableau I-21</b> : Variation du rendement du TPA en fonction du Temps (min) (catalyseur 5g).....	99
<b>Tableau I-22</b> : Variation de la conversion de PET en fonction du Temps (min) (catalyseur 5g) .....	99
<b>Tableau I-23</b> : Variation du rendement d'EG en fonction du rapport molaire (EtOH/H <sub>2</sub> O) (catalyseur 5g).....	101
<b>Tableau I-24</b> : Variation du rendement du EG en fonction du Temps (min) (catalyseur 5g) .....	102
<b>Tableau I-25</b> : Test de solubilité du TPA produit par Hydro-alcoolyse alcaline.....	103

## *Liste des tableaux*

---

<b>Tableau I-26:</b> Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en $\text{cm}^{-1}$ des groupements caractéristiques de TPA obtenu par hydro alcoolyse (60%ETOH/40%H <sub>2</sub> O).....	<b>104</b>
<b>Tableau I-27:</b> Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en $\text{cm}^{-1}$ des groupements caractéristiques de TPA obtenu par hydro alcoolyse (ETOH/H <sub>2</sub> O 90-10).....	<b>105</b>
<b>Tableau I-28 :</b> Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en $\text{cm}^{-1}$ des groupements caractéristiques de TPA obtenu par hydro alcoolyse (ETOH/H <sub>2</sub> O 100-0).....	<b>106</b>
<b>Tableau I-29:</b> Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en $\text{cm}^{-1}$ des groupements caractéristiques de EG obtenu par hydro alcoolyse (ETOH/H <sub>2</sub> O 100-0).....	<b>108</b>
<b>Tableau I.30 :</b> Longueurs d'onde, absorbances et attributions des bandes d'absorption UV-Visible de l'acide téréphtalique (TPA).....	<b>109</b>
<b>Tableau I-31 :</b> L'effet de type d'alcool utilisé sur les quantités de TPA et d'EG récupérées par hydro alcoolyse .....	<b>111</b>
<b>Tableau I-32 :</b> Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en $\text{cm}^{-1}$ des groupements caractéristiques de TPA obtenu par hydro alcoolyse (CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O 90/10).....	<b>112</b>
<b>Tableau I-33 :</b> Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en $\text{cm}^{-1}$ des groupements caractéristiques de TPA obtenu par hydro alcoolyse (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH/H <sub>2</sub> O 90-10).....	<b>113</b>
<b>Tableau I-34 :</b> Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en $\text{cm}^{-1}$ des groupements caractéristiques de EG obtenu par hydro alcoolyse (CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O 90-10).....	<b>115</b>
<b>Tableau I-33 :</b> Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en $\text{cm}^{-1}$ des groupements caractéristiques de TPA obtenu par hydro alcoolyse (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH/H <sub>2</sub> O 90-10).....	<b>116</b>

## *Liste des figures*

---

### CHAPITRE I

<b>Figure I-1</b> : modèle schématique de la synthèse d'un polymère.....	3
<b>Figure II-1.</b> Formes de livraison de la matière plastique première.....	8
<b>Figure III-1.</b> . Évolution de la consommation de plastiques en Algérie au cours des dix dernières années. ....	12
<b>Figure III-2.</b> composition moyenne des déchets côtiers (plages)(ALGERIE-2018).....	13
<b>Figure IV-1.</b> Structure de polyéthylène téréphtalate.....	14
<b>Figure IV-2.</b> Synthèse du PET par condensation de l'acide téréphtalique avec l'éthylène glycol.....	15
<b>Figure IV-3.</b> Synthèse par réaction entre le diméthyltéréphtalate et l'éthylène glycol.....	15
<b>Figure IV-4.</b> Conformation Gauche et Trans du PET.....	16
<b>Figure IV-5.</b> Thermo gramme DSC du PET.....	18
<b>Figure IV-6.</b> Dégradation thermo-oxydative du PET.....	19
<b>Figure IV-7.</b> Mécanisme d'hydrolyse du PET en milieu neutre et acide.....	19
<b>Figure IV-8.</b> Dégradation thermique du PET.....	20

### CHAPITRE II

<b>Figure I.1.</b> Schéma simplifié du traitement de déchets en vue du recyclage mécanique .....	31
<b>Figure I.2.</b> Recyclage énergétique.....	33
<b>Figure I.3:</b> Schéma de différentes techniques de recyclage du plastique .....	33
<b>Figure II.1.</b> Code de recyclage de PET2.....	35
<b>Figure II.2</b> : Domaines d'utilisation des paillettes de PET recyclé (valorplast).....	38

## *Liste des figures*

---

### CHAPITRE III

<b>Figure I-1.</b> Schéma bouteilles d'eau OVITALE.....	52
<b>Figure I-2.</b> Schéma de recyclage chimique.....	53
<b>Figure I-3.</b> Récupération de l'EG par distillation à L'évaporateur rotatif.....	56
<b>Figure I-4.</b> Réaction de récupération du TPA et EG par Aminolyse.....	57
<b>Figure I-5.</b> Schéma de récupération du TPA et EG par Aminolyse (catalyseur hétérogène).....	61
<b>Figure I-6.</b> Spectre infrarouge de TPA (théorique).....	62
<b>Figure I-7.</b> Spectre infrarouge de TPA (Expérimentale/homogène).....	63
<b>Figure I-8.</b> Le spectre UV-visible de récupération de TPA par Aminolyse.....	64
<b>Figure I-9.</b> Spectre infrarouge de TPA (maghnite Fe <sup>+2</sup> ).....	66
<b>Figure I-10.</b> Le spectre UV-visible de récupération de TPA par Aminolyse (hétérogène).....	67
<b>Figure I-11.</b> Variation du rendement de TPA en fonction de la quantité l'éthanolamine.....	69
<b>Figure I-12.</b> Variation du rendement d'EG en fonction de la quantité l'éthanolamine.....	69
<b>Figure I-13.</b> Variation du rendement de TPA en fonction de temps.....	70
<b>Figure I-14.</b> Variation du rendement d'EG en fonction de temps.....	71
<b>Figure I-15.</b> Spectre infrarouge d'éthylène glycol théorique.....	71
<b>Figure I-16.</b> Spectre IR d'éthylène glycol obtenu par aminolyse.....	72
<b>Figure I-17.</b> Schéma de séparation des liquides par L'évaporateur rotatif.....	76
<b>Figure I-18.</b> Réaction de récupération de TPA et EG par Hydrolyse alcaline.....	76

## *Liste des figures*

---

<b>Figure I-42.</b> Test de solubilité du TPA produit par Hydro-alcoolyse alcaline.....	<b>103</b>
<b>Figure I-43.</b> Spectre IR de l'acide téréphtalique obtenu par hydro alcoolyse (60% ETOH/40% H <sub>2</sub> O).....	<b>104</b>
<b>Figure I-44.</b> Spectre IR de l'acide téréphtalique obtenu par hydro alcoolyse (ETOH/H <sub>2</sub> O 90-10).....	<b>105</b>
<b>Figure I-45.</b> Spectre IR de l'acide téréphtalique obtenu par hydro alcoolyse (ETOH/H <sub>2</sub> O 100-0).....	<b>105</b>
<b>Figure I-46.</b> Spectre IR de l'éthylène glycol obtenu par hydro alcoolyse (ETOH/H <sub>2</sub> O 100-0).....	<b>107</b>
<b>Figure I-47.</b> Spectre UV de l'acide téréphtalique obtenu par hydro alcoolyse (ETOH/H <sub>2</sub> O 100-0).....	<b>108</b>
<b>Figure I-48.</b> Spectre IR de l'acide téréphtalique obtenu par hydro alcoolyse (CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O 90-10).....	<b>111</b>
<b>Figure I-49.</b> Spectre IR de l'acide téréphtalique obtenu par hydro alcoolyse (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH /H <sub>2</sub> O 90-10).....	<b>112</b>
<b>Figure I-50.</b> Spectre IR de l'éthylène glycol obtenu par hydro alcoolyse (CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O 90-10).....	<b>114</b>
<b>Figure I-51.</b> Le spectre UV-visible d'EG obtenu par hydro alcoolyse (CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O 90-10).....	<b>114</b>
<b>Figure I-52.</b> Spectre IR de l'éthylène glycol obtenu par hydro alcoolyse (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH/H <sub>2</sub> O 90-10).....	<b>116</b>



## *Résumé*

Ce mémoire s'inscrit dans une démarche de **valorisation des déchets plastiques**, en particulier le **polyéthylène téréphtalate (PET)**, omniprésent dans les emballages alimentaires. Bien que ses propriétés mécaniques et chimiques en fassent un matériau performant, son accumulation dans l'environnement représente un défi majeur.

L'objectif de ce travail est d'explorer et d'optimiser différentes voies de recyclage chimique du PET afin de récupérer ses monomères constitutifs : l'acide téréphtalique (TPA) et l'éthylène glycol (EG). Plusieurs méthodes de dépolymérisation ont été étudiées et comparées, notamment : l'aminolyse en milieux homogène et hétérogène, l'hydrolyse alcaline, la méthanolyse, ainsi que l'hydroalcoolyse alcaline en variant le type d'alcool (éthanol, méthanol, propanol).

La partie expérimentale a permis d'identifier les conditions opératoires optimales pour maximiser le rendement en TPA, en analysant l'influence de plusieurs paramètres : température, type d'alcool, concentration en catalyseur, et durée de réaction. Une attention particulière a été portée à l'usage d'un catalyseur solide écologique, la **maghnite intercalée avec du fer (Maghnite-Fe<sup>+</sup>)**, qui a montré une efficacité remarquable.

Ce travail de recherche s'inscrit également dans une **vision entrepreneuriale**, avec pour objectif la création d'une unité pilote de recyclage chimique du PET en Algérie, combinant innovation scientifique et développement durable local.

**Mots-clés** : Polyéthylène téréphtalate, Recyclage chimique, Acide téréphtalique, Éthylène glycol.

## *Abstract*

This thesis is part of a broader effort to **valorize plastic waste**, with a particular focus on **polyethylene terephthalate (PET)**, which is widely used in food packaging. Although PET possesses excellent mechanical and chemical properties, its accumulation in the environment poses a significant ecological challenge.

The aim of this work is to explore and optimize **chemical recycling pathways** for PET in order to recover its original monomers, namely **terephthalic acid (TPA)** and **ethylene glycol (EG)**. Several depolymerization techniques were studied and compared, including: **aminolysis in both homogeneous and heterogeneous media, alkaline hydrolysis, methanolysis, and alkaline hydroalcoholysis**, with variations in the type of alcohol used (ethanol, methanol, propanol).

The experimental section highlights the **optimal operating conditions** for maximizing TPA yield by analyzing key parameters such as temperature, alcohol type, catalyst concentration, and reaction time. Special attention was given to the use of an environmentally friendly solid catalyst: **iron-intercalated maghnite (Maghnite-Fe<sup>+</sup>)**, which showed remarkable efficiency.

This research project also reflects an **entrepreneurial vision**, aiming to establish a **pilot unit for chemical PET recycling in Algeria**, combining **scientific innovation and sustainable local development**.

**Key Words:** Polyethylene terephthalate (PET), Chemical recycling, Terephthalic acid (TPA), Ethylene glycol (EG).

## ملخص

تشكل هذه الأطروحة جزءًا من نهج لاستعادة النفايات البلاستيكية، وخاصة مادة البولي إيثيلين تيريفثالات (PET)، الموجودة في كل مكان في تغليف المواد الغذائية. وعلى الرغم من أن خصائصها الميكانيكية والكيميائية تجعلها مادة عالية الأداء، إلا أن تراكمها في البيئة يمثل تحديًا كبيرًا. يهدف هذا العمل إلى استكشاف وتحسين طرق إعادة التدوير الكيميائية المختلفة لـ PET من أجل استعادة مكوناتها المكونة: حمض التريفثاليك (TPA) وإيثيلين جليكول (EG). تم دراسة ومقارنة عدة طرق للتحلل البوليميري، بما في ذلك: التحلل الأميني في بيئات متجانسة وغير متجانسة، والتحلل القلوكوزي، والتحلل الميثاني، وكذلك التحلل الكحولي عن طريق تغيير نوع الكحول (إيثانول، ميثانول، بروبانول). مكن الجزء التجريبي من تحديد ظروف التشغيل المثلى لتعظيم إنتاج TPA، من خلال تحليل تأثير العديد من المعلمات: درجة الحرارة، ونوع الكحول، وتركيز المحفز، ووقت التفاعل. تم إيلاء اهتمام خاص لاستخدام محفز صلب بيئي، وهو الماغنيت الممزوج بالحديد (+Magnite-Fe)، والذي أظهر كفاءة ملحوظة. ويندرج هذا العمل البحثي أيضًا في إطار رؤية ريادية تهدف إلى إنشاء وحدة تجريبية لإعادة التدوير الكيميائي لمادة PET في الجزائر، من خلال الجمع بين الابتكار العلمي والتنمية المستدامة المحلية.

الكلمات المفتاحية: بولي إيثيلين تيريفثالات، إعادة التدوير الكيميائي، حمض تيريفثاليك، إيثيلين جليكول.

## SOMMAIRE :

Liste des abréviations .....	II
Liste des tableaux .....	V
Liste des figures .....	VIII
Introduction Générale .....	XIII

### **Chapitre I : Généralités sur les polymères, les matières plastiques et le PET**

Introduction.....	2
I Définition de polymère.....	2
I.2 Classification des polymères .....	4
I.2.1 Selon l'origine.....	4
I.2.2 Selon les propriétés thermiques .....	4
I.2.2.1 Les thermoplastiques.....	4
I.2.2.2 Les thermodurcissables.....	4
I.2.2.3 Les élastomères.....	4
I.2.3 Selon la structure physique.....	4
I.2.3.1 Polymères amorphes .....	4
I.2.3.2 Polymères semi-cristallins .....	4
I.2.3.3 Polymères totalement cristallins .....	5
I.2.4 Selon leur domaine d'application .....	5
I.2.4.1 Polymères de grande diffusion .....	5
I.2.4.2 Polymères techniques .....	5
I.2.4.3 Polymères spéciaux.....	5
I.2.3 Selon leur l'importance économique.....	5
I.2.4 Selon leur utilisation .....	6

I.2.4.1 Elastomères .....	6
I.2.4.2 Fibres.....	6
I.2.4.3 Plastiques.....	6
II les matières plastiques.....	7
II .1 Les formes commerciales des matières plastiques .....	7
II.2 Caractéristiques et avantages du plastique .....	8
II.3 Propriétés générales des plastiques.....	11
II.4 Problèmes environnementaux liés aux plastiques.....	11
III Matière plastique en ALGERIE.....	11
III.1 Consommation des plastiques en Algérie .....	12
III.2 Plastique à usage unique sur les plages .....	12
III.3 Plastiques à usage unique dans les DMA .....	13
III.4 Les obstacles à l'activité de recyclage du plastique en Algérie.....	13
IV PET (polyéthylène téréphtalate).....	14
IV.1 Introduction.....	14
IV.2 Synthèse du poly (éthylène téréphtalate) .....	15
IV.2.1 Synthèse à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol .....	15
IV.2.2 Synthèse à partir du diméthyltéréphtalate et de l'éthylène glycol.....	15
IV.3 Comportement physique et la morphologie du PET.....	16
IV.4 Propriétés du PET.....	16
IV.4.1 Propriétés physiques du PET.....	16
IV.4.2 Propriétés mécaniques du PET.....	17
IV.4.3 Propriétés chimiques du PET.....	17
IV.4.4 Transparence et propriétés barrières du PET.....	17
IV.4.5 Propriétés thermiques du PET .....	17
IV.4.6 Comportement environnemental du PET.....	18
IV.5 Dégradation du PET.....	18

IV.5.1 Dégradation thermo-oxydatives.....	18
IV.5.2 Dégradation hydrolytique.....	19
IV.5.3 Dégradation thermique .....	19
Application du PET.....	20

## **CHAPITRE II : Recyclage du PET « Généralités et Méthodes »**

Introduction.....	27
I Recyclage des plastiques .....	27
I.1 Définition de recyclage.....	28
I.2 Principales étapes du recyclage du plastique.....	28
I.3 Types de plastique les plus recyclés .....	28
I.3 Limites du recyclage du plastique.....	29
I.4 L'intérêt de la valorisation.....	29
I.5 Types de recyclage .....	30
I.5.1 Recyclage primaire (déchets industriels de pré-consommation).....	30
I.5.2 Recyclage secondaire (recyclage mécanique) .....	30
I.5.3-Recyclage tertiaire (chimique).....	31
I.5.4Recyclage quaternaire (énergique).....	32
I.6Avantages du recyclage chimique des plastiques.....	33
II Recyclage du PET .....	34
II.1 Recyclage chimique de PET.....	34
II.3Procédés de recyclage chimique de PET .....	35
II.3.1 Procédé d'hydrolyse .....	35
II.3.2 Procédé de méthanolyse.....	35
II.3.3 Procédé de glycolyse.....	36
II.3.4 Procédé d'aminolyse.....	36
II.4 Avantages et inconvénients des procédés.....	37
II.5 Utilisation du PET recyclé mécaniquement.....	37
III. Produits de la dépolymérisation du PET : EG et TPA.....	38

III .1 l'éthylène glycol.....	39
III.1.1-Production de l'éthylène glycol.....	39
III.1.2 Industrie du l'éthylène glycol dans le monde.....	39
III.1.4 Industrie pétrochimique de l'éthylène glycol.....	40
III.1.5 Propriétés physico-chimiques d'éthylène glycol.....	40
III.1.6 Utilisation de l'Éthylène glycol .....	41
III.1.7 Transport et stockage de l'Éthylène glycol.....	42
III .2 L'acide téréphtalique.....	42
III .2.1 Propriétés chimiques et physiques de l'acide téréphtalique.....	42
III.2.2 Industrie de l'acide téréphtalique dans le monde.....	43
III.2.3 Industrie pétrochimique de l'acide téréphtalique.....	44
III.2.4 L'utilisation de l'acide téréphtalique .....	44
III .2.5 Toxicologie et professionnelle santé pour l'acide téréphtalique .....	45
III.2.6 Transport et stockage de l'acide téréphtalique.....	45

### **Chapitre III :PARTIE EXPÉRIMENTALE**

I Récupération d'acide téréphtalique et éthylène glycol par PET .....	51
I .1 Matières Utilisées.....	51
I .1.1 Produits chimiques.....	51
I .1.2 Matériels .....	51
I .1.3 Appareillage.....	51
I .2 Préparation des morceaux de la bouteille en PET .....	52
I .3 Méthodes de recyclage chimique de PET.....	52
I .3.1 Première Méthode: Préparation de TPA à partir de l'Aminolyse « éthanolamine ».....	53
I.3.1.1 Mode Opérateur .....	53
I .3.1.2 Récupération de l'EG par distillation à L'évaporateur rotatif .....	56

I.3.1.3 Réaction de récupération du TPA et EG par Aminolyse .....	57
I.3.1.4 Préparation du catalyseur hétérogène : (Maghnite Fe <sup>+2</sup> ) .....	58
I.3.1.5 Préparation de TPA à partir de l'Aminolyse « éthanolamine » en présence de catalyseur hétérogène (Maghnite Fe <sup>+2</sup> ) .....	59
Réaction de récupération du TPA et EG par Aminolyse (hétérogène).....	60
I.3.1.6 Test de solubilité de TPA .....	61
I.3.1.7 Caractérisation des produits obtenus .....	61
I.3.1.8 Le spectre UV-visible de TPA .....	64
I.3.1.9 Résultat et observations de Récupération du TPA par Aminolyse (homogène) .....	65
I.3.1.10 Test de solubilité de TPA (catalyseur hétérogène) .....	65
I.3.1.11 Le spectre UV-visible de TPA (hétérogène) .....	67
I.3.1.12 Résultat et observations de récupération du TPA par Aminolyse (catalyseur hétérogène) .....	67
I.3.1.13 Comparaison les résultats expérimentaux de la méthode d'aminolyse par utilisation de catalyseur homogène et hétérogène .....	68
I.3.1.14 Étude cinétique .....	68
I.3.1.14.1 Effet de volume éthanolamine sur le rendement.....	68
I.3.1.14.2 Effet de temps sur le rendement.....	70
I.3.1.15 Caractérisation de l'éthylène glycol obtenu dans le filtrat récupéré .....	71
I.3.1.16 Interprétation .....	72
I.3.2 Deuxième méthode : Hydrolyse alcaline .....	73
I.3.2.1 Mode opératoire.....	73
I.3.2.2 Récupération de l'EG par distillation à L'évaporateur rotatif.....	75
I.3.2.3 Réaction de récupération de TPA et EG par Hydrolyse alcaline .....	76
I.3.2.4 Test de solubilité de TPA .....	76
I.3.2.5 Caractérisation du produit obtenu (TPA) .....	77
I.3.2.6 Caractérisation de l'éthylène glycol .....	78

I.3.2.7 Le spectre UV- visible de TPA .....	79
I .3.2.8 Résultat de récupération de TPA par hydrolyse alcaline .....	79
I .3.2.8 Étude cinétique.....	79
I .3.2.8.1 Effet de concentration de NaOH sur le rendement.....	79
I .3.2.8.2 Effet de temps sur le rendement .....	81
I .3.2.9 Interprétation .....	82
I .3.3 Troisième méthode: Méthanolyse .....	82
I .3.3.1 Mode opératoire.....	82
I .3.3.2 Distillation par L'évaporateur rotatif .....	84
I .3.3.3 Réaction de récupération du TPA et EG par Méthanolyse .....	85
I .3.3.4 Test de solubilité .....	85
I .3.3.5 Caractérisation du produit obtenu .....	86
I .3.3.6 Caractérisation de l'éthylène glycol obtenu dans le filtrat récupéré.....	87
I .3.3.7 Le spectre UV-visible de TPA .....	88
I .3.3.8 Étude cinétique .....	89
I .3.3.8.1 Effet de volume de méthanol sur le rendement.....	89
I .3.3.9 Résultat et observations de synthèse du TPA par Méthanolyse.....	90
I.3.4 Quatrième Méthode : Hydro Alcoolyse alcaline.....	91
I.3.4.1 Mode Opératoire .....	91
I.3.4.2 Réaction de synthèse par hydro-alcoolyse alcaline.....	95
I.3.4.3 Pourcentage de dépolymérisation de PET.....	96
I.3.4.4 Étude cinétique .....	96
I.3.4.5 L'effet du rapport molaire (EtOH/H <sub>2</sub> O) sur le rendement de TPA.....	97
I.3.4.6 Interprétation .....	97
I.3.4.7 L'effet du rapport molaire (EtOH/H <sub>2</sub> O) sur le conversion % du PET (le PET réagit)..	98
I.3.4.8 Interprétation du rendement de conversion du PET en fonction du rapport molaire EtOH/H <sub>2</sub> O.....	98
I.3.4.9 L'effet du temps sur le rendement du TPA(%) .....	99



I.3.4.10 L'effet de le temps sur la conversion (%) du PET .....	99
I.3.4.11 Interprétation du rendement de TPA et conversion du PET en fonction du temps.....	100
I.3.4.12 L'effet du rendement d'EG sur le rapport molaire (EtOH/H <sub>2</sub> O).....	101
I.3.4.13 Interprétation de la variation du rendement de l'éthylène glycol (EG) en fonction du rapport (EtOH/H <sub>2</sub> O).....	101
I.3.4.14 L'effet du temps sur le rendement EG(%).....	102
I.3.4.15 Interprétation du rendement d'EG en fonction du temps.....	103
I.3.4.16 Test de solubilité.....	103
I.3.4.17Caractérisation du produit obtenu.....	104
I.3.4.18 Analyse spectroscopique par FTIR de l'acide téréphtalique (TPA).....	106
I.3.4.19 Résultats et observations – Synthèse de l'acide téréphtalique (TPA) par hydro-alcoololyse alcaline.....	107
I.3.4.20 Influence le type d'alcool sur les conditions de réaction d'hydro alcoololyse dans la récupération de l'acide téréphtalique .....	110
I.3.4.21 Interprétation .....	111
I.3.4.22 Caractérisation du produit obtenu.....	111
I.3.4.23 Interprétation des spectres FTIR de l'acide téréphtalique obtenu par hydroalcoololyse.....	113
I.3.4.24 Interprétation des spectres FTIR d'éthylène glycol obtenu par hydroalcoololyse.....	117
<b>Conclusion générale</b> .....	118

# ***INTRODUCTION GENERALE***

## Introduction Générale

---

La croissance rapide de la consommation de matières plastiques à usage unique, notamment dans le secteur de l'emballage, a engendré une accumulation significative de déchets plastiques, posant des défis environnementaux majeurs. Parmi les polymères les plus utilisés, le polyéthylène téréphtalate (PET) est largement employé pour la fabrication de bouteilles destinées au conditionnement de boissons, en raison de ses propriétés telles que la légèreté, la transparence et la résistance mécanique.

Le choix de se concentrer sur les bouteilles en PET pour la récupération de l'acide téréphtalique (TPA) et de l'éthylène glycol (EG) est motivé par plusieurs facteurs. D'une part, ces bouteilles représentent une part importante des déchets plastiques post-consommation. D'autre part, le PET est un polymère thermoplastique qui peut être dépolymérisé en ses monomères constitutifs, TPA et EG, permettant ainsi leur réutilisation dans la fabrication de nouveaux matériaux ou dans d'autres applications industrielles.

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.

En Algérie, la consommation de bouteilles en PET est en constante augmentation. Selon un rapport de l'Agence Nationale des Déchets (AND), le PET représente à lui seul 3,57 % de la quantité annuelle globale des déchets générés, ce qui équivaut à 15,59 milliards de bouteilles d'eau et de

## Introduction Générale

---

boisson. Cette situation souligne l'importance de mettre en place des stratégies efficaces de gestion et de valorisation de ces déchets.

La récupération du TPA et de l'EG à partir de déchets en PET présente un intérêt économique significatif. Elle permet de réduire la dépendance aux ressources fossiles, de diminuer les coûts de production en utilisant des matières premières secondaires et de créer de nouvelles opportunités économiques dans le secteur du recyclage. De plus, cette approche s'inscrit dans une démarche de développement durable et d'économie circulaire, contribuant ainsi à la protection de l'environnement.

Cette étude vise à explorer les différentes méthodes de dépolymérisation chimique des bouteilles en PET usagées, en mettant l'accent sur l'efficacité de la récupération du TPA et de l'EG, et sur leur potentiel de réutilisation dans l'industrie.

Les bouteilles en (PET) usagées peuvent être efficacement transformées en TPA et EG par des procédés de dépolymérisation chimique. Parmi les procédés étudiés, certains (comme l'aminolyse, hydrolyse alcaline ou hydro alcoololyse) offrent un bon compromis entre rendement, coût énergétique et faisabilité industrielle, la valorisation de ces monomères peut représenter une alternative économiquement viable et écologiquement bénéfique au traitement classique des déchets plastiques en Algérie.

Dans ce mémoire, s'inscrit dans le cadre du recyclage des déchets plastiques, et s'intéresse particulièrement au recyclage du polyéthylène téréphtalate (PET). Il est structuré en trois chapitres principaux.

➤ **Le premier chapitre** : sera consacré à quelques généralités sur les polymères en présentant en bref, leurs classifications selon différents critères, généralités sur les matières plastiques et leur consommation dans notre pays. Enfin nous discuterons sur le PET (polyéthylène téréphtalate).

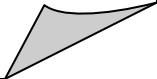
➤ **Le deuxième chapitre** : traité du recyclage des plastiques, y compris les processus de recyclage physique et chimique. Ainsi qu'un aperçu des différentes voies des procédés de dépolymérisation du PET. Ce chapitre présente également des informations détaillées sur les deux produits issus du recyclage chimique du PET : l'acide téréphtalique (TPA) et l'éthylène glycol (EG).

## Introduction Générale

---

➤ *Le troisième chapitre* : est consacré au travail expérimental effectué en laboratoire. Il décrit la récupération des monomères appropriés, à savoir l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol, à partir de différents procédés de dépolymérisation des bouteilles en PET. Les résultats obtenus sont présentés et analysés dans une section dédiée à la discussion.

**Chapitre I :**  
*Généralités sur les  
polymères, les matières  
plastiques et le PET.*



## **Introduction**

La science macromoléculaire a eu un impact majeur sur la façon dont nous vivons **(1)**. Dès les premiers temps, l'homme a exploité des polymères d'origine naturelle pour en faire des vêtements, de la décoration, des abris, des outils, des armes, du matériel d'écriture et d'autres objets. Cependant, l'origine de l'industrie des polymères d'aujourd'hui est communément admise comme étant le XIXe siècle, lorsque des découvertes importantes ont été faites concernant la modification de certains polymères naturels **(2)**.

L'étude systématique de la science des polymères a commencé il y a seulement environ d'un siècle avec le travail innovant d'Herman Staudinger qui a publié pour la première fois, en 1919, le concept selon lequel les composés de masse moléculaire élevée sont composés de molécules longues liées par des liaisons covalentes **(2)**.

### **I Définition de polymère**

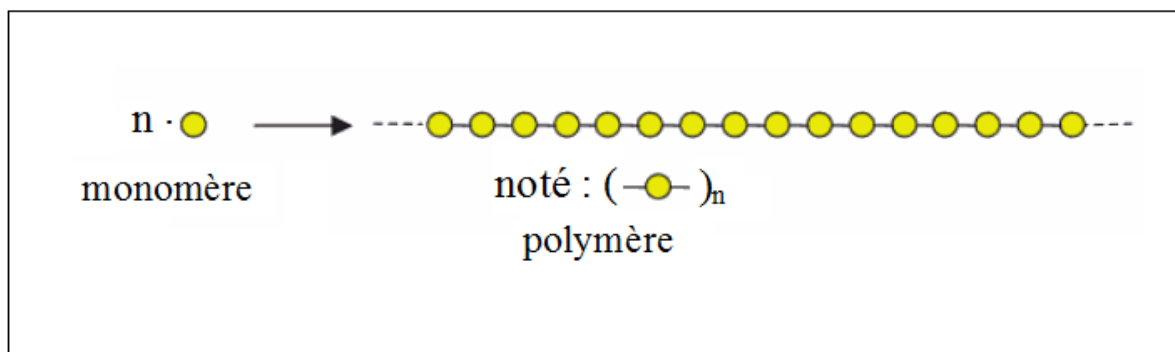
Qu'appelle-t-on polymère ? Plusieurs réponses peuvent être données, mais la définition la plus généralement acceptée est celle d'un système formé par un ensemble de macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande dimension, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives plus communément appelées unités (ou motifs) monomères **(3)**. Ces derniers diffèrent d'un polymère à l'autre et déterminent en grande partie les propriétés du produit fini **(4)**.

Une macromolécule peut avoir un DP faible ou élevé (elle peut être formée de quelques unités sans structure répétitive).

Un polymère a obligatoirement un DP élevé (souvent supérieur à 100), avec des unités répétées.

La polymérisation est une réaction chimique entre des unités monomères, dont l'assemblage produit ce que l'on appelle les macromolécules ou les polymères.

La réaction de polymérisation est également utilisée par les organismes vivants. **(Fig. I-1). (5)**.



**Figure I-1** : modèle schématique de la synthèse d'un polymère.

La lettre  $n$  est appelée le **degré de polymérisation (DP)** ou **indice de polymérisation**, est le **nombre d'unités monomères** répétées qui composent une **chaîne polymérique**, est un paramètre fondamental pour caractériser la taille d'un polymère ou d'une macromolécule(6). Il représente le nombre d'unités monomères répétées dans une chaîne polymérique, il s'exprime par :

$$\mathbf{DP = \frac{M_{\text{polymère}}}{M_{\text{monomère}}}}$$

- $M_{\text{polymère}}$  est la masse molaire de la chaîne polymère
- $M_{\text{monomère}}$  est la masse molaire d'un monomère

Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'**oligomère** et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un polymère(7).

**Dans le cas du PET (polyéthylène téréphtalate)**, la masse molaire d'une unité répétitive du **PET**  $\approx 192$  g/mol. Un PET typique a un poids moléculaire variant entre **20 000 et 50 000 g/mol**, selon son usage (bouteille, fibre, etc.). Donc, le degré de polymérisation est généralement

$$\text{DP} \approx \frac{20000}{192} \approx 104, \text{DP} \approx \frac{50000}{192} \approx 260$$

Cela signifie que la chaîne PET contient entre 100 et 260 unités répétées de monomères (acide téréphtalique TPA et éthylène glycol EG).

Cela signifie que chaque macromolécule de PET est constituée d'environ 100 à 260 unités monomères (acide téréphtalique et éthylène glycol). Un DP élevé est associé à de meilleures propriétés mécaniques



et thermiques. À noter que si toute macromolécule ne correspond pas nécessairement à un polymère, un polymère présente toujours un degré de polymérisation élevé avec une structure répétitive.

## **I.2 Classification des polymères**

Il existe plusieurs modes de classification des polymères que peuvent être classés selon divers critères.

### **I.2.1 Selon l'origine**

Les polymères peuvent être d'origines diverses : naturelle, synthétique ou artificielle. Ils peuvent être naturels comme la cellulose ou synthétiques comme le polyéthylène ou artificiels comme le nylon.

Les polymères synthétiques sont produits par des réactions de polymérisation et sont largement utilisés dans l'industrie pour leur légèreté, leur résistance et leur faible coût de production. **(3) (8)**

### **I.2.2 Selon les propriétés thermiques**

Du point de vue des comportements thermiques, les polymères peuvent être classés en matières thermoplastiques, matières thermodurcissables et matières élastomères.

**I.2.2.1 Les thermoplastiques** : ils peuvent être fondus et moulés à plusieurs reprises sans modification chimique. Exemples : polyéthylène (PE), PET, polystyrène (PS). **(9)**

**I.2.2.2 Les thermodurcissables** : une fois durcis par chauffage ou réaction chimique, ils ne peuvent plus être fondus. Exemples : résines époxy, bakélite. **(9)**

**I.2.2.3 Les élastomères**: Flexibles, peuvent être étirés puis reprendre leur forme comme les caoutchoucs **(9)**.

### **I.2.3 Selon la structure physique**

**I.2.3.1 Polymères amorphes** : les chaînes de polymère sont arrangées de façon désordonnée, comme dans un liquide figé. Exemples : Polystyrène (PS), Polyméthacrylate de méthyle (PMMA), Polycarbonate (PC) **(10)**.

**I.2.3.2 Polymères semi-cristallins** : Alternance de zones cristallines bien ordonnées et de zones amorphes désordonnées. Exemple : Polyéthylène (PE), Polypropylène (PP), Poly (éthylène téréphtalate) (PET), Nylon (PA) **(10)**.

**I.2.3.3 Polymères totalement cristallins :** en réalité, aucun polymère n'est 100 % cristallin, mais certains atteignent des taux de cristallinité très élevés (> 80 %), ce qui leur donne une structure très ordonnée (10).

#### **I.2.4 Selon leur domaine d'application**

On le regroupe les polymères en 3 grandes catégories :

##### **I.2.4.1 Polymères de grande diffusion**

Les polymères de grande diffusion encore appelés polymères de commodité, dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable(3).

##### **I.2.4.2 Polymères techniques**

Les polymères techniques ont des caractéristiques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour nombreuses applications ; les polyamides, les polydactyles font partie de cette famille(3).

##### **I.2.4.3 Polymères spéciaux**

Les polymères spéciaux ou polymères de fonction présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc. (3)

#### **I.2.3 Selon leur importance économique**

Pour les polymères, comme pour tous produits industriels, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix, ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux :

- Les polymères de grande diffusion : dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible. Comme : PE, PP, PS, PVC.
- Les polymères à hautes performances : dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.

- Les polymères techniques : dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes, comme : polyamides, Polyéthylène **(10)**.

### **I.2.4 Selon leur utilisation**

En fonction de leurs formes ultimes et utilisations les polymères peuvent être classés en élastomères, fibres et plastiques.

