

الجمهورية الجزائرية
الديموقراطية الشعبية
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

Valorisation chimique du polyéthylène téréphtalate (PET : bouteilles d'eau) par
dépolymérisation catalytique homogène (milieu acide) et hétérogènes (magnite-
Zn) en ses monomères constitutifs : l'acide téréphtalique (TPA) et l'éthylène
glycol (EG) : Caractérisation et étude cinétique

Présenté par :

▪ Melle. Benfatima Maroua Zahia

▪ Melle. Sehl Souhila

▪ 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

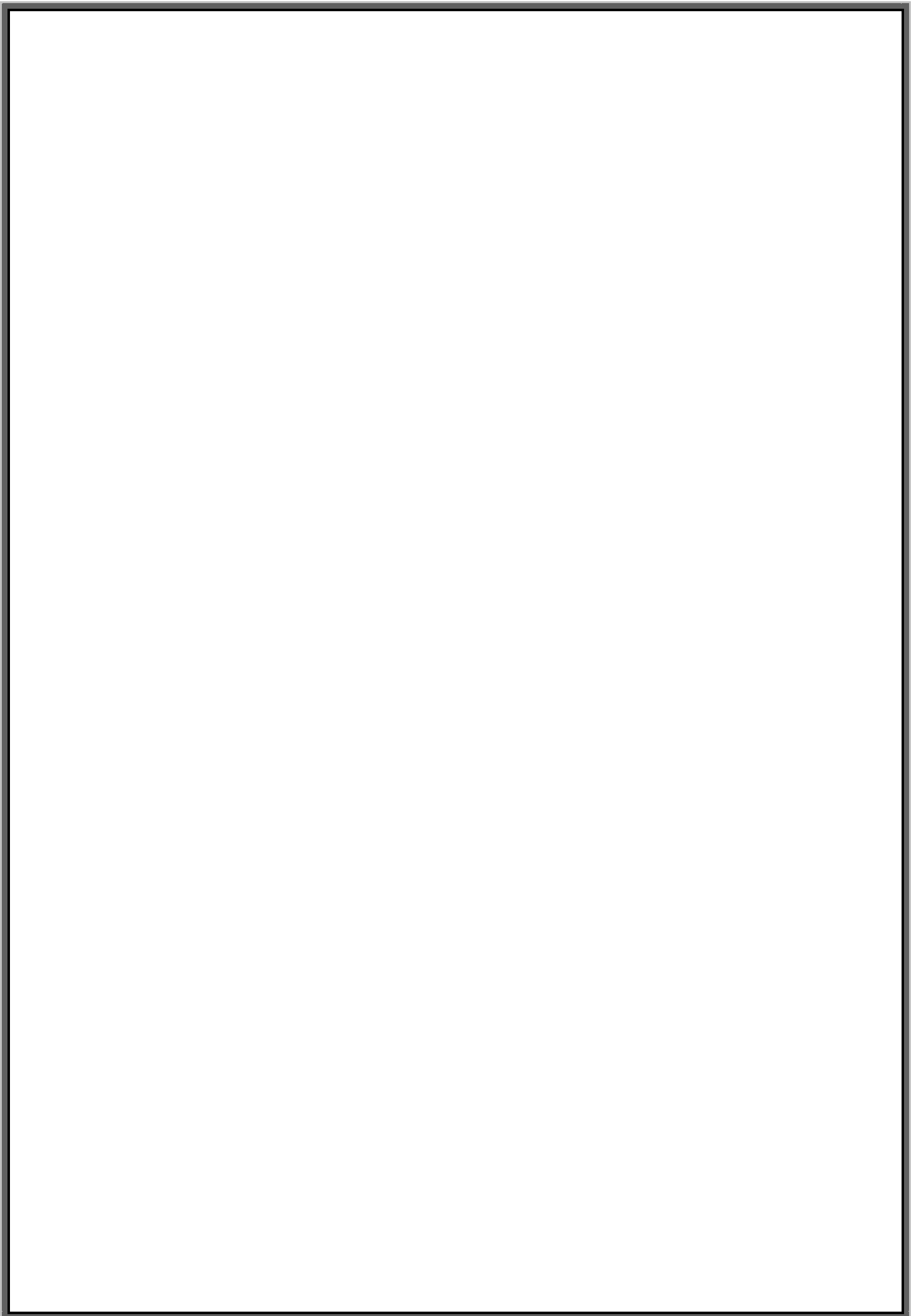
MCA Univ Saïda

▪ Mr Makhloufia Mohammed

Co- Encadrant

MCB Univ Saïda

Année universitaire 2024/2025



Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*A mes très chers parents source de vie,
D'amour et d'affection.*

*Mon père, tu es une vraie école de la vie, en témoignage de
ma reconnaissance pour sa patience et sa confiance qu'il ma
accorde.*

*Ma mère, tu as toujours été là pour moi, et d'aucun moment
tu n'as cessé de me couvrir de ta tendresse.*

*A mes chers frères : Oussama, Younes et Abdeldjalil
Et mes sœurs : Hanane et Imane sources de joie et de
bonheur, c'est grâce à vous je suis que je suis
maintenant ...que Dieu vous protège.*

*A mon neveu : Djoud que je l'aime...que Dieu te protège
pour nous.*

*Et A mon cousin Kadari Saïd et toutes les membres de
ma famille.*

A Mon binôme : Benfatima Maroua Zahia.

A Mon encadrante : Ayat Moulkheir.

*A mes chères amies Aïd Nawel et Mellal Sabrina, et mes
amies de ma promo nous avons passé des bons moments au
cours de nos cinq années d'études.*

*A mes proches amies Aïcha ,Mérieme je l'aime
beaucoup.....que Dieu vous protège.*

SOUHILA

Dédicace

Du profond mon cœur, je dédie Ce modeste mémoire:

*A mes chers parents, source de vie, d'amour et d'affection,
Qu'ils occupent une place immense dans mon cœur.*

*Papa, tu es une vraie école de la vie, je ne cesse d'apprendre
tous les jours avec toi.*

*Maman, une femme aussi adorable que toi, je n'en connais
pas, tu as toujours été là pour*

*Moi, et à aucun moment tu n'as cessé de me couvrir de ta
tendresse.*

*A mes frères Kamel, Mohamed, Mourad et Nadir et mes
sœurs Ibtihal, Khadija, Sara et Souad.*

*Sources de joie et de bonheur, c'est grâce à vous je suis
maintenant ... que Dieu vous protège.*

A tous ceux qui me sont chers.

A ma famille.

A ma binôme Sehil Souhila et mes chères amies Mellal

Sabrina et Aïd Nawel.

A ma promo.

*Sans oublier tous les professeurs que ce soit de primaire, de
moyenne, de secondaire ou De l'enseignement supérieur.*

MAROUA

Remerciements

*Tout d'abord nous remercions Dieu le tout puissant,
qui nous accordé le courage et la force pour réaliser
Ce modeste travail.*

*Nous tenons à remercier notre encadrant «**Ayat Moulkheir**»
D'avoir bien voulu accepter de diriger ce travail et pour
Leur orientation, la confiance.*

*Et Monsieur «**Makhloufia Mohamed**» pour son grand aide
au travail de caractérisation spectroscopie UV visible et
Infrarouge.*

*Nous vous remercions d'avoir accepté avec beaucoup de
générosité d'examiner notre travail et de nous avoir
honorées d'être membre de ce jury. Veuillez accepter nos
Sincères remerciements et reconnaissances. Nous vous
souhaitons beaucoup de succès dans votre vie professionnelle*

*Sehl Souhila
Benfatima Maroua Zahia*

Résumé

Procédé de récupération à partir des produits de saponification de polytéréphtalate d'alkylène par de la soude, à la fois des ions téréphtalate sous forme acide et des ions sodium sous forme de soude et d'optimisation du procédé de récupération, caractérisé en ce que la solution de téréphtalate de sodium obtenue après dissolution de ces produits de saponification fait l'objet d'une étape de pré-acidification pour l'amener à un pH de 4 à 7, puis une acidification électrochimique par électrolyse pour précipiter l'acide téréphtalique dans le compartiment anodique et récupérer à la cathode de la soude qui peut être recyclée, le cas échéant, après concentration préalable, à l'étape de saponification. Utilisation de l'IR et RMN comme technique d'analyse pour confirmer la structure des produits résultants.

Mots clés : Polyéthylène téréphtalate, dépolymérisation, catalyse homogène et hétérogène, recyclage chimique, acide téréphtalique, éthylène glycol, cinétique de réaction

Abstract

Process for the recovery of both terephthalate ions in acid form and sodium ions in the form of soda from the saponification products of polyalkylene terephthalate by soda, and optimization of the recovery process, characterized in that the sodium terephthalate solution obtained after dissolution of these saponification products is subject to pre-acidification step bring get to a PH of 4 to 7, then electrochemical acidification by electrolysis to precipitate the terephthalic acid in the anode compartment and recovery soda at the cathode which can be recycled, if necessary, after Prior concentration, at the saponification stage, Use of RI and NMR as an analytical technique to confirm the structure of the resulting products.

Key words: Polyethylene terephthalate: depolymerization, homogeneous and Heterogeneous Catalysis, terephthalic acid, ethylene glycol, chemical recycling, reaction kinetics

ملخص

عمليات التعافي من منتجات لتصبين بولي الكيلين تيريفتالات بواسطة الصودا ، كل من أيونات تيريفتاليت في شكل حمضي و أيونات الصوديوم على شكل صودا ، و تحسين عملية الاستيراد ، و التي تتميز بأن محلول تيريفتاليت الصوديوم الذي تم الحصول عليه بعد إذابة منتجات لتصبين هذه يخضع لخطوة تحمض مسبق لجعله درجة حموضة من 4 الى 7 ، ثم التحميض الكهروكيميائي عن طريق التحليل الكهربائي لتسريب حمض التيريفتاليك في مهبط و استعادة الصودا في المهبط التي يمكن إعادة تدويرها ، إذا لزم الأمر بعد التركيز المسبق في مرحلة لتصبين، استخدام كتقنية تحليلية أشعة تحت الحمراء و الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لتأكيد بنية المنتجات الناتجة

الكلمات المفتاحية

بولي إيثيلين تيريفتالات، إزالة البلمرة، المحفز المتجانس و الغير المتجانس، حمض التيريفتاليك، إيثيلين جليكول، إعادة التدوير الكيميائي، حركية التفاعل

Liste des abréviations

PET : polyéthylène téréphtalate/poly (téréphtalate d'éthylène).

PA : Nylons.

PAN : polycrylonitrile.

PC : polycarbonate.

PCI : pouvoir calorifique inférieur.

PE : polyéthylène.

PEBD : polyéthylène basse densité.

PEHD : polyéthylène haute densité.

PLA : acide polylactique.

PMMA : polyméthacrylate de méthyle.

POM : polyoxyméthylène.

PP : polypropylène.

PTFE : polytétrafluoroéthylène.

PUR : polyuréthane.

PVC : polychlorure de vinyle.

PS : polystyrène.

H₂SO₄ : acide sulfurique.

NaOH : hydroxyde de sodium.

EG : éthylène glycol.

TPA : acide téréphtalique

DMA : diméthylamine.

DMSO : Diméthylsulfoxyde.

DMF : Diméthylformamide.

DRX : Diffractométrie de rayons X.

DSC: Differential Scanning Calorimetry.

ATG: Thermogravimétrie.

Liste des abréviations

NH₃ : ammoniac.

Maghnite : Argile de Maghnia.

(CH₃)₂NH : diméthylamine.

ZnCl₂ : chlorure de zinc.

TV : température de transition vitreuse.

TF : température de fusion.

Téb : température d'ébullition.

IR : Spectroscopie infrarouge.

UV : ultraviolet-visible.

RMN : Résonance magnétique nucléaire.

Liste des unités

- **C°** : Degré Celsius.
- **G** : Gramme.
- **L** : Litre.
- **ml** : Millilitre.
- **H** : Heure.
- **min** : minute.
- **S** : Seconde.
- **V** : Volume.
- **KPa** : Kilo pascal.
- **an** : année

Liste des figures

CHAPITRE I

Figure I.1 : Impact des déchets sur l'environnement.....	4
Figure II.1 : Courbe démontrant l'évolution de la consommation du plastique en Algérie	6
Figure III.1 : Logo de recyclage de Möbius.....	7
Figure III.2 : Différentes voies de valorisation des matières plastiques	7
Figure III.3 : Recyclage énergétique	9
Figure III.4 : Classification de recyclage	10
Figure III.5 : Différentes étapes du recyclage mécanique des bouteilles en plastiques.....	11
Figure III.6 : Schéma simplifié du traitement de déchets en vue du recyclage mécanique.....	11
Figure III.7 : Domaines d'utilisation des paillettes de PET recyclé mécaniquement.....	12
Schéma I.1 : Caractéristique vibratoire du TPA	14

CHAPITRE II

Figure I.1 : Structure chimique du motif monomère du PET	19
Figure I.2 :Etapes de transestérification de la synthèse du PET.....	20
Figure I.3 : Polymérisation du PET par polycondensation.....	20
Figure II.1 : Différentes options de valorisation des bouteilles en plastique	23
FigureIII.1 : l'éthylène glycol industriellement	28
Figure III.2 : Production industrielle de l'acide téréphtalique.....	31
Figure IV.1 :Réaction de dépolymérisation du PET par la voie d'aminolyse	33
Figure IV.2 Transformation du PET en BHET par réaction de glycolyse avec l'éthylène glycol	34

Liste des figures

Figure IV.3: Réaction de recyclage chimique du PET via la butanolyse	35
Figure IV.4 : Formule réactionnelle pour la dégradation du PET par hydrolyse	36
Figure V.1: Schéma d'un feuillet de phyllosilicates	38
Schéma.1: Voies principales de recyclage chimique du PET	32
Schéma.2 : Méthodes de recyclage chimique du PET en présence de catalyseurs hétérogènes : glycolyse et aminolyse	40

CHAPITRE III

Figure I.1 : Différentes marques de bouteilles d'eau	47
Figure I.2 : Bouteilles d'eau utilisées dans la synthèse	48
Figure I.3: Étapes de synthèse de TPA par Aminolyse	52
Figure I.4 : Test de solubilité de TPA par Aminolyse	53
Figure I.5: Montage de distillation sous pression« Rota-vapeur»	54
Figure I.6: l' éthylène glycol présente dans le filtrat des liquides	54
Figure I.7: Evolution du rendement de TPA en fonction de la quantité catalyseur..	55
Figure I.8 : Evolution du rendement d'EG en fonction de la quantité catalyseur...	56
Figure I.9: Appareil de l'infrarouge Agilent technologies Cary 630 FTIR	56
Figure I.10: Spectre IR théorique de l'acide téréphtalique	57
Figure I.11 : spectre IR de l'acide téréphtalique obtenu par aminolyse	57
Figure I.12: Spectre infrarouge théorique de l'éthylène glycol	58
Figure I.13 : spectre infrarouge de l'éthylène glycol par Aminolyse.....	58
Figure I.14 : spectre UV-Visible de TPA par Aminolyse	59
Figure I.15 : spectre UV-Visible d'EG par Aminolyse	60
Figure I.16 : Étapes de synthèse de TPA par hydrolyse acide	65
Figure I.17 : Test de solubilité de TPA par hydrolyse acide	66
Figure I.19 : variation du rendement de TPA en fonction de volume de H ₂ SO ₄	68
Figure I.20 : variation du rendement d'EG en fonction de volume de H ₂ SO ₄	68

Liste des figures

Figure I.21: spectre IR de l'acide téréphtalique obtenu par Hydrolyse acide	69
Figure I.22: spectre infrarouge de l'éthylène glycol par Hydrolyse acide	70
Figure I.23: spectre UV-Visible de TPA par Hydrolyse acide	70
Figure I.24 : Dépolymérisation de PET	74
Figure I.25 : Étapes de récupération de TPA et EG par glycolyse	75
Figure I.26 : Test de solubilité du TPA produit par glycolyse	76
Figure I.27 : Purification de TPA	76
Figure I.28 : Montage de Rota-vapeur (distillation sous pression)	77
Figure I.29: Variation du rendement de TPA en fonction de la quantité d'éthylène glycol	78
Figure I.30 : Variation du rendement d'EG en fonction de la quantité d'éthylène glycol	79
Figure I. 31: Spectre IR de l'acide téréphtalique obtenu par glycolyse	79
Figure I.32 : Spectre IR d'éthylène glycol obtenu par glycolyse	80
Figure I.33 : Spectre UV-visible de TPA obtenu par glycolyse	81
Figure I.34 : Étapes de récupération de TPA et EG par butanolyse	83
Figure I.35 : schéma de purification TPA	84
Figure I.36: variation du rendement de TPA en fonction de la quantité Butan-1-ol	86
Figure I.37 : variation du rendement d'EG en fonction de la quantité Butan-1-ol...	86
Figure I.38: Spectre IR de TPA obtenu par Butanolyse	87
Figure I.39 : Spectre IR d'EG obtenu par Butanolyse	88
Figure I.40 : Spectre UV de TPA obtenu par Butanolyse	88
Figure I.41 : Etapes d'activation maghnite-H et maghnite-Zn	91
Figure I.42 : Étapes de récupération de TPA par glycolyse hétérogène	92

Liste des figures

Figure I.44 : Distillation des liquides	94
Figure I.45 : Spectre IR de l'acide téréphtalique obtenu par glycolyse (à partir maghnite-Zn)	94
Figure I.46 : Spectre IR d'éthylène glycol obtenu par glycolyse (maghnite-Zn)	95
Figure I.47 : Spectre UV-visible de TPA obtenu par glycolyse (maghnite-Zn)	96
Figure I.48 : Spectre UV-visible d'EG obtenu par glycolyse (maghnite-Zn)	97
Schéma I.1 : Schéma descriptive de recyclage chimique de PET.....	49
Schéma.2 : Réaction de récupération de TPA et EG par aminolyse	53
Schéma.3 : Réaction de récupération de TPA par hydrolyse acide	66
Schéma.4 : Réaction de récupération de TPA et EG par Glycolyse	77
Schéma.5 : Réaction de récupération de TPA et EG par Butanolyse	86
Schéma.6 : Réaction de la récupération de TPA et EG par Glycolyse en présence de maghnite-Zn	94

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Tableau 1: Liste des abréviations des différentes matières plastiques 13

CHAPITRE II

Tableau I.1: Propriétés physiques et thermiques du PET 21

Tableau I.2 : Description de code de recyclage 23

Tableau I.3: Propriété physique d'éthylène glycol 26

CHAPITRE III

Tableau I.1 : Test de solubilité de TPA par Aminolyse 53

Tableau I.2 : Variation du rendement en fonction de la quantité de NaOH ... 55

Tableau I.3 : Différentes bandes de vibration et leur fréquence en cm^{-1} des groupements caractéristiques de TPA obtenu par Aminolyse 57

Tableau I.4 : Différentes bandes de vibration et leurs fréquences en cm^{-1} de l'éthylène glycol obtenu par Aminolyse 58

Tableau I.5 : différentes bandes de vibration et des fréquences exprimées en (nm) de TPA par Aminolyse 60

Tableau I.6 : différentes bandes de vibration et des fréquences exprimées en (nm) d'EG par Aminolyse 61

Tableau I.7 : Test de solubilité de TPA par Hydrolyse acide 67

Tableau I.8 : variation du rendement en fonction de volume d'acide sulfurique.. 68

Tableau I.9: Différentes bandes de vibration et leur fréquence en cm^{-1} des groupements caractéristiques de TPA obtenu par Hydrolyse acide 70

Tableau I.10 : Différentes bandes de vibration et des fréquences exprimées en cm^{-1} Des groupements fonctionnels caractéristiques de l'éthylène glycol obtenu par Hydrolyse acide 71

Tableau I.11 : différentes bandes de vibration et des fréquences exprimées en (nm) de TPA par Hydrolyse acide 72

Liste des tableaux

Tableau I.12 : Test de solubilité du TPA produit par glycolyse	76
Tableau I.13 : Variation de rendement en fonction de volume d'éthylène glycol des Expériences E1, E2 et E3	78
Tableau I.14 : des différentes bandes de vibration et des fréquences exprimées en cm^{-1} des groupements fonctionnels caractéristiques du TPA obtenu par glycolyse...	80
Tableau I.15 : Synthèse des différentes bandes de vibration et des fréquences exprimées en cm^{-1} des groupements fonctionnels caractéristiques de l'éthylène glycol obtenu par glycolyse	80
Tableau I.16 : Synthèse des différentes bandes de vibration et des fréquences exprimées en (nm) Des groupements fonctionnels caractéristiques de TPA obtenu par glycolyse	81
Tableau I.17 : Test de solubilité du TPA produit par butanolyse	84
Tableau I.18 : Variation du rendement en fonction de volume butanol et l'eau....	86
Tableau I.19 : Attribution des différentes bandes de TPA vibration et leurs fréquences exprimées en cm^{-1}	87
Tableau I.20 : Attribution des différentes bandes de vibration d'EG et leurs fréquences exprimées en cm^{-1}	88
Tableau I.21 : Synthèse des différentes bandes de vibration de TPA et des fréquences exprimées en (nm)	89
Tableau I.22 : Test de solubilité du TPA produit par glycolyse	93
Tableau I.23 : Attribution des différentes bandes de vibration et leurs fréquences exprimées en cm^{-1} de TPA	95
Tableau I.24 : Attribution des différentes bandes de vibration et leurs fréquences exprimées en cm^{-1} (magnite-Zn) d'EG	95
Tableau I.25 : Synthèse des différentes bandes de vibration et des fréquences exprimées en (nm) de TPA	96

SOMMAIRE

Liste des abréviations	I
Liste des unités	III
Liste des figures	1
Liste des tableaux	1
Introduction générale	1