#### **I.2.4.1 Elastomères**

Aussi connu par les caoutchoucs, ce sont des polymères avec de longues chaînes flexibles et de forces intermoléculaires faibles, caractérisés par sa grande élasticité qui leur permet de subir un allongement important (de 300 – 100%) sous charge, à la température ambiante, et de retour à leur forme initiale lorsque la charge est libérée grâce aux quelques réticulations introduites entre les chaînes (5). Des exemples de cette classe sont : le caoutchouc naturel, Buna-S, Buna-N, néoprène, polyisoprène synthétique ...**(11)**

#### **I.2.4.2 Fibres**

Les fibres sont des polymères à longue chaîne, formant des fils solides caractérisés par des régions hautement cristallines résultant principalement de forces secondaires. Ils ont une élasticité beaucoup plus faible que les plastiques et les élastomères. Ces caractéristiques peuvent être attribuées à des forces intermoléculaires fortes comme la liaison hydrogène, ils sont légers et possèdent des propriétés d'absorption d'humidité. Utilisés dans les industries textiles. **(12)**

#### **I.2.4.3 Plastiques**

Les plastiques sont des substances relativement rigides, à haut poids moléculaire qui peuvent être moulés par l'application de chaleur. Ils sont généralement beaucoup plus résistants que les caoutchoucs. Ils présentent un allongement à la rupture allant généralement de 20 à 200%. **(12)**

## **II les matières plastiques**

Les matières plastiques sont des matériaux obtenus par polymérisation de composés (éthylène, propylène, styrène...) issus principalement du vapocraquage d'hydrocarbures eux-mêmes provenant de la distillation du pétrole. Il en existe de très nombreux types qui se présentent sous des formes variées.

Le plastique est produit issu de l'industrie pétrochimique qui de nos jours, compose l'essentielle des bien matériels de notre milieu environnemental. Il est au cœur du quotidien de tous ménages par le monde.

La matière plastique est composée principalement de polymères, qui a la propriété de se mettre en forme facilement par moulage, extrusion, coulage après un chauffage modéré (100-300 °C). **(10)**. Au cours des Dix dernières années, l'utilisation des matières plastiques a considérablement augmenté sur les marchés mondiaux. En 1950, environ 1, 5 million de tonnes de matières plastiques étaient produites chaque année (Mt/an). Leur polyvalence et leurs qualités particulières (légèreté, malléabilité, résistance, durabilité, etc.) ont conduit à leur utilisation dans un large éventail d'applications et d'industries. La majorité des 367 Mt/an de plastiques produits en 2020 sont du PP, du PE, du PET et du PS, utilisés dans les secteurs de l'emballage, du bâtiment et de la construction, ainsi que de l'automobile. Selon les prévisions, la production de plastiques atteindrait plus de 445 millions de tonnes par an d'ici 2025. L'augmentation significative du prix du pétrole et la demande de polymères ont entraîné une augmentation du coût des matières plastiques largement utilisées dans l'industrie. **(13)**

### **II .1 Les formes commerciales des matières plastiques**

La matière plastique première utilisée lors de sa mise en forme moyennant un des procédés peut être livrée sous une des formes suivantes**(10)** :

- Granulés : forme la plus répandue, utilisée notamment dans les procédés d'extrusion et d'injection.
- Poudre : souvent utilisée pour le rotomoulage ou certains procédés de revêtement.
- Résine : disponibles sous forme liquide ou pâteuse, principalement employées dans la fabrication des plastiques thermodurcissables ou dans les composites.
- Et des semi-produits (feuilles, films, pastilles, et fibres).






**Figure II-1.** Formes de livraison de la matière plastique première.

## **II.2 Caractéristiques et avantages du plastique**

Les plastiques sont des matériaux importants pour de nombreuses raisons. Ils ont une large gamme de propriétés, dont certaines sont inaccessibles à partir de tout autre matériau, et dans la plupart des cas, ils sont relativement peu coûteux(14). La plupart des propriétés des polymères sont intrinsèques et changent d'un polymère à un autre, ce qui fait que chaque plastique est adapté pour une utilisation spécifique. Généralement ils sont caractérisés par un poids léger, une faible conductivité thermique et électrique, une bonne ténacité, une bonne résistance aux acides, bases, à l'humidité et à la corrosion, haute résistance diélectrique, et une grande élasticité(15). Grace aux leurs propriétés et leur fabrication peu coûteuse les plastiques sont très fonctionnels et leur développement ne cesse de croître. (16) (17)

**Le tableau II-1. Avantages, inconvénients et utilisation industriels des plus importantes matières plastiques utilisées.**

<b>Nomenclature</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>	<b>Utilisation industriels</b>
 <b>PET</b> <b>Polyéthylène téréphthalate</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Très transparent</li> <li>-Bonne résistance mécanique</li> <li>- Peu perméable aux gaz (bouteille)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Prix élevé</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bouteilles d'eau</li> <li>- Bouteilles de boissons gazeuses</li> <li>- Flacons d'huile de cuisine</li> </ul>
 <b>PEhd</b> <b>Polyéthylène haute densité</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Le moins cher et le plus produit</li> <li>- Léger</li> <li>- Résiste aux températures de congélation.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Forte perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- les bouteilles de lait</li> <li>- les détergents</li> <li>- les jus de fruits</li> <li>- les contenants pour congélation</li> <li>- les chaudières, barils et bouchons</li> </ul>
 <b>PVC</b> <b>Polychlorure de vinyle</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Transparent</li> <li>- Bonne résistance à l'humidité</li> <li>- Peu perméable aux gaz</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Polluant (de plus en plus remplacé par le PET pour le conditionnement des eaux minérales)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bouteilles et pots de miel</li> <li>- Bouteilles Confiture</li> <li>- Bouteilles Mayonnaise avec une excellente transparence.</li> </ul>
 <b>PEbd</b> <b>Polyéthylène basse densité</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bon marché</li> <li>-Souple</li> <li>-Imperméable à l'humidité</li> <li>-Excellente résistance chimique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Faible résistance en UV</li> <li>- Haute perméabilité aux gaz (notamment CO2)</li> <li>- Basse température maximale d'exploitation</li> <li>- Inflammable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Certains sacs ou emballages plastiques</li> <li>- Sachets</li> <li>- Bouteilles comprimables</li> <li>- Bouchons ou capsules</li> <li>- Aliments congelés</li> <li>- Tasses destinées à</li> </ul>

			contenir des liquides chauds.
 <b>PP</b> <b>Polypropylène</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Le plus léger des matières plastiques</li> <li>- Transparent</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Certaines tasses pour enfants</li> <li>- Gourdes souples réutilisables pour sportifs</li> <li>- Récipients alimentaires réutilisables</li> <li>- Pots de yaourt</li> <li>- Pots de lait</li> <li>- Pots de margarine</li> </ul>
 <b>PS</b> <b>Polystyrène</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Economique</li> <li>- Transparent</li> <li>- Peut être coloré</li> <li>- Large gamme d'utilisation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Facilement dégradable</li> <li>- Non renouvelable</li> <li>- Impact sur la santé en cas de chauffage surtout.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Gobelets</li> <li>- Contenants thermoformés ou fabriqués par injection</li> <li>- Barquettes</li> <li>- Contenants en styromousse pour produits frais</li> <li>- Emballages de protection</li> <li>- Support pour rouleaux d'étiquettes</li> </ul>
 <b>Autres</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Polyvalence</li> <li>-Propriétés mécaniques avancées</li> <li>-Utilisation dans des matériaux innovants</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Difficile à recycler</li> <li>-Mélange de résines</li> <li>-Contenu potentiellement toxique</li> <li>-Faible filière de valorisation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Biberons</li> <li>- Gourdes rigides réutilisables</li> <li>- Disques compacts (CD, DVD)</li> <li>- Lunettes de soleil</li> <li>- Composants électroniques et automobiles</li> <li>- Récipients alimentaires spécifiques</li> </ul>

### **II.3 Propriétés générales des plastiques**

Les plastiques présentent des propriétés qui varient en fonction de leur structure chimique, mais certaines caractéristiques sont communes(18) :

- Faible densité: ils sont légers comparés aux matériaux métalliques ou céramiques.
- Résistance mécanique : certains plastiques ont une excellente résistance aux chocs et à la rupture.
- Résistance chimique : ils résistent bien à de nombreux acides, bases et solvants.
- Isolants : les plastiques sont de bons isolants électriques et thermiques.
- Facilité de mise en forme : ils peuvent être moulés, extrudés ou injectés selon les besoins industriels.

### **II.4 Problèmes environnementaux liés aux plastiques**

Bien que les plastiques soient utiles dans de nombreux domaines, leur utilisation massive engendre de graves impacts environnementaux(19) :

- Accumulation dans l'environnement : la plupart des plastiques sont non biodégradables et peuvent persister pendant des centaines d'années.
- Pollution marine : des millions de tonnes de déchets plastiques atteignent les océans chaque année, menaçant la faune marine.
- Micro plastiques : les plastiques se fragmentent en particules microscopiques qui contaminent les sols, l'eau et la chaîne alimentaire.
- Émissions de gaz à effet de serre : la production et l'incinération des plastiques émettent du CO<sub>2</sub> et d'autres gaz nocifs.

Face à ces enjeux, le développement de solutions de recyclage et de valorisation des déchets plastiques devient une priorité pour protéger l'environnement et limiter l'exploitation des ressources fossiles.

## **III Matière plastique en ALGERIE**

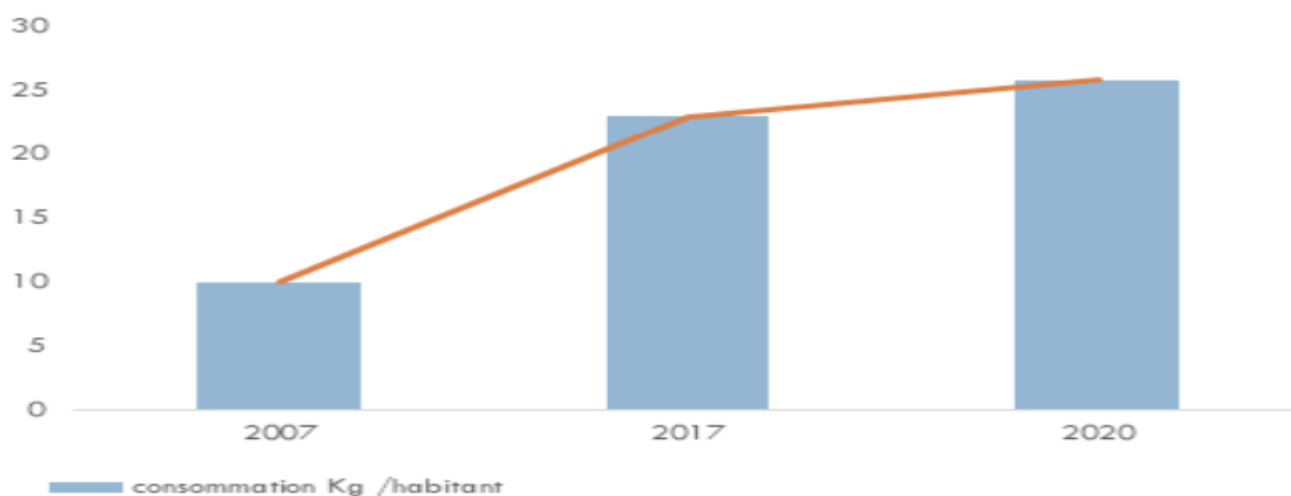
L'Algérie dispose d'une bande littorale s'étendant sur plus de 1600 Km. Cette zone représente un écosystème fragile et constamment menacé par diverses pollutions, notamment les déchets plastiques à usage unique. Ainsi, au regard de l'enjeu majeur qui découle de la gestion de ces déchets, les pouvoirs publics se penchent vers une nouvelle stratégie qui met en avant, la prévention et la réduction de ce type de déchets. (20)



### III.1 Consommation des plastiques en Algérie

Selon les chiffres de Centre National de l'Informatique et des Statistiques (CNIS), L'Algérie importé près 2,03 milliards de dollars d'intrants pour l'industrie du plastiques en 2017, contre 1,9 milliards de dollars en 2016 et 1,7 milliards en 2015(20).

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 III-1.**



**Figure III-1.** Évolution de la consommation de plastiques en Algérie au cours des dix dernières années.

### III.2 Plastique à usage unique sur les plages

Le littoral, contrairement aux fonds marins, offre un accès facile pour observer et analyser les déchets susceptibles de polluer les écosystèmes marins. Une campagne saisonnière de surveillance a été menée sur six plages de trois wilayas (Jijel, Tipaza, Aïn Témouchent), dans le cadre du programme Horizon 2020. Elle révèle une forte présence de déchets plastiques (80 à 85 %) tels que bouteilles, sacs, emballages, filets de pêche, mégots et autres objets jetables(20).



**Figure III-2.** composition moyenne des déchets côtiers (plages)

(ALGERIE-2018).

### **III.3 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 (20)

### **III.4 Les obstacles à l'activité de recyclage du plastique en Algérie**

Le secteur du recyclage en Algérie reste peu développé, avec de nombreux acteurs opérant dans l'informel et peu d'investissements. En 2015, l'AND a recensé seulement 88 micro-entreprises de valorisation des déchets, dont 60 réellement actives, souvent issues de dispositifs comme l'ANSEJ. Ces entreprises, à faible capacité (2 tonnes/jour), visent le profit rapide malgré un manque de moyens techniques. Les équipements nécessaires sont coûteux, allant jusqu'à 10 millions de dinars pour une chaîne complète, freinant l'essor du secteur(21) (22).

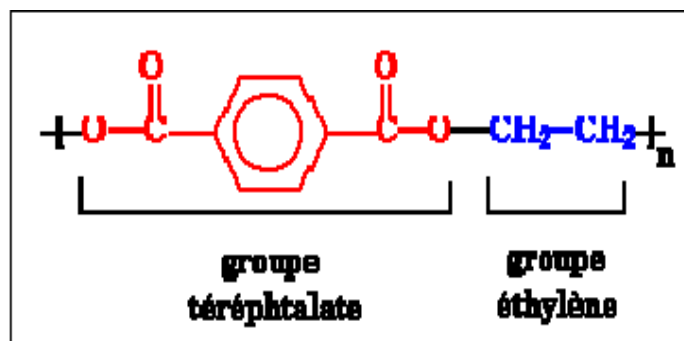
## IV PET (polyéthylène téréphtalate)

### IV.1 Introduction

Les plastiques forment une vaste famille de matériaux polymères, parmi lesquels les thermoplastiques occupent une place importante dans les usages quotidiens. Le PET (polyéthylène téréphtalate) appartient à cette catégorie et se distingue par sa structure chimique de type polyester, qui lui confère des propriétés spécifiques de transparence, de résistance et de recyclabilité. En tant que thermoplastique, le PET partage les caractéristiques fondamentales des plastiques, comme la capacité à être moulé à chaud, la légèreté, ou encore la résistance aux chocs. Cependant, il se démarque par sa performance comme barrière contre les gaz, ce qui en fait un matériau de choix pour l'emballage alimentaire et les boissons. Le passage d'une approche générale sur les plastiques à l'étude spécifique du PET permet de concentrer l'analyse sur un polymère représentatif de la problématique environnementale actuelle, mais aussi porteur de solutions durables à travers des procédés de recyclage chimique et de valorisation des déchets.

Le PET est l'abréviation de poly (éthylène téréphtalate), nom d'un composé chimique produit en combinant de l'éthylène glycol et de l'acide téréphtalique.

La structure sur la **Figure IV-1** est faite de groupes éthylène et de groupes téréphtalate (23).



**Figure IV-1.** Structure de polyéthylène téréphtalate.

Le PET, développé en 1941 pour les fibres textiles, a été utilisé dès les années 1960 pour les emballages, puis pour les bouteilles dans les années 1970. C'est un matériau rigide, résistant chimiquement, avec une bonne stabilité et des propriétés barrières. Sa cristallinité varie, allant d'un aspect transparent à opaque selon l'épaisseur. Léger, hygiénique et recyclable, le PET peut être réutilisé pour fabriquer des fibres textiles, des moquettes, des tapis ou des emballages rigides(24).

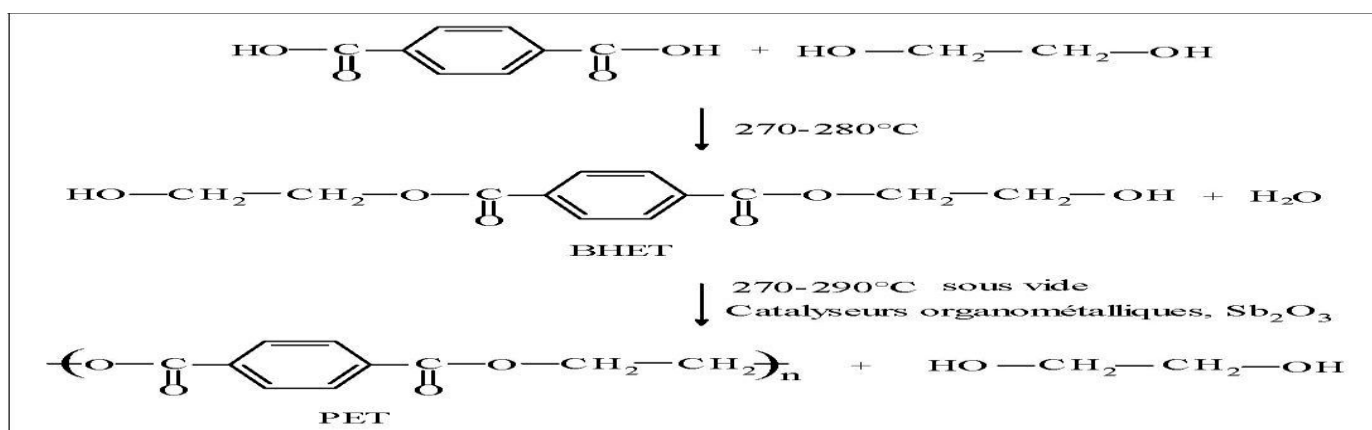
## IV.2 Synthèse du poly (éthylène téréphtalate)

Les deux principaux procédés de fabrication du PET dans l'industrie sont : la synthèse à partir de l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol et la synthèse à partir du diméthyltéréphtalate et l'éthylène glycol, ces deux procédés comportent deux étapes :

La première c'est la synthèse du monomère bis β-hydroxyéthyltéréphtalate (BHET), la deuxième c'est la polycondensation de ce dernier (24).

### IV.2.1 Synthèse à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol

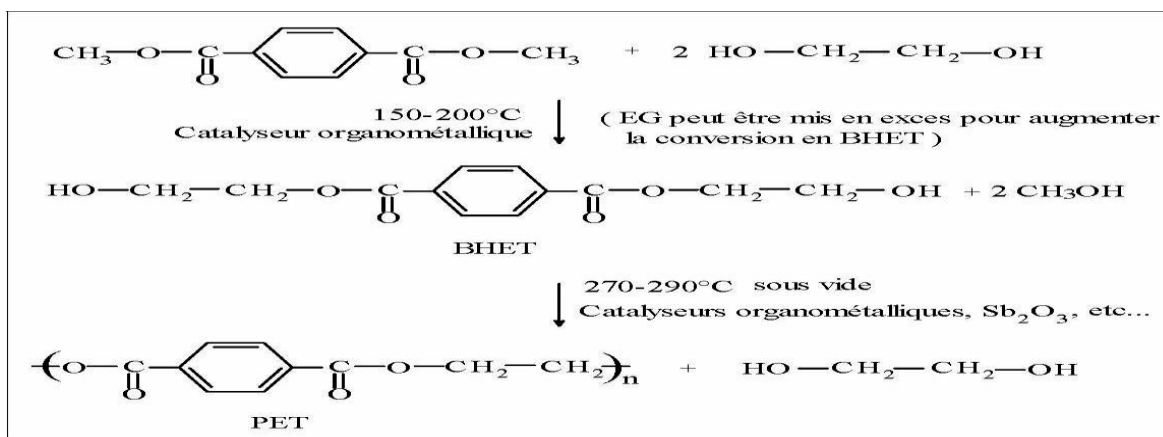
Le schéma réactionnel suivant résume cette synthèse :



**Figure IV-2.** Synthèse du PET par condensation de l'acide téréphtalique avec l'éthylène glycol.

### IV.2.2 Synthèse à partir du diméthyltéréphtalate et de l'éthylène glycol

Ce second procédé se décompose selon le schéma réactionnel suivant :

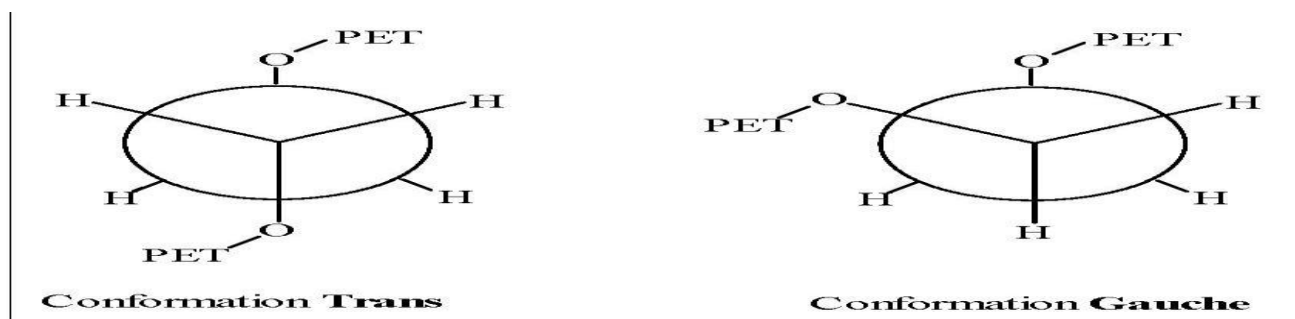


**Figure IV-3.** Synthèse par réaction entre le diméthyltéréphtalate et l'éthylène glycol.

La synthèse du PET consiste donc, dans les deux cas, en une polycondensation du BHET, réaction réversible. L'utilisation de catalyseurs permet d'augmenter la vitesse de la polycondensation mais peuvent entraîner par la suite des réactions de dégradation (25).

### IV.3 Comportement physique et la morphologie du PET

La morphologie du PET a été largement étudiée afin d'expliquer son comportement thermique et ses propriétés mécaniques. Le PET est un polymère thermoplastique capable de cristalliser selon diverses échelles structurales. À l'échelle atomique, sa structure cristalline provient de chaînes en conformation trans. À l'échelle microscopique, les cristallites s'organisent en superstructures variées (sphérolites, fibrilles...) selon les conditions de cristallisation. Par repliement des chaînes, des structures lamellaires se forment. Enfin, à l'échelle macroscopique, ces morphologies s'agencent pour former le matériau final(25).



**Figure IV-4.** Conformation Gauche et Trans du PET.

## IV.4 Propriétés du PET

### IV.4.1 Propriétés physiques du PET

Le PET est un polymère thermoplastique appartenant à la famille des polyesters saturés. Il se présente généralement sous forme solide, transparent ou légèrement opaque selon son degré de cristallinité et résistance aux chocs, à la pression, aux gaz, et à la traction.. Sa densité varie entre 1,37 et 1,40 g/cm<sup>3</sup>. Il possède une température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) autour de 75–80 °C, au-delà de laquelle il devient plus souple. Sa température de fusion se situe entre 250 et 260 °C, ce qui témoigne de sa stabilité thermique(25)(26).

#### **IV.4.2 Propriétés mécaniques du PET**

Sur le plan mécanique, le PET offre une excellente résistance à la traction, pouvant atteindre jusqu'à 80 MPa, ainsi qu'une bonne rigidité, avec un module d'élasticité compris entre 2,7 et 4 GPa. Il présente également un allongement à la rupture relativement élevé selon le traitement subi (jusqu'à 300 %), ce qui le rend à la fois solide et résistant à la déformation. Ces propriétés expliquent son utilisation dans les emballages, les fibres textiles et certains composants techniques(25).

#### **IV.4.3 Propriétés chimiques du PET**

Le PET présente une bonne stabilité chimique. Il résiste efficacement aux acides dilués, aux huiles, aux solvants organiques peu agressifs ainsi qu'aux agents atmosphériques. Toutefois, il demeure vulnérable aux bases fortes et peut être hydrolysé en milieu alcalin ou à haute température. Cette réactivité est mise à profit dans les procédés de recyclage chimique tels que l'hydrolyse ou l'aminolyse(25).

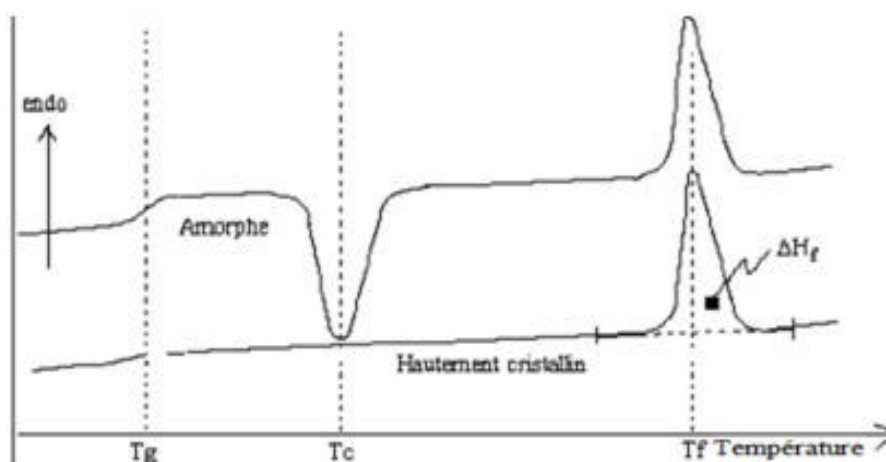
#### **IV.4.4 Transparence et propriétés barrières du PET**

Le PET amorphe est transparent, ce qui est un avantage pour les emballages alimentaires et les bouteilles. Il a une bonne transmission de la lumière (>85 %). Il possède également d'excellentes propriétés barrière, notamment contre le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et l'oxygène, ce qui permet de préserver la qualité des boissons gazeuses et des produits alimentaires(25).

#### **IV.4.5 Propriétés thermiques du PET**

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 IV-6**. 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<sub>g</sub>), 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<sub>c</sub>). 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 se situe vers 260-270°C. Elle correspond à la fusion des cristallites à la température de fusion ( $T_f$ ) du PET (25).



**Figure IV-5.** Thermogramme DSC du PET .

#### **IV.4.6 Comportement environnemental du PET**

Le PET n'est pas biodégradable dans les conditions naturelles, ce qui pose un problème écologique. Cependant, il est entièrement recyclable. Il peut être recyclé mécaniquement (broyage, extrusion) ou chimiquement (dépolymérisation par hydrolyse, glycolyse ou aminolyse). Cela en fait un matériau stratégique dans le contexte actuel de développement durable et de lutte contre la pollution plastique(25).

#### **IV.5 Dégradation du PET**

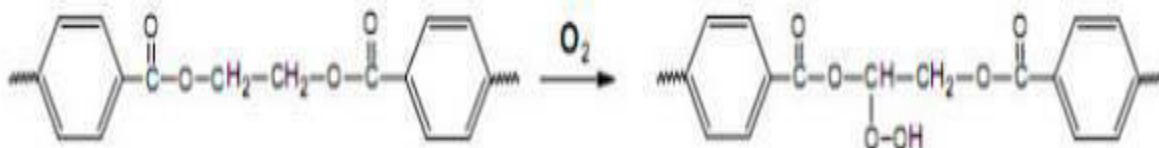
Le PET possède, par rapport à nombre de polymères, une bonne tenue thermique ( $< 150^\circ\text{C}$ ) permettant son utilisation à chaud (plats pour fours micro-ondes). Cependant, la mise en oeuvre à l'état fondu du PET a pour conséquence de favoriser les réactions de dégradation et de condensation, 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(25) (27).

##### **IV.5.1 Dégradation thermo-oxydatives**

Dans le processus de dégradation thermo-oxydative du PET, les principaux points vulnérables de la chaîne se trouvent au niveau des groupements méthylène des unités de l'éthylène glycol. Cette dégradation est un processus chimique en boucle fermée qui génère ses propres amorces (les hydroperoxydes). Ces hydro peroxydes jouent non seulement un rôle important dans l'induction de la



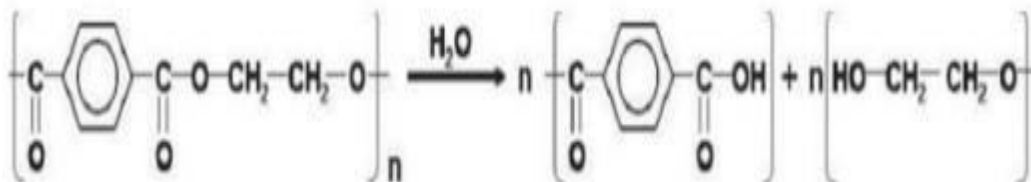
dégradation thermique et thermooxydative du PET, mais ils sont également des intermédiaires importants dans ces réactions. Les premiers intermédiaires réactifs formés à partir des deux types de groupements méthylène sont montrés par les réactions indiquées dans la **figure IV-7**. Les produits de l'oxydation résultent enfin des réactions de ces intermédiaires avec les hydroperoxydes ou des interactions des radicaux libres (28).



**Figure IV-6.** Dégradation thermo-oxydative du PET .

#### IV.5.2 Dégradation hydrolytique

La présence d'eau dans la matrice PET lors de sa mise en œuvre peut causer des dégradations hydrolytiques très importantes, et de ce fait, entraîner une chute plus ou moins importante de leur propriétés et donc de leur durée de vie. Elles se caractérisent par un processus réversible (hydrolyse/polycondensation) de coupures de chaînes et par la formation de groupements terminaux acides carboxyliques et alcools (**Figure IV-8**) (29).



**Figure IV-7.** Mécanisme d'hydrolyse du PET en milieu neutre et acide.

#### IV.5.3 Dégradation thermique

La dégradation thermique du PET est supposée se produire à travers la rupture des chaînes macromoléculaires. Il s'agit d'une scission de la chaîne macromoléculaire au niveau des fonctions esters et formation de fin de chaînes vinyliques qui peuvent réagir avec une fin de chaîne alcoolique





Les applications du PET sont très nombreuses mais l'application principale (60%) reste la production de fibres synthétiques pour la réalisation de tissus en association avec d'autres types de fibres comme du coton ou de la laine et en mélange avec de nombreux additifs pour modifier les propriétés des fibres et notamment leur couleur.

Le second domaine le plus important est la réalisation de bouteilles en plastique et d'autres emballages alimentaires avec près de 30% de la production mondiale de PET **(31)**.

- (1) **Mark, H. F., & Kroschwitz, J. I. (2004).** *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley.
- (2) **Staudinger, H. (1920).** Über Polymerisation. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 53(6), 1073–1085.
- (3) **M. Fontanille, Y. Gnanou,** *Chimie et physico-chimie des polymères*, 2e et 3e Ed. Dunod, Paris, 2005.
- (4) **C. A. Naudin,** *Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères*, *Technique de l'ingénieur A3035*, 1995.
- (5) **Odian, G. (2004).** *Principles of Polymerization* (4th ed.). Wiley-Interscience.
- (6) **Sperling, L. H. (2005).** *Introduction to Physical Polymer Science* (4th ed.). Wiley-Interscience.
- (7) **IUPAC. (1996).** *Compendium of Chemical Terminology* (2nd ed.) — "Gold Book"
- (8) **M. Chanda,** *Introduction to polymer science and chemistry*, Ed. CRC Press, Taylor and Francis Group, USA, 2006.
- (9) **C. Duval,** *Matières plastiques et environnement : Recyclage, Biodégradabilité, Valorisation*, Ed. Dunod, Paris, 2004.
- (10) **Fried, J. R. (2014).** *Polymer Science and Technology* (3rd ed.). Prentice Hall
- (11) **J. Ghosh,** *Fundamental concepts of applied chemistry*, 1e Ed. Chand Ldt, New Delhi, 2006.
- (12) **V. R. Gowariker, N. V. Viswanathan, J. Sreedhar,** *Polymer science*, 1e Ed. New Age International Publishers Pvt, Ltd, New Delhi, 2005.
- (13) **PlasticsEurope. (2021).** *Plastics – the Facts 2021: An analysis of European plastics production, demand and waste data*. PlasticsEurope.

- (14) **Papyjo**, Percolat Matériaux, *matieres plastique*, [En ligne]. Available: <http://percolat.free.fr/index.htm> . [Accès le 5 6 2015].
- (15) **P. M. Subramanian**, *Plastics recycling and waste management in the US*, Ed. Resources, Conservation and Recycling, vol.28, p. 253-263, 2000.
- (16) **D. V. Rosato, al**, *Introduction to Plastics*, Plastics Institute of America Plastics Engineering Manufacturing and Data Handbook, Ed. Springer, Verlag, 2001.
- (17) **C. A. Harper**, *Handbook of plastics: élastomers and composites*, 3e Ed. McGrawHill Professional Book Group, New York, 1996.
- (18) **Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2020)**. *Materials Science and Engineering: An Introduction* (10th Edition). Wiley.
- (19) **Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017)**. *Production, use, and fate of all plastics ever made*. *Science Advances*, 3(7), e1700782.
- (20) L'agence nationale des déchets rapport sur les déchets plastiques en Algérie.
- (21) Agence Nationale des Déchets (AND), Rapport annuel, 2015
- (22) Ministère de l'Environnement et des Energies Renouvelables, données techniques, 2020
- (23) **Macrogallaria**. «**Polyesters**.» [ en ligne]. Disponible sur : <<http://www.pstc.ws/french/macrogallaria.htm>>.
- (24) Petcore.«PET container recycling Europe.» [ en ligne]. Disponible sur : < [http://www.petcore.org/language/fr/kids\\_intro\\_01.htm/#top](http://www.petcore.org/language/fr/kids_intro_01.htm/#top) >.
- (25) **P.Y.PENNARUN**. « Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et valorisation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles .» [en ligne]. Thèse de doctorat.Reims: université de Reims Champagne.

- (26) **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).
- (27) **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.
- (28) **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.
- (29) **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.
- (30) **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.
- (31) **SaiterJ. -M. (2007).** « Les polymères thermoplastiques », dans « Techniques de l'ingénieur », Traité Plasturgie et Caoutchouc, P 130.

***Chapitre II :***  
***Recyclage du PET :***  
***Généralités et Méthodes***

### **Introduction**

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polymère semi-cristallin surtout connu pour son utilisation dans la fabrication de bouteilles de consommation. Ce qui le rend intéressant, c'est, qu'il possède de bonnes propriétés mécaniques et chimiques. Le recyclage de tels matériaux par transformation à l'état fondu a fait l'objet de nombreuses études pour limiter les processus de dégradation qui conduisent à 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, car ses performances après mise en œuvre ne sont pas satisfaisantes pour de telles applications, et les réglementations pour la production d'emballages alimentaires sont très strictes, notamment pour la sécurité sanitaire. par exemple, la migration des contaminants due à la dégradation des matériaux 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. L'Algérie est en retard dans le recyclage des déchets. Dans les données, seuls 5 % des 13,5 millions de tonnes de déchets générés chaque année sont recyclés, principalement pour récupérer des plastiques, alors que 60 % peuvent être recyclés (2). Notre pays a mis en place une stratégie de préservation de l'environnement au début de années 2000, soutenue par une batterie de lois et de mesures coercitives. Mais, sur le terrain ces mesures tardent à prendre forme. A cet effet, nous voulons, tant qu'universitaires, contribuer à la prise de conscience et le changement des cultures concernant la protection de l'environnement. Dans la présente étude, nous voulons développer des matériaux à base de polyéthylène téréphtalate issus du recyclage chimique de bouteille en polyéthylène téréphtalate (PET) (l'un des plus grandes sources de déchets plastiques).

### **I Recyclage des plastiques**

Le recyclage est devenu au fil des ans une nécessité écologique et un enjeu économique important, parce que l'utilisation actuelle d'emballage alimentaire (entre autres) est en constante augmentation et qu'elle engendre la production d'une grande diversité de déchets. L'emballage de demain sera vraisemblablement un emballage écologique constitué de matériaux recyclés ou de matériaux issus de ressources renouvelables et/ou biodégradables/ compostables. L'intérêt de développer les procédés de transformation de matériaux de grande consommation comme les bouteilles

alimentaires est grand, puisque cela permettra de pallier aux problèmes environnementaux de stockage des déchets et contribuera à augmenter de façon sensible la durée de vie du matériau (2).

### **I.1 Définition de recyclage**

Le recyclage du plastique est un processus qui consiste à convertir des déchets plastiques en matériaux utiles. Ce processus comprend la collecte des plastiques recyclables, leur tri selon leurs polymères respectifs, puis leur fusion en granulés pouvant être utilisés pour fabriquer des articles tels que des gobelets en plastique, des chaises, des tables et des sacs en polyéthylène. Le recyclage des plastiques a été fait depuis les années 1970 afin de réduire leur impact environnemental. La pratique est encouragée pour protéger l'environnement (3).

### **Pourquoi recycler le plastique ?**

**Réduction de la pollution :** Le plastique met des centaines d'années à se dégrader dans la nature.

**Économie de ressources :** Moins de pétrole est utilisé pour produire du nouveau plastique.

**Réduction des déchets :** Moins d'enfouissement et d'incinération.

### **I.2 Principales étapes du recyclage du plastique**

**Collecte :** Les plastiques sont récupérés via les poubelles de tri ou dans les centres de tri.

**Tri :** Les plastiques sont séparés par type (PET, PEHD, PVC, etc.) et couleur.

**Nettoyage :** On retire les impuretés (étiquettes, résidus).

**Broyage :** Le plastique est découpé en paillettes ou granulés.

**Fusion et reconditionnement :** Les granulés sont fondus et transformés en nouveaux objets (bouteilles, vêtements, bancs publics, etc.).

### **I.3 Types de plastique les plus recyclés**

- PET (polyéthylène téréphtalate) : bouteilles d'eau, barquettes.
- PEHD (polyéthylène haute densité) : flacons de lessive, bidons.
- PP (polypropylène) : bouchons, pots de yaourt.
- Les autres plastiques comme le PVC, le PS ou les plastiques composites sont moins recyclés car plus difficiles à traiter.



### **I.3 Limites du recyclage du plastique**

- Certains plastiques sont non recyclables ou difficilement recyclables.
- La qualité du plastique recyclé peut être inférieure à celle du plastique vierge.
- Le tri incorrect des déchets nuit au processus de recyclage
- Le recyclage du PET issu des bouteilles en plastique constitue une première étape essentielle dans la gestion durable des déchets. Cependant, au-delà du simple recyclage, il est crucial de s'intéresser à la valorisation de ce matériau, qui permet de transformer les déchets plastiques en ressources à plus forte valeur ajoutée. En effet, la valorisation ouvre la voie à des usages innovants et durables, en intégrant le plastique recyclé dans la fabrication de nouveaux produits ou en récupérant son énergie, contribuant ainsi à une économie circulaire plus efficace.

### **I.4 L'intérêt de la valorisation**

**POURQUOI VALORISER ?** Pour porter de plus en plus à la valorisation des déchets et des sous-produits industriels est lié à la fois à la crise de l'énergie, à la diminution des ressources mondiales en matières premières et enfin la législation qui devient très sévère concernant la protection de la nature et l'environnement.

Les arguments peuvent être résumés en :

- Augmentation de la production.
- Le cout de stockage ou de traitement est de plus en plus élevé.
- Une l'égislation de plus en plus sévère.
- Une meilleure gestion de la recherche(4).

#### **A quoi ca sert de recycler ?**

Dans le monde, 2 milliards de tonnes de déchets sont produits chaque année et ce chiffre augmente sans cesse. Alors, il est urgent d'agir. Le recyclage est une des solutions.

Le principe est d'utiliser un objet qui a été jeté, pour participer à la fabrication d'un nouveau produit.

Le recyclage préserve ainsi en partie les ressources de la planète et permet aussi de réduire la pollution des déchets traités. Sans compter que des tonnes de déchets sont jetés dans la nature.

### **I.5 Types de recyclage**

Le recyclage des polymères peut être classé en quatre catégories : recyclage primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire.

#### **I.5.1 Recyclage primaire (déchets industriels de pré-consommation)**

C'est le recyclage de déchets d'un seul type, propres et non contaminés, qui reste le plus populaire, car il est simple et peu coûteux, en particulier lorsqu'il est effectué "en usine" et alimenté par des déchets dont l'historique est contrôlé. La ferraille ou les déchets recyclés sont soit mélangés à des matériaux vierges pour assurer la qualité du produit, soit utilisés comme matériaux de seconde qualité **(5)**.

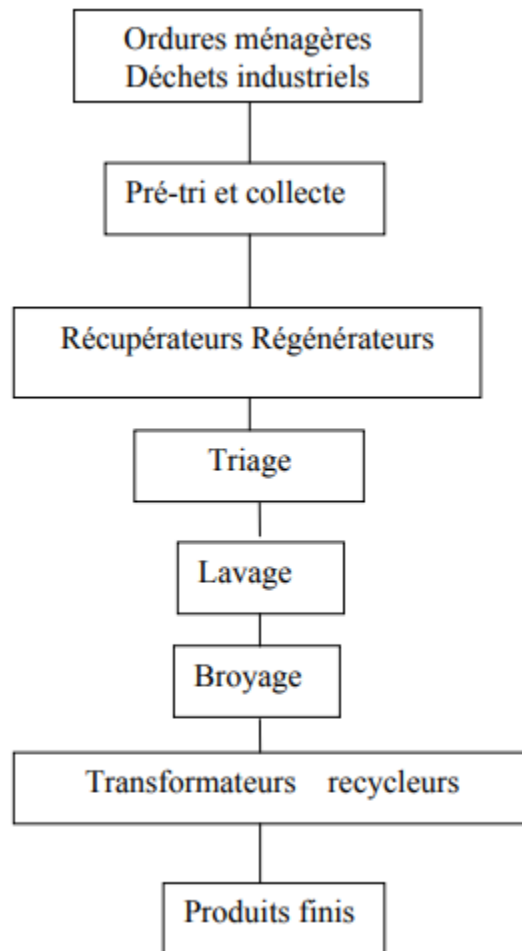
#### **I.5.2 Recyclage secondaire (recyclage mécanique)**

Dans ce processus, le polymère est séparé de ses contaminants associés et il peut être aisément retransformé en granulés par extrusion à l'état fondu classique.

Il consiste en une réduction dimensionnelle des produits comprend la refusions et le remoulage comme nouvelle matière**(5)**.

Le polymère de base n'est pas modifié pendant ce processus. Le principal inconvénient de ce type de recyclage est la détérioration des propriétés du produit lors de chaque cycle. Les stratégies pour restaurer (en partie) les propriétés initiales en polymère pendant le retraitement comprennent le séchage intensif, avec retraitement de dégazage sous vide, l'utilisation de composés d'extension de chaîne, ajout des additifs et résines vierges... **[6][7]**

Le processus implique généralement la collecte, le tri, le lavage et le broyage du matériau **(figure I.1)**.



**Figure I.1.** Schéma simplifié du traitement de déchets en vue du recyclage mécanique.

La particularité de cette méthode est qu'elle ne modifie pas la structure chimique du matériau. Le recyclât ainsi obtenu peut être retraité en de nouveaux produits plastiques. En principe, tous les types de thermoplastiques peuvent être recyclés par cette méthode avec peu ou pas de perte de qualité.

Cependant, à l'issue du recyclage mécanique, la matière plastique obtenue peut parfois être considérée comme « dégradée » par rapport aux polymères vierges équivalents. Il s'agit d'une conséquence relative au procédé de production des objets plastiques mais aussi liée à la méthode de régénération en elle-même(8).

### **I.5.3-Recyclage tertiaire (chimique)**

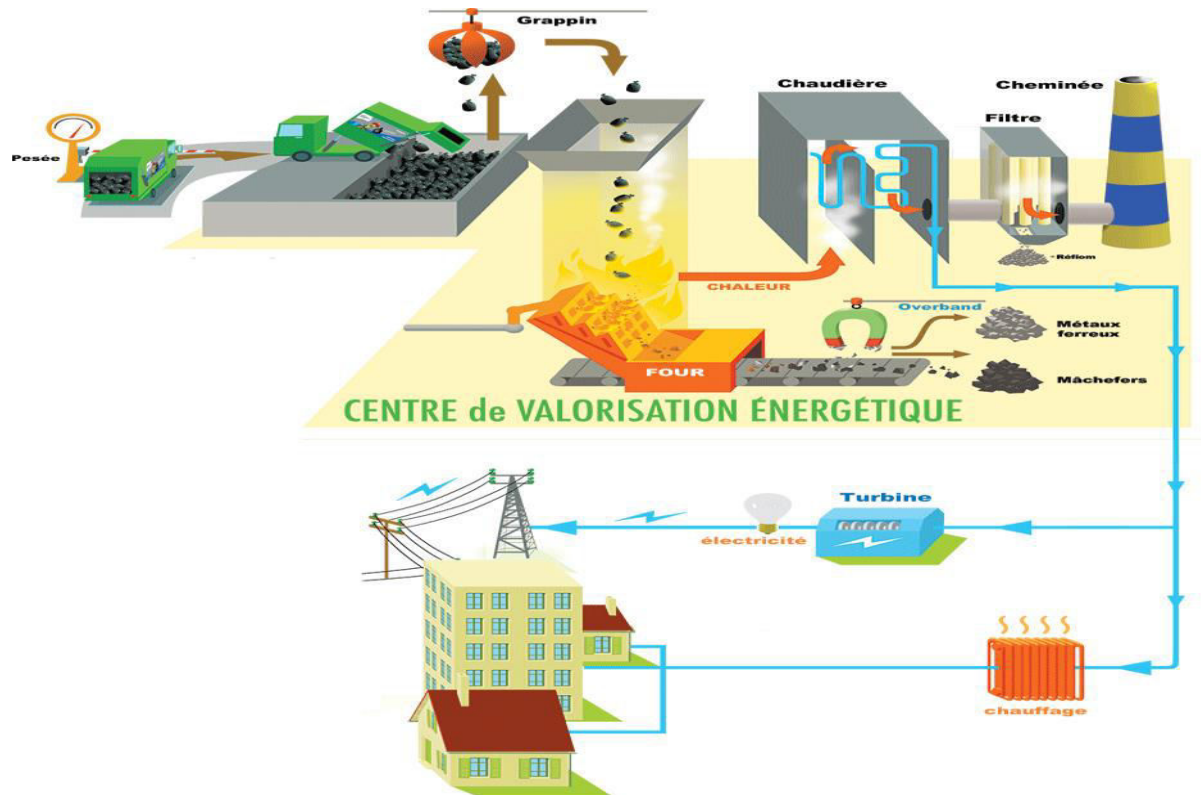
Les plastiques sont la catégorie de matériaux qui subit la plus forte pression pour augmenter les taux de recyclage. Dans ce cas, il est nécessaire de développer des alternatives au recyclage mécanique (les

plus courantes) qui ne répondent pas à tous les besoins. Le recyclage chimique vise à récupérer les monomères eux-mêmes, qui sont les éléments constitutifs des plastiques. Les procédés qui restent prioritaires sont ceux qui permettent la restitution des monomères ou la purification des polymères par dissolution.

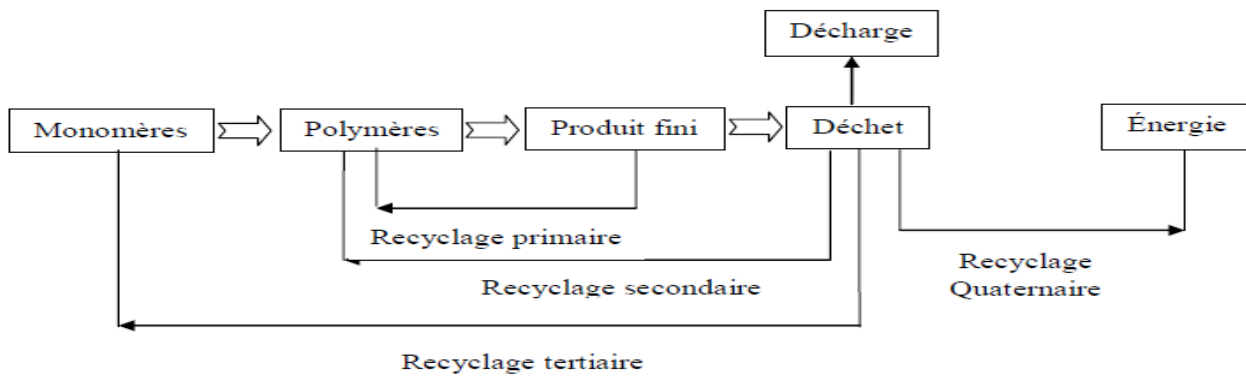
Etant donné le stade de développement actuel des technologies de recyclage chimique, les polymères effectivement traités sont : PEHD, PEBD, PP, PS, PVC, ABS, PET, PA, POM, PC, PMMA. Dans ces quelques cas, le recyclage chimique se présente aujourd'hui comme une alternative intéressante au recyclage mécanique. Bien que plus coûteux, il permet de recycler des polymères de meilleure qualité, dont les propriétés sont comparables à celles des matériaux vierges **(8)**.

### **I.5.4 Recyclage quaternaire (énergique)**

Le contenu énergétique des déchets plastiques peut être récupéré par incinération. Lorsque la collecte, le tri et la séparation des déchets plastiques sont difficiles ou économiquement non viables, ou que les déchets sont toxiques et dangereux à manipuler, la meilleure option de gestion des déchets est l'incinération pour récupérer l'énergie chimique stockée dans les déchets plastiques sous forme d'énergie thermique. Cette opération est réalisée dans des réacteurs spéciaux appelés incinérateurs, qui brûlent les déchets en présence d'air de manière contrôlée afin de convertir les hydrocarbures du plastique en dioxyde de carbone et en eau. La chaleur produite par la combustion des plastiques dans les déchets sous forme de vapeur surchauffée peut être utilisée pour produire de l'électricité à l'aide de turbines, et la chaleur résiduelle du flux de déchets pour chauffer les bâtiments résidentiels et industriels (**figure I.2**). Les résidus de fusion de l'incinérateur ne présentent aucun risque de toxicité et peuvent être mis en décharge**(8)**.



**Figure I.2.** Recyclage énergétique.



**Figure I.3:** Schéma de différentes techniques de recyclage du plastique .

**I.6 Avantages du recyclage chimique des plastiques**

1. Recyclage des plastiques difficiles ou non recyclables mécaniquement Permet de traiter les plastiques multicouches, contaminés ou thermodurcissables, qui ne peuvent pas être recyclés mécaniquement.

2. Retour à des matières premières vierges Décompose les plastiques en monomères ou carburants, permettant de produire des plastiques de qualité identique au neuf.
3. Recyclage infini possible (en théorie) Contrairement au recyclage mécanique, il n'y a pas de dégradation des propriétés du matériau après chaque cycle.
4. Moins de dépendance à la qualité du tri Tolère mieux les flux plastiques mixtes ou sales, réduisant les exigences de tri strict.
5. Valorisation énergétique ou matière Peut produire du gaz de synthèse, des huiles, ou des monomères réutilisables dans l'industrie pétrochimique.
6. Complémentaire au recyclage mécanique Offre une solution complémentaire pour les déchets que le recyclage mécanique ne peut pas traiter.
7. Potentiel pour l'économie circulaire Contribue à une économie circulaire réelle, en bouclant le cycle du plastique sans perte de qualité(8).

## **II Recyclage du PET**

Le recyclage du PET (polyéthylène téréphtalate) vise à revaloriser spécifiquement les déchets issus de ce polymère, principalement utilisés pour les bouteilles et les emballages alimentaires. Le processus comprend plusieurs étapes : collecte, tri, lavage, puis broyage en paillettes ou granulation. Ces matières recyclées peuvent ensuite servir à fabriquer de nouveaux produits en PET, réduisant ainsi la consommation de PET vierge. Le recyclage du PET contribue à limiter l'enfouissement des déchets, à économiser de l'énergie et à favoriser une gestion plus durable des ressources(9).

### **II.1 Recyclage chimique de PET**

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 mono éthylène 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, méthanolyse, ou la glycolyse et l'aminolyse (10). 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. Le PET, couramment utilisé dans les bouteilles et

emballages alimentaires, possède ainsi un code distinct qui le différencie des autres plastiques (**Figure II.1**).



**Figure II.1.** Code de recyclage de PET.

### **II.3 Procédés de recyclage chimique de PET**

#### **II.3.1 Procédé d'hydrolyse**

La réaction du PET avec l'eau dans diverses conditions décompose les chaînes de polyester en acide téréphtalique et EG. La réaction d'hydrolyse est réalisée à l'aide d'un acide concentré tel que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique ou l'acide nitrique. Cependant, l'acide sulfurique concentré est le produit chimique le plus couramment utilisé dans le processus (**11**). D'autre part, l'hydrolyse alcaline du PET a été réalisée à l'aide de solutions alcalines de NaOH ou de KOH à différentes concentrations (**7**). Les produits ultérieurs obtenus au cours de la réaction comprennent l'EG et le téréphtalate correspondant, en fonction de la solution alcaline neutre. L'hydrolyse du PET peut également être réalisée avec de l'eau ou de la vapeur en présence d'acétates de métaux alcalins (**12**). Cependant, la faible pureté du TPA formé après la réaction est un inconvénient important de cette méthode.

#### **II.3.2 Procédé de méthanolyse**

La décomposition du PET par le méthanol est généralement effectuée dans un environnement à haute pression de 20-40 atm, à une température d'environ 180-280 °C, le PET et le méthanol subissent une réaction de solvolyse. Un sous-produit du processus de méthanolyse est le diméthyle téréphtalate (DMT) et l'éthylène glycol (EG) (**13**). Les principaux catalyseurs utilisés pour la méthanolyse sont l'acétate de zinc, l'acétate de magnésium, l'acétate de cobalt et le dioxyde de plomb. Les produits de réaction formés au cours de la réaction de méthanolyse comprennent une large combinaison d'alcools,

de glycols et de dérivés de phtalate (14). Certaines études ont également étudié la méthanolyse des déchets de PET pour former des monomères en utilisant de l'isopropoxyde d'aluminium comme catalyseur et ont rapporté que l'utilisation d'un mélange de solvants toluène / méthanol (20% en volume de toluène) au lieu du méthanol entraînait une meilleure formation de monomères. Le principal avantage du procédé de méthanolyse est que les produits chimiques utilisés dans la réaction sont peu coûteux et relativement moins nocifs pour l'environnement (15).

Cependant, un problème courant qui se pose est la nécessité d'utiliser des produits chimiques.

La séparation de l'EG du DMT et des résidus de catalyseur empêche la méthanolyse d'être un processus entièrement viable.

### **II.3.3 Procédé de glycolyse**

La glycolyse est le plus simple et le plus ancien de tous les processus de dégradation chimique du PET. Plusieurs entreprises et sociétés bien connues ont adopté la glycolyse comme méthode de recyclage du PET préférée. Par conséquent, il est considéré comme l'une des méthodes commerciales les plus importantes pour le recyclage chimique des déchets de PET (16).

Au cours de la glycolyse, le PET réagit avec différents glycols tels que l'EG et le diéthylène glycol (DEG). Ces réactions se produisent à des températures relativement élevées (180 à 240°C) et les chaînes polymères du PET sont décomposées en TPA, EG, espèces  $\alpha,\omega$ -dihydroxy (polyols).

Les matériaux  $\alpha,\omega$ -dihydroxylés sont ensuite utilisés pour produire divers polymères tels que les polyuréthanes, les polyesters, les époxydes et les esters vinyliques (17).

### **II.3.4 Procédé d'aminolyse**

L'aminolyse est une méthode de dissolution chimique du PET relativement peu explorée par rapport aux autres méthodes. Il existe peu de références sur la décomposition chimique des déchets de PET à l'aide de différentes amines telles que l'éthanol amine, la tri-éthanol amine, l'allylamine et les polyamines (18).

Il a été démontré que des produits chimiques tels que l'acide acétique, l'acétate de zinc, l'acétate de plomb et d'autres sels simples dépolymérisent le PET par aminolyse.

En ce qui concerne le procédé d'aminolyse, le rendement et la pureté du produit sont généralement élevés, et il est possible de synthétiser des produits utiles par de multiples réactions chimiques (19).



### II.4 Avantages et inconvénients des procédés

Le tableau 2.1 présente les principaux avantages et inconvénients des différents procédés de recyclage chimique du PET.

**Tableau II.1** : Avantages et inconvénients des procédés de recyclage chimique du PET

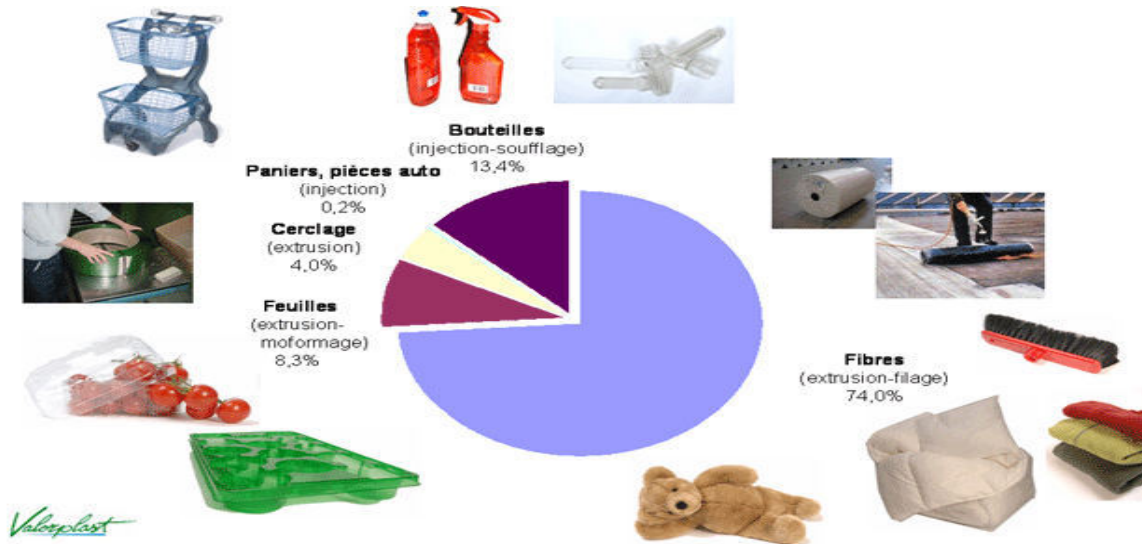
<b>Procédé de recyclage</b> <b>Chimique</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>Glycolyse</b>	- Conditions modérées (T < 250°C) - Produits utilisables directement (oligomères)	- Séparation difficile des impuretés - Requiert purification supplémentaire
<b>Méthanolyse</b>	- Produit des monomères purs (diméthyl téréphtalate, DMT) - Compatible avec des déchets mixtes	- Utilise des solvants toxiques (méthanol) - Processus complexe et coûteux
<b>Hydrolyse</b>	- Récupère les monomères d'origine (TPA et EG) - Haute pureté des produits	- Conditions sévères (température et pression élevées) - Coût énergétique élevé
<b>Aminolyse</b>	- Réagit rapidement avec certaines amines - Permet la synthèse de matériaux à valeur ajoutée	- Moins couramment utilisée - Produits moins standardisés

### II.5 Utilisation du PET recyclé mécaniquement

Le recyclage mécanique des bouteilles en PET conduit à une régénération de celui-ci sous forme de paillettes. 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 II.2**:

- Bouteilles
- Paniers et pièces d'automobile

- Fibres.
- Feuilles.
- Cerclage.



**Figure II.2 :** Domaines d'utilisation des paillettes de PET recyclé (valorplast).

On constate que la majeure partie des paillettes de PET est réutilisée pour la fabrication de fibres (74%) ceci est dû aux propriétés requises pour la fabrication de fibres qui sont largement inférieures à celles nécessaires pour la fabrication de bouteilles. Pour cette dernière application l'utilisation de PET recyclé reste limitée (12%).

### III. Produits de la dépolymérisation du PET : EG et TPA

Lors du recyclage chimique du PET, notamment par hydrolyse ou glycolyse, la chaîne polymère est rompue pour libérer ses deux unités de base : l'acide téréphtalique (TPA) et l'éthylène glycol (EG). Ces deux composés sont d'une importance cruciale, car ils permettent de reformer un PET de qualité quasi identique à celui d'origine, notamment dans les applications alimentaires. Le TPA se présente généralement sous forme de poudre cristalline blanche, tandis que l'EG est un liquide incolore et visqueux. Une purification rigoureuse de ces produits est souvent nécessaire pour garantir leur réutilisation sans altérer les propriétés mécaniques et thermiques du polymère final. Ce processus ouvre ainsi la voie à une économie circulaire plus durable, en réduisant la dépendance aux ressources fossiles.

### **III .1 l'éthylène glycol**

L'éthylène glycol est le dialcool le plus simple, HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH. Le nom «glycol » provient de sa saveur sucrée .L'éthylène glycol est miscible avec l'eau, les alcools, la cétone, les acides organiques, mais non miscible avec les substances peu polaires telles que les hydrocarbures aliphatiques, le diéthylène et le chloroforme .L'éthylène glycol est un produit chimique liquide fréquemment utilisé dans l'industrie du chauffage et du refroidissement. L'éthylène glycol convient bien à plusieurs applications industrielles en plus des systèmes antigel et de transfert de chaleur. La structure chimique de cette molécule lui confère d'excellentes propriétés thermiques, notamment lorsqu'elle est en solution aqueuse **(20)**. L'éthylène glycol n'étant pas présent en quantité importante dans la nature, il doit être produit industriellement.

Plusieurs voies de synthèse existent à partir des molécules les plus accessibles contenant deux atomes de carbone

#### **III.1.1-Production de l'éthylène glycol**

L'éthylène glycol de formule brut C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (1.2-éthane-diol), possède la formule la plus simple des diols. C'est un composé organique possédant deux fonctions alcool. Employé notamment en synthèse de polyesters en tant que réfrigérant des véhicules à moteur et dégivrant pour le transport aérien. C'est un liquide inodore, sucré, mais il est toxique et son ingestion peut à être mortelle **(21)**.

La première préparation de ce produit s'est effectuée par le savant **Charles Adolphe Wurtz** fut par hydrolyse de l'oxyde d'éthylène selon la formule suivante :



La production industrielle de l'éthylène est commencée en 1925 puis se développe véritablement à partir de 1937 à cause de la révolution industrielle où des installations très puissantes des procédés très efficaces deviennent disponibles **(22)**.

#### **III.1.2 Industrie du l'éthylène glycol dans le monde**

La production mondiale d'éthylène glycol dépasse les 10million de tonne par ans **(21)**. L'éthylène glycol est utilisé essentiellement pour la synthèse d'autre composés chimiques environ 20 millions de tonnes d'oxyde d'éthylène sont produites chaque année, ce qui en fait le 14ime produit chimique le

plus fabriqué dans le monde (le premier étant l'éthylène avec 120 millions de tonnes par ans) (22). Il est converti en éthylène glycol qui peut être utilisé à part entière comme antigel, ou bien comme ingrédient dans la fabrication de différents polymères.

Les deux polymères les plus courants dont l'éthylène glycol entre dans la fabrication sont le polyester (tissus) et le polyéthylène téréphtalate (PET).

### **III.1.4 Industrie pétrochimique de l'éthylène glycol**

L'industrie pétrochimique comprend deux secteurs principaux :

- L'industrie des oléfines : éthylène, propylène, butylène.
- L'industrie des aromatiques : benzène, toluène, xylène.

Les produits de ces deux filières sont transformés en produits chimiques et en polymères qui se retrouvent dans les domaines de la construction, de l'emballage, de l'aéronautique, de l'électronique, etc. les principaux produits chimiques et polymères provenant de ces deux filières sont les suivants :  
Éthylène : oxyde d'éthylène ; éthylène glycol (23).

### **III.1.5 Propriétés physico-chimiques d'éthylène glycol**

L'éthylène glycol, également connu sous le nom de 1,2-éthanediol, est un composé organique largement utilisé dans l'industrie, notamment comme antigel, solvant et matière première pour la production de polymères tels que le polyester (PET). Grâce à la présence de deux groupes hydroxyles (-OH), il possède des caractéristiques uniques qui influencent ses comportements chimique et physique. Avant d'envisager ses applications industrielles, il est essentiel de connaître ses propriétés physico-chimiques, qui déterminent sa réactivité, sa stabilité et ses interactions avec d'autres substances. Le **Tableau III.1** présente les principales caractéristiques de l'éthylène glycol

**Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques d'éthylène glycol (24).**

<b>Propriétés</b>	<b>Valeur</b>
Masse molaire	62.0678 g / mol
T° fusion	-12.69 C°
T° ébullition solubilité	197.3C°
Masse Volumique (20C°)	1.11 g cm <sup>-3</sup>
T° d'auto- inflammation	398 C°
Point d'éclair	111 C°
Densité de vapeur relative à l'air (air =1)	2.14

### **III.1.6 Utilisation de l'Éthylène glycol**

L'éthylène glycol (EG) est un composé chimique largement utilisé dans divers domaines industriels et scientifiques grâce à ses propriétés physico-chimiques particulières, notamment sa viscosité, sa miscibilité à l'eau et son point de congélation bas

- L'éthylène glycol est largement utilisé comme antigel dans l'industrie automobile (50% de sa production).
- L'éthylène glycol sert aussi comme dégivrant pour les avions et les pistes d'atterrissage. Un taux de 30 à 40% de l'éthylène glycol produit sert de matière première pour la synthèse de nombreux produits techniques essentiels tels que le polyester, le PET (polyéthylène téréphtalate), le dioxine, les esters et éthers de glycol.
- L'éthylène glycol est également utilisé dans les condensateurs et les échangeurs de chaleur comme solvant, liquide de freins, agent humectant, ainsi que dans les colles et les vernis pour améliorer les propriétés et la performance(25).

L'éthylène glycol est utilisé également dans les applications suivantes :

- Chauffage
- Climatisation

- Ventilation
- Entreposage de la glace
- Patinoire
- Plancher radiant
- Captage de l'énergie solaire

### **III.1.7 Transport et stockage de l'Éthylène glycol**

L'éthylène glycol est un produit non-dangereux, non réglementé pour transport, il peut être stocké sous plusieurs formats telles que :

- Chaudière 20L
- Baril 205L
- Tôt 1000L
- Camion-Vrac

Le stockage de l'éthylène glycol peut s'effectuer dans des récipients ou des réservoirs en acier spécial, en aluminium ou en acier revêtu de polyéthylène (26).

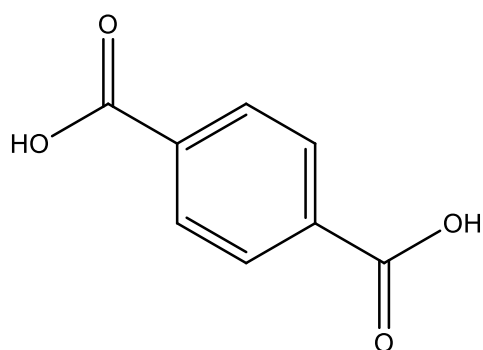
## **III .2 L'acide téréphtalique**

L'acide téréphtalique a pris de l'importance grâce au travail de Whinfield et Dinckson en Grande-Bretagne vers 1940, les deux chercheurs ont établi la faisabilité de la production des fibres : le poly (éthylène téréphtalate) ; qui est devenue la plus grande fibre synthétique par une réaction entre l'acide téréphtalique et le diol (27).

Et pour cela, l'acide téréphtalique est devenu une matière qui incite les scientifiques et les chercheurs à l'essayer dans plusieurs autres domaines.

### **III .2.1 Propriétés chimiques et physiques de l'acide téréphtalique**

L'acide téréphtalique, connu aussi sous le nom d'acide benzène-1,4-diacarboxylique ou acide para phtalique est l'un des trois isomères de position d'acide phtaliques avec l'acide iso phtalique. L'acide téréphtalique a la forme développée suivante (28) :



benzene-1,4-dicarboxylic acid

**Figure III.1:** D'acide benzén-1,4-dicarboxylique.

**Tableau III.2:** Caractéristiques physico-chimique de l'acide téréphtalique .

Forme chimique	$C_8H_6O_4$
Masse molaire	$166.14g.mol^{-1}$
Apparence	Poudre blanche
Densité	1.552 (liquide)
Solubilité dans l'eau	Insoluble (1.7mg / 100 ml) d'eau
Température de fusion	$402^{\circ}C$ (675 K)
Acidité (pKa) $pK_{a1}$ ; $pK_{a2}$	3.54 ; 4.46 à $25^{\circ}C$

### III.2.2 Industrie de l'acide téréphtalique dans le monde

La production mondiale d'acide téréphtalique (TPA) est en constante augmentation, soutenue par la forte demande dans les secteurs de l'emballage plastique, des fibres textiles et de l'automobile. Le TPA est principalement synthétisé à partir du p-xylène, un composé aromatique issu de l'industrie pétrochimique.

Le TPA est un composant essentiel dans la fabrication du polyéthylène téréphtalate (PET), utilisé pour produire des bouteilles plastiques, des films d'emballage et des fibres textiles. Cette industrie est dominée par des régions comme l'Asie, l'Amérique du Nord et l'Europe, avec une croissance marquée en Asie, notamment en Chine.

### **III.2.3 Industrie pétrochimique de l'acide téréphtalique**

L'industrie pétrochimique du Téréphtalate d'Acide (TPA) est essentiellement liée à la production d'aromatiques, notamment le benzène, le toluène et le xylène. Ces composés aromatiques servent de matières premières pour synthétiser le TPA, qui est un élément clé dans la fabrication du polyéthylène téréphtalate (PET).

Le TPA est utilisé principalement dans les secteurs de l'emballage, du textile, et de l'industrie automobile grâce à ses propriétés thermoplastiques et sa résistance chimique. Cette industrie joue un rôle central dans la chaîne de production des polymères destinés à divers usages industriels et commerciaux.

### **III.2.4 L'utilisation de l'acide téréphtalique**

L'acide téréphtalique est principalement utilisé comme matière première dans la fabrication du polyéthylène téréphtalate (PET), un polymère largement employé dans les bouteilles en plastique, les emballages alimentaires et les fibres textiles (polyester). Grâce à sa structure aromatique stable, il confère au PET de bonnes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques. Outre la production de plastiques, l'acide téréphtalique est également utilisé dans la fabrication de résines, de films et parfois dans certains produits pharmaceutiques ou colorants.

Le TPA (ou acide téréphtalique purifié), dérivé du pétrole brut par synthèse chimique. Est utilisé pour **(29)**.

- La fabrication des fibres de polyester à base de TPA seul ou en mélange avec des fibres synthétiques ou naturelles.
- La fabrication des résines de bouteilles en PET.
- La fabrication des films en polyester à base de TPA utilisés pour les supports d'enregistrement audio et vidéo, les bandes de stockage de données, les pellicules photographiques, les étiquettes etc.



➤ La production des matières premières pour la fabrication des médicaments dans l'industrie pharmaceutique.

➤ Les matières premières pour la production de polyesters qui entrent dans la fabrication de poudres et de revêtements solubles dans l'eau.

### **III .2.5 Toxicologie et professionnelle santé pour l'acide téréphtalique**

L'acide téréphtalique a une faible toxicité affectant légèrement la peau, les yeux, et le système respiratoire (28).

### **III.2.6 Transport et stockage de l'acide téréphtalique**

L'acide téréphtalique est un solide cristallin qui nécessite des précautions particulières lors de son transport et stockage. Il est généralement emballé sous forme de sacs ou de big bags, avec des capacités variables selon les besoins industriels. Le stockage doit se faire dans des endroits secs et bien ventilés pour éviter l'humidité qui peut affecter la qualité du produit.

Les formats courants de conditionnement sont :

- Sacs de 25 kg.
- Big bags de 500 à 1000 kg.
- Conteneurs adaptés pour le transport en vrac.