Chapitre I : Généralité sur les plastiques

Généralités sur les polymères plastiques

I. Définition	2
I.1. Classification des polymères plastiques	3
I.1.1. Selon le comportement thermique	3
1. Thermoplastiques	3
2. Thermodurcissables	3
3. Élastomères	3
I.1.2. Propriétés Thermiques des Polymères plastiques	3
1. Température de Transition Vitreuse (T _v)	3
2. Température de Fusion (T _f)	3
II.1. Définition des déchets	4
II.2. Type des déchets en plastique	5
II.3. Impact des déchets plastiques sur l'environnement	5
II.4. Consommation de matière plastique en Algérie	5
III. 1. Définition de recyclage	7
III.2. Principe de recyclage	7
III.3. Modes de recyclage des matières plastiques	7
III.3.1. Recyclage chimique	8
III.3.2. Recyclage énergétique	8
III.3.3. Recyclage mécanique	9
III.3.3.1. Recyclage primaire	9

III.3.3.2. Recyclage Secondaire	10
III.3.4. Utilisation du PET recyclé mécaniquement	12
Identification du PET parmi certains plastiques	12

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

Introduction	18
I.Définition de Polyéthylène téréphtalate (PET)	18
I.1.Structure du PET	18
I.2.Propriétés de PET	21
I.2.1. Propriétés physiques et thermiques de PET	21
I.2.2.Propriétés mécaniques du PET	21
I.3.Dégradation du PET	22
II. Recyclage des bouteilles en plastique	22
III.Dépolymérisation de polyéthylène téréphtalate PET (bouteille d'eau)	24
III.1.Récupération de l'éthylène glycol	24
III.1.2.Historique et Production de l'éthylène glycol	24
III.1.3.Propriétés physico-chimiques de l'éthylène glycol	25
1.3.1. Propriétés chimique	25
1.3.2. Propriétés physique	25
III.1.4.Utilisations de l'éthylène glycol	27
III.1.5.Industrie du l'éthylène glycol dans le monde	27
III.1.6.Industrie pétrochimique de l'éthylène glycol.....	28
III.1.7.Transport et stockage de l'Éthylène glycol	28
III.2.Récupération de l'acide téréphtalique	29
III.2. 1. Historique et Production de l'acide téréphtalique	29
III.2.2.Propriétés physico-chimiques de l'acide téréphtalique	30
2.2.1. Propriétés physiques	30

2.2.2. Propriétés chimique	30
III.2.3. Industrie de l'acide téréphtalique dans le monde	30
III. 2. 4. Utilisation de l'acide téréphtalique	31
III.2. 5. Applications de l'acide Téréphtalique	31
IV. Récupération de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol par dépolymérisation du PET	32
IV.1.Dépolymérisation par aminolyse	33
IV.2.Dépolymérisation par Glycolyse	33
IV.3.Dépolymérisation par Butanolyse	34
IV.4.Dépolymérisation par Hydrolyse	35
V. Introduction aux catalyses hétérogènes	36
V.1. Généralités sur les argiles	37
V.2.Structure de minéraux argileux	37
V.2.1.Unités structurales octaédriques	38
V.2.2. Unités structurales tétraédriques	38
V.3. Modification des argiles	38
VI.1.Définition la Maghnite	39
VI.2.Activation de la Maghnite	39
Activation de la Maghnite	39
VII. Dépolymérisation de PET en présence d'un catalyseur hétérogène	40
VII. 1. Récupération de l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol par recyclage chimique de PET	40

Chapitre III : PARTIE EXP2RIMENTALE

I. Etude cinétique de la récupération de l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène	46
I.1. Matériels utilisés	46
I.1.2. Produits utilisés	46
I.1.3. Appareillage	47
I.2. Différentes marques de Bouteille en PET	47

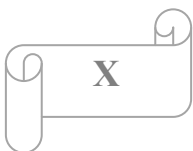
I.3.Préparation les petits morceaux de la PET	48
I.4. Procédées de recyclage chimique de PET	48
I.5. Méthodes de recyclage chimique de PET en présence d'un catalyseur	
Homogène	50
I.5.1. Première Méthode: Aminolyse	50
I.5.1.1. Protocole expérimentale 01	50
I.5.1.2. Test de solubilité de TPA	53
I.5.1.3. Réaction de récupération de TPA et EG par aminolyse	53
I.5.1.4. Séparation de l'éthylène glycol par Rota-vapeur	54
I.5.1.5. Étude cinétique de TPA	54
I.5.1.6. Caractérisation des produits obtenus	56
1. spectroscopie IR	56
2. l'UV- visible	59
I.5.1.7. Résultat et observations de la synthèse du TPA et l'EG obtenu par Aminolyse	62
I.5.2. Deuxième méthode : Hydrolyse acide	64
I.5.2.1. Protocole expérimentale 02	64
I.5.2.2. Test de solubilité	67
I.5.2.3. Réaction de récupération de TPA par hydrolyse acide	67
I.5.2.3. Séparation de l'éthylène glycol par Rota-vapeur	68
I.5.2.4. Étude cinétique	68
I.5.2.5. Caractérisation des Produits obtenus	70
1. spectroscopie IR	70
2. l'UV- visible	71
I.5.2.6. Résultat et observations de la synthèse du TPA et L'Éthylène glycol par Hydrolyse acide	73
I.5.3 Troisième Méthode: Glycolyse	
I.5.3.1 Protocole expérimentale	74
I.5.3.2. Test de solubilité	76

I.5.3.3. Réaction de récupération du TPA par glycolyse	77
I.5.3.4.Séparation de l'éthylène glycol par Rota-vapeur	77
I.5.3.5.Étude cinétique	78
I.5.3.6.Caractérisation de Produits	79
1. spectroscopie IR	79
2. l'UV- visible	81
Résultats et observations de récupération du TPA et D'EG glycol par glycolyse	82
I.5.4.Quatrième méthode : Butanolyse (hydro-alcoololyse)	83
I.5.4.1Protocole expérimental 04	83
I.5.4.2.Test de solubilité	84
I.5.4.3.Purification d'Ethylène glycol par distillation (Rota-vapeur)	84
I.5.4.4.Réaction de récupération du TPA par Butanolyse	85
I.5.4.5.Étude cinétique	85
I.5.4.6.Caractérisation de Produits	87
1. spectroscopie IR	87
2. l'UV- visible	88
Résultats et observations de récupération du TPA et d'EG par butanolyse	89
II.Méthodes de recyclage chimique de PET à partir d'un Catalyseur hétérogène....	90
II.1 Protocole expérimentale	90
Préparation de la maghnite-H	90
II.2.1.Méthode: Glycolyse	91
Protocole expérimentale	91
II.2.2.Test de solubilité	93
II.2.3. Réaction de récupération du TPA par glycolyse (maghnite-Zn)	93
II.2.4.Purification d'EG	94
II.2.4.Caractérisation de produit.....	94
1. spectroscopie IR	95
2. l'UV- visible	96

Résultats et observations de récupération du TPA et EG par glycolyse en présence catalyseur hétérogène (maghnite-Zn)98

Conclusion générale100

Introduction générale sur la valorisation du PET



La consommation de matières plastiques par habitant est souvent considérée comme un indicateur indirect du niveau de développement économique d'un pays. En effet, dans les pays industrialisés, cette consommation peut dépasser 100 kg par habitant et par an, en raison d'une forte demande en emballages, produits de consommation, infrastructures, et industries. À l'inverse, les pays en développement présentent généralement une consommation plus faible, reflétant un accès limité aux biens manufacturés et une industrialisation moins avancée. Cependant, cette corrélation soulève aussi des enjeux environnementaux, car une forte consommation de plastique non maîtrisée peut entraîner une pollution massive si elle n'est pas accompagnée de systèmes efficaces de gestion et de recyclage des déchets.

Bien que le plastique possède de nombreuses qualités, il souffre d'une mauvaise image principalement liée à la difficulté de son élimination. Léger et persistant, il pollue facilement les espaces publics et met plusieurs siècles à se dégrader. Face à cela, l'industrie est de plus en plus soumise à des exigences environnementales strictes, notamment concernant la gestion des déchets plastiques, qui font l'objet d'une attention législative croissante en raison de leur forte visibilité dans l'environnement

L'augmentation constante de la consommation de produits en plastique, notamment le polyéthylène téréphtalate (PET), a entraîné une accumulation importante de déchets difficilement dégradables dans l'environnement. Face à cette problématique, la valorisation du PET représente une solution essentielle pour limiter l'impact environnemental tout en récupérant une ressource précieuse. Cette valorisation peut être **mécanique**, **chimique** ou **énergétique**, et permet de transformer les déchets en nouveaux matériaux, en monomères réutilisables ou en énergie. Elle s'inscrit dans une logique d'économie circulaire, visant à réduire la dépendance aux ressources fossiles, à limiter la pollution plastique et à promouvoir un développement industriel plus durable.

Les bouteilles en PET usagées représentent une source précieuse de matières premières pouvant être récupérées par des procédés de recyclage chimique. Grâce à des techniques comme l'hydrolyse, la glycolyse ou la méthanolyse, il est possible de

dépolymériser le PET et de régénérer ses monomères d'origine : l'acide téréphtalique (TPA) et l'éthylène glycol (EG). Ces composés peuvent ensuite être réutilisés dans la synthèse de nouveau PET ou dans d'autres applications industrielles. Cette approche contribue à une valorisation efficace des déchets plastiques, tout en réduisant la consommation de ressources fossiles vierges.

En Algérie, la consommation de bouteilles en PET a connu une croissance significative au cours des deux dernières décennies, portée par l'essor des industries de boissons, d'eau minérale et de produits d'hygiène. Ce matériau est privilégié pour sa légèreté, sa transparence et sa résistance, ce qui en fait le choix principal pour les emballages alimentaires. Toutefois, cette hausse de consommation s'accompagne d'un défi environnemental majeur, en raison de l'absence de filières de recyclage bien structurées et d'une gestion des déchets encore insuffisante. La valorisation du PET usagé représente donc une opportunité stratégique pour réduire l'impact écologique tout en générant une valeur économique locale.

Le choix du PET comme matériau cible pour la récupération de matières premières repose sur sa structure chimique particulière et sa forte présence dans les déchets plastiques, notamment sous forme de bouteilles. Composé uniquement de deux monomères l'acide téréphtalique (TPA) et l'éthylène glycol (EG), le PET peut être facilement dépolymérisé par des procédés chimiques adaptés, permettant une récupération efficace et relativement pure de ces composants, offrant ainsi une alternative durable à l'utilisation de ressources fossiles.

De plus, sa large utilisation dans l'industrie de l'emballage rend sa collecte et son recyclage économiquement et écologiquement pertinents, favorisant ainsi une valorisation en boucle fermée dans une logique d'économie circulaire.

L'objectif de ce travail est d'étudier la cinétique de la récupération de l'acide téréphtalique (TPA) et de l'éthylène glycol (EG) par dépolymérisation de déchets en PET (bouteilles d'eau), en présence de catalyseurs homogènes et hétérogènes, à travers différentes approches expérimentales. Ce chapitre présente les matériaux utilisés, les méthodes de dépolymérisation appliquées ainsi que les techniques de caractérisation. Compte tenu de l'impact environnemental des plastiques usés, Ce mémoire étudie la valorisation chimique du PET, un plastique largement utilisé, à travers sa

dépolymérisation en acide téréphtalique et éthylène glycol. L'objectif est de proposer une solution durable pour le recyclage des bouteilles en PET. Une étude expérimentale vient appuyer cette démarche, L'étude est structurée en trois chapitres principaux.