### **Conclusion**

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est l'un des polymères les plus utilisés à l'échelle mondiale, notamment dans le domaine de l'emballage alimentaire et des boissons, grâce à ses excellentes propriétés physiques et chimiques. Cependant, sa large utilisation pose d'importants défis environnementaux liés à l'accumulation des déchets plastiques et à leurs effets négatifs sur les écosystèmes.

Les différentes techniques de recyclage, qu'elles soient mécaniques ou chimiques, jouent un rôle clé dans la réduction de ces impacts et dans la promotion du développement durable. Si le recyclage mécanique présente l'avantage de la simplicité, il reste limité par la baisse de qualité du produit recyclé. À l'inverse, le recyclage chimique incluant l'hydrolyse, la glycolyse, la méthanolyse et l'aminolyse permet de récupérer les monomères de base du PET, notamment **l'acide téréphtalique (TPA)** et **le glycol d'éthylène (EG)**, ouvrant la voie à la production d'un nouveau PET aux propriétés comparables à celles du matériau vierge.

En conclusion, le développement et l'optimisation des procédés de recyclage sont essentiels pour instaurer une véritable économie circulaire, conciliant progrès industriel et préservation de l'environnement. Le principal défi réside encore dans la réduction des coûts et l'amélioration de la pureté chimique des produits récupérés, ce qui justifie la poursuite de la recherche et de l'innovation dans ce domaine stratégique.

- (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**, L'Algérie veut recycler 40% de ses déchets en 2016, Agence nationale des déchets, 2014.
- (3) **Salsabyl L. (2022)**. Techniques De Recyclage Des Plastiques Au Niveau Industriel (Doctoral dissertation, faculté des sciences et de la technologie univ bba).
- (4) **ADEME (Agence de la transition écologique)**. « *La valorisation des déchets : Enjeux économiques et environnementaux* ».
- (5) **Al-Salem, S.M., Lettieri, P., & Baeyens, J. (2009)**. “*Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review*” *Waste Management*, 29(10), 2625–2643.
- (6) **Lotz R., Wick, G., and Neuhaus, C.**, 1967. U.S. Patent 3 321 510.
- (7) **J. Scheirs Recycling of PET**, Polymer Recycling: Science, Technology and Applications. Wiley Series in Polymer Science, Wiley, Chichester, UK, 1998.
- (8) **Ragaert, K., Delva, L., & Van Geem, K. (2017)**. “*Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste*” *Waste Management*, 69, 24–58.
- (9) **B.LAMBERT**. «L'étude du développement : vaste programme! » [en ligne]. Disponible sur: < <http://www.dossiersdunet.com/> >. (Consulté le : 17 / 09 / 2005).
- (10) **Farahat M. S., Abdel-Azim A. A. A., & Abdel-Raowf M. E. (2000)**. Modified unsaturated polyester resins synthesized from poly (ethylene terephthalate) waste, 1. Synthesis and curing characteristics. *Macromolecular Materials and Engineering*, 283(1), 1-6.
- (11) **Pusztaszeri S.F.**, 1982. U.S. Patent 4 355 175.

- (12) Royall, D. J., & Harvie, J. L. (1993). No. 9210084A.
- (13) **Genta M., Iwaya T., Sasaki, M., Goto M., & Hirose, T. (2005).** Depolymerization mechanism of poly (ethylene terephthalate) in supercritical methanol. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(11), 3894-3900
- (14) **Paszun D., & Spychaj T. (1997).** Chemical recycling of poly (ethylene terephthalate). *Industrial & engineering chemistry research*, 36(4), 1373-1383.
- (15) **Shukla S. R., Harad A. M., & Jawale L. S. (2008).** Recycling of waste PET into useful textile auxiliaries. *Waste Management*, 28(1), 51-56.
- (16) **Simonaitis T., Barkauskas R., & Jankauskaitė V. (2005).** Adhesive composition with poly (ethylene terephthalate) waste. In *Proceedings of Conference "4th Central European Conference, Plastics Recycling Science-Industry* (pp. 1-3).
- (17) **Abdelaal M. Y., Sobahi T. R., & Makki M. S. I. (2011).** Chemical transformation of pet waste through glycolysis. *Construction and Building Materials*, 25(8), 3267-3271.
- (18) **Padhan R. K., Gupta A. A., Badoni R. P., & Bhatnagar A. K. (2013).**
- (19) **Shukla S. R., & Harad A. M. (2006).** Aminolysis of polyethylene terephthalate waste. *Polymer degradation and stability*, 91(8), 1850-1854.
- (20) **J. Milton Harris,** *Poly (Ethylene Glycol) Chemistry: Biotechnical and Biomedical Applications*, 1<sup>er</sup> édition, Kluwer Academic Publishes, 1992.
- (21) hartmut Schoenmakers, Andrzej Gorak, *Distillation: Operation and Applications*, 1<sup>er</sup> édition, Academic Press, 2014.
- (22) **Marco. Morra,** *Water in Biomaterials Surface Science*, 1<sup>er</sup> édition, John Wiley & Sons, 2001.

- (23) **L.Castex, Gilles Lefebvre**, procédé de pétrochimie : les grands intermédiaires oxygénés, 1<sup>er</sup> édition, TECHNIP, 1986.
- (24) **Mourice Bron, Jean Ayel**, Lubrifiants et Fluides pour l'automobile, 1<sup>er</sup> édition, TECHNIP, 1998
- (25) **HairongYue, Yujun Zhao, Xinbin Ma and Jinlong Gong**, Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications, The Royal Society of Chemistry, 41(11) (2012), 4212-4244.
- (26) **Levallis Perret**, Ethylène-glycol-Notice technique et fiche de données de sécurité, Compagnie française BASF, 14(5) (1980)1-7.
- (27) **Whinfield, J.; Dickson, J.T.Colico Printers Assoc.;** 1941, GB, 578079.Whinfield, J.; Dickson, J.T.Colico Printers Assoc.;; 1941, GB, 578079.
- (28) **Moursalou, K.**Thèse de doctorat, Université de Blaise Pascal, France, 2010
- (29) **Sheehan, J.Amoco** Research Center, United States.2005.

***Chapitre III : PARTIE  
EXPÉRIMENTALE***

***La récupération de l'acide  
téréphthalique et l'éthylène glycol***



## **I Récupération d'acide téréphtalique et éthylène glycol par PET**

L'objectif de ce travail est la récupération d'acide téréphtalique et éthylène glycol à partir de dépolymérisation chimique des bouteilles d'eau en PET en réalisant différentes méthodes de recyclage chimique et leurs caractérisations.

### **I.1 Matières Utilisées**

#### **I.1.1 Produits chimiques**

- PET.
- Eau distillée et. Eau glacée.
- Hydroxyde de sodium (NaOH).
- Acide sulfurique  $H_2SO_4$ .
- Les solvants organiques (DMSO, DMF, Éthanol, Chloroforme).
- Ethanolamine.
- Ethanol, Méthanol, Propanol.
- Sulfate de sodium ( $Na_2SO_4$ ).
- Bain d'huile.

#### **I.1.2 Matériels**

- Verrerie de laboratoire (ballon Bicol, réfrigérant, cristalliseur, verres de montre, spatules, éprouvettes, béchers, tubes à essai, fioles jaugées, Büchner, pissette).
- Support élévateur.
- Papier filtre.
- Papier pH.
- Barreau magnétique

#### **I.1.3 Appareillage**

- Spectroscopie infrarouge IR (Cary 630 FTIR).
- Agitateur à plaque chauffante.
- Une étuve type MEMMERT (maximum 500°C).
- Thermomètre.

- Une balance Analytique OHAUS de précision  $\pm 0,0001\text{g}$ .
- PH mètre.
- UV-VISIBLE 2401 PC (shimadzu).

## **I.2 Préparation des morceaux de la bouteille en PET**

La matière utilisée dans cette étude est la bouteille d'eau minérale " OVITAL " 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 chaude puis débarrasser du papier et des partie supérieures et inférieures de la bouteille ainsi que la partie contenant l'adhésif (zone de marquage) et découpé en morceaux très fins .



**Figure I-1.** Schéma bouteilles d'eau OVITALE.

## **I.3 Méthodes de recyclage chimique de PET**

Dans notre travail, on a essayé d'appliquer les différentes méthodes de recyclage chimique des bouteilles d'eau fabriquées en PET.





**Figure I-2.** Schéma de recyclage chimique.

### **I .3.1 Première Méthode: Préparation de TPA à partir de l'Aminolyse « éthanolamine ».**

#### **I.3.1.1 Mode Opérateur**

Dans un ballon Bicol de 250 ml on introduit 5g de PET (bouteille d'eau) découpé en morceaux très fins, puis on ajoute 40 ml éthanolamine avec un volume de 10 ml de DMSO 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 de éthanolamine) et l'agitation doit être assuré par un barreau aimanté pendant 30 min.

Le ballon a été laissé à refroidir dans un bain d'eau glacée. Après refroidissement du ballon, nous avons précipité le BHETA dans l'éthanol contenant dans le mélange liquide. Ensuite, nous avons filtré le BHETA sous forme d'une poudre et récupéré l'EG qui contient dans le filtrat, Après nous faisons l'hydrolyse basique du mélange de BHETA dans la solution de soude de

## *Partie expérimentale de la récupération de l'acide téréphthalique et l'éthylène glycol*

concentration 2M NaOH a une température de 80°C pendant 15 min, le mélange devient liquide, nous ajoutons goutte à goutte du HCl jusqu'à pH = 2,5 pour précipiter le TPA. Après, filtration, purification dans le DMSO comme solvant et l'éthanol comme non solvant et séchage à 80°C dans l'étuve, on obtient du TPA pur.

Le filtrat récupéré est un mélange de l'éthanolamine et d'éthylène glycol, la récupération de l'EG se fait par L'évaporateur rotatif, le principe de cet appareil est basé sur la distillation direct sous vide qui permet d'éliminer rapidement de grandes quantités de solvant, bien que partiellement. Dans ce mélange liquide on utilise les températures d'ébullition de l'éthanolamine 170 °C. Ce dernier s'évapore en première et l'EG de température 197.3°C élevé reste dans le ballon.



Réaction à reflux de l'Aminolyse



Après 30  
min

La fin du milieu réactionnel

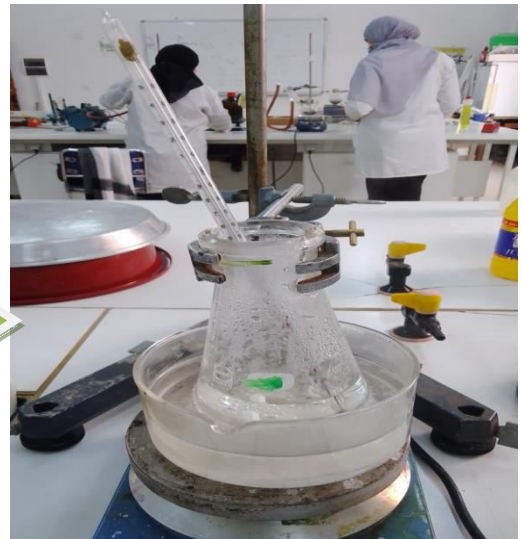


**Précipitation de BHETA**

**Précipitation de BHETA  
dans l'éthanol**



**Filtration de BHETA**



**TPA formé par Hydrolyse  
basique de BHETA**

**Acidification du milieu  
Jusqu'à ph = 2.5**



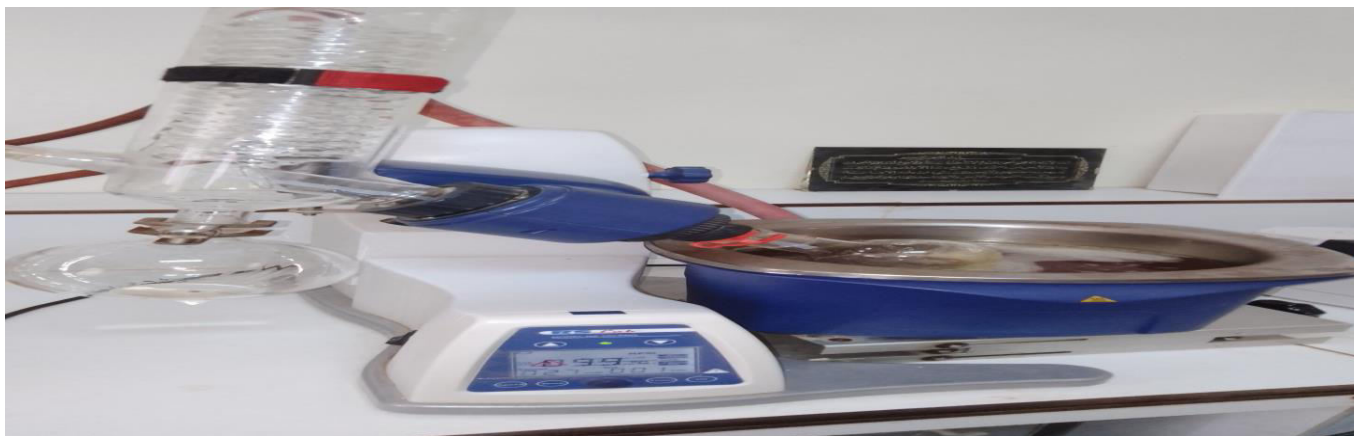
**Précipitation de TPA**



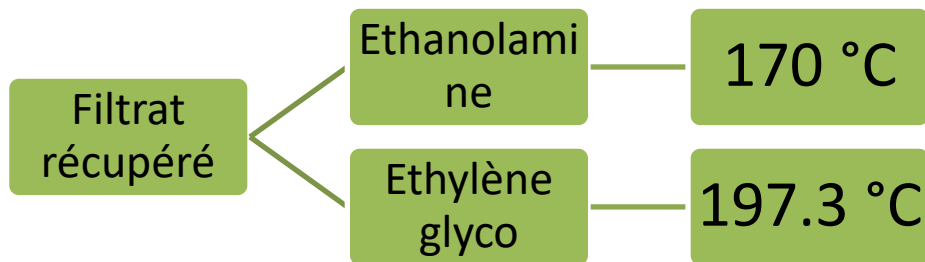
**Le produit résultant est TPA**

### **I .3.1.2 Récupération de l'EG par distillation à L'évaporateur rotatif**

La séparation de l'éthylène glycol à partir d'un mélange contenant de l'éthanolamine et de l'éthylène glycol a été réalisée par distillation sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif. Cette méthode repose sur la différence significative entre les points d'ébullition des deux composés. En effet, l'éthanolamine présente un point d'ébullition d'environ 170 °C, tandis que l'éthylène glycol bout à environ 197 °C à pression atmosphérique. En abaissant la pression, il est possible de distiller sélectivement l'éthanolamine à une température plus basse, permettant ainsi de conserver l'éthylène glycol dans le ballon de distillation.



**Figure I-3.** Récupération de l'EG par distillation à L'évaporateur rotatif.



### I.3.1.3 Réaction de récupération du TPA et EG par Aminolyse

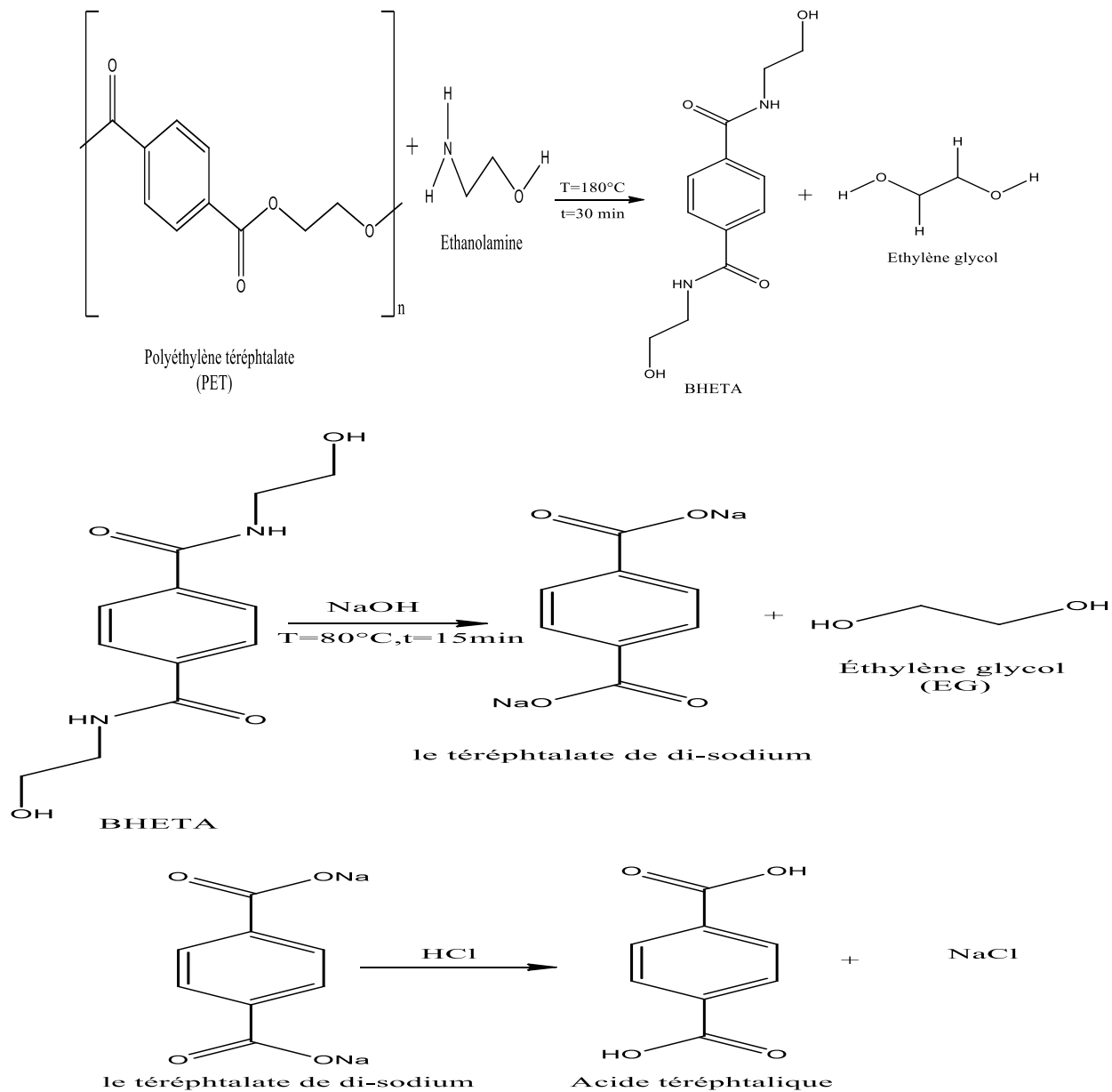


Figure I-4. Réaction de récupération du TPA et EG par Aminolyse.

### **I.3.1.4 Préparation du catalyseur hétérogène : (Maghnite Fe<sup>+2</sup>)**

Le terme "argile" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (< 2µm). En Algérie les gisements de bentonite (Maghnite) les plus importants économiquement se trouvent au Nord-Ouest, du pays, A Maghnia (Hammam Boughrara) d'où vient le nom de Maghnite.

Les argiles dans leur état naturel présentent des propriétés (surfaces spécifiques capacité d'absorption d'échange, gonflement.....etc.) Afin d'améliorer ses propriétés, plusieurs méthodes ont été proposées.

L'activation de la maghnite se fait par un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'absorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique (attaque acide). La Bentonite de Maghnia est activée par :

Une solution d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pour donner la Maghnite-H<sup>+</sup> à une concentration de 0,23 M après on va l'échange par la solution de FeSO<sub>4</sub> (0.1N).

#### **La Préparation de la Maghnite Fe<sup>+2</sup> se fait en deux étapes**

##### **➤ Préparation de la maghnite-H**

- ✓ Une masse de 30 g de Maghnite brute est combinée avec 120 ml d'eau distillée à température ambiante et la suspension obtenue est laissée sous agitation.
- ✓ 100 ml d'une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,23 M) sera ajoutée après 30 minutes. L'agitation est maintenue durant 48 heures. Plusieurs lavages avec de l'eau distillée sont nécessaires pour éliminer les ions ou réactifs non liés.

Après chaque lavage, une centrifugation est effectuée pour récupérer l'argile et rejeter le surnageant.

Broyage, tamisage et stockage à l'abri de l'air et de l'humidité.

##### **➤ Modification chimique (échange d'ions, activation basique)**

L'activation de la maghnite-H pour préparer la Maghnite-Fe se fait par l'échange des ions Fe<sup>+2</sup> existants dans la solution de FeSO<sub>4</sub> :



- Préparation de la solution  $\text{FeSO}_4$  (0.1N) avec une masse de 1.52g de  $\text{FeSO}_4$  dans une fiole de 100ml
- La solution préparée de sel ferreux est verser sur la maghnite-H préparé précédemment, le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 24h.
- Après 24h d'agitation, On centrifuge pour séparer les phases :
  - ✓ Le résidu lourd (les impuretés) est éliminé.
  - ✓ L'argile colloïdale reste en suspension ou est collectée après plusieurs centrifugations.
  - ✓ La centrifugeuse est utilisée pour séparer l'argile modifiée.
  - ✓ Laver à plusieurs reprises (cinq fois avec de l'eau distillée).
  - ✓ Obtenir un solide propre (maghnite-Fe).
- Broyage : Réduction de l'argile calcinée en poudre fine pour augmenter la surface active.

Tamisaage Uniformisation de la taille des particules par passage à travers un tamis (ex. :  $<125 \mu\text{m}$ ).

Stockage Conservation de la poudre dans un flacon hermétique, opaque, à l'abri de la lumière, de l'humidité et de l'air.

Séchage dans l'étuve durant 24 heures à une température de  $105^\circ\text{C}$  avant chaque utilisation.

### **I .3.1.5 Préparation de TPA à partir de l'Aminolyse « éthanolamine » en présence de catalyseur hétérogène (Maghnite $\text{Fe}^{+2}$ )**

Dans le cadre de cette étude, nous avons procédé à la valorisation du polyéthylène téréphthalate (PET) par une réaction d'aminolyse utilisant l'éthanolamine comme agent nucléophile, en présence de la maghnite- $\text{Fe}^+$  comme catalyseur hétérogène acide.

Dans un ballon Bicol de 250 ml qui contient un mélange de 40 ml d'éthanolamine, 10 ml de DMSO utilisé comme solvant et 5 g de **maghnite- $\text{Fe}^+$**  (catalyseur hétérogène), on introduits 5 g de PET (provenant de bouteilles d'eau usagées, découpées en petits fragments). Laisse le mélange sous agitation pendant 15 minutes à température de  $160^\circ\text{C}$ . La température a été soigneusement surveillée afin d'éviter le dépassement du point d'ébullition de l'éthanolamine ( $\sim 170^\circ\text{C}$ ). Après 15 minutes de chauffage, le système réactionnel a été rapidement refroidi dans un bain d'eau glacée. La précipitation du produit intermédiaire, **le bis (2-hydroxyéthyl) téréphthalamide (BHETA)**, a été induite par l'ajout d'éthanol au mélange liquide. Le BHETA a été isolé par filtration sous forme d'une poudre blanche, tandis que le filtrat, contenant principalement l'éthanolamine et l'éthylène glycol (EG), a été conservé. La seconde étape consiste à l'hydrolyse basique du BHETA. Ce dernier a été dissous dans une solution

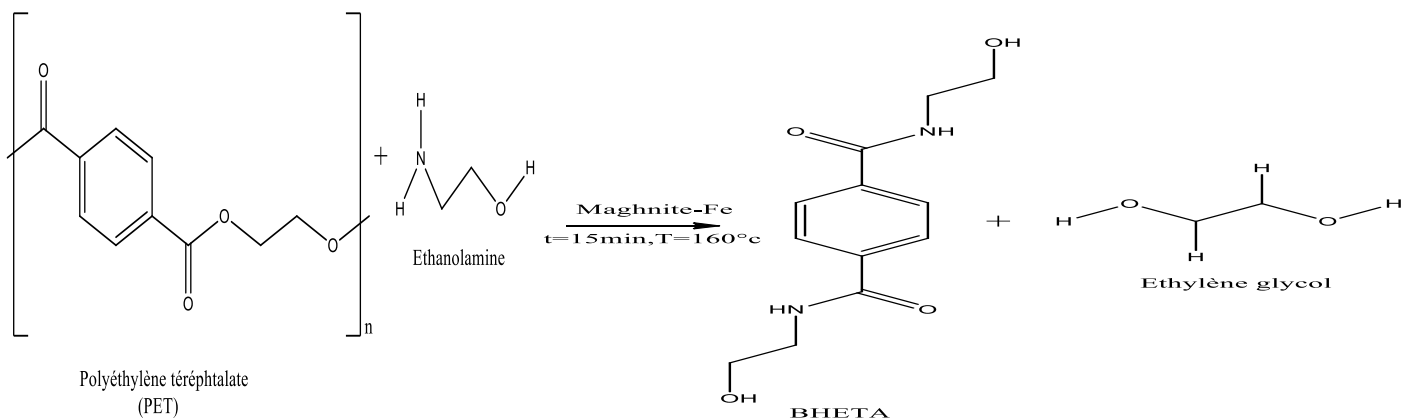
## Partie expérimentale de la récupération de l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol

aqueuse de soude (NaOH 2M) puis chauffé à 80 °C pendant 15 minutes. Une fois le mélange devenu homogène, une acidification progressive a été réalisée à l'aide d'HCl concentré jusqu'à atteindre un pH de 2,5, ce qui a permis la précipitation de l'acide téréphtalique (TPA). Le TPA a été filtré, purifié par dissolution dans le DMSO suivie d'une précipitation à l'éthanol, puis séché dans une étuve à 80 °C.

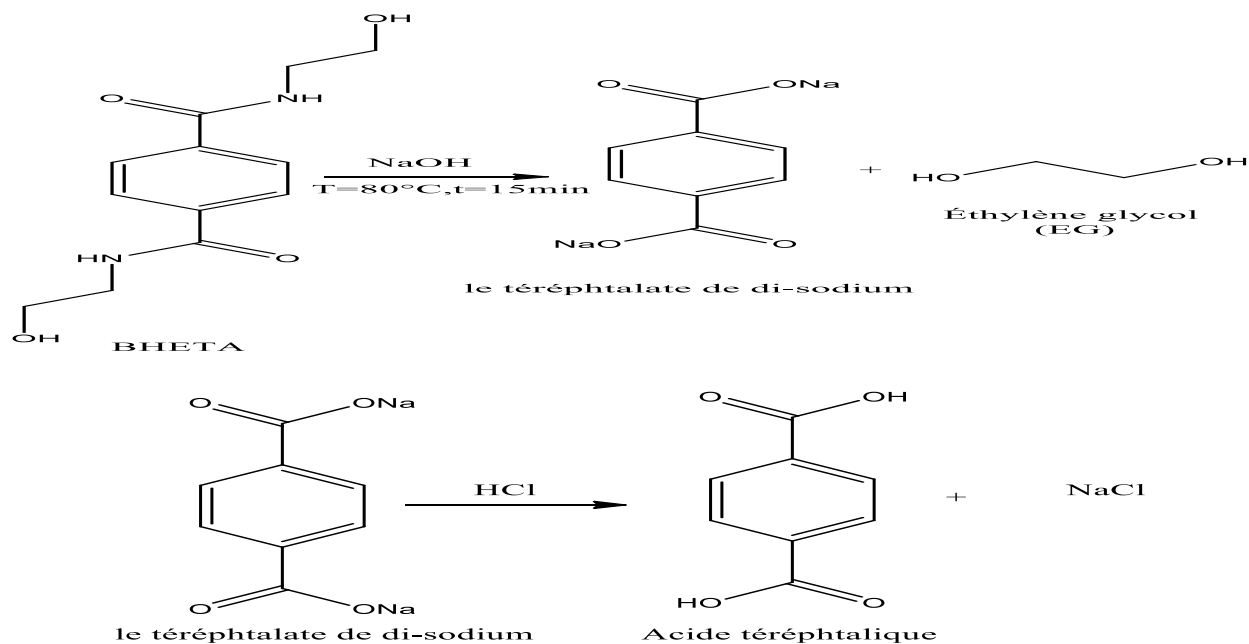


Réaction à reflux de l'Aminolyse (catalyseur hétérogène)

### Réaction de récupération du TPA et EG par Aminolyse (hétérogène)







**Figure I-5.** Réaction de récupération du TPA et EG par Aminolyse (hétérogène).

### I.3.1.6 Test de solubilité de TPA

Dans les conditions expérimentales reportées dans le tableau, On a utilisé une série de solvants pour tester la solubilité de TPA.

**Tableau I-1 :** Test de solubilité du TPA par Aminolyse (homogène).

Solvants	DMSO	DMF	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CHCl}_3$
Solubilités	Soluble	Peu soluble	Insoluble	Insoluble

### I.3.1.7 Caractérisation des produits obtenus

- Spectre infrarouge de TPA (théorique)

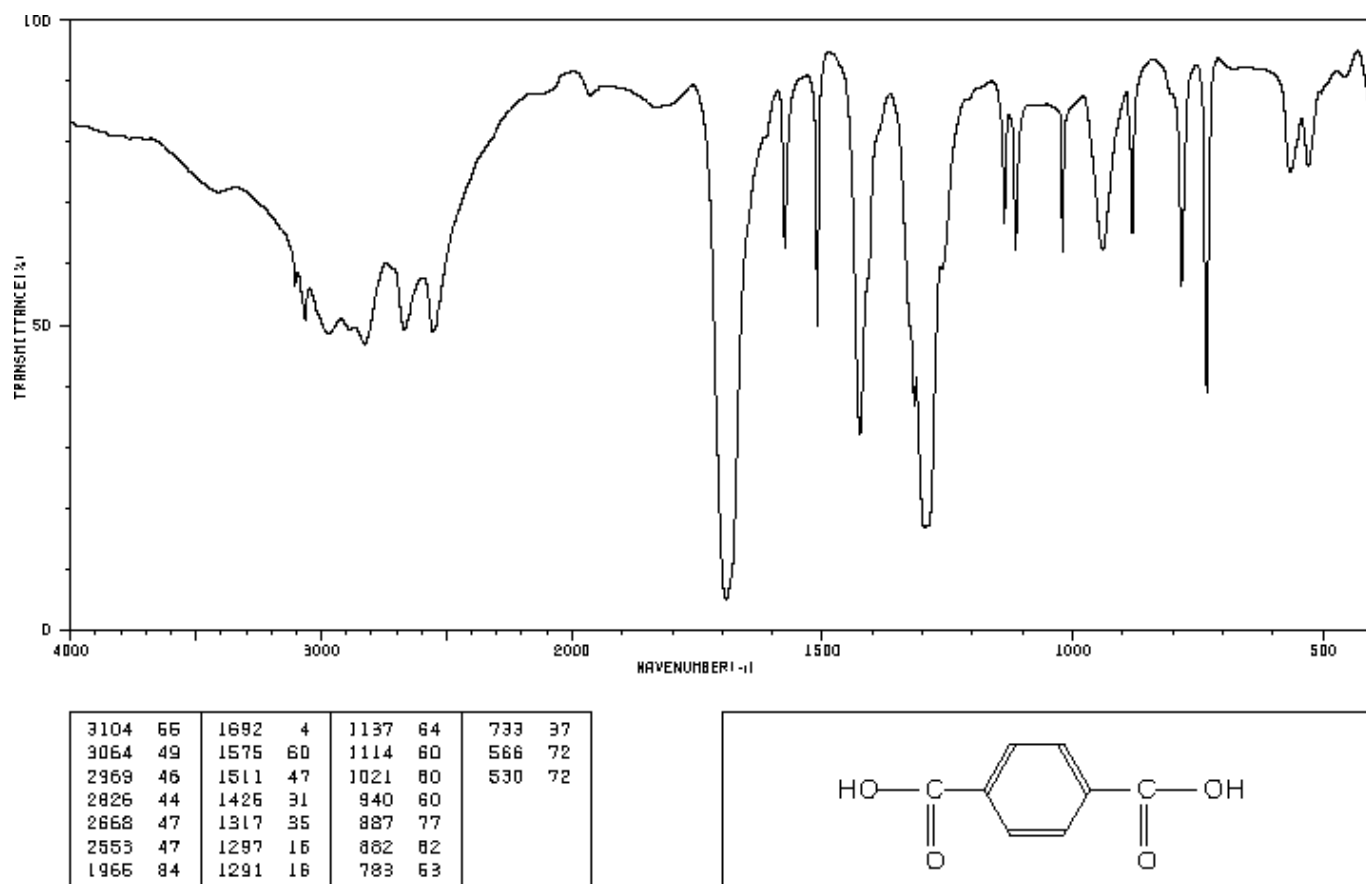


Figure I-6. Spectre infrarouge de TPA (théorique).

### ➤ Les groupes caractéristiques de l'acide téréphtalique

- **-COOH (acide carboxylique) :**
  - O-H large entre **2500–3300 cm<sup>-1</sup>**
  - C=O forte bande vers **1700 cm<sup>-1</sup>**
  - C-O vers **1300 cm<sup>-1</sup>**
- **Cycle aromatique (benzène) :**
  - C-H (aromatique) entre **3000–3100 cm<sup>-1</sup>**
  - C=C vers **1500–1600 cm<sup>-1</sup>**
  - Déformations hors plan (C-H) entre **700–900 cm<sup>-1</sup>**

➤ Spectre Infrarouge par Cary 630 FTIR (expérimentale/homogène)

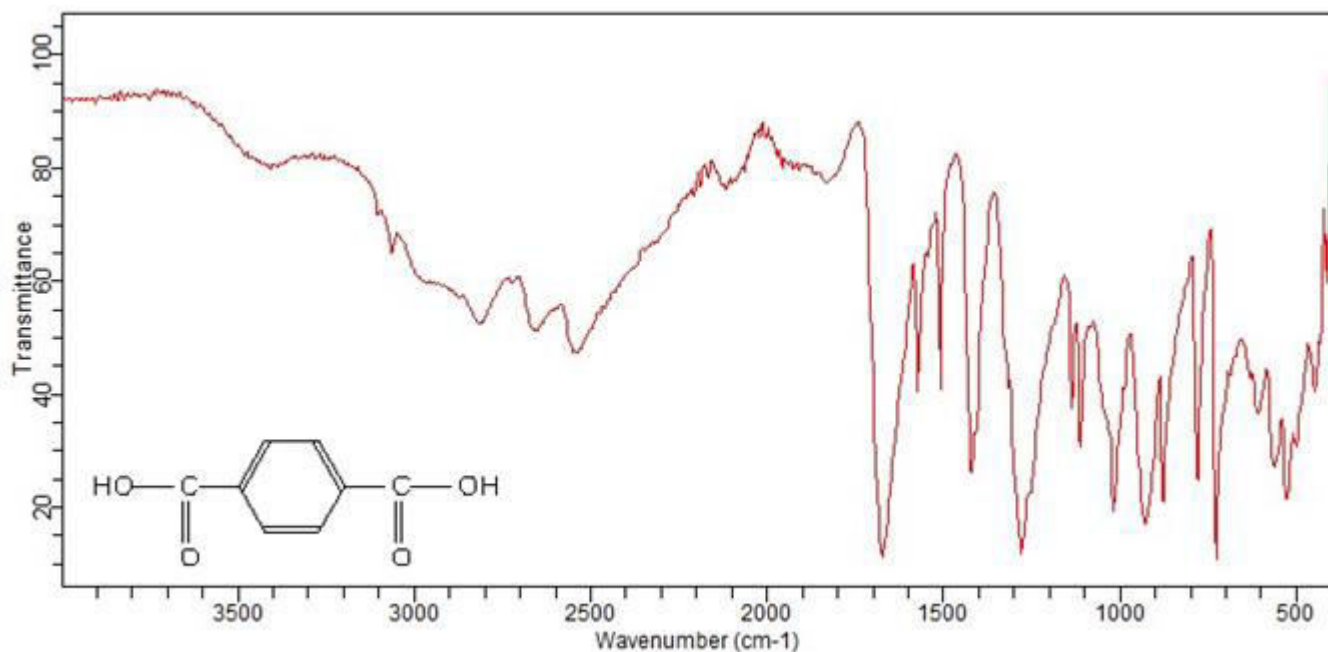


Figure I-7. Spectre infrarouge de TPA (Expérimentale/homogène).

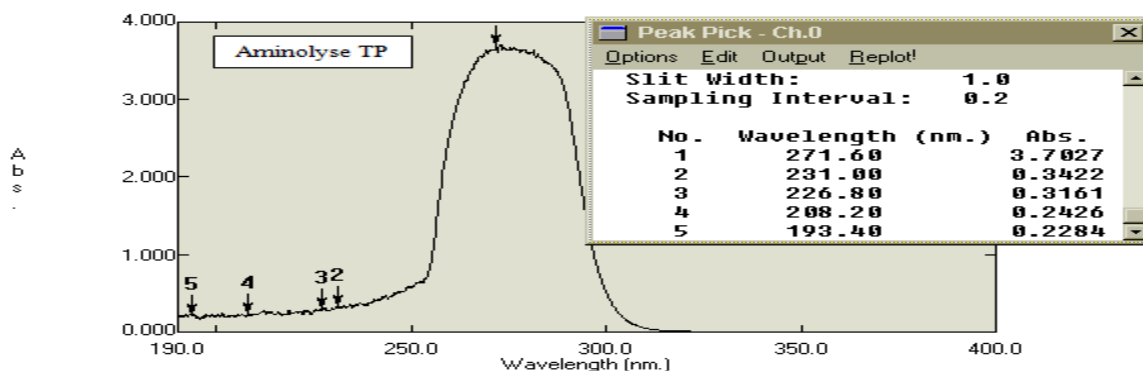
Tableau I-2 : Bandes de vibrations et leurs fréquences en cm-1 des groupements caractéristiques de TPA obtenu par Aminolyse.

Groupements	$\nu$ expérimental en cm-1
O-H acide carboxylique	~2600–2500
C-O (COOH)	1300–1000
C=O du groupe –COOH	~1700
C=C aromatique	1600–1450
C-H aromatique	~3100–3000
Déformation hors plan C-H	900–700
C-C (aliphatique)	1100–800

**Tableau I-3 :** Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en cm-1 des groupements caractéristiques de TPA obtenu par aminolyse :

Groupements	$\nu$ expérimental en cm-1	$\nu$ Théorique en cm-1
O-H (COOH)	2500–3100	2500–3300
C=O	~1700	~1690
C-H aromatique	3000–3100	3000–3100
C=C aromatique	1500–1600	1500–1600
C-O (acide)	1250–1050 (approximatif)	1200–1000
C-C(aliphatique)	1100–800	750-1100

### I.3.1.8 Le spectre UV-visible de TPA



**Figure I-8.** Le spectre UV-visible de récupération de TPA par Aminolyse.

✓ **Interprétation :**

➤ **Pic majeur à 271,60 nm (Abs = 3,7027) :**

- Ce pic intense est caractéristique d'une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  du noyau aromatique conjugué.

➤ **Pics secondaires à 231 nm et 226,8 nm :**

- Probables transitions  $n \rightarrow \pi^*$  associées aux groupes carbonyles (C=O).
- Ces pics indiquent l'introduction de groupes fonctionnels polaires, ce qui est cohérent avec l'aminolyse.

➤ **Pics faibles à 208,20 nm et 193,40 nm :**

- Typiques des transitions dans l'UV lointain.

### **I.3.1.9 Résultat et observations de Récupération du TPA par Aminolyse (homogène)**

- Les produits final obtenu de la récupération du TPA par aminolyse que TPA est une poudre blanche de masse égale à 1.7467 g, en calculant le rendement on trouve  $R=34.93\%$  (5g de PET).
- Solubilité de TPA : Peu soluble dans le DMF et soluble dans le DMSO et insoluble dans l'éthanol et le chloforme.
- Température de Fusion expérimentale : (dans notre laboratoire l'appareil Banc Kofler à une température de 80 à 250°C) et l'acide téréphtalique à une température de fusion 300°C.

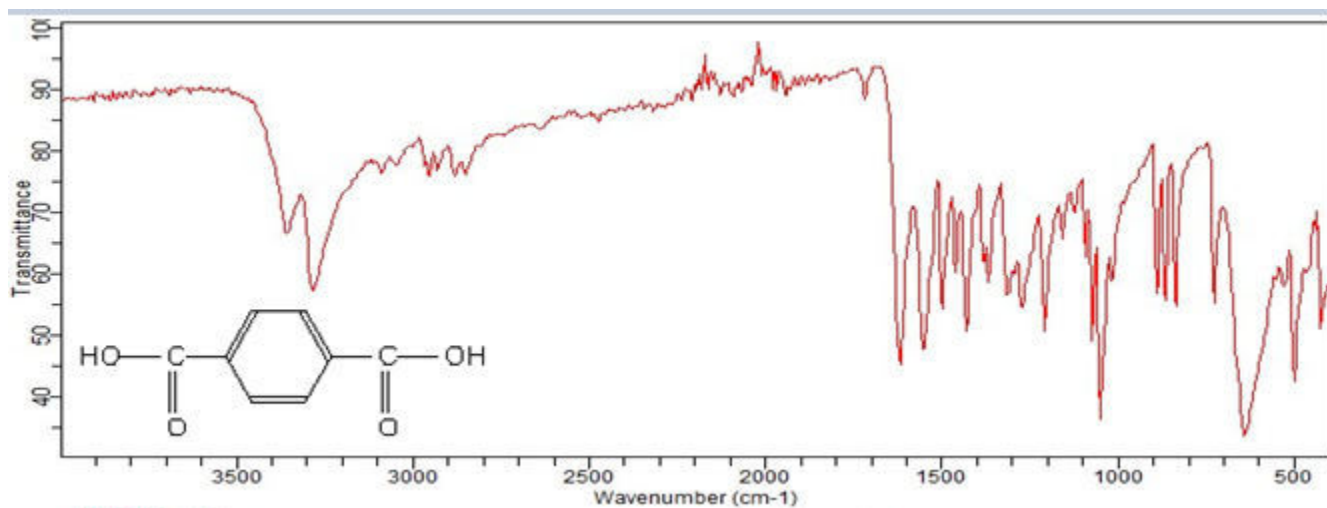
### **I.3.1.10 Test de solubilité de TPA (catalyseur hétérogène)**

Dans les conditions expérimentales reportées dans le tableau, On a utilisé une série de solvants pour tester la solubilité de TPA.

**Tableau I-4 :** Test de solubilité du TPA par Aminolyse (hétérogène).

<b>Solvants</b>	<b>DMSO</b>	<b>DMF</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</b>	<b>CHCl<sub>3</sub></b>
<b>Solubilités</b>	Soluble	Peu soluble	Insoluble	Insoluble

➤ Spectroscopie Infrarouge de TPA (maghnite Fe<sup>+2</sup>) par Cary 630 FTIR



**Figure I-9.** Spectre infrarouge de TPA (maghnite Fe<sup>+2</sup>).

**Tableau I-5 :** Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en cm<sup>-1</sup> des groupements caractéristiques de TPA obtenu par aminolyse :

Groupements	$\nu$ expérimental en cm <sup>-1</sup>	$\nu$ Théorique en cm <sup>-1</sup>
O-H (COOH)	3200–3500	2500–3300
C=O	1650-1700	~1690
C-H aromatique	3000	3000–3100
C=C aromatique	1500-1600	1500–1600
C-O (acide)	1000-1300	1200–1000
C-C (aliphatique)	783-1018	750-1100

### I.3.1.11 Le spectre UV-visible de TPA (hétérogène)

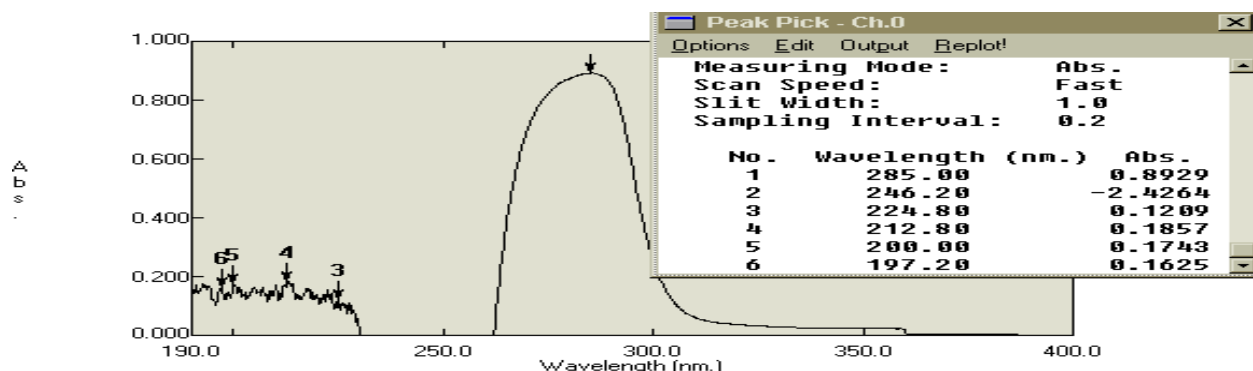


Figure I-10. Le spectre UV-visible de récupération de TPA par Aminolyse (hétérogène).

#### ✓ Interprétation :

##### ➤ Pic principal à 246,20 nm (Abs = 2,4264) :

- Ce pic relativement intense est typique d'une **transition  $\pi \rightarrow \pi^*$**  dans les composés aromatiques substitués.

##### ➤ Pic secondaire à 285,00 nm (Abs = 0,8929) :

- Représente une possible transition  **$n \rightarrow \pi^*$** , provenant des doublets non liants de l'oxygène (C=O).
- Ce pic est cohérent avec des produits de type **TPA-diamide** issus de l'aminolyse avec l'éthanolamine.

##### ➤ Pics faibles en dessous de 225 nm (224,8 ; 212,8 ; 200 nm) :

- Moins significatifs structurellement, mais indiquent des transitions électroniques plus énergétiques, typiques des cycles aromatiques simples ou des groupements fortement polarisés.

### I.3.1.12 Résultat et observations de récupération du TPA par Aminolyse (catalyseur hétérogène)

- Le produit final obtenu de la récupération du TPA par aminolyse est une poudre blanche de masse égale à 2 g avec un rendement de R=40 % (5g de PET).

- Solubilité : Peu soluble dans le DMF et soluble dans le DMSO et insoluble dans l'éthanol et le chloforme.

### **I.3.1.13 Comparaison les résultats expérimentaux de la méthode d'aminolyse par utilisation de catalyseur homogène et hétérogène**

La réaction a été effectuée en présence de deux catalyseurs homogène et hétérogène de la méthode d'aminolyse pour comparer les rendements de la réaction, le tableau résume les rendements de TPA trouvé par la méthode de l'aminolyse en présence de catalyseur homogène et hétérogène.

**Tableau I-6 : Comparaison les rendements de TPA par la méthode aminolyse.**

<b>Masse de TPA (g)</b>	<b>Type catalyseur</b>	<b>Temps de solubilisation de PET</b>	<b>Rendement (%)</b>
1.74	Homogène (l'éthanolamine)	30 min	34
2.00	Hétérogène (l'éthanolamine / magnite-Fe <sup>2+</sup> )	15 min	40

Les résultats montrent que le procédé hétérogène offre de meilleures performances avec un rendement de 40 % de TPA (2g), contrairement au procédé homogène où la masse de TPA égale à 1,74 g avec un rendement de 34 %.

Cette amélioration s'explique par la présence des sites acides de la magnite-Fe<sup>2+</sup>, ce dernier joue le rôle de catalyseur solide qui accélèrent la réaction de l'aminolyse en présence de l'éthanolamine, qui favorisent la rupture des liaisons ester du PET. En plus de sa réactivité accrue, le système hétérogène présente l'avantage d'être facilement récupérable et réutilisable, ce qui le rend attractif pour des applications de recyclage durable

### **I.3.1.14 Étude cinétique**

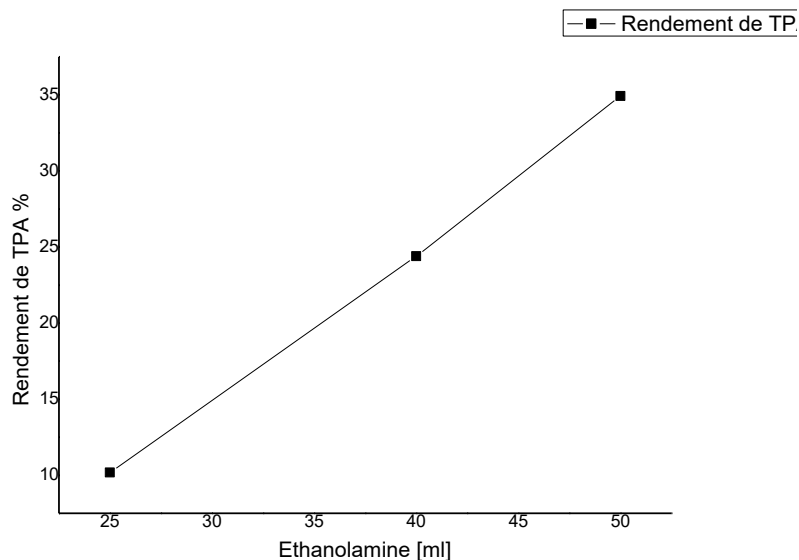
#### **I.3.1.14.1 Effet de volume éthanolamine sur le rendement**

Afin de connaître l'effet de volume éthanolamine sur le rendement, on a réalisé une série d'expériences, à une température de 180°C en faisant varier les quantités éthanolamine. Les résultats obtenus sont illustrés sur le **tableau I-7** et la **figure I-9**.

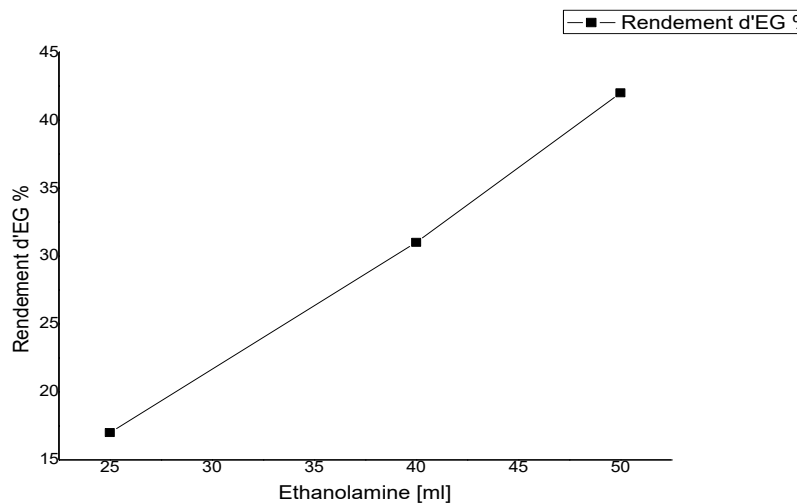


**Tableau I-7:** Variation de rendement en fonction de volume éthanolamine des Expériences E1, E2 et E3.

Expériences	PET[g]	Ethanolamine [ml]	Rendement de TPA %	Rendement d'EG %
E1	5	25	10.17	17
E2	5	40	24.4	31
E3	5	50	34.93	42



**Figure I-11.** Variation du rendement de TPA en fonction de la quantité l'éthanolamine.



**Figure I-12.** Variation du rendement d'EG en fonction de la quantité l'éthanolamine.

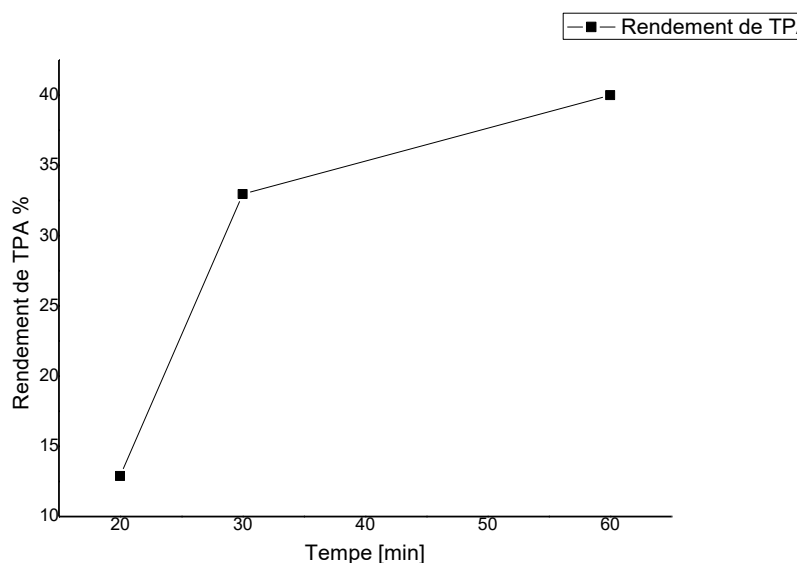
- ✓ Remarque : on remarque que les rendements de TPA et EG augmente avec l'augmentation de quantité de l'éthanolamine jusqu'à attendre une valeur de 34.93% de TPA et 42 % d'EG pour une valeur de 50 ml.

### I.3.1.14.2 Effet de temps sur le rendement

Afin de connaître l'effet de temps sur le rendement, on a réalisé une série d'expériences en variant la proportion du temps lors de ces expériences. Les résultats obtenus sont illustrés sur le **tableau I -8** et la **figure I -10**.

**Tableau I -8:** Variation de rendement en fonction de temps des Expériences E1, E2 et E3.

Expériences	PET[g]	Tempe [min]	Rendement de TPA %	Rendement d'EG %
E1	5	60	40	39
E2	5	30	32.96	30
E3	5	20	12.88	9.7



**Figure I -13.** Variation du rendement de TPA en fonction de temps.

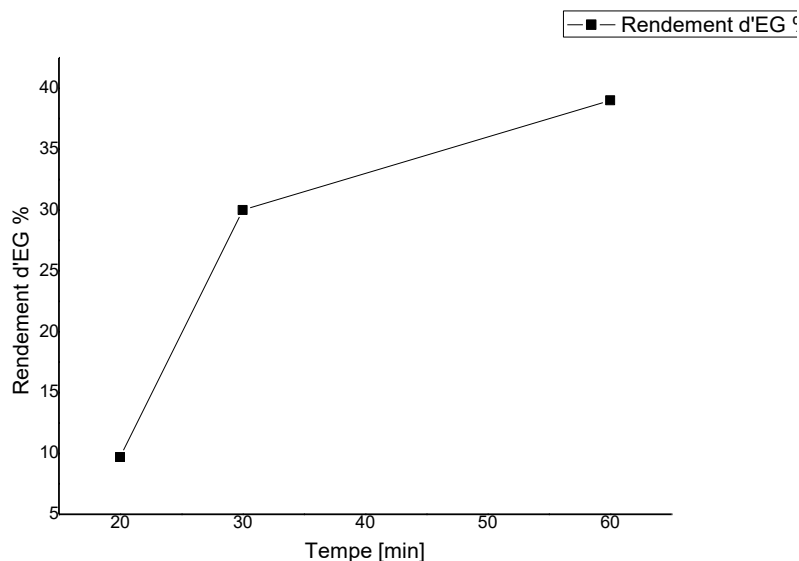


Figure I -14. Variation du rendement d'EG en fonction de temps.

✓ Remarque : on remarque que les rendements de TPA et EG augmente avec l'augmentation de temps jusqu'à attendre une valeur de 40% de TPA et 39 % d'EG pour une valeur de 60 min.

### I.3.1.15 Caractérisation de l'éthylène glycol obtenu dans le filtrat récupéré

- Spectre infrarouge d'éthylène glycol (théorique)

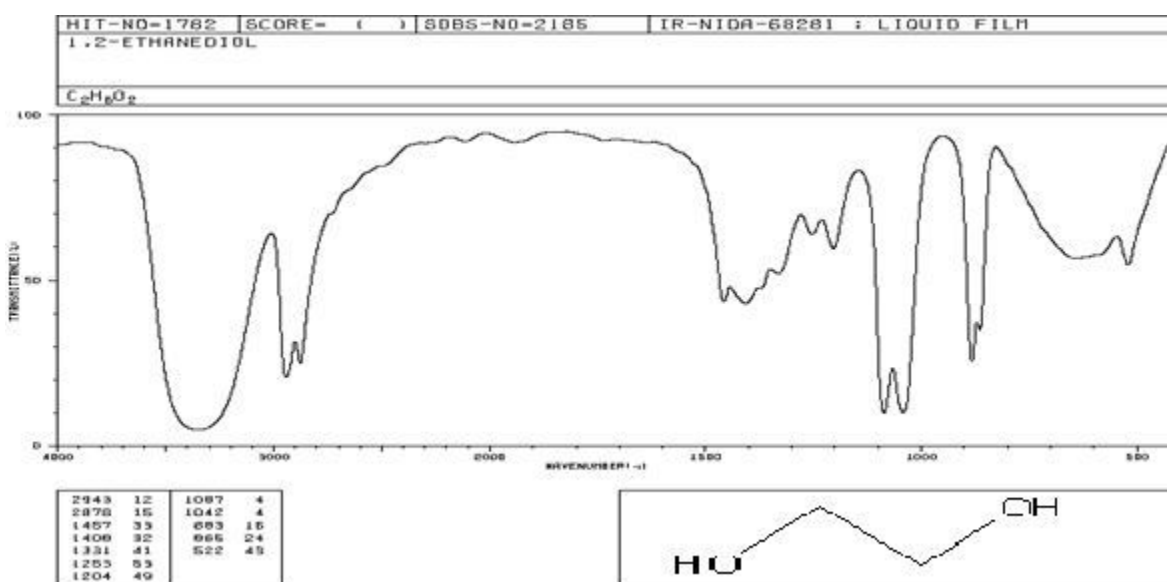
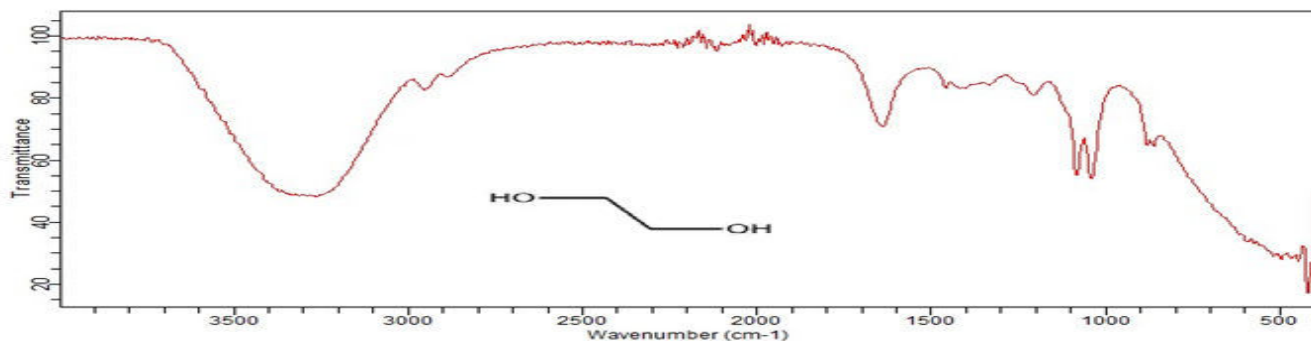


Figure I-15. Spectre infrarouge d'éthylène glycol théorique.

- Spectroscopie Infrarouge par Cary 630 FTIR (expérimentale) :



**Figure I-16.** Spectre IR d'éthylène glycol obtenu par aminolyse.

Nous citons les bandes et leurs fréquences de l'EG dans le tableau :

**Tableau I-9:** Représente les différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en cm-1 des groupements caractéristiques d'EG obtenu par AMINOLYSE.

Groupements	$\nu$ expérimental en cm-1	$\nu$ Théorique en cm-1
Groupes O-H (liaison hydrogène)	~3200-3400	3300-3500
Groupes méthylène (-CH <sub>2</sub> -)	~2850-3000	2860-2940
Groupes méthylène(C-H)	1370-1400	1375-1410
Liaisons C-O des groupes hydroxyles	~1000-1300	1070-1120

### I.3.1.16 Interprétation

- Le rendement de TPA 34.93% indique une efficacité modérée aminolyse dans les conditions expérimentales utilisées.
- La spectroscopie IR montre des bandes correspondant aux groupements fonctionnels attendus pour le TPA, confirmant la réussite de la réaction Aminolyse.
- 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.

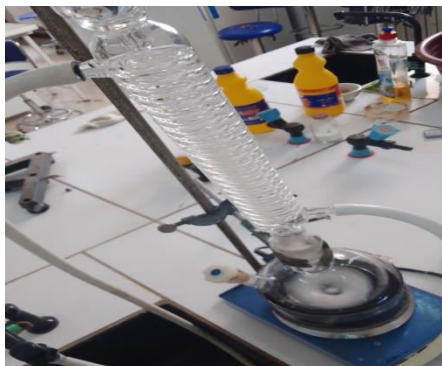
En conclusion, cette méthode montre que aminolyse est une méthode viable pour recycler le PET en TPA, bien que des améliorations soient possibles pour augmenter l'efficacité et le rendement du processus.

## **I.3.2 Deuxième méthode : Hydrolyse alcaline**

### **I .3.2.1 Mode opératoire**

On dissoudre 2.5g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans 50 ml de NaOH (5M) dans un ballon Bicol de 250 ml qui contient 2.5 g de PET (bouteille d'eau) découpé en morceaux très fins, avec une durées de 4h.

Nous avons filtré le mélange réactionnel obtenu, puis on ajoute 60 ml d'eau distillé au filtrat et chauffé la solution de sel de sodium de TPA à  $80^\circ\text{C}$  pour dissoudre le téréphtalate de di-sodium (sel de sodium du TPA), Ensuite, nous avons ajouté une quantité d'acide sulfurique 10 ml pour précipiter le TPA. On utilise le DMSO comme solvant et l'éthanol comme non solvant dans la purification du TPA, suivi par un séchage à  $80^\circ\text{C}$  dans l'étuve.



**Réaction à reflux**



**Refroidissement du Mélange réactionnel à l'air libre**



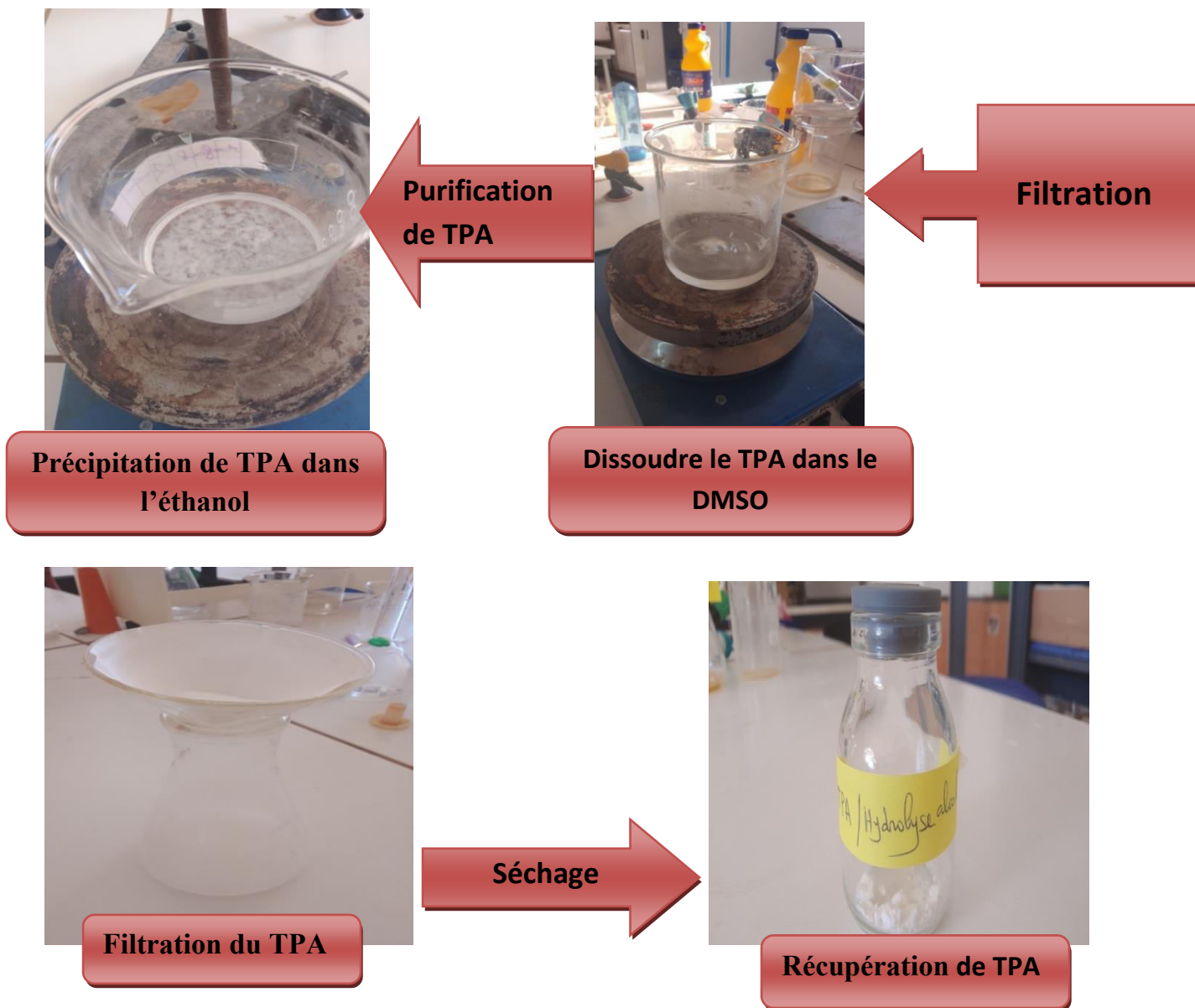
**Séparation du PET qui n'est pas réagit de TPA**



**Le filtrat + eau à 80 °C**



**Précipitation du TPA**



### **I.3.2.2 Récupération de l'EG par distillation à L'évaporateur rotatif**

Le filtrat récupéré est un mélange liquide contenant de l'eau, de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) et de l'éthylène glycol, la récupération de l'EG se fait par L'**évaporateur rotatif**. Cette technique permet de séparer les composants du mélange en exploitant les différences de leurs points d'ébullition. Sous pression réduite, l'eau, qui possède un point d'ébullition de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  à pression atmosphérique, s'évapore à une température bien inférieure, facilitant ainsi sa séparation. L'éthylène glycol, dont le point d'ébullition est d'environ  $197\text{ }^{\circ}\text{C}$  à pression atmosphérique, peut être récupéré après évaporation de l'eau. L'acide sulfurique, ayant un point d'ébullition très élevé (environ  $337\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), reste dans le résidu (ballon). Ce procédé permet donc une récupération efficace et sélective de l'éthylène glycol .

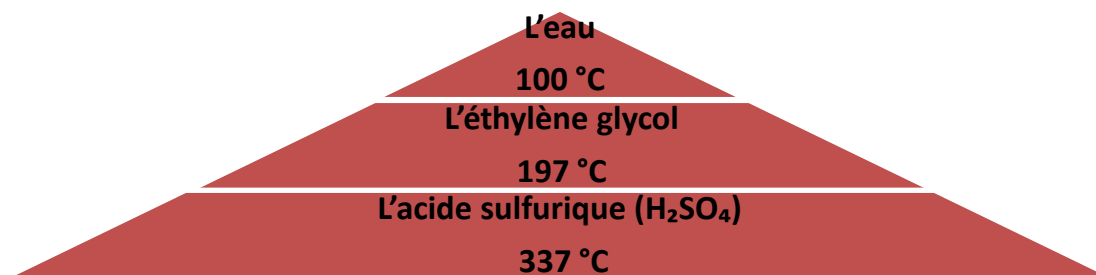


Figure I-17. Schéma de séparation des liquides par L'évaporateur rotatif.

### I.3.2.3 Réaction de récupération de TPA et EG par Hydrolyse alcaline

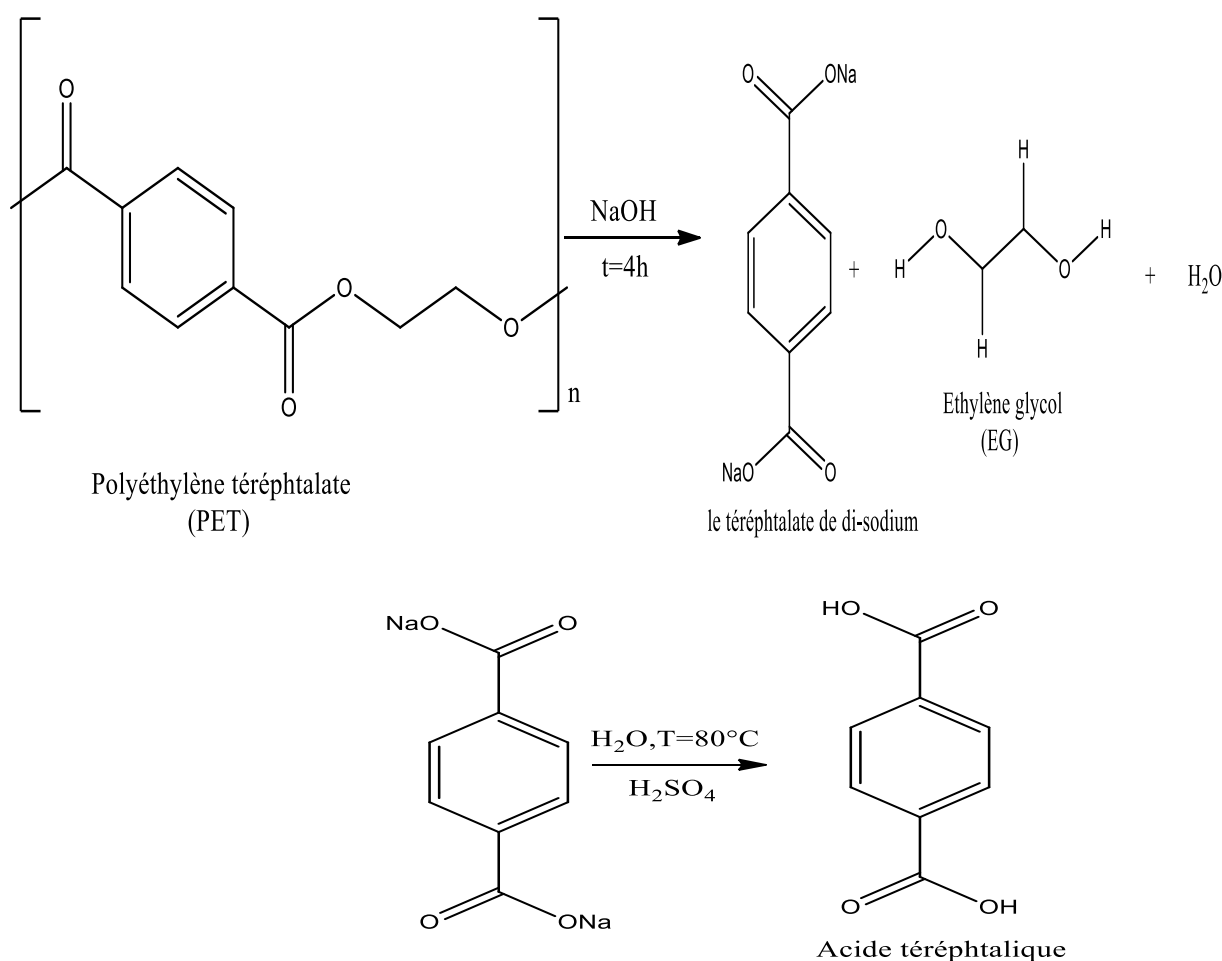


Figure I-18. Réaction de récupération de TPA et EG par Hydrolyse alcaline.