Le première chapitre présente les généralités concernant les plastiques ainsi que les différentes méthodes de recyclage.

Le deuxième chapitre est consacré à la valorisation chimique des bouteilles en PET, en présence de catalyseurs homogènes et hétérogènes.

Le troisième chapitre est dédié à la partie expérimentale de ce travail. Il présente la méthodologie adoptée pour la dépolymérisation chimique du PET, à travers la récupération de l'acide téréphtalique (TPA) et de l'éthylène glycol (EG), en utilisant différents types de catalyseurs (homogènes et hétérogènes). Une attention particulière est portée à l'étude cinétique de la réaction, afin de mieux comprendre l'évolution du rendement en fonction du temps, de la température et de la nature du catalyseur. Les résultats obtenus sont ensuite analysés et discutés pour évaluer l'efficacité du procédé de valorisation.

Chapitre I

Généralités sur les matières

Plastiques et le recyclage

Généralités sur les polymères plastiques

I. Définition

Les polymères sont de grandes molécules (macromolécules) constituées de l'enchaînement de monomères liés par des liaisons covalentes. Les plastiques sont des matériaux polymères souvent associés à des additifs (colorants, stabilisants, plastifiants...) pour obtenir des propriétés spécifiques.

Les polymères plastiques sont classés en trois grandes catégories : les thermodurcissables, les thermoplastiques et les élastomères. La différence principale entre ces catégories de polymères est due à la manière dont est créé le polymère à partir du monomère. Les thermodurcissables sont des plastiques qui possèdent des liaisons chimiques covalentes, c'est-à-dire très fortes et qui ont des formes tridimensionnelles. Ces plastiques sont mis en forme sous l'action de la chaleur et cette transformation est irréversible. Contrairement aux thermodurcissables, les thermoplastiques ont une structure linéaire et peuvent être modelés de manière réversible. En effet, à forte température ces polymères deviennent malléables et la diminution de la température les rend solides. La fabrication des élastomères à la propriété de rendre ces plastiques élastiques c'est-à-dire qu'ils reviennent à leur état initial après étirement. Les polymères thermoplastiques sont les plus abondants car ils représentent 90% des applications des polymères plastiques [1].

L'élaboration de polymères plastiques nécessite plusieurs étapes avant d'obtenir le produit final. Les deux étapes finales sont la polymérisation et la polycondensation. La polymérisation consiste à lier les monomères entre eux de manière linéaire afin de créer la chaîne polymérique, le tout à l'aide d'un catalyseur. La polycondensation consiste à enlever les petites molécules, l'eau par exemple, pour former le polymère par condensation chimique. Lors de la création des polymères plastiques, d'autres substances sont ajoutées incluant des additifs plastiques. Ces derniers sont des produits chimiques qui confèrent des propriétés désirées aux polymères plastiques ou qui sont incorporés afin de faciliter la fabrication de la matière plastique. Les additifs plastiques sont principalement utilisés pour leurs propriétés de plastifiants, retardateurs de flammes, stabilisants, antioxydants ou pigments. Le type et la quantité d'additifs Plastiques incorporés dans un polymère dépend principalement des propriétés attendues du produit final [1].

I.1. Classification des polymères plastiques

I.1.1. Selon le comportement thermique

1. Thermoplastiques : Les polymères thermoplastiques sont des matériaux polymères qui peuvent être mis en forme à plusieurs reprises par chauffage et refroidissement, sans subir de modification chimique irréversible. Ils sont caractérisés par une transition vitreuse (T_v) en dessous de laquelle ils sont rigides et cassants, et une température de fusion (T_f) au-dessus de laquelle ils sont malléables et peuvent être mise en forme [2].

2. Thermodurcissables : Les polymères thermodurcissables, également appelés polymères réticulés, sont des matériaux qui subissent une transformation irréversible lors qu'ils sont soumis à une température élevée, entraînant la formation de liaisons covalentes entre les chaînes moléculaires. Cette réticulation thermique confère aux matériaux des propriétés mécaniques et thermiques améliorées, mais les rend également infusibles et insolubles [3].

3. Élastomères : Les élastomères sont des matériaux polymères qui présentent une propriété élastique remarquable, c'est-à-dire la capacité de se déformer sous l'effet d'une force et de retrouver leur forme initiale lors de la suppression de cette force. Ils sont caractérisés par une structure moléculaire qui permet une grande mobilité des chaînes, ainsi qu'une forte résistance à la rupture. Les élastomères sont utilisés dans de nombreuses applications, notamment dans les industries du caoutchouc, des plastiques et des composites [4].

I.1.2. Propriétés Thermiques des Polymères plastiques

1. Température de Transition Vitreuse (T_v) : La température de transition vitreuse (T_v) est un point critique où le polymère passe d'un état vitreux rigide à un état caoutchouteux plus flexible. Par exemple, le polystyrène (PS) a une T_v d'environ 100°C , ce qui le rend rigide à température ambiante [5].

2. Température de Fusion (T_f) : La température de fusion (T_f) est la température à laquelle les polymères cristallins ou semi-cristallins fondent. Le polyéthylène téréphtalate (PET), par exemple, à un T_f d'environ 250°C [5].

Chapitre I: Généralités sur les plastiques

- Au cours des dernières années, les déchets de différentes sources sont à l'origine de divers problèmes environnementaux liés à leur stockage et leurs quantités croissantes. Par ailleurs, les matériaux de construction traditionnels d'origine naturelle sont confrontés, à long terme, à l'épuisement des matières plastiques, qui sont l'une des innovations les plus importantes du 20ème siècle. En raison de leurs avantages liés à leur cout, leur légèreté, la facilité de leur utilisation, leur force et leur longue durée de vie sont des facteurs qui font qu'une croissance, substantielle de la consommation de plastique est observée partout dans le monde ; ce qui augmente la production de leurs déchets [6].

II.1. Définition des déchets

Les déchets en plastique sont des résidus ou objets en plastique qui ont été jetés après usage et ne sont plus considérés comme utiles. Ils proviennent de diverses sources : emballages, bouteilles, sacs, ustensiles, équipements électroniques, etc [7].



Figure I.1 : Impact des déchets sur l'environnement

II.2. Type des déchets en plastique

- 1. Déchets ménagers :** Produits par les foyers (ordures ménagères, emballages, restes alimentaires, papiers, plastiques, etc.).
- 2. Déchets industriels :** Issus des activités industrielles (déchets chimiques, résidus de production, solvants, etc.).
- 3. Déchets dangereux :** Contiennent des substances nocives (piles, peintures, produits chimiques, médicaments, etc.).
- 4. Déchets biomédicaux :** Produits par les hôpitaux, laboratoires (seringues, pansements, organes, etc.).
- 5. Déchets verts :** Résidus végétaux (tonte de pelouse, feuilles, branches).
- 6. Déchets inertes:** Déchets issus de la construction (béton, briques, tuiles) qui ne se décomposent pas, ne brûlent pas et ne produisent aucune réaction chimique dangereuse.
- 7. Déchets électroniques et électriques (DEEE) :** Appareils en fin de vie (ordinateurs, télévisions, téléphones, réfrigérateurs, etc.).
- 8. Déchets radioactifs :** Produits par les centrales nucléaires ou certaines industries médicales [7].

II.3. Impact des déchets plastiques sur l'environnement : Les déchets plastiques sont considérés comme un problème environnemental sérieux partout dans le monde, leur fin de vie du plastique peut être particulièrement nocive pour l'environnement. On le trouve partout car il sert à de multiples usages. En le rejetant dans la nature, il la pollue et induit des risques pour la santé [8].

II.4. Consommation de matière plastique en Algérie

En Algérie, la consommation de matière plastique connaît une croissance continue en raison du développement industriel, de l'urbanisation et de l'augmentation de la demande dans les secteurs de l'agroalimentaire, de l'emballage, de la construction et de l'automobile. 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

Chapitre I: Généralités sur les plastiques

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. Cette hausse de la consommation engendre une production importante de déchets plastiques, dont une grande partie est encore mal valorisée. Face à cette situation, le recyclage des plastiques apparaît comme une solution stratégique pour limiter l'impact environnemental de ces déchets, réduire la dépendance aux matières premières importées, et créer une économie circulaire locale. Développer le recyclage, notamment en modernisant les infrastructures et en encourageant les filières de collecte, devient ainsi une nécessité pour répondre aux défis posés par la forte consommation de plastique en Algérie. La **Figure 1.2** illustre la courbe de l'augmentation de la consommation du plastique en Algérie

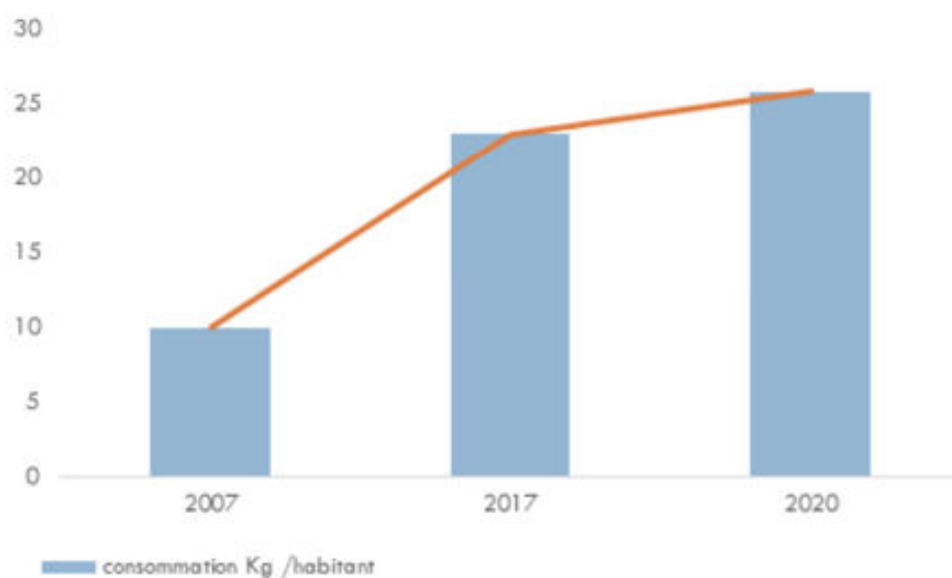


Figure II.1 : Courbe démontrant l'évolution de la consommation du plastique en Algérie [9].

III. 1. Définition de recyclage

Le recyclage implique le traitement des déchets, qu'ils soient domestiques ou industriels. Il s'agit d'une méthode pour convertir ces matériaux et déchets en matières premières pouvant être réintroduites sur le marché. Ce processus contribue à réduire la pollution et la consommation de ressources liées à la fabrication de produits neufs. Pour permettre leur réutilisation, les produits naturels ou les biens ayant déjà été utilisés une ou plusieurs fois sont intégrés à nouveau dans le cycle de production. Cela nécessite des opérations préalables de récupération et de transformation des déchets [10].

III.2. Principe de recyclage

Le recyclage nécessite la collecte, le tri et le stockage des matériaux dans un conteneur convenable : la technique du tri sélectif améliore le processus.

Avant d'être recyclés ou incinérés, les déchets doivent d'abord être collectés et triés au bureau, à la maison, dans les transports, dans le jardin, le recyclage permettant ainsi de faire des économies.



Figure III.1 : Logo de recyclage de Möbius [11]

III.3. Modes de recyclage des matières plastiques

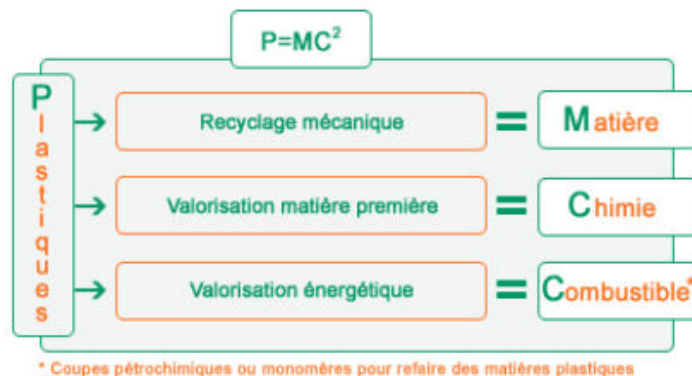


Figure III.2 : Différentes voies de valorisation des matières plastiques

III.3.1. Recyclage chimique

Cette méthode consiste à dépolymériser le PET afin de récupérer ses monomères qui sont principalement l'acide téréphtalique (TPA), le diméthyle téréphtalate (DMT) et le monoéthylène glycol (MEG). La méthode permet aussi d'obtenir des oligomères par une dépolymérisation partielle du polymère. Le recyclage chimique du PET peut se faire suivant plusieurs procédés : l'hydrolyse, la méthanolyse, ou la glycolyse [12-14]. En effet, la dépolymérisation du PET est possible grâce à la réversibilité de la transestérification dont l'équilibre est déplacé dans le sens de la dépolymérisation en excès de produit de la réaction. L'hydrolyse peut s'effectuer sous catalyse acide ou basique. L'hydrolyse à catalyse acide développée par [15] utilise un mélange d'eau et d'acide sulfurique pour attaquer les chaînes de PET. Cette attaque engendre une phase liquide (MEG, eau et acide) qui n'est pas récupérée et une phase solide formée de TPA et d'impuretés qui est ensuite purifiée afin d'obtenir un TPA pur. L'hydrolyse en milieu basique a été développée par [16] et utilise de la soude et des surfactants. Cette méthode permet de récupérer le MEG par distillation et le TPA par acidification. La méthanolyse est une méthode équivalente à l'hydrolyse. Le PET est hydrolysé par du méthanol sous forme vapeur. Une fois les purifications effectuées, il est possible de récupérer le DMT et le MEG. Cette méthode possède l'avantage de ne pas être sensible à la présence d'impuretés [17]. Enfin, la glycolyse consiste à alcooliser le PET par un polyol de faible masse molaire (comme l'éthylène glycol). En présence de catalyseur cette réaction permet d'obtenir des oligomères de TPA [18].

III.3.2. Recyclage énergétique

Consiste à utiliser les matières plastiques comme combustibles et à récupérer ainsi l'énergie dégagée. Cette opération se déroule dans une unité d'incinération de déchets de matières plastiques. Compte tenu du pouvoir calorifique élevé des polymères, le recyclage énergétique est très efficace pour des déchets plastiques souillés ou non triés qui ne sont donc pas réutilisables. A titre d'exemple, le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du PET est de 33 MJ.kg⁻¹ alors que celui du charbon est de 29 MJ.kg⁻¹. Le syndicat des producteurs des matières plastiques écrit dans un rapport datant de 2002 que si la totalité des déchets plastiques en Europe, à l'exclusion de la part

Chapitre I: Généralités sur les plastiques

recyclable, bénéficiait d'une valorisation énergétique, cela représenterait 5% de la demande énergétique européenne annuelle [19].

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

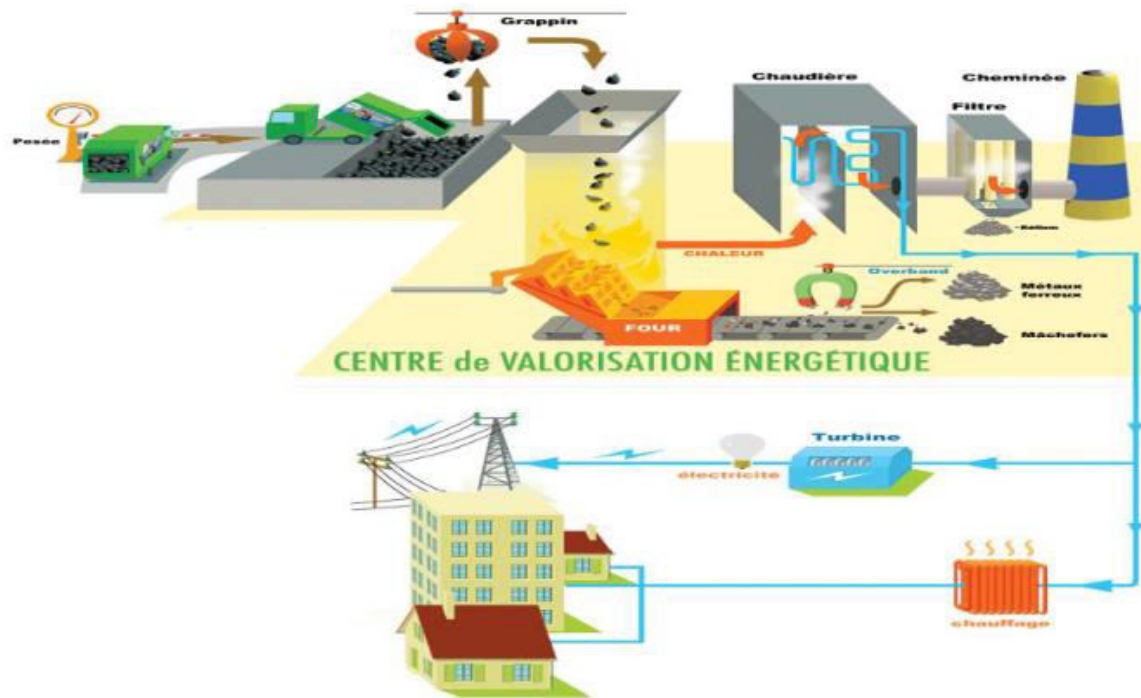


Figure III.3 : Recyclage énergétique

III.3.3. Recyclage mécanique

III.3.3.1. Recyclage primaire

Le recyclage des déchets d'un seul type, propres et non contaminés, demeure le plus répandu, car il est simple et économique, notamment lorsqu'il est réalisé en usine et alimenté par des déchets dont l'origine est connue. La ferraille ou les matériaux recyclés sont soit combinés avec des matières vierges pour garantir la qualité du produit, soit utilisés comme matériaux de deuxième choix. Le recyclage primaire des déchets industriels issus de la fabrication d'articles destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires ne devrait pas poser de risque pour le consommateur.

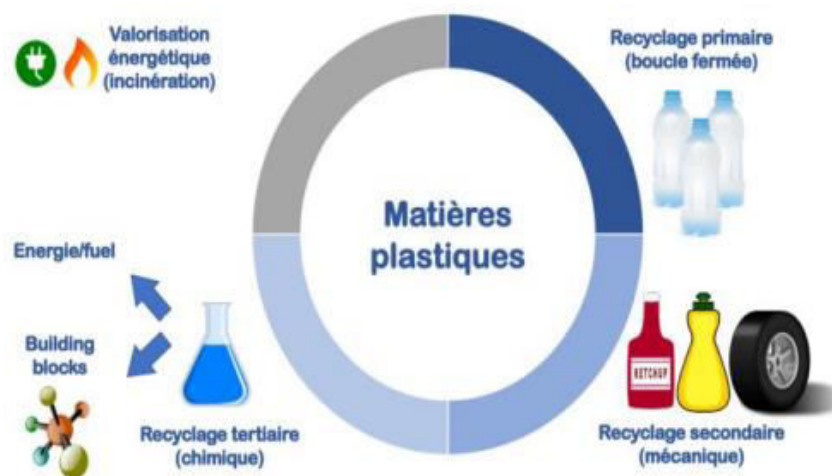


Figure III.4: Classification de recyclage.

III.3.3.2. Recyclage Secondaire

Dans le recyclage secondaire, on privilégie souvent les polymères thermoplastiques en raison de leur capacité à être refondus et transformés en nouveaux produits. Ce type de recyclage, connu sous le nom de recyclage mécanique ou physique, consiste à découper, broyer ou nettoyer les déchets polymères pour produire des granulés, flocons ou pellets de qualité adaptée aux besoins actuels. Ensuite, ces matériaux sont fondus pour créer de nouveaux articles par extrusion. Pour améliorer les propriétés physiques et chimiques des plastiques recyclés, il est parfois nécessaire de les mélanger avec des plastiques vierges dans certaines proportions. Cependant, le principal défi du recyclage secondaire réside dans la dégradation progressive des propriétés physicochimiques des plastiques au fil des cycles. Cela s'explique par la diminution du poids moléculaire à chaque étape de recyclage et par l'hétérogénéité présente dans les déchets plastiques. La réduction du poids moléculaire des plastiques recyclés est causée par diverses raisons, telles que les réactions de rupture de chaîne durant le retraitement thermique, ainsi que la présence d'impuretés acides et d'eau. Pour minimiser ces réactions de rupture de chaîne, il est conseillé de bien sécher les déchets Plastiques après lavage, d'utiliser des extendeurs de chaîne et de procéder au retraitement sous vide [20].