### I.3.2.4 Test de solubilité de TPA

Dans les conditions expérimentales reportées dans le tableau, On a utilisé une série de solvants pour tester la solubilité de TPA.



**Tableau I -10** : Test de solubilité du TPA par Hydrolyse alcaline.

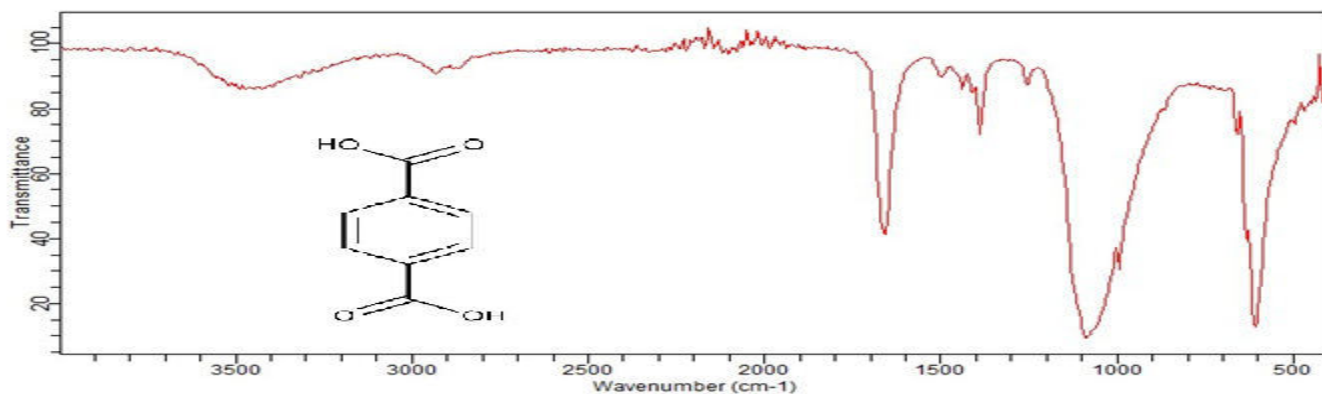
Solvants	DMSO	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	CHCl <sub>3</sub>
Solubilités	soluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble



**Figure I-19.** Test de solubilité du TPA par hydrolyse alcaline.

### I .3.2.5 Caractérisation du produit obtenu (TPA)

- Spectroscopie IR par Cary 630 FTIR (expérimentale)



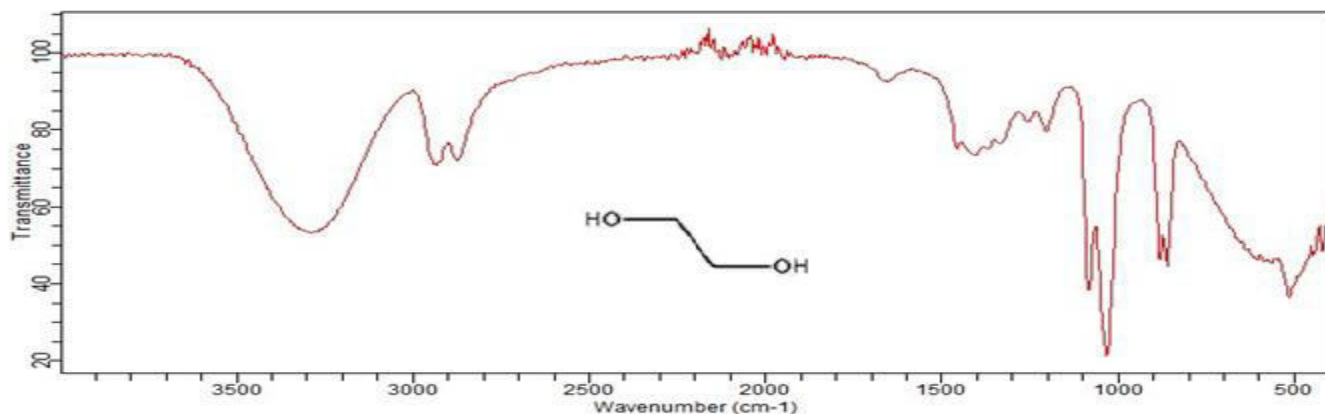
**Figure I-20.** Spectre IR de l'acide téréphthalique obtenu par hydrolyse alcaline.

**Tableau I-11:** Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en cm-1 des groupements caractéristiques de TPA obtenu par hydrolyse alcaline.

Groupements	$\nu$ expérimental en cm-1	$\nu$ Théorie en cm-1
O-H(carboxyle)	~3400	2500-3200
C=O(carbonyle)	~1710	1680-1710
C=C(aromatique)	~1500 – 1600	1450-1600
C-O (carboxyle)	~1100	1200-1300
C-C	~500 – 900	500 – 1000

### I.3.2.6 Caractérisation de l'éthylène glycol

- Spectroscopie IR de l'éthylène glycol (expérimentale)



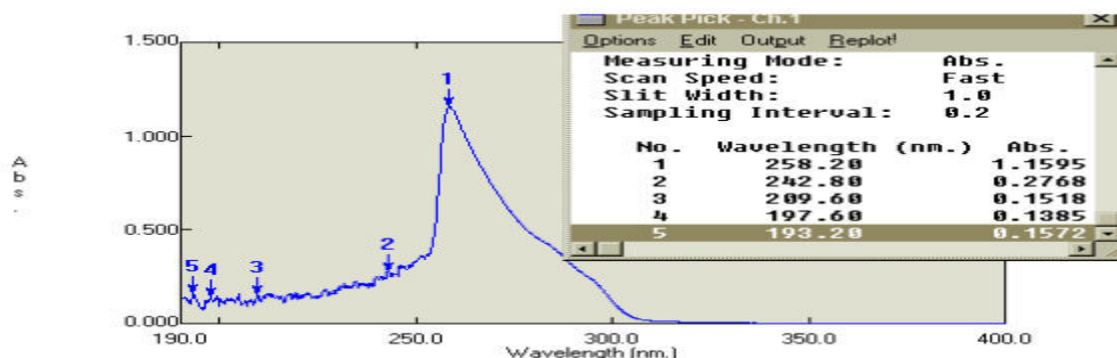
**Figure I-21.** Spectre IR de l'éthylène glycol obtenu par hydrolyse alcaline.

- Nous citons les bandes et leurs fréquences du l'éthylène glycol dans le tableau :

**Tableau I-12 :** Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en  $\text{cm}^{-1}$  des groupements caractéristiques de l'éthylène glycol obtenu par hydrolyse alcaline.

Groupements	$\nu$ expérimental en $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ Théorie en $\text{cm}^{-1}$
O–H (alcool, élargie par liaisons H)	3400	3300–3500
C–H aliphatiques ( $\text{CH}_2$ )	2850–2860	2940–2950
Déformation $\text{CH}_2$	~1450–1465	1450–1470
Élongation C–O (alcool)	1000–1250	1120–1070

### I.3.2.7 Le spectre UV- visible de TPA



**Figure I-22.** Le spectre UV- visible de récupération TPA par hydrolyse alcaline.

#### ✓ Interprétation

- Le **pic principal** à **258,2 nm** avec une absorbance élevée (**1,1595**) indique une forte absorption, typique d'un **système conjugué** (cycle aromatiques).
- Les **autres pics** à **plus faible absorbance** dans la zone 190–210 nm peuvent correspondre à des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

### I .3.2.8 Résultat de récupération de TPA par hydrolyse alcaline

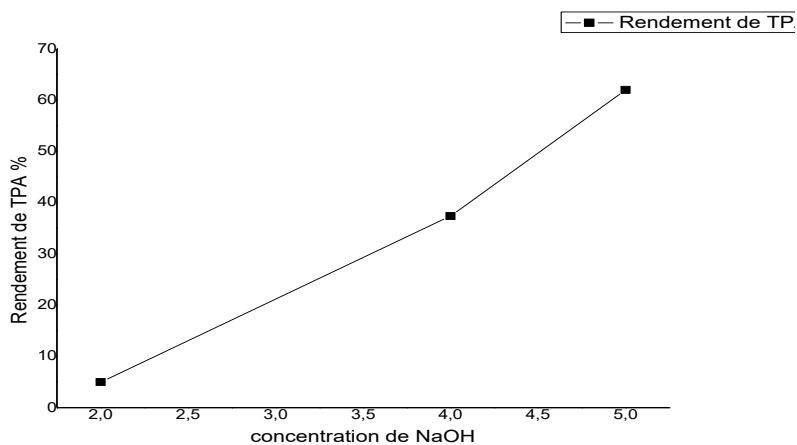
Le produit final obtenu de la synthèse du TPA par hydrolyse alcaline est une poudre blanche de masse égale à 1g et de rendement 37.36 %.

#### I .3.2.8 Étude cinétique

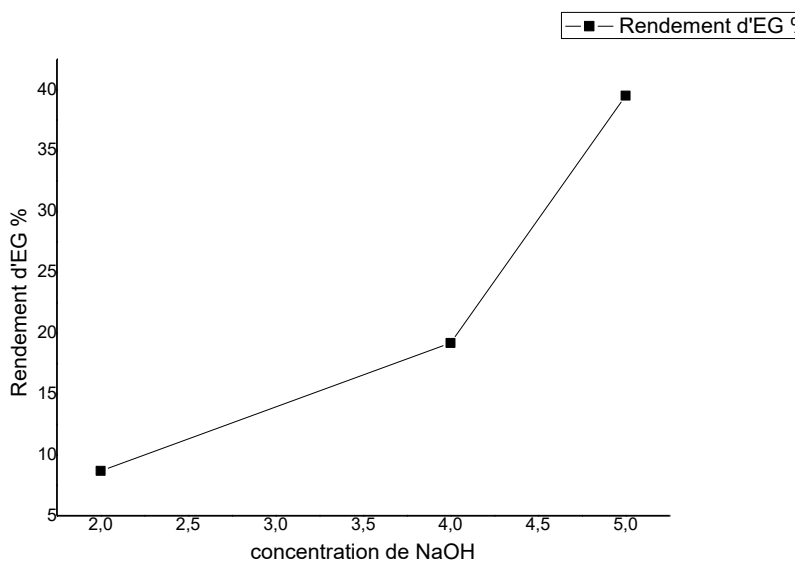
##### I .3.2.8.1 Effet de concentration de NaOH sur le rendement

**Tableau I-13 :** Différents expériences employés par hydrolyse alcaline.

Expériences	PET[g]	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [g]	NaOH	Rendement de TPA %	Rendement d'EG %
E1	2.5	2.5	2M	Faible	8.68
E2	2.5	2.5	4M	37.36	19.19
E3	2.5	2.5	5M	62	39.5



**Figure I-23.** Variation du rendement en fonction de concentration de NaOH.



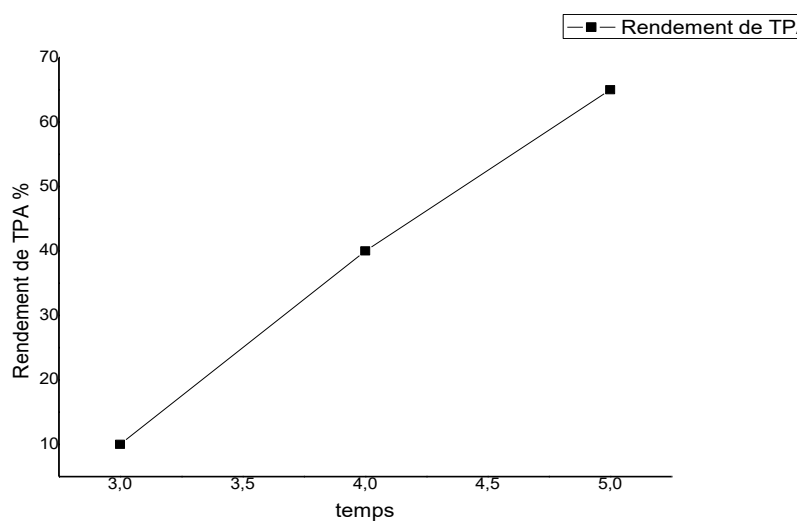
**Figure I-24.** Variation du rendement d'EG en fonction de concentration de NaOH.

Remarque: on remarque que les rendements de TPA et EG augmente avec l'augmentation de concentration de NaOH jusqu'à attendre une valeur de 62% de TPA et 39.5% d'EG pour une valeur de 5M.

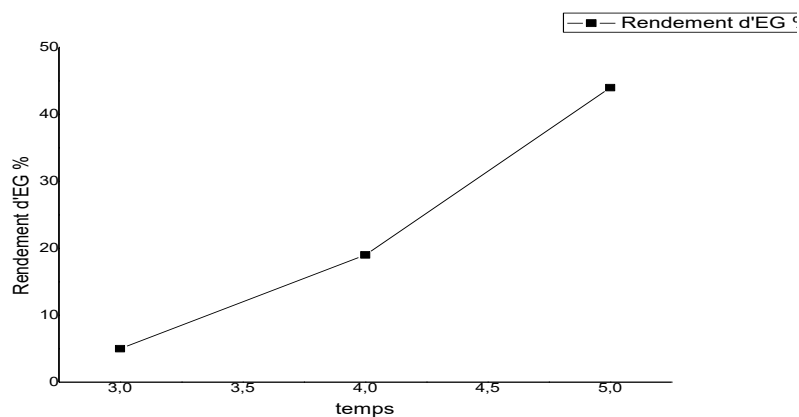
### I .3.2.8.2 Effet de temps sur le rendement

**Tableau I-14** : Différents expériences employés par hydrolyse alcaline.

Expériences	PET[g]	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [g]	temps	Rendement de TPA %	Rendement d'EG %
E1	2.5	2.5	3h	Faible	Faible
E2	2.5	2.5	4h	40	19
E3	2.5	2.5	5h	65	44



**Figure I-25.** Variation du rendement de TPA en fonction de temps.



**Figure I-26.** Variation du rendement d'EG en fonction de temps.

- ✓ Remarque : on remarque que les rendements de TPA et EG augmente avec l'augmentation de temps jusqu'à attendre une valeur de 65% de TPA et 44 % d'EG pour une valeur de 5h.

### **I .3.2.9 Interprétation**

Le rendement obtenu, compris entre 62 % et 65 %, traduit une efficacité modérée du processus d'hydrolyse alcaline dans les conditions expérimentales appliquées.

L'analyse par spectroscopie infrarouge (IR) met en évidence des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels de l'acide téréphtalique (TPA), confirmant la réussite de la réaction.

Par ailleurs, la faible solubilité du produit dans les solvants organiques usuels est cohérente avec les propriétés physico-chimiques connues du TPA, ce qui appuie d'avantage de l'identification de l'acide téréphtalique.

### **I .3.3 Troisième méthode: Méthanolyse**

#### **I .3.3.1 Mode opératoire**

Une quantité 2g de morceaux de PET provenant de bouteilles en plastiques, bien nettoyé avec l'eau distillé est placée dans un récipient contenant 20 ml de DMF de telle manière tous les morceaux de plastiques soient immergés et mis sous agitation pendant 2 heures pour traités sont égouttés, optionnellement.

80 ml de méthanol sont ajoutés aux morceaux prétraités qui contient dans un ballon Bicol de 250 ml, et on chauffe le mélange à 70°C (la température doit être contrôlée à l'aide d'un thermomètre pour ne pas dépasser la température d'ébullition de méthanol) et l'agitation doit être assuré par un barreau aimanté pendant 3h .

Le ballon a été laissé à refroidir à l'air libre, après refroidissement du ballon nous avons filtré le contenu « DMT est une poudre blanche », après nous ajoutons la solution de NaOH de concentration 2M au DMT à température 80 °C le mélange est laissé sous agitation pendant 10 min , le HCl est ajouté jusqu'à PH=2 .Après , filtration ,purification dans DMSO comme solvant et l'eau comme non solvant et séchage à 80 °C dans l'étuve , on obtient du TPA pur.

## Partie expérimentale de la récupération de l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol

Le filtrat récupéré est un mélange avec le méthanol et Ethylene Glycol , la récupération de l'EG se fait par L'évaporateur rotatif .Dans cette mélange liquide on utilise les températures d'ébullition de méthanol 64.7 °C .Ce dernier s'évapore en première et l'EG de température 197.3 °C élevé reste dans le ballon .



Agitation de PET dans DMF

2 heures



La fin du milieu

Filtration

Résidu

DMT

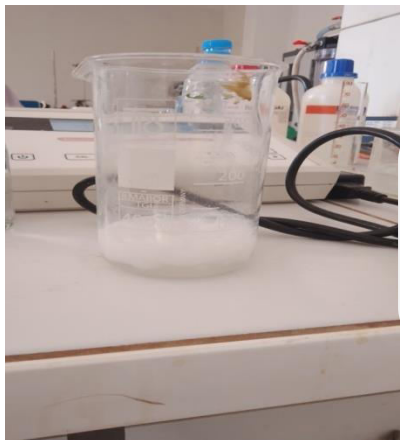
Filtrat

Méthanol +  
EG

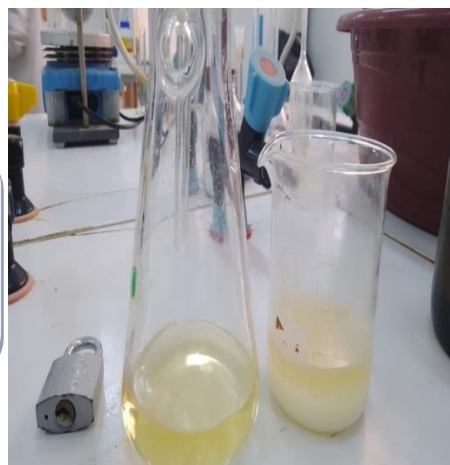
DMT+NaOH (2 M)

Après ajouter HCl à PH =  
2

Filtration le  
produit  
obtenu



Après la filtration et purification dans DMSO



Récupération du TPA dans l'eau

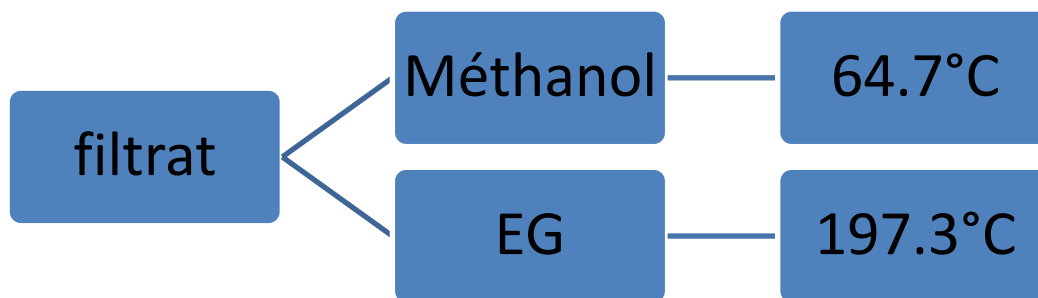
### I.3.3.2 Distillation par L'évaporateur rotatif

La récupération de l'éthylène glycol à partir d'un mélange contenant du méthanol a été effectuée par distillation sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le choix de cette technique repose sur l'écart notable entre les points d'ébullition des deux composés : le méthanol possède un point d'ébullition d'environ 65 °C, tandis que celui de l'éthylène glycol est d'environ 197 °C à pression atmosphérique. En appliquant une pression réduite, le méthanol s'évapore facilement à basse température, ce qui permet son élimination sans altérer l'éthylène glycol, qui reste dans le résidu (ballon). Ce procédé assure une séparation efficace tout en évitant la dégradation thermique des produits sensibles.



**Figure I-27.** Montage de Distillation par L'évaporateur rotatif.





### I.3.3.3 Réaction de récupération du TPA et EG par Méthanolyse

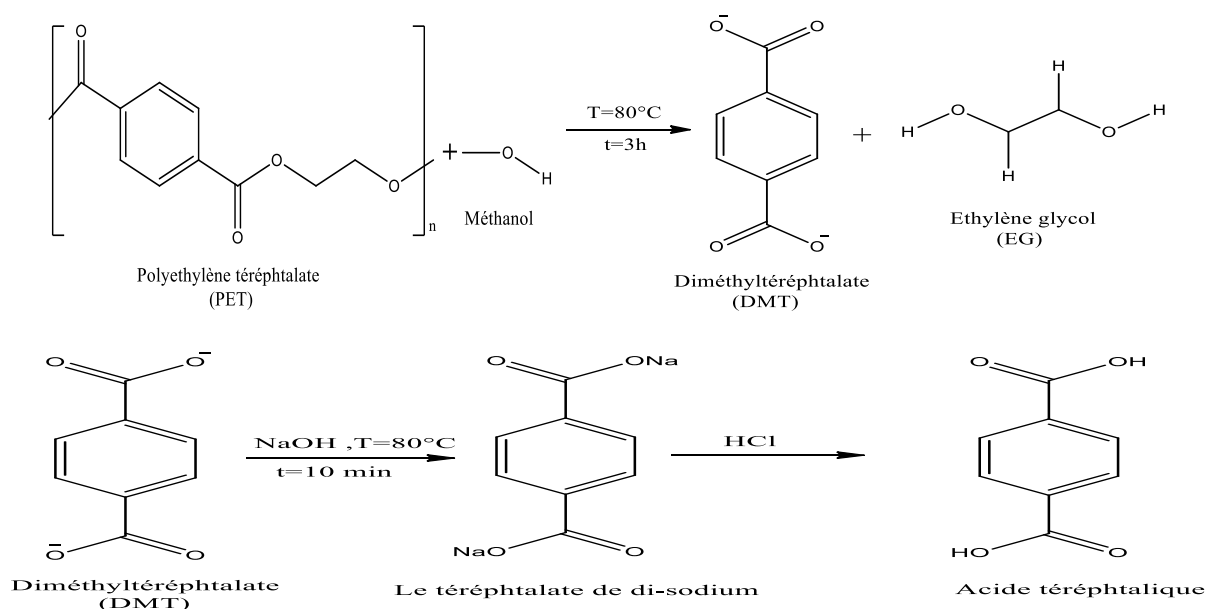


Figure I-28. Réaction de récupération du TPA et EG par Méthanolyse.

### I.3.3.4 Test de solubilité

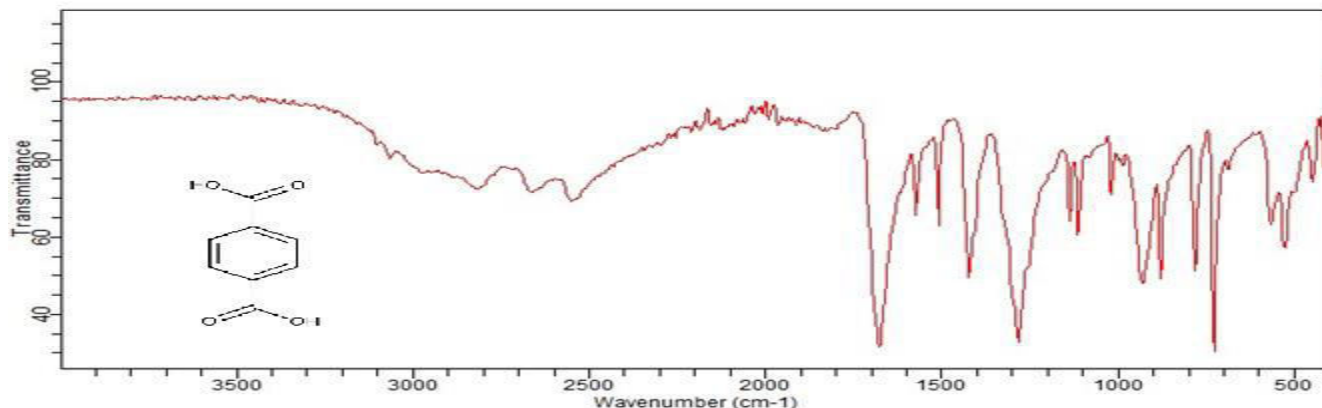
Dans les conditions expérimentales reportées dans le tableau, On a utilisé une série de solvants pour tester la solubilité de TPA.

Tableau I-15 : Testes de solubilité.

Solvants	DMF	DMSO	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CHCl <sub>3</sub>
Solubilités	Peu Soluble	Soluble	Insoluble	Insoluble

### I.3.3.5 Caractérisation du produit obtenu

Spectroscopie IR par Cary 630 FTIR (expérimentale)



**Figure I-29.** Spectre IR de l'acide téréphtalique obtenu par Méthanolyse.

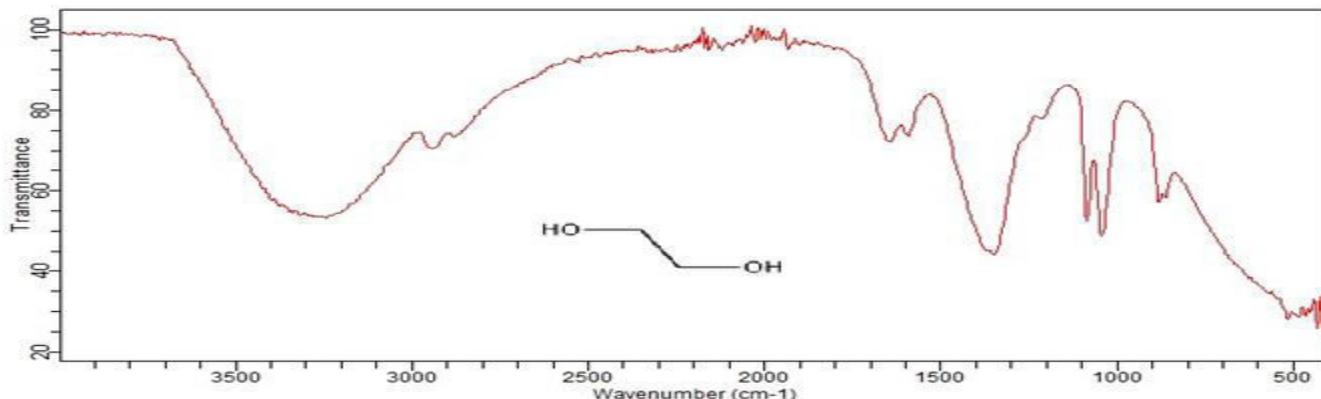
- Nous citons les bandes et leurs fréquences du monomère TPA dans le tableau :

**Tableau I-16:** Représente les différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en cm-1 des groupements caractéristiques de TPA obtenu par Méthanolyse

Groupements	$\nu$ expérimental en cm-1	$\nu$ Théorique en cm-1
O-H (carboxyle)	~3200-3400	2500-3200
C=O(carbonyle)	~1700-1750	1680-1710
C=C(aromatique)	~1500-1600	1450-1600
C-O (carboxyle)	~1000-1300	1200-1300
C-H (aromatique déformation)	~650-900	700-900
C-C (aliphatique)	700-1000	750-1100

### I.3.3.6 Caractérisation de l'éthylène glycol obtenu dans le filtrat récupéré

- Spectroscopie IR de l'éthylène glycol (expérimentale)



**Figure I-30.** Spectroscopie IR de l'éthylène glycol expérimentale obtenu par Méthanolyse.

- Nous citons les bandes et leurs fréquences l'éthylène glycol dans le tableau :

**Tableau I-17:** Représente les différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en  $\text{cm}^{-1}$  des groupements caractéristiques de l'éthylène glycol par Méthanolyse.

Groupements	$\nu$ expérimental en $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ Théorie en $\text{cm}^{-1}$
<b>O–H (alcool, élargie par liaisons H)</b>	~3400	3300–3500
<b>C–H aliphatiques (<math>\text{CH}_2</math>)</b>	~2850 – 2950	2860–2940
<b>Déformation <math>\text{CH}_2</math></b>	1450–1465	1450–1465
<b>Élongation C–O (alcool)</b>	~1040-1100	1070-1120
<b>C–C</b>	~900 – 700	~650 – 750

### I.3.3.7 Le spectre UV-visible de TPA

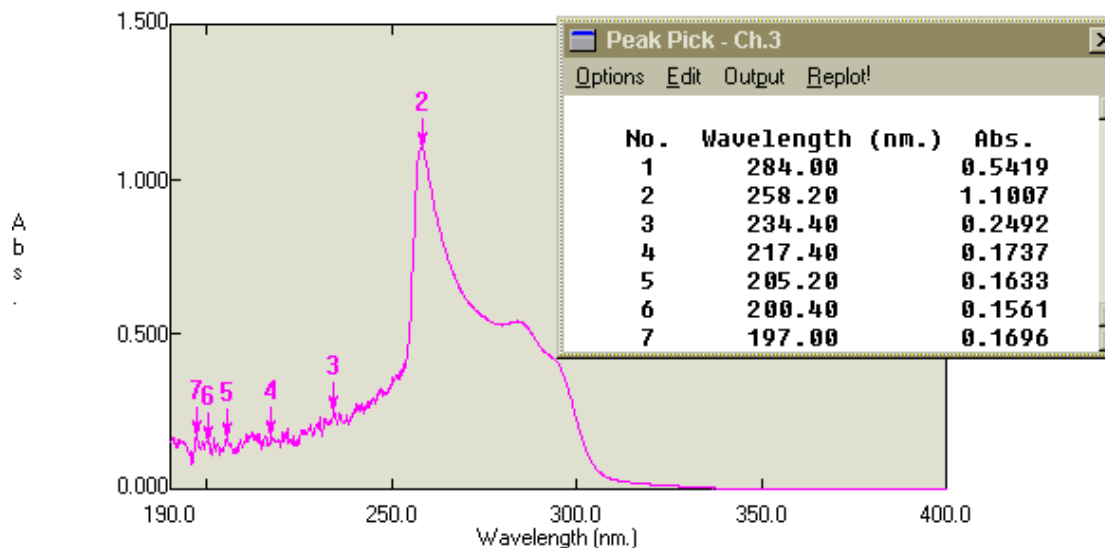


Figure I -31. Le spectre UV-visible de récupération de TPA par Méthanolysse.

#### ✓ Interprétation :

##### ➤ Pic majeur à 217,40 nm (Abs = 9,1737) :

- Ce pic intense dans l'UV profond est typique des transitions électroniques  $\pi \rightarrow \pi^*$  dans les systèmes aromatiques comme l'acide téréphtalique.
- Il est lié aux cycles benzéniques du TPA et indique une forte densité électronique dans le noyau aromatique.

##### ➤ Pic important à 258,20 nm (Abs = 4,1007) :

- Représente aussi une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ , souvent associée aux groupes carboxyliques conjugués au cycle aromatique.
- Cela confirme la présence du groupement  $-\text{COOH}$  dans une structure aromatique.

##### ➤ Pic à 284,00 nm (Abs = 0.5419) :

- Moins intense mais présent dans la zone UV proche, ce pic peut être attribué à une transition  $n \rightarrow \pi^*$  provenant des doublets non liants de l'oxygène des groupes carboxyliques.

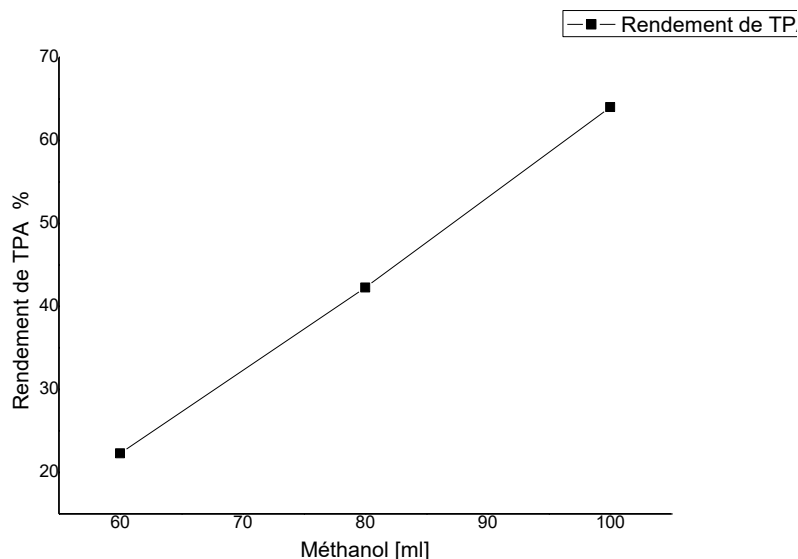
### I .3.3.8 Étude cinétique

#### I .3.3.8.1 Effet de volume de méthanol sur le rendement

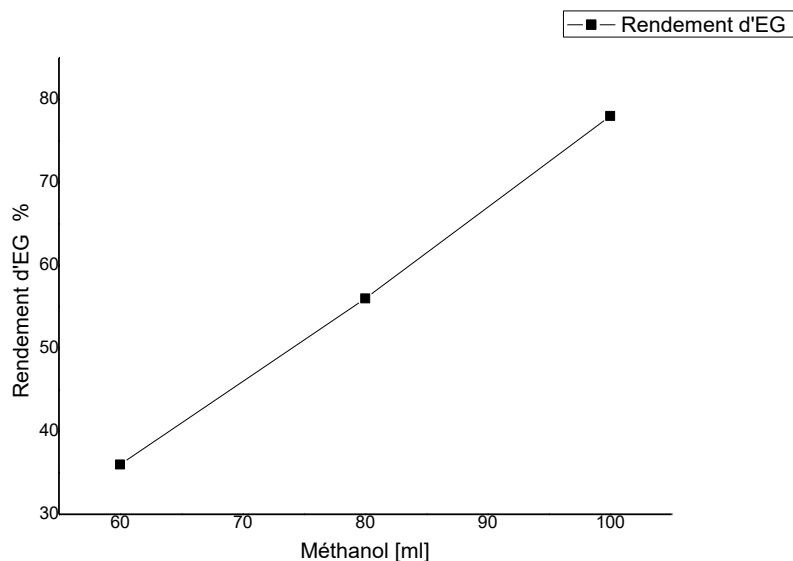
Afin de connaître l'effet de volume de méthanol sur le rendement, on a réalisé une série d'expériences durant 180 min à une température de 70°C en faisant varier les quantités de méthanol. Les résultats obtenus sont illustrés sur le **tableau I-18** et **Figure I-24**.

**Tableau I-18** : Effet de volume de méthanol sur le rendement.

Expériences	PET[g]	Méthanol [ml]	Rendement de TPA %	Rendement d'EG %
E1	2	60	22.3	36
E2	2	80	42.26	56
E3	2	100	64	78



**Figure I-32.** Variation du rendement de TPA en fonction de la quantité de méthanol.



**Figure I-33.** Variation du rendement d'EG en fonction de la quantité de méthanol.

Remarque : on remarque que les rendements de TPA et EG augmentent avec l'augmentation de la quantité de méthanol jusqu'à atteindre une valeur de 64% de TPA et 78% d'EG pour une valeur de 100 ml.

### **I.3.3.9 Résultat et observations de synthèse du TPA par Méthanolyse**

Le produit final obtenu à l'issue de la réaction de Méthanolyse acide se présente sous forme d'une poudre blanche, avec une masse mesurée de **0,8453 g**, correspondant à un **rendement de 42,26%**.

L'analyse par **spectroscopie infrarouge (IR)** révèle la présence de bandes caractéristiques des **groupements carboxyliques** et du **noyau aromatique**, confirmant ainsi la formation de l'acide téréphtalique.

Par ailleurs, la **faible solubilité** du composé obtenu dans les solvants organiques courants est en accord avec les propriétés physico-chimiques connues du TPA, ce qui corrobore l'identité du produit synthétisé.

### I.3.4 Quatrième Méthode : Hydro Alcoolyse alcaline

#### I.3.4.1 Mode Opérateur

Une quantité de 2 g de PET propre et sec a été introduite dans un ballon de 250 ml contenant 40 ml d'eau distillée et 60 ml d'éthanol. Ensuite, 5 g de NaOH ont été ajoutés en tant que catalyseur. Le mélange a été chauffé sous reflux à une température de 80°C pendant 20 minutes, tout en étant agité en continu. Pour maintenir une température constante, le ballon a été placé dans un bain d'huile chauffé. À la fin de la réaction, le mélange a été laissé à refroidir à température ambiante, puis filtré afin de récupérer les morceaux de PET non dissous. Le filtrat obtenu présentait un pH de 13,13. Ce pH a été ajusté à 2,5 à l'aide de 25 ml d'une solution d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) de concentration 5 M. Après ajustement du pH, le filtrat a été de nouveau filtré pour récupérer le précipité blanc. Ce dernier a été soigneusement purifié puis séché à l'air libre, puis placé dans une étuve à température de 80°C.

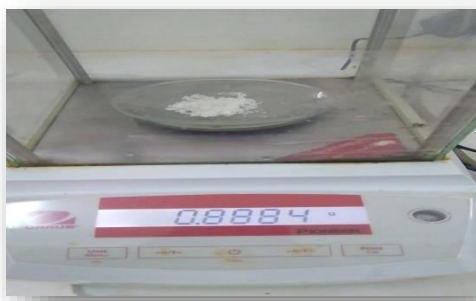


**Réaction à reflux d'hydro  
alcoolyse alcaline**

Après  
20min



**Refroidissement du mélange  
réactionnel à l'air libre**



**Filtration pour récupérer le PET non  
réagi**

*Partie expérimentale de la récupération de l'acide téréphthalique et l'éthylène glycol*

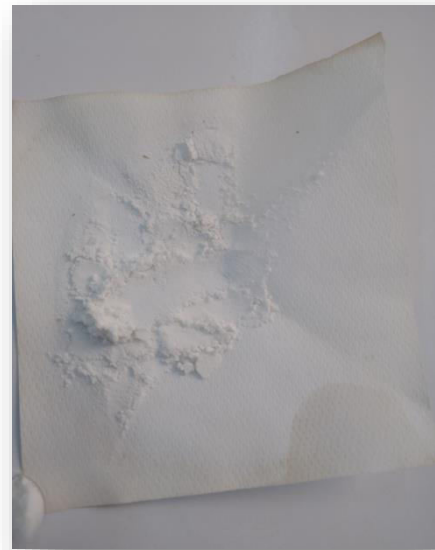
*L'acidification  
du milieu  
Jusqu'à un  
PH = 2.5*



*Filtration*

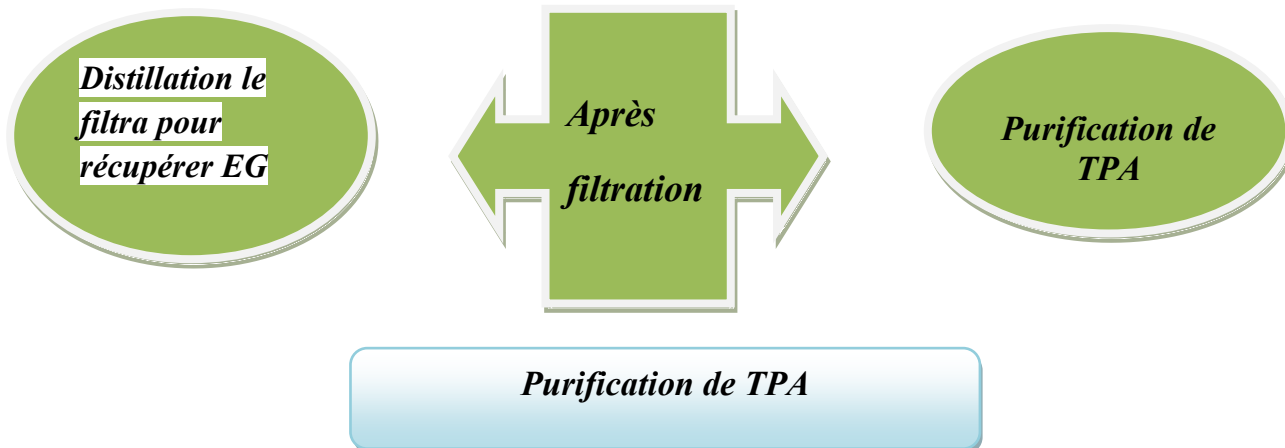


*Récupération de filtrat*

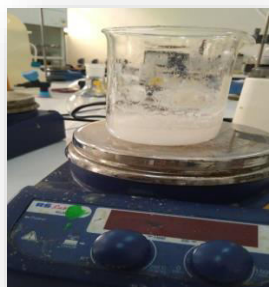


*Récupération du résidu  
(TPA)*

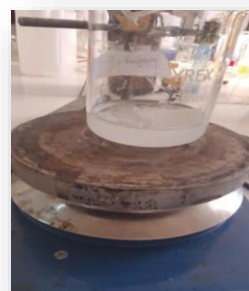




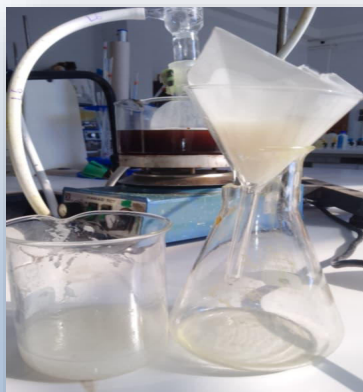
1-On ajoute le DMSO au TPA jusqu'à la dissolution complète du TPA.



2-La solution contient le TPA et le DMSO versée progressivement dans une quantité d'eau, ce qui entraîne la précipitation de l'acide téréphtalique purifié.



3-Le précipité formé est récupéré par filtration, tandis que le filtrat est éliminé.



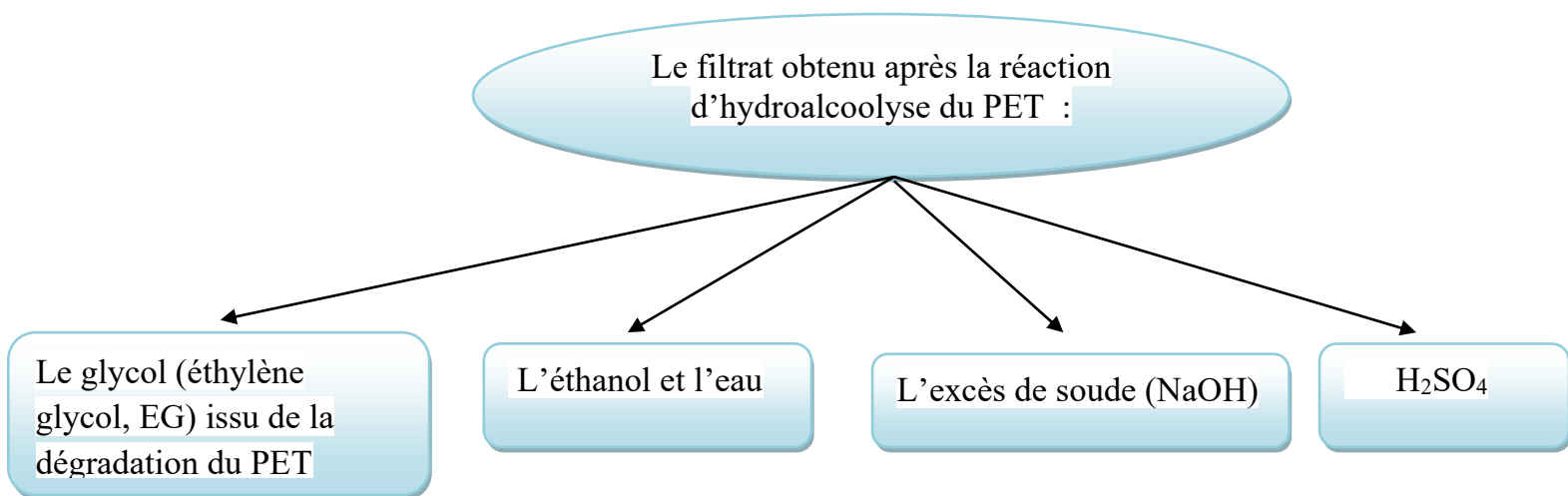
4-Le solide récupéré est séché à température de 80°C jusqu'à élimination complète de l'humidité et des traces de solvant.



**Distillation rota-vapeur du filtrat afin de récupérer l'éthylène glycol (EG) :**



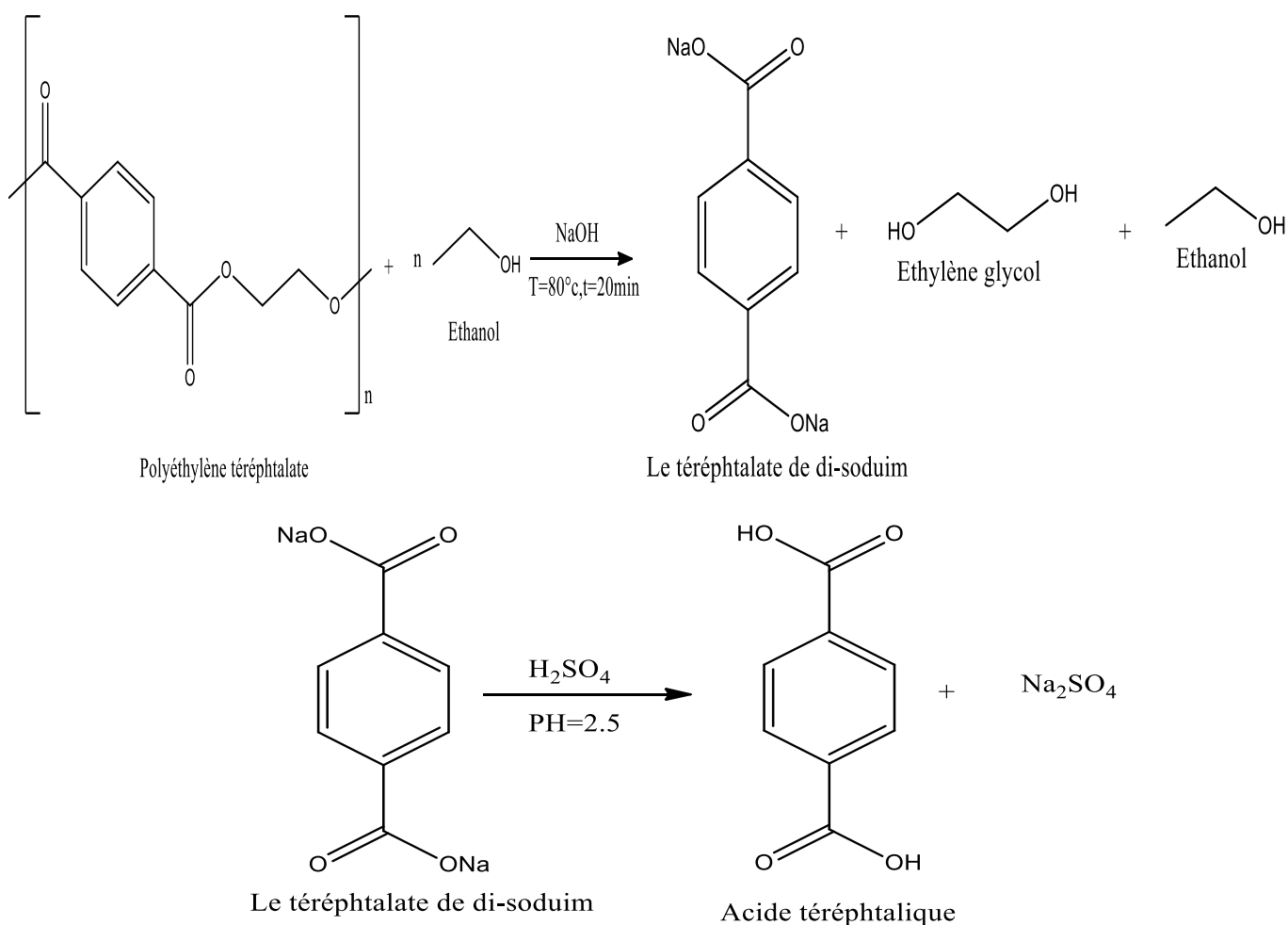
**Figure I-34.**Montage de distillation rota vapeur.



**Ordre de sortie des composants lors de la distillation :**

- L'éthanol est le premier à se distiller grâce à sa faible température d'ébullition (78°C).
- L'eau suit, lorsque la température atteint environ 100°C.
- L'éthylène glycol (EG) est récupéré à une température plus élevée, vers 197°C.
- Le NaOH, le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ne se distillent pas, car ils sont non volatils

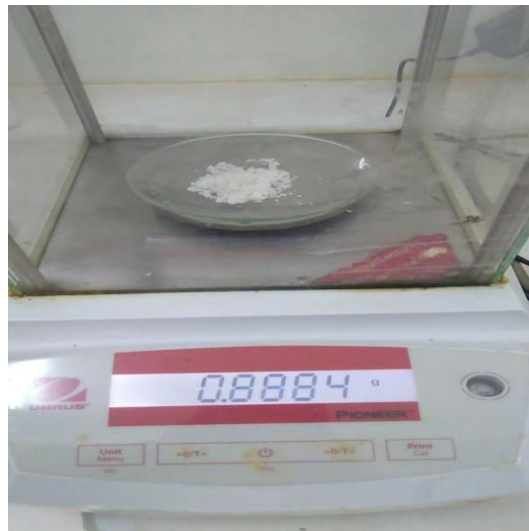
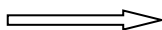
**I.3.4.2 Réaction de synthèse par hydro-alcoolyse alcaline**



**Figure I.35.** Réaction de synthèse du TPA par hydro-alcoolyse alcaline.

### I.3.4.3 Pourcentage de dépolymérisation de PET

$$\text{PET Conversion (\%)} = \frac{W_{\text{OPET}} - W_{\text{tPET}}}{W_{\text{OPET}}} * 100$$



**Le PET avant la réaction**

**Le PET résiduel qui n'est Pas réagi après la réaction.**

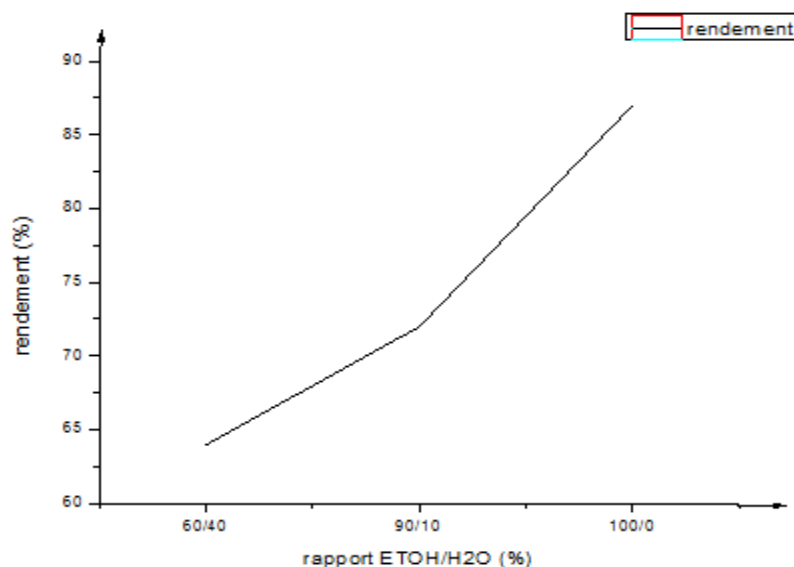
### I.3.4.4 Étude cinétique

Afin d'étudier l'effet des conditions de dépolymérisation sur la vitesse de la réaction d'hydro alcoolysé du PET, une étude cinétique a été réalisée en faisant varier deux paramètres principaux : le temps de réaction (20, 40 et 50 minutes) et Différents pourcentages d'éthanol, (100 %, 90 %, 60 %) par rapport au l'eau ont été utilisés,. tout en maintenant constantes les quantités de PET, de NaOH et de température. en utilisant un bain d'huile afin d'assurer une température stable 80°C. Des échantillons ont été prélevés à différents temps de réaction. Le suivi de la réaction a été effectué en mesurant la quantité d'acide téréphtalique formé, à travers la variation de masse de TPA après filtration, purification et séchage, ainsi qu'en surveillant les variations du pH pendant et après l'acidification. Ces essais ont permis d'évaluer l'influence du milieu réactionnel sur la vitesse d'hydrolyse et l'efficacité d'extraction de l'acide téréphtalique, offrant ainsi une meilleure compréhension du comportement de la réaction sous différentes conditions.

### I.3.4.5 L'effet du rapport molaire (EtOH/H<sub>2</sub>O) sur le rendement de TPA

**Tableau I-19 :** Variation du rendement de TPA en fonction du rapport molaire (EtOH/H<sub>2</sub>O) (catalyseur 5g)

Expérience	PET(g)	NaOH g	EtOH %	H <sub>2</sub> O%	Temps (min)	Rendement
E1	2	5	60	40	20	64
E2	2	5	90	10	20	72
E3	2	5	100	0	20	87



**Figure I-36 .** Variation du rendement de TPA en fonction du rapport molaire (EtOH/H<sub>2</sub>O).

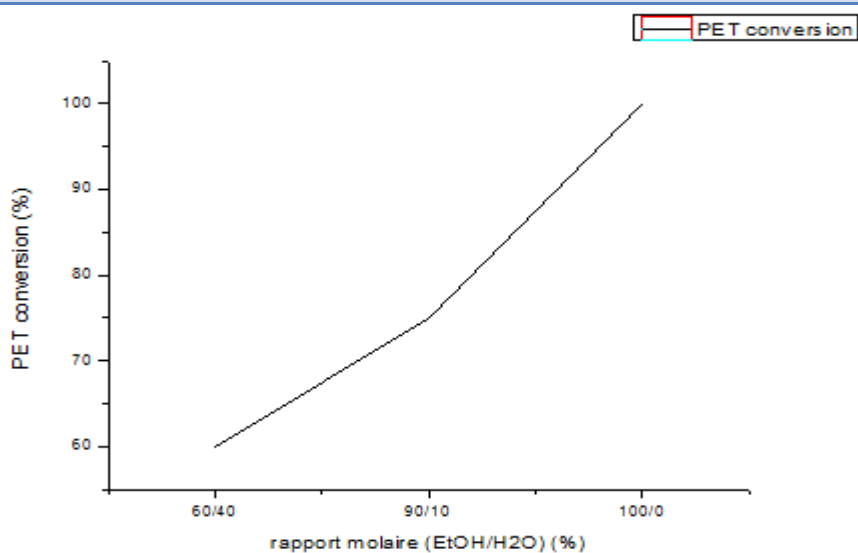
### I.3.4.6 Interprétation

L'augmentation du rendement en fonction du rapport molaire ETOH/H<sub>2</sub>O s'explique par le rôle crucial de l'éthanol dans le mécanisme de l'hydro alcoolyse. Une concentration élevée en éthanol favorise la solubilisation du polymère et améliore la diffusion des réactifs, ce qui accélère la rupture des liaisons ester dans la structure du PET. En revanche, la présence d'eau en grande proportion diminue la dilution de PET, donc diminue la réactivité du système et limite l'extraction efficace de l'acide téréphtalique. Ainsi, l'environnement alcoolique pur (100 % éthanol) permet d'atteindre un rendement optimal grâce à une meilleure efficacité de dépolymérisation.

### I.3.4.7 L'effet du rapport molaire (EtOH/H<sub>2</sub>O) sur le conversion % du PET (le PET réagit)

**Tableau I-20 :** Variation du conversion% du PET en fonction du rapport molaire (EtOH/H<sub>2</sub>O) (catalyseur 5g)

Expérience	PET(g)	NaOH g	EtOH %	H <sub>2</sub> O%	Temps (min)	PET conversion%
E1	2	5	60	40	20	60
E2	2	5	90	10	20	75
E3	2	5	100	0	20	100



**Figure I-37.** Variation du PET conversion en fonction du rapport molaire (EtOH/H<sub>2</sub>O).

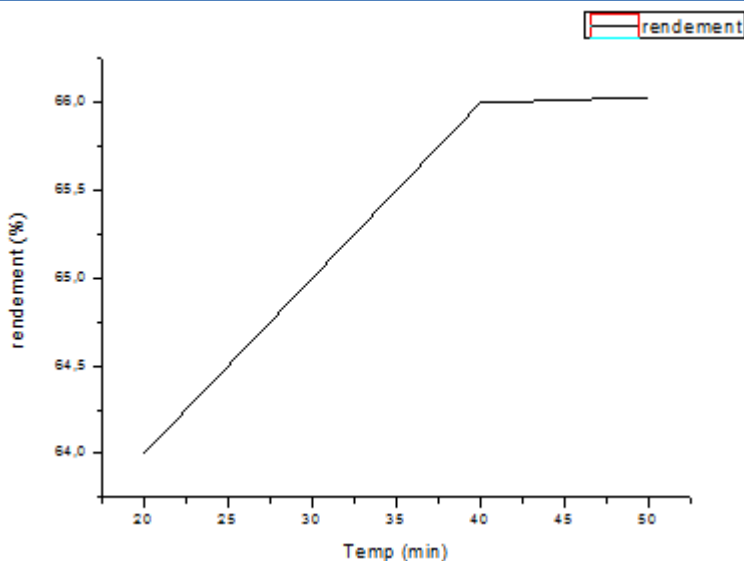
### I.3.4.8 Interprétation du rendement de conversion du PET en fonction du rapport molaire ETOH/H<sub>2</sub>O

Le taux de conversion du PET augmente significativement avec l'augmentation de la proportion d'éthanol dans le milieu réactionnel. À un rapport de 60/40, la conversion est limitée à 60 %, en raison de la présence importante d'eau qui ralentit la dépolymérisation. À 90/10, la conversion atteint 75 %, indiquant une amélioration du contact entre l'éthanol et le polymère. Enfin, avec 100 % d'éthanol, la conversion atteint 100 %, ce qui signifie que la totalité du PET a été transformée. Ces résultats confirment que l'augmentation de la concentration d'éthanol améliore l'efficacité de la réaction, en créant un environnement favorable à l'attaque nucléophile des liaisons ester du PET. L'eau, en revanche, agit comme diluant et limite la réactivité globale.

**I.3.4.9 L'effet du temps sur le rendement du TPA(%)**

**Tableau I-21 :** Variation du rendement du TPA en fonction du Temps (min) (catalyseur 5g).

Expérience	PET(g)	NaOH g	EtOH %	H <sub>2</sub> O%	Temps (min)	Rendement TPA (%)
E1	2	5	60	40	20	64
E2	2	5	60	40	40	66
E3	2	5	60	40	50	66.03

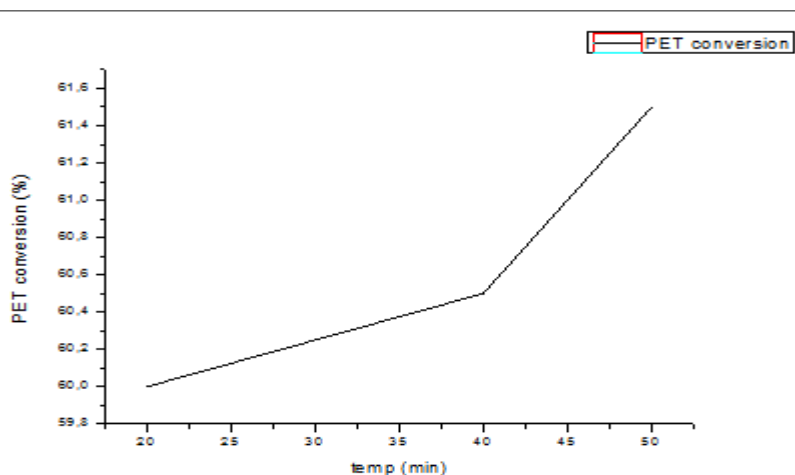


**Figure I-38.** Variation du rendement en fonction du Temps (min).

**I.3.4.10 L'effet du temps sur la conversion (%) du PET**

**Tableau I-22 :** Variation du conversion de PET en fonction du Temps (min) (catalyseur 5g).

Expérience	PET(g)	NaOH g	EtOH %	H <sub>2</sub> O%	Temps (min)	conversion% du PET
E1	2	5	60	40	20	60
E2	2	5	60	40	40	60.5
E3	2	5	60	40	50	61.5



**Figure I-39.** Variation du PET conversion en fonction du Temps (min).

### **I.3.4.11 Interprétation du rendement de TPA et conversion du PET en fonction du temps**

L'évolution du rendement et de la conversion du PET montre que :

Entre 20 et 40 minutes, le rendement augmente légèrement de 64 % à 66 % et entre 40 et 50 minutes, le rendement reste pratiquement constant (66,03 %),

Entre 20 et 40 minutes, la conversion du PET passe de 60 % à 60,5 %. Cela indique que la majeure partie de la réaction se produit dans les premières 20 minutes, puis le système ralentit, tandis que la conversion augmente légèrement de 60,5 % à 61,5 % dans une durée de temps variée entre 40 à 50 minutes. Cela suggère que le système atteint un état quasi-stationnaire où la vitesse de réaction diminue considérablement.

#### **✓ Conclusion**

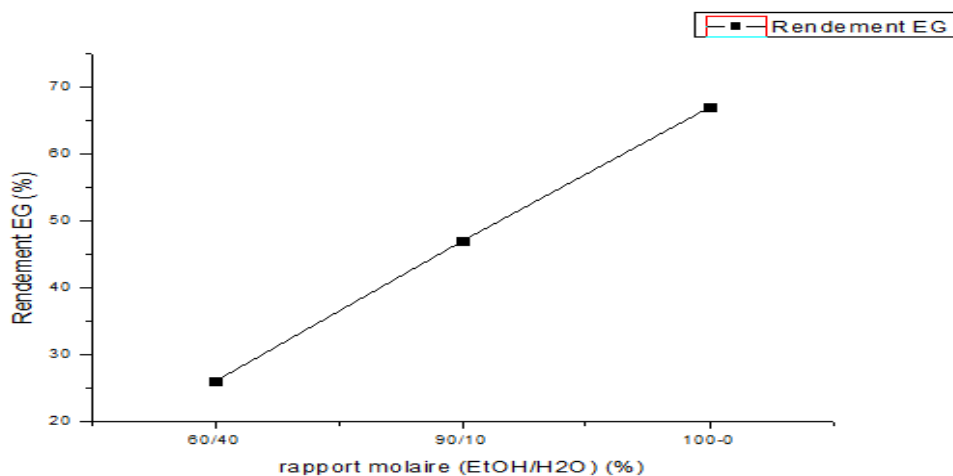
Bien que la conversion du PET continue d'augmenter lentement avec le temps, le rendement devient stable après 40 minutes. Cela signifie qu'une durée de réaction de 40 minutes peut être considérée comme optimale, car la prolongation du temps n'apporte qu'un gain marginal sur le rendement. Cela permettrait d'économiser du temps et de l'énergie sans affecter significativement la performance du procédé.



### I.3.4.12 L'effet du rendement d'EG sur le rapport molaire (EtOH/H<sub>2</sub>O)

**Tableau I-23 :** Variation du rendement de EG en fonction du rapport molaire (EtOH/H<sub>2</sub>O) (catalyseur 5g)

Expérience	PET(g)	NaOH g	EtOH %	H <sub>2</sub> O%	Temps (min)	Rendement EG(%)
E1	2	5	60	40	20	21
E2	2	5	90	10	20	47
E3	2	5	100	0	20	67



**Figure I-40.** Variation du rendement d'EG en fonction du rapport molaire (EtOH/H<sub>2</sub>O).

### I.3.4.13 Interprétation de la variation du rendement de l'éthylène glycol (EG) en fonction du rapport (EtOH/H<sub>2</sub>O)

Le graphique étudié met en évidence une augmentation nette du rendement d'éthylène glycol (EG) avec l'élévation du rapport entre l'éthanol (EtOH/ H<sub>2</sub>O). Plus la proportion d'éthanol dans le milieu réactionnel est élevée, plus le rendement en EG est important.

Lorsque le rapport EtOH/H<sub>2</sub>O est de 60/40, le rendement observé est relativement faible (26 %), ce qui peut s'expliquer par la forte présence d'eau. L'eau agit comme un diluant.

Interprétation de la variation du rendement de l'éthylène glycol (EG) en fonction du rapport (EtOH / H<sub>2</sub>O)

Le graphique étudié met en évidence une augmentation nette du rendement d'éthylène glycol (EG) avec l'élévation du rapport (EtOH/ H<sub>2</sub>O) du milieu réactionnel, limitant l'efficacité du contact entre les réactifs et favorisant éventuellement des réactions secondaires telles que l'hydrolyse.

En augmentant la proportion d'éthanol à 90/10, le rendement grimpe à 47 %, indiquant une nette amélioration des conditions réactionnelles. Le milieu devient plus favorable à la glycolyse du PET et limite les effets indésirables de l'eau.

Le rendement maximal (67 %) est atteint lorsque le milieu est constitué exclusivement d'éthanol (100 %). Cela confirme que l'éthanol pur offre un environnement optimal pour la dépolymérisation du PET, probablement grâce à une meilleure solubilité des réactifs et à une réduction significative des réactions secondaires. L'éthanol favorise la rupture des liaisons esters dans les chaînes polymériques du PET, ce qui permet une formation plus efficace de l'éthylène glycol.

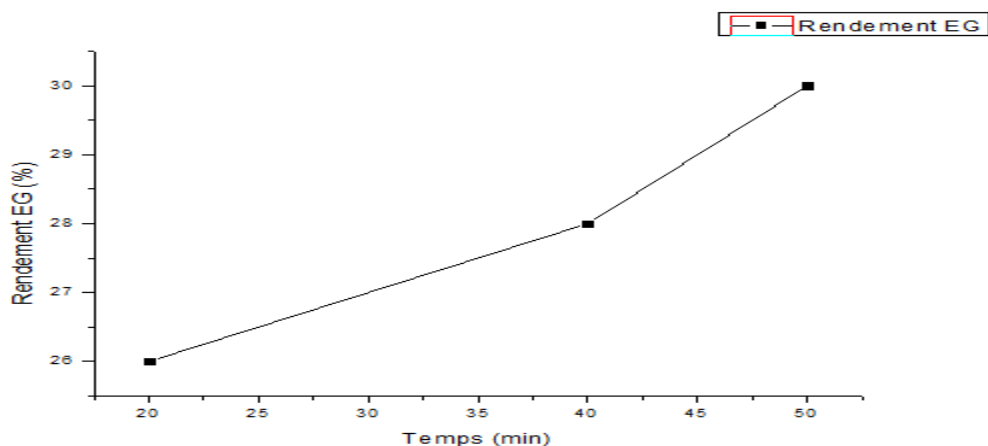
#### ✓ Conclusion

L'étude montre clairement que l'augmentation de la fraction d'éthanol dans le mélange réactionnel entraîne une amélioration significative du rendement en éthylène glycol. Le choix du milieu réactionnel, et en particulier la réduction de la teneur en eau, est donc un paramètre crucial pour optimiser le recyclage chimique du PET et valoriser ses produits de dégradation.

#### I.3.4.14 L'effet du temps sur le rendement EG(%)

**Tableau I-24** : Variation du rendement du EG en fonction du Temps (min) (catalyseur 5g).

Expérience	PET(g)	NaOH g	EtOH %	H <sub>2</sub> O%	Temps (min)	Rendement EG (%)
E1	2	5	60	40	20	21
E2	2	5	60	40	40	21.7
E3	2	5	60	40	50	22



**Figure I-41.** Variation du rendement EG en fonction du Temps (min).

### **I.3.4.15 Interprétation du rendement d'EG en fonction du temps**

Le graphique montre une légère augmentation du rendement en éthylène glycol (EG) avec le temps : À 20 minutes, le rendement est déjà de 21%, ce qui indique que la libération d'EG commence rapidement dès le début de l'hydrolyse. Entre 20 et 40 minutes, le rendement augmente très faiblement (+0.7%), suggérant que le taux de production ralentit. À 50 minutes, on atteint 22%, soit une augmentation totale de seulement 1% entre 20 et 50 minutes.

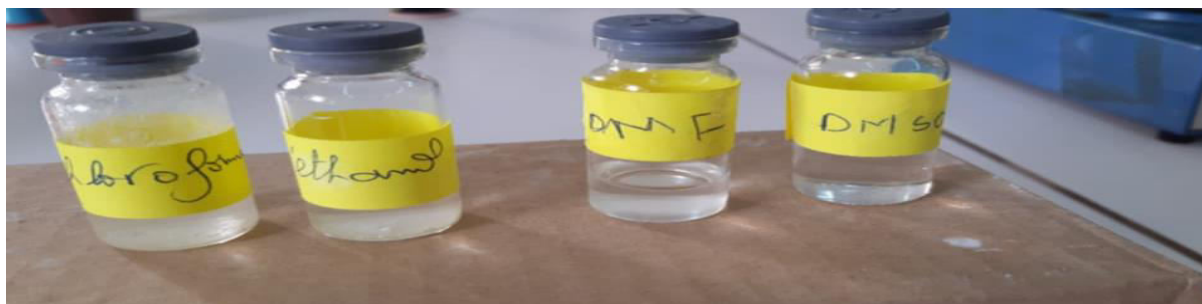
#### **✓ Conclusion**

La production d'EG est rapide au début, puis tend à se stabiliser. Cela indique que l'essentiel de l'EG est libéré dès les premières 20 minutes, et que prolonger le temps de réaction n'apporte qu'un faible gain en rendement. Le système atteint donc presque un plateau au-delà de 40 minutes.

### **I.3.4.16 Test de solubilité**

**Tableau I-25 :** Test de solubilité du TPA produit par Hydro-alcoolyse alcaline.

Solvants	DMF	DMSO	EtOH	CHCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Solubilités	<b>Peu soluble</b>	<b>Soluble</b>	<b>Insoluble</b>	<b>Insoluble</b>	<b>Insoluble</b>

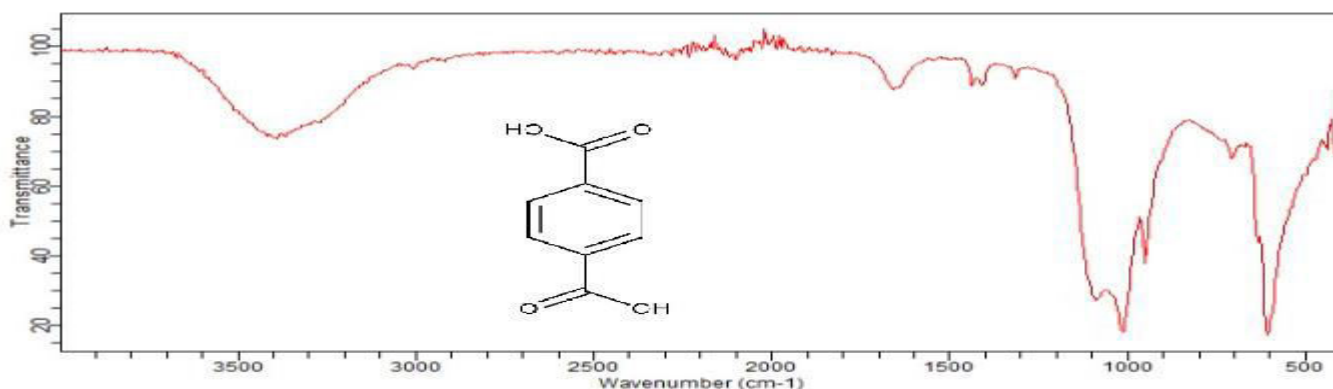


**Figure I-42.** Test de solubilité du TPA produit par Hydro-alcoololyse alcaline.

### I.3.4.17 Caractérisation du produit obtenu

- Spectroscopie d'IR de TPA Par FTIR

**Echantillon (60% ETOH/40% H<sub>2</sub>O)**



**Figure I-43.** Spectre IR de l'acide téréphtalique obtenu par hydro alcoololyse (60% ETOH/40% H<sub>2</sub>O).

**Tableau I-26:** Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en cm<sup>-1</sup> des groupements caractéristiques de TPA obtenu par hydro alcoololyse (60% ETOH/40% H<sub>2</sub>O)

Attribution des bandes Expérimentale	Bandes observées théorique (cm <sup>-1</sup> )	Bandes observées expérimentale (cm <sup>-1</sup> )
O-H (d'eau)	3300(large)	~3300(large)
C=O (visible)	1700	~1700
C=C aromatique	1600-1450	~1600-1450
C- H (présentes)	3050	~3050
C-C et déformations peu nettes	1000-500	~1000-500

Echantillon (90%ETOH/10%H<sub>2</sub>O)

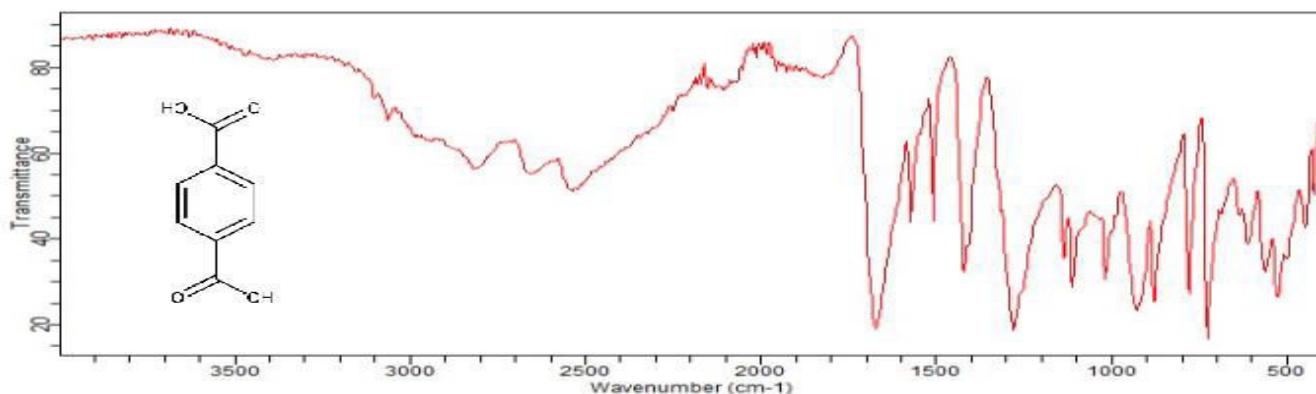


Figure I-44. Spectre IR de l'acide téréphtalique obtenu par hydro alcoolysé (ETOH/H<sub>2</sub>O 90-10).