Chapitre I: Généralités sur les plastiques

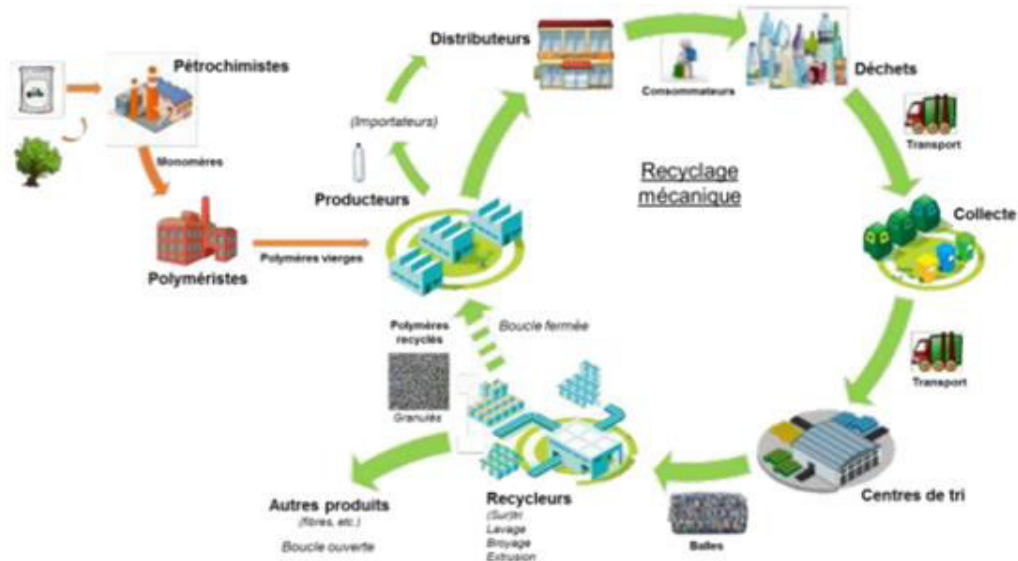


Figure III.5: Différentes étapes du recyclage mécanique des bouteilles en plastiques [21]

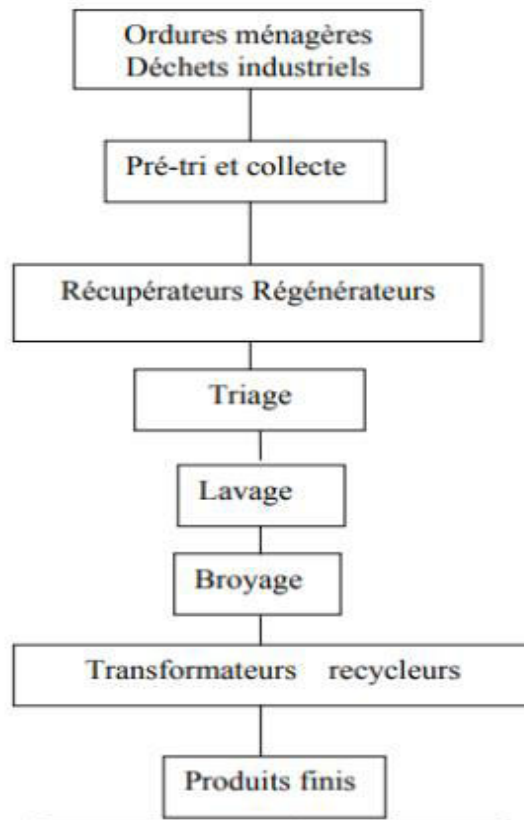


Figure III.6 : Schéma simplifié du traitement de déchets en vue du recyclage mécanique.

III.3.4. Utilisation du PET recyclé mécaniquement

Le recyclage mécanique des bouteilles en plastique conduit à une régénération du PET sous forme de paillettes après purification. Ces paillettes peuvent être alors réutilisées pour l'élaboration d'un objet. Les différents domaines d'utilisation de ces paillettes sont présentés sur la **figure I.9**










Figure III.7 : Domaines d'utilisation des paillettes de PET recyclé mécaniquement.

Identification du PET parmi certains plastiques

Nous parlons donc des différentes variétés de plastiques et nous pouvons les étudier à partir de leur symbole triangle. Nous trouvons des chiffres en abrégiation permettant d'identifier le type de plastique [22]. Seuls 3 plastiques sont recyclés de manière conséquente : PET (1) PEHD (2) et PP (5). Il faut absolument éviter le PVC (3) et le polystyrène (6). Le chiffre 7 représente une catégorie « fourre-tout ». S'il est accompagné des lettres PC, il s'agit de polycarbonate. Si ce n'est pas le cas, c'est la catégorie qui peut contenir du bisphénol A. Il n'est pas recyclable.

Chapitre I: Généralités sur les plastiques

Tableau 1: Liste des abréviations des différentes matières plastiques [23]

Matières plastiques	Symboles
POLYÉTHYLÈNE TÉRÉPHTALATE : Bouteilles d'eau, de jus et de boisson gazeuse, bouteilles de sauce à salade, d'huile, bouteilles de détergent, etc.	 PET ou PETE
POLYÉTHYLÈNE HAUTE DENSITE : Pichets à eau, bouteilles d'eau grand format, de jus et de lait, bouteilles réutilisables, bidons de lessivée d'assouplissant, flacons de shampooing, sacs d'épicerie, biberons, etc.	 PEHD ou HDPE
POLYCHLORURE DE VINYLE : Emballages de viande, tétines de biberon, chaises de jardin, fenêtres, canalisations...	 PVC ou V
POLYÉTHYLÈNE BASSE DENSITE : Films alimentaires, sacs plastique d'épicerie, sacs à légumes et à pain, sacs poubelles, bouchons des bouteilles de lait, etc.	 PEBD ou LDPE
POLYPROPYLENE : Boîtes d'aliments surtout ils sont gras. Pots de yaourt, biberons, soupes instantanées, bouteilles réutilisables, etc.	 PP
POLYSTYRENE : Gobelets et ustensiles jetables, barquettes de viande en styromousse, pots de yaourt, etc.	 PS
AUTRE : Bonbonnes pour refroidisseurs d'eau, bouteilles réutilisables, verres en plastique épais, biberons, etc [23].	 AUTRE

Chapitre I: Généralités sur les plastiques

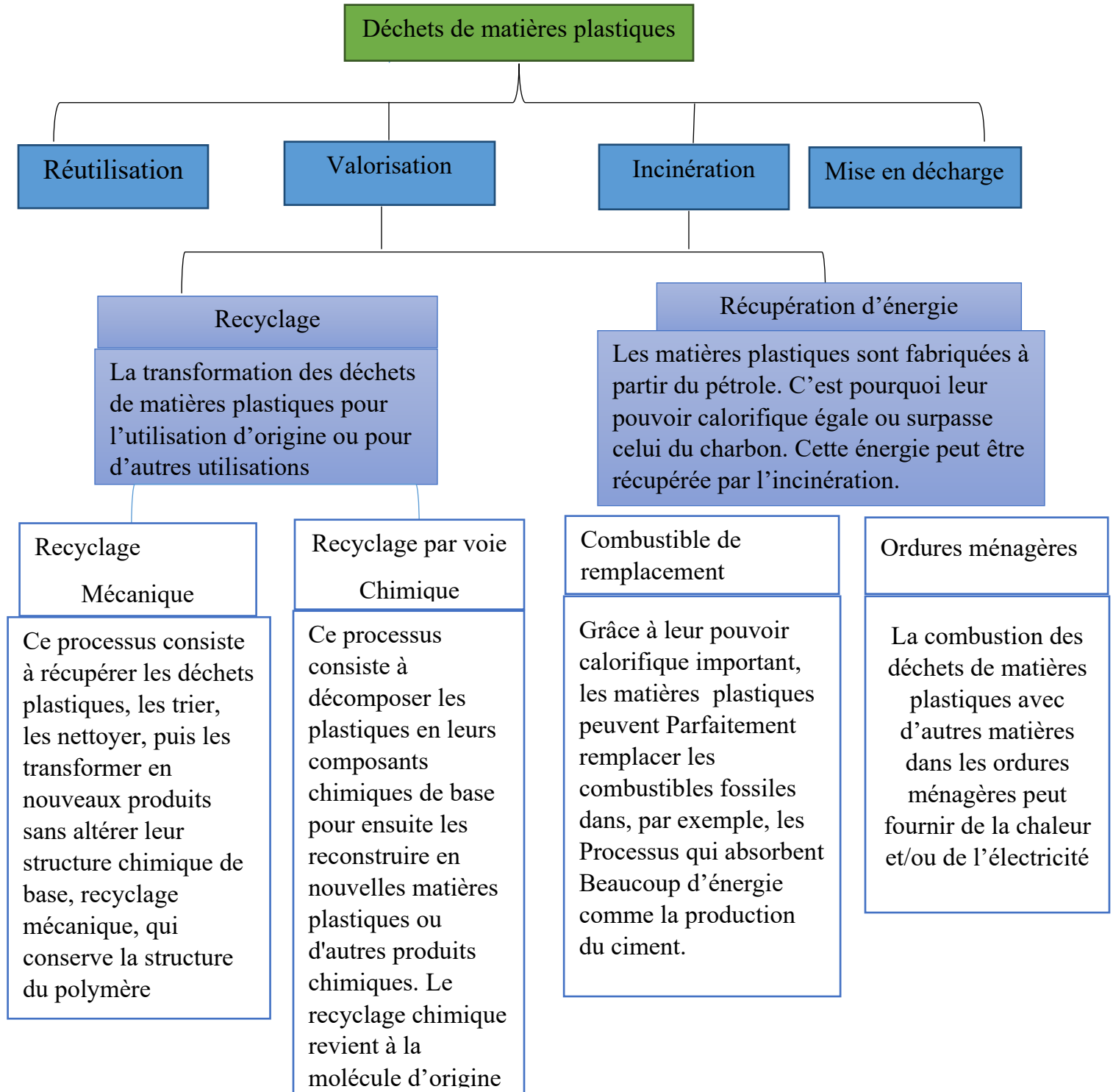


Schéma I.1: Caractéristique vibratoire du TPA

- [1].Hermabessiere, L. (2018, November). Les micro-plastiques et leurs additifs dans les produits de la pêche : développements méthodologiques et prévalence. Université du Littoral Côte d'Opale.
- [2].SaiterJ. -M. (2007). « Les polymères thermoplastiques », dans« Techniques de l'ingénieur » Traité Plasturgie et Caoutchouc, P 130.
- [3].Bourbigot, S., & Flambard, X. (2002). « Les polymères thermodurcissables : propriétés et applications ». *Matériaux& Techniques*, 90(3), 33-44.
- [4].Bhowmick, A. K. (2001). « Étude des propriétés élastiques des élastomères », Université de Lyon.
- [5].Durand, P. (2017). « Étude des propriétés thermiques, mécaniques et physiques des polymères pour des applications industrielles ». Université de Lyon.
- [6]. Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), e1700782.
- [7]. Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE), Rapport 2021 sur la pollution plastique. Lien: <https://www.unep.org>
- [8]. Plastics - The Facts 2015 An analysis of European plastics production, demand and waste data, <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2015.aspx>
- [9]. L'agence national des déchets rapport sur les déchets plastiques en Algérie
- [10]. Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE), Rapport 2021 sur la pollution plastique. Lien: <https://www.unep.org>
- [11]. **Virolle Jean-Bernard**. (2018, Dec.) metalblog. [Online]. <https://metalblog.ctif.com/2018/12/10/les-technologies-de-tri-et-de-recyclage-des-metaux/>.
- [12]. Ragaert, K., Delva, L., & Van Geem, K. (2017). "Mechanical and chemical Recycling of solid plastic waste."
- [13]. **Paszun D.** et al. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol 36, p. 1373-80, (1997).

- [14]. **Chen C.H.** et al. Journal of Applied Polymer Science, Vol 80, p. 956, (2001).
Kosmidis V.A. et al. Macromolecular Materials and Engineering, Vol 286, p. 640, (2001).
- [15]. **Goje A.S.** et al. Macromolecular Materials and Engineering, Vol 288, p. 326, (2003).
- [16]. **Pusztazeri S.F.**, US Patent 4355175, (1982).
- [17]. **Schwartz [SCH 95]**
- [18]. **Shibata M.** et al. Journal of Applied Polymer Science, Vol 77, p. 3228, (2000).
- [19]. **Hubert F.**, Thèse de l'Ecole Centrale de Paris, (1996).
- [20]. Ecoemballage, rapport, (2002).
- [21]. <http://www.valorplast.com>.
- [22]. **A. M. Al-Sabagh, F.Z. Yehia, Gh. Eshaq, A. M. Rabie and A. E. ElMetwally**, Egypt. J. Petroleum, 2016, 25, 53.
- [23]. www.lesdifferentestypesdeplastiques.com.
- J. Goossens, Parution** : Octobre 2013 • E.R. : • Fost Plus asbl • Avenue des Olympiades 2 • 1140 Bruxelles • Imprimé sur papier recyclé • Ne pas jeter
Sur la voie publique : Le recyclage des bouteilles et des flacons en plastique.
Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999).

Chapitre II

Valorisation chimique en présence

d'un catalyseur homogène et hétérogène

des bouteilles en PET

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

Introduction

Les polymères ont une masse molaire très importante sont parmi les produits chimiques ayant plus d'applications industrielles. Un polymère est une macromolécule organique ou inorganique constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes [1,2].

Le monomère est le nom donné à la petite molécule à partir de laquelle est formée la macromolécule [3].

Le développement de matériaux polymères possédant de nouvelles propriétés ou des propriétés améliorées est l'un des axes importants de la recherche dans le demain des polymères.

Actuellement, les plastiques les plus utilisés dans le monde comprennent le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le chlorure de polyvinyle (PVC), le polystyrène (PS), l'acide polylactique (PLA), le polycarbonate (PC), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polyoxyméthylène (POM) et les nylons (PA) et le polyéthylène téréphtalate (PET) [4].

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est une matière plastique de la famille des polyesters, largement utilisée dans les secteurs de l'emballage, du textile et de l'industrie.

I. Définition de Polyéthylène téréphtalate (PET)

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polymère thermoplastique de la famille des polyesters. Il est obtenu par la réaction de polycondensation entre l'acide téréphtalique (ou ses dérivés, comme le diméthyle téréphtalate) et l'éthylène glycol.

Le PET est l'un des matériaux polymères qui a le plus progressé durant ces cinq dernières années dans le secteur des emballages de produits alimentaires [5]. Ainsi, aujourd'hui, 90% des eaux minérales, eaux de source et boissons carbonatées sont conditionnées dans ce matériau. De plus, de par la faible durée de vie de ces produits,

I.1. Structure du PET

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polymère de la famille des polyesters, constitué par la réaction de l'acide téréphtalique (ou son dérivé, le diméthyle téréphtalate) avec le monoéthylène glycol (MEG). Sa structure chimique de base se

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

compose d'unités répétitives formées de groupes esters (-COO-), reliant un noyau aromatique (anneau benzénique) à des chaînes d'éthylène.

Le PET est un polyester qui, du fait de sa structure chimique et de la réactivité particulière des liaisons ester qui le constituent, peut être valorisé chimiquement. Cette valorisation consiste à faire subir au matériau des réactions chimiques amenant la formation d'intermédiaires réactionnels ou de monomères précurseurs du PET (acide téréphtalique, téréphtalate de diméthyle et éthylène glycol) réutilisables.

La structure répétitive du PET est représentée dans la **Figure I.1**

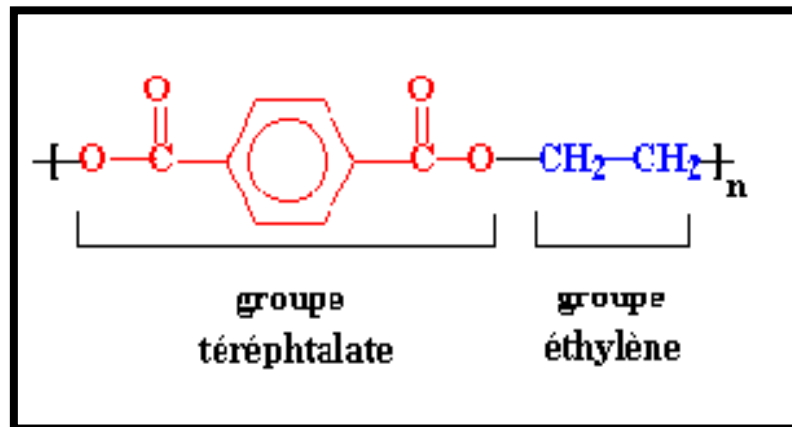


Figure I.1 : Structure chimique du motif monomère du PET

La structure régulière et linéaire du motif monomère du PET, caractérisée par des chaînes rigides contenant des noyaux aromatiques, favorise un empilement ordonné des macromolécules, ce qui permet au matériau de développer une cristallinité partielle. La cristallinité du PET dépend fortement des conditions de refroidissement appliquées lors de sa mise en forme. Un refroidissement lent favorise l'arrangement ordonné des chaînes macromoléculaires, conduisant à la formation de zones cristallines, tandis qu'un refroidissement rapide tend à produire une structure amorphe. Le degré de cristallinité influence directement les propriétés thermomécaniques du matériau: plus le PET est cristallin, plus il présente une rigidité, une stabilité thermique et une résistance mécanique élevées. C'est dans cet état semi-cristallin que le PET offre généralement ses performances optimales, notamment pour les applications nécessitant une bonne tenue à la chaleur et une résistance aux chocs.

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

La première étape de synthèse du PET est une transestérification du diméthyle téréphtalate (DMT) et de l'éthylène glycol (EG) à haute température. Cette réaction consiste à échanger le groupe OR de l'ester et le groupe -OR' de l'alcool. L'étape de transestérification dans la synthèse du PET est écrite ci-dessous dans la **Figure I.2** [6].

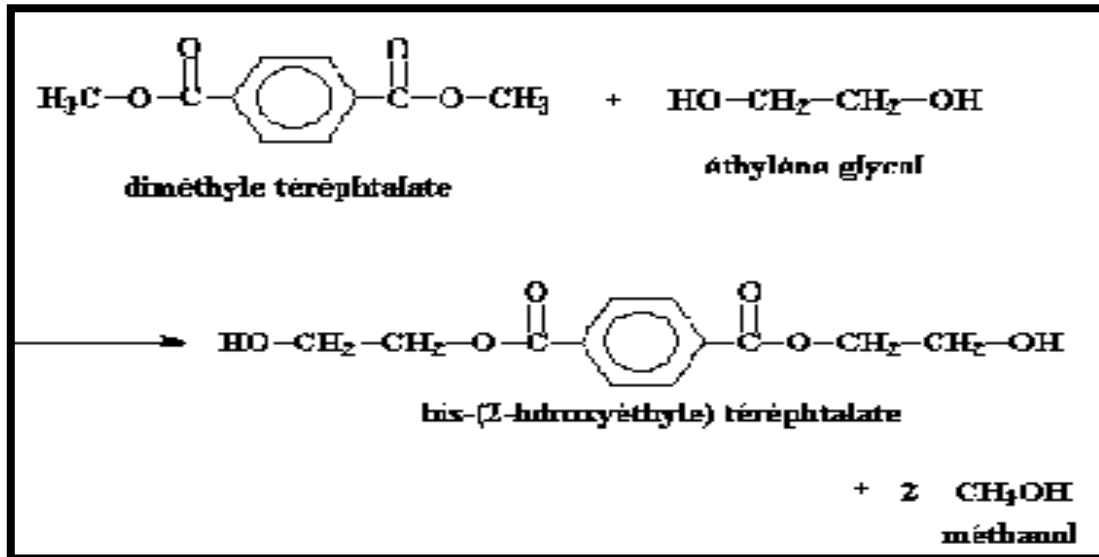


Figure I.2: Etapes de transestérification de la synthèse du PET

Le méthanol est ensuite éliminé en chauffant à 210°C puis on chauffe à 270°C afin d'amorcer la réaction de condensation du bis-(2-hydroxyethyl) téréphtalate et ainsi former le polyéthylène téréphtalate :

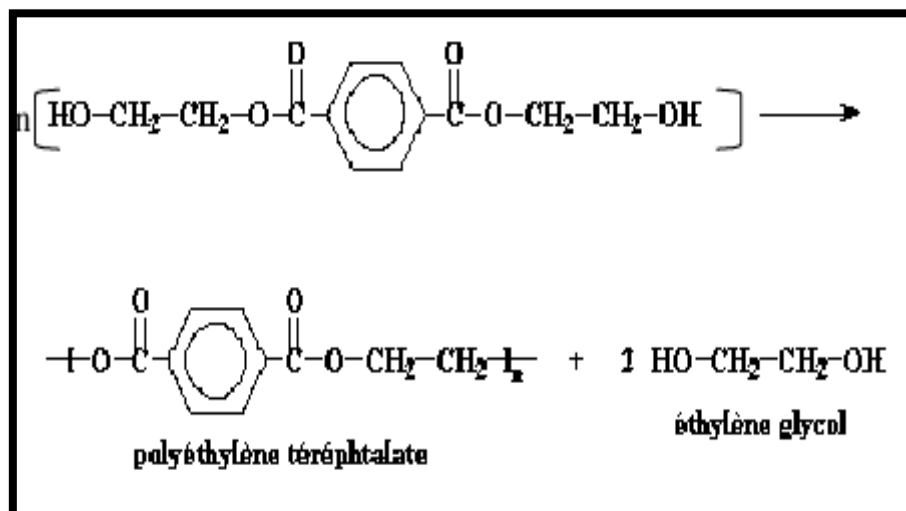


Figure I.3 : Polymérisation du PET par polycondensation.

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

Le PET est essentiellement utilisé sous forme de fibres ou de polyester étiré pour la production de bouteilles plastiques, le PET peut aussi être obtenu à partir de l'acide téréphtalique et de l'EG par estérification directe.

I.2. Propriétés de PET

I.2.1. Propriétés physiques et thermiques de PET

La cristallinité va directement influencer sur les propriétés physiques et thermiques du PET. Ainsi, un PET amorphe ne se comportera pas de la même manière qu'un PET semi-cristallin. Le tableau suivant nous présente quelques caractéristiques du PET variant suivant la structure cristalline considérée [7]. (Tableau I.1)

Tableau I.1: Propriétés physiques et thermiques du PET.

Propriétés	PET amorphe	PET semi-cristallin
Masse volumique (g/cm ³)	1.335	1.455 – 1.515
Transition vitreuse (°C)	67	81 – 125 (orienté)
Indice de réfraction	1.576 (25°C)	1.64 (23°C)
Température de fusion à l'équilibre thermodynamique (°C)		280°C

I.2.2. Propriétés mécaniques du PET

De plus, ses propriétés de perméabilité, son faible taux d'absorption d'eau et sa forte résistance chimique sont souvent mises à profit. Suivant son application, le PET doit être plus ou moins cristallin. Ainsi pour des applications d'emballage alimentaire (film, bouteille), le taux de cristallisation sera généralement faible. En revanche, pour des applications plus techniques (automobile, isolant,...), le taux de cristallisation est généralement plus élevé [8].