Tableau I-27: Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en cm-1 des groupements caractéristiques de TPA obtenu par hydro alcoolysé (ETOH/H<sub>2</sub>O 90-10).

Attribution des bandes expérimentale	Bandes observées théorique (cm <sup>-1</sup> )	Bandes observées expérimental (cm <sup>-1</sup> )
O-H (moins d'eau)	3300(large)	3300 (moins intense)
C=O (plus défini)	1700	1700
C=C aromatique	1600-1450	1600-1450
C-H (plus claire)	3050	3050
C-C plus nette	1000-500	1000-500

Echantillon (100%ETOH/0%H<sub>2</sub>O)

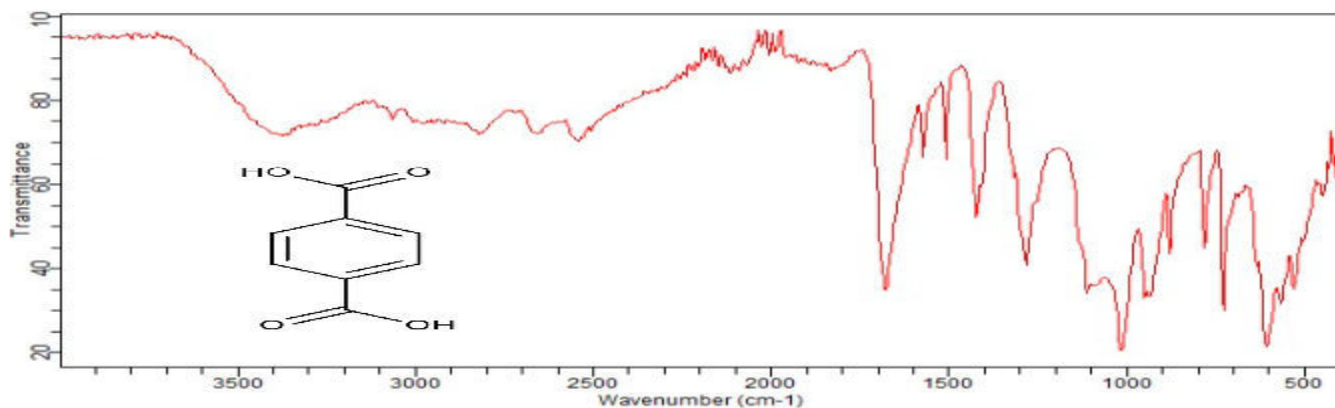


Figure I-45. Spectre IR de l'acide téréphtalique obtenu par hydro alcoolysé (ETOH/H<sub>2</sub>O 100-0).

**Tableau I-28** : Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en  $\text{cm}^{-1}$  des groupements caractéristiques de TPA obtenu par hydro alcoolise (ETOH/ $\text{H}_2\text{O}$  100-0).

Attribution des bandes	Bandes observées théorique ( $\text{cm}^{-1}$ )	Bandes observées expérimental ( $\text{cm}^{-1}$ )
O-H (quasi absent sans eau)	3300(large)	3300 (absent)
C=O (intense, bien défini)	1700	1700
C=C (très net, bonne cristallinité)	1600-1450	1600-1450
C-H aromatique bien marqué	3050	3050
C-C nettes, structure régulière	1000-500	1000-500

#### **I.3.4.18 Analyse spectroscopique par FTIR de l'acide téréphtalique (TPA)**

Les spectres FTIR des échantillons de TPA obtenus dans différents milieux (éthanol/eau : 60/40, 90/10, 100/0) ont été enregistrés et comparés au spectre théorique. Une bande intense autour de  $1700 \text{ cm}^{-1}$  est observée dans tous les cas, correspondant à la vibration d'élongation C=O du groupe carboxylique, ce qui confirme la formation de l'acide téréphtalique. La large bande entre  $3000\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration O–H, est plus marquée en présence d'eau (rapport 60/40), et absente dans le milieu pur éthanol (100/0). Des bandes caractéristiques des liaisons C=C aromatiques apparaissent également entre  $1450$  à  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , tandis que les vibrations C–H aromatiques sont visibles autour de  $3050 \text{ cm}^{-1}$ . Les bandes en dessous de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux déformations hors plan des cycles C–H aromatiques. En comparant avec le spectre théorique, on observe une bonne concordance des bandes, indiquant la validité structurale du produit. La netteté et l'intensité des bandes augmentent avec la pureté du milieu, notamment en 100% éthanol, ce qui reflète une meilleure cristallinité et pureté du TPA obtenu.

### I.3.4.19 Résultats et observations – Synthèse de l'acide téréphtalique (TPA) par hydro-alcoolyse alcaline

La synthèse de l'acide téréphtalique a permis d'obtenir un produit final sous forme de poudre blanche, avec une masse de 1.5g. Le rendement réactionnel a été estimé à 87% ce qui reflète une efficacité raisonnable du procédé.

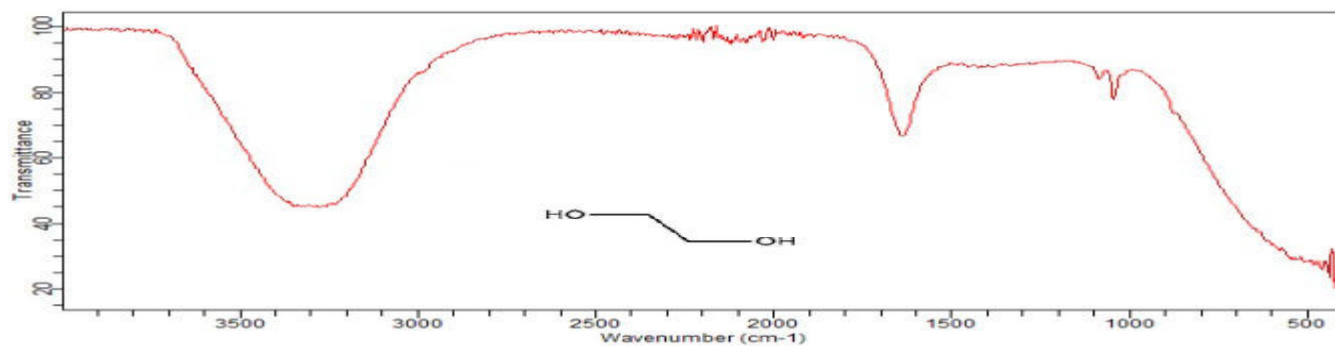
Concernant les propriétés physiques, la température de fusion n'a pas pu être mesurée avec précision à l'aide du Banc Kofler disponible au laboratoire (limité à 270 °C), alors que la température de fusion théorique du TPA est d'environ 300 °C.

Sur le plan de la solubilité, l'acide téréphtalique se révèle :

- ✓ Soluble dans le DMSO .
- ✓ Peu soluble dans le DMF.
- ✓ Insoluble dans l'éthanol et le chloroforme et l'eau.

#### ➤ Spectroscopie d'IR d'EG par FTIR

**Echantillon (100%ETOH/0%H<sub>2</sub>O)**



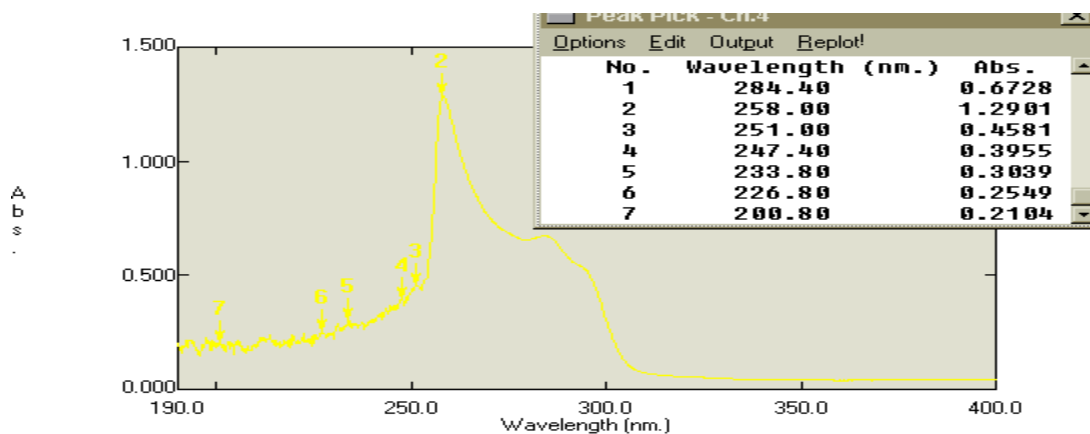
**Figure I-46.** Spectre IR de l'éthylène glycol obtenu par hydro-alcoolyse (ETOH/H<sub>2</sub>O 100-0).

**Tableau I-29:** Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en  $\text{cm}^{-1}$  des groupements caractéristiques de EG obtenu par hydro alcoolyse (ETOH/ $\text{H}_2\text{O}$  100-0).

Attribution des bandes	Bandes observées théorique ( $\text{cm}^{-1}$ )	Bandes observées expérimental ( $\text{cm}^{-1}$ )
O-H (alcool, vibration d'élongation)	3200–3600	~3300 (large)
C-H (méthylène, $-\text{CH}_2-$ )	2850–2950	~2900
C-O (alcool primaire)	1050–1150	~1100–1050
Vibrations diverses (C-C, déformations CH)	500–900	~800–500

➤ **Spectroscopie d'UV de TPA**

**Echantillon (100%ETOH/0% $\text{H}_2\text{O}$ )**



**Figure I-47.** Spectre UV de l'acide téréphtalique obtenu par hydro alcoolyse (ETOH/ $\text{H}_2\text{O}$  100-0).

**1. Pic principal ( $\lambda_{\text{max}} = 258 \text{ nm}$ , Absorbance = 1.2901)**

- Ce pic correspond à une transition électronique de type  $\pi \rightarrow \pi^*$ , typique des systèmes aromatiques.
- Cette transition se produit lorsqu'un électron passe d'une orbitale  $\pi$  (double liaison dans le cycle benzénique) à une orbitale  $\pi^*$  (anti liant).
- La présence de cette transition confirme la présence d'un noyau aromatique dans la molécule, caractéristique majeure de l'acide téréphtalique.



## 2. Pics supplémentaires

**Tableau I.30.** Longueurs d'onde, absorbances et attributions des bandes d'absorption UV-Visible de l'acide téréphtalique (TPA).

N° du pic	Longueur d'onde (nm)	Absorbance	Attribution possible
1	284.4	0.6728	Transition $n \rightarrow \pi^*$ provenant du groupe $-\text{COOH}$
3	251.0	0.4581	Transition $\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique
4	247.0	0.3955	Transition $\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique
5	233.8	0.3039	Transition $\pi \rightarrow \pi^*$ à haute énergie
6	226.8	0.2549	Transition $\pi \rightarrow \pi^*$
7	200.8	0.2104	Transition $\pi \rightarrow \pi^*$ ou influence du groupe carboxyle

- Les transitions  $n \rightarrow \pi^*$ , généralement moins intenses, correspondent à l'excitation des électrons non liants (électrons solitaires) du groupe carboxyle.
- Les autres transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  reflètent différentes excitations électroniques dans le cycle aromatique, ou les effets induits par les groupes fonctionnels autour du cycle.
- La diversité des pics indique la présence des groupes carboxyles ainsi que la structure aromatique.

### ✓ Conclusion

- Le spectre reflète clairement la présence d'un cycle aromatique et de groupes carboxyles dans la molécule.
- Les transitions électroniques observées sont typiques des composés aromatiques comme l'acide téréphtalique.
- Ce spectre confirme que l'acide téréphtalique a été extrait avec succès et présente une pureté correcte.

#### **I.3.4.20 Influence le type d'alcool sur les conditions de réaction d'hydro alcoololyse dans la récupération de l'acide téréphtalique**

Dans le but d'étudier l'effet du type d'alcool utilisé dans la réaction d'hydro alcoololyse sur la conversion de PET et le rendement de TPA et d'EG, plusieurs expériences ont été réalisées en maintenant constantes (la masse de PET 2g, la concentration de NaOH 5g, la température 80°C, rapport des alcools / H<sub>2</sub>O (90% / 10%., le temps 20 min). Les alcools testés sont l'éthanol, le méthanol et le propanol.

Après 20 minutes, le mélange a été filtré pour récupérer le PET non réagi.

**Le filtrat a ensuite été traité en deux étapes :**

**1-Récupération de l'acide téréphtalique (TPA) :** Une acidification a été effectuée à l'aide de 25 ml d'une solution d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 M), entraînant la précipitation du TPA. Celui-ci a été filtré, purifié et séché en vue d'une caractérisation.

**2-Récupération de l'éthylène glycol (EG) :** Le résidu liquide a été séparé par évaporation à l'aide d'un évaporateur rotatif (rota-vap), permettant la récupération de l'EG à l'état vapeur. Cette méthode douce permet une séparation efficace sans dégradation thermique de l'EG.

Ce protocole permet d'évaluer l'influence du type d'alcool non seulement sur le rendement en TPA, mais aussi sur l'efficacité de récupération de l'EG, contribuant ainsi à l'optimisation du procédé global de valorisation du PET.

Le tableau ci-dessous résume les conditions opératoires de la réaction ainsi que les quantités de TPA et EG récupérées selon le type d'alcool utilisé :

**Tableau I-31 :** L'effet de type d'alcool utilisé sur les quantités de TPA et d'EG récupérées par hydro alcoolysé.

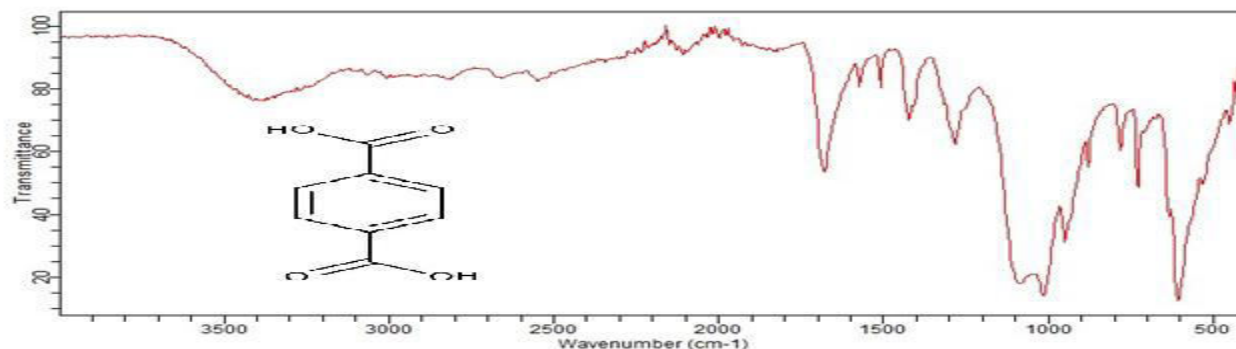
Type d'alcool	Température (°c)	Temps (min)	Masse de PET(g)	Masse de NaOH (g)	Rapport alcool/Eau	Masse de TPA récupère (g)	Rendement de TPA (%)	Masse de EG récupère (g)	Rendement d'EG (%)	conversion% du PET
Ethanol	80	20	2	5	90/10	0.94	72	0.23	47	75
Méthanol	80	20	2	5	90/10	1.5	87	0.5	78	100
Propanol	80	20	2	5	90/10	1.2	69	0.3	46	100

### I.3.4.21 Interprétation

Les résultats montrent que le rendement en acide téréphthalique (TPA) est le plus élevé lorsque le méthanol est utilisé comme solvant. Cela peut être expliqué par la polarité plus forte du méthanol, facilitant l'hydrolyse du PET et la précipitation du TPA. En revanche, la récupération d'éthylène glycol (EG) est très faible avec le méthanol (0.5 g), mais elle est significativement plus élevée avec l'éthanol et le propanol (environ 46–47 g). Cela pourrait indiquer que l'EG reste davantage dans le filtrat dans les milieux moins polaires, ou qu'il est moins bien récupéré dans le cas du méthanol.

### I.3.4.22 Caractérisation du produit obtenu

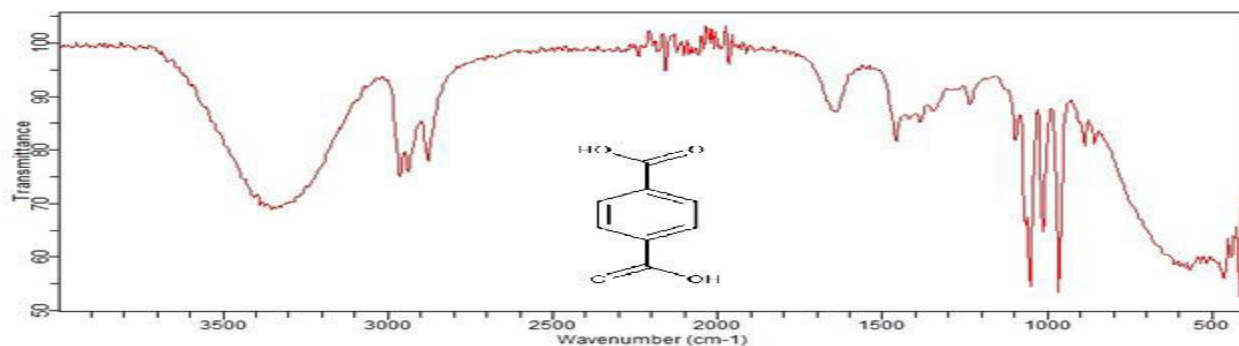
- Spectroscopie IR Par FTIR



**Figure I-48.** Spectre IR de l'acide téréphthalique obtenu par hydro alcoolysé (CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O 90-10).

**Tableau I-32 :** Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en  $\text{cm}^{-1}$  des groupements caractéristiques de TPA obtenu par hydro alcoolyse ( $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  90-10).

Nombre d'onde théorique ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nombre d'onde expérimental ( $\text{cm}^{-1}$ )	Bande observée expérimentale	Attribution expérimentale
2500–3200	~ 2500–3200	Large bande étendue	O–H (acide carboxylique, hydrogène lié)
1700–1725	~1700 – 1725	Bande forte	C=O (acide carboxylique)
1580–1600	~1580–1600	Bande moyenne à forte	C=C (cycle benzénique, vibration d'étirement)
1450–1500	~ 1450–1500	Bande moyenne	C=C aromatique (vibration secondaire)
1250–1300	~ 1250–1300	Bande moyenne	C–O (acide carboxylique)
1000–1200	~1000 – 1200	Bande faible à moyenne	C–C (liaison simple, squelette aromatique)
700–880	~ 700–880	Plusieurs bandes	Substitution aromatique (C–H déformation)



**Figure I-49.** Spectre IR de l'acide téréphtalique obtenu par hydro alcoolyse ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$  90-10).

**Tableau I-33 :** Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en  $\text{cm}^{-1}$  des groupements caractéristiques de TPA obtenu par hydro alcoololyse ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  90-10).

Nombre d'onde théorique ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nombre d'onde expérimentale ( $\text{cm}^{-1}$ )	Groupe fonctionnel	Type de vibration	Commentaires
2500-3300	2500 – 3300	O–H (acide carboxylique)	Vibration d'élongation	Bande large due à liaisons hydrogène
1680-1720	1680 – 1720	C=O (carboxyle)	Vibration d'élongation	Bande intense et nette
3000-3100	3000 – 3100	C–H (aromatique)	Vibration d'élongation	Bandes fines et modérées
1450-1600	1450 – 1600	C=C (cycle aromatique)	Vibration d'élongation	Bandes moyennes à fortes
1400-1600	1400 – 1600	C–C (aromatique)	Vibration d'élongation / flexion	Se superpose souvent avec C=C
1200-1320	1200 – 1320	C–O (dans –COOH)	Vibration d'élongation	Moins intense, mais identifiable
930-950	930-950	O-H	Flexion hors du plan	Typique des acides carboxyliques

#### **I.3.4.23 Interprétation des spectres FTIR de l'acide téréphtalique obtenu par hydroalcoololyse**

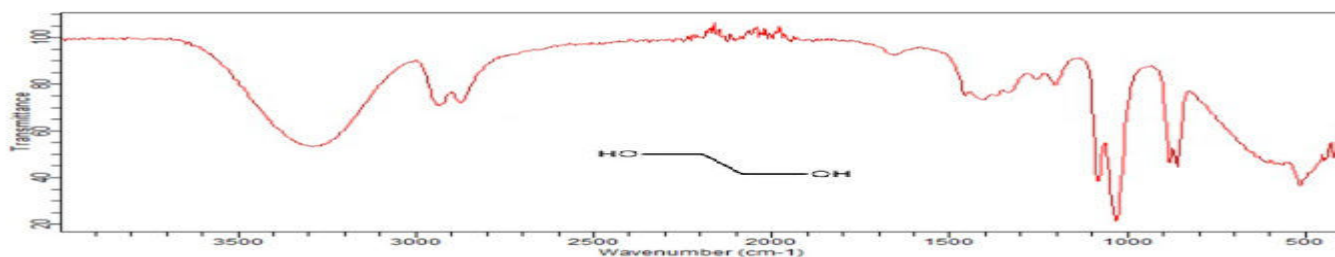
Les spectres FTIR des produits issus de l'alcoololyse du PET à l'aide de trois alcools différents (méthanol, éthanol et Propanol) révèlent la présence de bandes caractéristiques confirmant la formation de l'acide téréphtalique (TPA) dans tous les échantillons. On observe notamment une large bande dans la région des  $2500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à l'élongation de la liaison O–H du groupe carboxylique, une bande intense autour de  $1700\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration C=O (acide carboxylique), ainsi que des bandes entre  $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  liées aux vibrations C=C du noyau aromatique.

Cependant, la netteté et l'intensité de ces bandes varient selon l'alcool utilisé. Le spectre obtenu avec le **méthanol** présent des pics plus nets et mieux définis, notamment au niveau de la bande C=O, traduisant une pureté élevée du TPA et une dépolymérisation efficace du PET. L'échantillon issu de

l'**éthanol** montre également les bandes attendues, mais avec une définition légèrement inférieure, indiquant un rendement raisonnable, bien que légèrement inférieur à celui du méthanol. En revanche, le spectre obtenu avec le **propanol** affiche une bande O–H plus large et profonde, des pics moins marqués, et la présence de bandes supplémentaires dans la zone des liaisons C–O, suggérant la présence de sous-produits ou un processus d'hydrolyse moins complet.

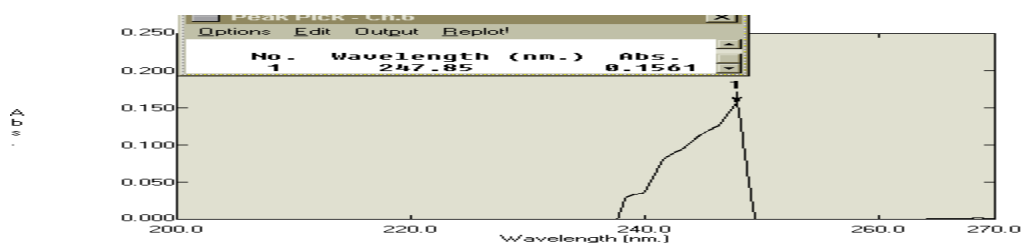
Ainsi, il ressort que le **méthanol** est l'alcool le plus performant pour l'obtention d'un TPA de haute pureté, suivi de l'éthanol, puis du propanol.

- **Spectroscopie d'IR d'EG par FTIR**



**Figure I-50.** Spectre IR de l'éthylène glycol obtenu par hydro alcoolyse (CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O 90-10).

- **Le spectre UV-visible d'EG obtenu par hydro alcoolyse (CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O 90-10)**



**Figure I-51.** Le spectre UV-visible d'EG obtenu par hydro alcoolyse (CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O 90-10).

✓ **Interprétation**

➤ **Pic à 217.85 nm :**

- Ce pic est cohérent avec les transitions  $n \rightarrow \sigma^*$  attendues pour les groupements hydroxyle (–OH) des composés comme l'éthylène glycol.
- Il est dans l'UV profond, ce qui correspond à la faible énergie nécessaire pour exciter une paire non liantes (n) de l'oxygène vers une orbitale anti-liante ( $\sigma^*$ ).
- Cette transition est caractéristique des alcools.

## Partie expérimentale de la récupération de l'acide téréphthalique et l'éthylène glycol

➤ Absorbance = 0.1561 :

- Cette valeur est plus forte que dans les spectres précédents (ce qui peut être dû à une plus grande concentration ou à une cuvette de plus grande largeur).
- Cela renforce l'idée que ce spectre représente **l'éthylène glycol pur**.

**Tableau I-34 :** Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en  $\text{cm}^{-1}$  des groupements caractéristiques de EG obtenu par hydro alcoolyse ( $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  90-10).

Nombre d'onde théorique ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nombre d'onde expérimental ( $\text{cm}^{-1}$ )	Groupe fonctionnel	Type de vibration	Commentaires
3200 – 3600	~3300 (large)	O–H (alcool)	Élongation (stretch)	Bande large et intense due aux liaisons hydrogène entre les groupes –OH
2850 – 2950	~2900	C–H (– $\text{CH}_2$ –)	Élongation	Présente, typique des groupements alkyle (chaînes courtes comme EG)
1050 – 1150	~1100	C–O (alcool)	Élongation	Bande forte, caractéristique des liaisons C–O simples dans les alcools primaires
~1465	~1460	C–H	Déformation angulaire (bending)	Peut apparaître faiblement, souvent masquée ou peu marquée
850 – 950	~900	O–H	Flexion hors du plan	Difficulté d'observation selon l'échantillon et la pureté

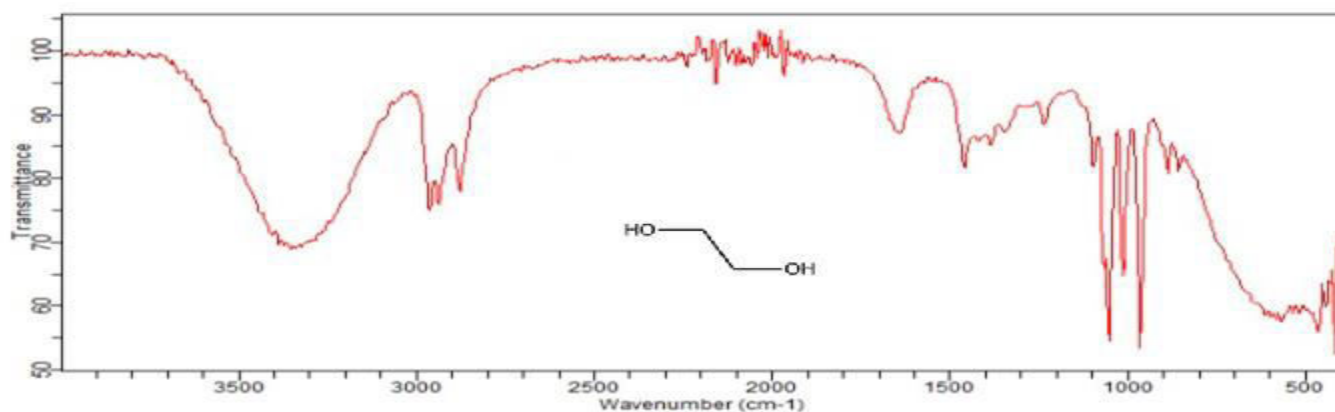


Figure I-52. Spectre IR de l'éthylène glycol obtenu par hydro alcoolysé ( $C_3H_7OH/H_2O$  90-10).

Tableau I-35 : Différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en  $cm^{-1}$  des groupements caractéristiques d'EG obtenu par hydro alcoolysé ( $C_3H_7OH/H_2O$  90-10).

Nombre d'onde théorique ( $cm^{-1}$ )	Nombre d'onde expérimental ( $cm^{-1}$ )	Groupe fonctionnel	Type de vibration	Commentaires
3200 – 3600	~3300 (large)	O–H (alcool)	Élongation (stretch)	Bande large et intense due aux liaisons hydrogène entre les groupes –OH
2850 – 2950	~2900	C–H (–CH <sub>2</sub> –)	Élongation	Présente, typique des groupements alkyle dans les alcools
1050 – 1150	~1100	C–O (alcool)	Élongation	Bande forte, caractéristique des liaisons C–O simples dans les alcools primaires
~1465	~1460 (faible)	C–H	Déformation angulaire (bending)	Faible intensité, souvent masquée par d'autres bandes
850 – 950	~900	O–H	Flexion hors du plan	Parfois difficile à observer selon la pureté de l'échantillon



#### **I.3.4.24 Interprétation des spectres FTIR d'éthylène glycol obtenu par hydroalcoololyse**

Les trois spectres infrarouges obtenus pour l'éthylène glycol recyclé à partir du PET par hydrolyse alcoololyse, utilisant respectivement l'éthanol, le méthanol et le propanol, montrent des bandes caractéristiques similaires, confirmant la présence de groupes fonctionnels propres à l'EG. Une bande large et intense vers  $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  est observée dans les trois cas, correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons O–H, typiques des groupes hydroxyles présents dans l'EG. Des bandes situées entre  $2850$  et  $2950\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C–H. Par ailleurs, les bandes autour de  $1050\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$  témoignent des vibrations d'élongation C–O, signature claire des alcools. L'absence de bandes caractéristiques de liaisons ester (vers  $1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ ) confirme l'hydrolyse complète du PET en ses monomères. Bien que les profils soient très similaires, de légères variations d'intensité ou de déplacement peuvent s'observer selon le type d'alcool utilisé, ce qui pourrait être lié à la pureté ou à la quantité relative d'EG récupéré. En somme, les spectres valident la formation d'éthylène glycol quel que soit l'alcool utilisé dans la méthode d'hydrolyse alcoololyse.

# *Conclusion générale*

## *Conclusion générale*

---

Face à la crise de la pollution plastique, le recyclage se présente comme une solution cruciale. En réduisant les déchets plastiques, en préservant les ressources naturelles, en favorisant l'économie circulaire et en sensibilisant le public, le recyclage contribue à la préservation de notre environnement pour les générations présentes et futures. Il est donc primordial de renforcer les infrastructures de recyclage, d'encourager l'éducation et la sensibilisation du public, et de mettre en place des politiques et des réglementations favorables au recyclage et à la réduction de l'utilisation des plastiques.

Le but de cette étude est le recyclage chimique des bouteilles d'eau qui sont la ressource la plus exploitée pour le recyclage du PET.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail, visant à étudier et évaluer l'efficacité de plusieurs voies de recyclage chimique du PET, avec pour objectif principal la récupération de ses monomères de base : l'acide téréphtalique (TPA) et l'éthylène glycol (EG). En effet, quatre procédés différents ont été réalisés, telles que Aminolyse (homogène et hétérogène), Méthanolyse, l'hydrolyse alcaline et l'hydro-alcoololyse.

↳ **L'aminolyse (homogène)** réalisée avec l'éthanolamine, a permis la dépolymérisation du PET dans des conditions douces, avec des rendements intéressants en produits intermédiaires, **l'aminolyse (hétérogène)** catalysée par de la maghnite-Fe<sup>+</sup>, a démontré une meilleure sélectivité et un caractère plus écologique, grâce à l'usage d'un catalyseur solide naturel.

↳ **La Méthanolyse** a été explorée comme méthode de dégradation, produisant principalement des esters de TPA et de l'EG, mais avec des exigences en pression et en sécurité.

↳ **L'hydrolyse alcaline** a permis une conversion efficace du PET en TPA, bien que nécessitant des conditions plus sévères (température et pH élevés).

↳ **L'hydro-alcoololyse alcaline**, processus au cours duquel alcool (méthanol, éthanol, propanol) et l'eau sont utilisés dans des proportions variables, a révélé que le rapport molaire alcool/eau et la quantité du catalyseur exerce un impact significatif sur le rendement de TPA et EG. En effet, une concentration plus élevée d'alcool favorise la solubilisation et conduit à des rendements accrus.

↳ Les résultats obtenus confirment que le recyclage chimique est une alternative prometteuse, permettant la récupération efficace des monomères, notamment avec l'éthanol et le méthanol dans des conditions bien définies. L'aminolyse hétérogène s'est également révélée avantageuse grâce à l'utilisation d'un catalyseur naturel peu coûteux et respectueux de l'environnement.

↳ Les produits de réaction ont été analysés par spectroscopie **IR** et **UV-Visible**, permettant de confirmer la présence et la pureté des deux monomères récupérés, **TPA** et **EG**.

↳ Les spectres **IR** du TPA ont révélé des bandes caractéristiques des groupements carboxyliques ( $C=O$  à  $\sim 1680\text{ cm}^{-1}$ ), des vibrations aromatiques ( $C=C$  à  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ ), et des liaisons  $C-O$ . Concernant l'EG, les bandes typiques des groupements hydroxyles ( $O-H$ ) ont été observées autour de  $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ , ainsi que les vibrations  $C-O$  entre  $\sim 1000$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$ .

↳ Les spectres **UV-Visible** ont montré des pics d'absorption pour le TPA liés au système aromatique conjugué, tandis que l'EG, bien que peu absorbant dans l'UV, a montré un faible signal compatible avec sa structure aliphatique.

↳ Selon les résultats obtenus à partir des analyses IR et UV, on constate que : les produits obtenue identique avec celui trouver dans la littérature.

- ✓ Il est important de souligner que toutes les méthodes étudiées ont permis d'obtenir les produits cibles, à savoir l'acide téréphtalique (TPA) et l'éthylène glycol (EG). Toutefois, c'est l'aminolyse, en particulier, qui s'est révélée la plus efficace : le PET y est totalement dégradé, rapidement, sans perte de temps.
- ✓ Cette efficacité remarquable fait de l'aminolyse une méthode de choix pour un recyclage chimique rapide et complet du PET, ce qui ouvre la voie à son application industrielle.

En conclusion, ce travail met en lumière le potentiel de combiner innovation chimique et approche écologique pour instaurer une véritable économie circulaire. Il est recommandé de poursuivre les recherches en optimisant les conditions réactionnelles, en élargissant l'étude aux déchets de PET colorés ou mélangés, et en évaluant les aspects techniques et économiques d'une mise en œuvre industrielle, en particulier dans le contexte algérien.