Toutefois, malgré ses excellentes propriétés mécaniques, le PET présente une faible biodégradabilité, ce qui soulève des préoccupations environnementales croissantes liées à son accumulation dans les milieux naturels

I.3. Dégradation du PET

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

Le PET possède, par rapport à nombre de polymères, une bonne tenue thermique (< 150°C) permettant son utilisation à chaud (plats pour fours micro-ondes). Cependant, la mise en œuvre à l'état fondu du PET a pour conséquence de favoriser les réactions de dégradation et de condensation, responsables respectivement de la rupture des chaînes macromoléculaires ainsi que du réarrangement structural. A ces réactions de dégradation viennent s'ajouter des décompositions par hydrolyse en présence d'eau dans le matériau ou par oxydation en présence d'oxygène dans l'extrudeuse [9]. En raison de sa faible biodégradabilité, le PET persiste longtemps dans l'environnement, ce qui souligne l'importance de mettre en place des solutions de recyclage adaptées pour limiter son impact et favoriser sa valorisation. La plupart de ces plastiques sont non biodégradables et nécessitent des processus de recyclage.

II. Recyclage des bouteilles en plastique

Le recyclage des bouteilles en plastique, notamment celles en PET, est une pratique essentielle pour réduire la pollution plastique et préserver les ressources naturelles.

Une fois les matériaux recyclés, différentes options de valorisation peuvent être envisagées pour optimiser leur seconde vie.

1. Ramassage (Collecte et tri) :

Collecte des bouteilles usagées chez les consommateurs, entreprises ou dans les Points de collecte (écoles, commerces, décharges).

Tri: séparation des bouteilles PET des autres plastiques (HDPE, PVC, etc.).

2. Nettoyage et broyage

Les bouteilles sont lavées pour enlever les étiquettes, les bouchons et les impuretés.

3. Régénération /Transformation

Les flakes sont les fragments résultant du broyage de bouteilles PET, utilisés comme matière première dans divers procédés de recyclage

- **Recyclage mécanique :** les plastiques sont fondus puis transformés en nouveaux produits, tels que des fibres textiles, des matériaux de construction ou des emballages non alimentaires.

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

- **Recyclage chimique** : les plastiques sont dépolymérisés en monomères, permettant la production de PET régénéré adapté à un usage dans l'emballage alimentaire.


4. Produit final

Le produit final se décline en divers articles en plastique recyclé tels que les bouteilles, des fibres, des films, du mobilier ou encore des matériaux pour le bâtiment [10]. La figure II.1



Figure II.1 : Différentes options de valorisation des bouteilles en plastique [11]
Le **tableau I.2** présente une synthèse des principales caractéristiques du PET, incluant son code de recyclage, ses propriétés physico-chimiques, ses domaines d'application, ainsi que les produits obtenus après recyclage

Tableau I.2 : Description de code de recyclage [12].

Code	Propriétés physico-chimiques	Applications	Produits recyclés
	<ul style="list-style-type: none"> - Transparent et léger - Bonne résistance chimique - Barrière aux gaz (O₂, CO₂) - Thermoplastique recyclable - Bonne rigidité et solidité 	<ul style="list-style-type: none"> - Bouteilles pour boissons (eau, jus, soda) - Emballages alimentaires - Films plastiques - Fibres textiles (polyester) 	<ul style="list-style-type: none"> - Nouvelles bouteilles en PET recyclé (PET) - Fibres pour textile (vêtements, tapis) - Bandes d'emballage - Composants automobiles ou industriels

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

III. Dépolymérisation de polyéthylène téréphtalate PET (bouteille d'eau)

Le PET (polyéthylène téréphtalate) peut être décomposé en ses monomères constitutifs par des procédés chimiques. Les deux produits principaux de cette dépolymérisation est l'éthylène glycol (EG) et l'acide téréphtalique (TPA), des molécules de grande valeur industrielle.

III.1. Récupération de l'éthylène glycol

L'éthylène glycol de formule brute $C_2H_6O_2$ (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, incolore, sucré, sirupeux, très microscopique, très soluble dans l'eau, insoluble dans les huiles, stable jusqu'à 500/600°C, mais il est toxique et son ingestion peut être mortelle [13].

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 :



L'éthylène glycol est facilement absorbé par voies pulmonaire, digestive et cutanée. Demi-vie de l'éthylène glycol dans le sang : environ 3 à 5 heures chez l'adulte et chez l'enfant [14].

III.1.2. Historique et Production de l'éthylène glycol

L'éthylène glycol (EG), ou 1,2-éthanediol, a été synthétisé pour la première fois en 1859 par le chimiste français Charles-Adolphe Wurtz, par l'action d'un agent réducteur sur l'oxyde d'éthylène. Cependant, ce n'est qu'au début du XXe siècle que son intérêt industriel a émergé, notamment avec le développement de la synthèse de l'oxyde d'éthylène à grande échelle, précurseur principal de l'éthylène glycol.

Dans les années 1930, l'éthylène glycol a commencé à être utilisé comme antigel pour moteurs, remplaçant la glycérine. Par la suite, son utilisation s'est élargie, en particulier dans la synthèse de polyesters, notamment le polyéthylène téréphtalate (PET), dont il est l'un des deux monomères constitutifs.

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

Aujourd'hui, l'éthylène glycol est un intermédiaire chimique majeur dans l'industrie, utilisé dans les résines polyester, liquides de refroidissement, solvants et comme matière première dans diverses réactions de polymérisation [15].

III.1.3. Propriétés physico-chimiques de l'éthylène glycol

1.3.1. Propriétés chimique : L'éthylène-glycol est un composé stable qui se décompose en aldéhyde acétique Vers 500 - 600 °C. Il n'attaque pas les métaux usuels. Cependant, à des températures élevées, en présence d'eau, il exerce une action corrosive car il s'oxyde en donnant des produits à réaction acide. Il peut réagir vivement avec les produits oxydants. Le stockage de l'éthylène-glycol peut s'effectuer dans des 7 récipients ou des réservoirs en acier spécial, en aluminium ou en acier revêtu de polyéthylène. Les récipients galvanisés sont déconseillés [16].

1.3.2. Propriétés physique : L'éthylène-glycol est un liquide hygroscopique, incolore, sirupeux, de saveur douceâtre. Il est soluble dans l'eau, l'éthanol, l'acétone, l'acide acétique, la glycérine et la pyridine. Il est insoluble dans l'oxyde de diéthyle, le sulfure de carbone, les hydrocarbures halogénés, les huiles [16] le **Tableau I.3.**

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

Tableau I.3: Propriété physique d'éthylène glycol

Nom	Substance Détails	
	Etat Physique	Liquide
	Masse molaire	62,07
	Point de fusion	-13 °C
	Point d'ébullition	197,5 °C
	Densité	1,1135
	Densité gaz / vapeur	2,14
	Pression de vapeur	1,33 kPa à 90,6 °C
		5,32 kPa à 119,7 °C
		13,3 kPa à 140 °C
		199,5 kPa à 221 °C
	Point d'éclair	en coupelle fermée : 111 °C en coupelle ouverte : 119 °C
	Température d'auto-inflammation	410 °C
	Limites d'explosivité ou d'inflammabilité (en volume % dans l'air)	limite inférieure : 3,2 limite supérieure : 15,3

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

III.1.4. Utilisations de l'éthylène glycol

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 en améliorer la brossabilité [17].

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.1.5. Industrie du l'éthylène glycol dans le monde

La production mondiale d'éthylène glycol dépasse les 10 millions de tonnes par an [18]. Ce composé est principalement destiné à la synthèse d'autres substances chimiques. Chaque année, environ 20 millions de tonnes d'oxyde d'éthylène sont produites, ce qui en fait le 14^e produit chimique le plus fabriqué au monde. L'éthylène occupant la première place avec une production annuelle de 120 millions de tonnes [19]. L'oxyde d'éthylène est converti en éthylène glycol, utilisé soit directement comme antigel, soit comme matière première dans la fabrication de divers polymères. Les deux polymères les plus couramment produits à partir d'éthylène glycol sont le polyester (notamment dans les textiles) et le PET (polyéthylène téréphtalate).

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

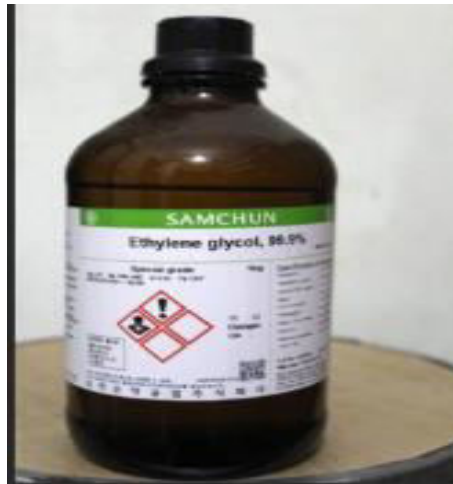


Figure III.1 : l'éthylène glycol industriellement.

III.1.6. Industrie pétrochimique de l'éthylène glycol

L'industrie pétrochimique se divise en deux grandes branches :

- ❖ **Le secteur des oléfines:** comprenant principalement l'éthylène, le propylène et le butylène.
- ❖ **Le secteur des aromatiques :** qui regroupe le benzène, le toluène et le xylène.

Les produits issus de ces deux filières servent de matières premières pour la fabrication de divers produits chimiques et polymères, utilisés dans de nombreux domaines tels que la construction, l'emballage, l'aéronautique ou encore l'électronique.

Parmi les principaux dérivés figurent, par exemple, l'oxyde d'éthylène et l'éthylène glycol, tous deux issus de l'éthylène [20].

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.

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

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 [21].

III.2. Récupération de l'acide téréphtalique

L'acide téréphtalique TPA, qui sert principalement à la fabrication du polyéthylène téréphtalate, a connu nécessairement la même croissance très rapide que le polyester employé sous forme de film ou fibre. Les propriétés physiques inhabituelles de l'acide téréphtalique ont empêché pendant de nombreuses années le recours à la méthode la plus simple de polycondensation, par estérification directe de diacide et de diol. L'acide téréphtalique est totalement insoluble dans l'eau bouillante (100°C) et les solvants organiques habituels ; il ne peut non plus être liquéfié, de sorte qu'il n'était pas disponible industriellement avec la pureté nécessaire à la polycondensation. C'est pourquoi on accéda à l'acide téréphtalique par l'intermédiaire de son ester de diméthyle, ce qui permit de passer, par cristallisation et distillation, de la qualité brute à la qualité pour fibres.

En 1963 Teijiin et Toray réussirent, sur la base d'un procédé classique et d'une technologique améliorée, à fabriquer de l'acide téréphtalique pur, directement polycondensable avec l'éthylène glycol. On a mis au point depuis lors d'autres procédés permettant d'obtenir de l'acide téréphtalique de qualité pour fibres ; ceux-ci rencontrent un intérêt croissant par rapport à la fabrication de téréphtalate de diméthyle (TDM) [22].

III.2. 1. Historique et Production de l'acide téréphtalique

L'acide téréphtalique a été synthétisé pour la première fois au milieu du 19^e siècle, mais ce n'est que dans les années 1950 qu'il a commencé à être produit en grande quantité en raison de la demande croissante de PET. La production commerciale d'acide téréphtalique se fait principalement par oxydation du p-xylène en présence d'un catalyseur au vanadium ou au cobalt, un processus connu sous le nom d'oxydation du p-xylène. Les progrès technologiques ont permis d'améliorer l'efficacité et la durabilité de ce processus, ce qui en fait une méthode largement adoptée dans l'industrie [23].

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

III.2.2. Propriétés physico-chimiques de l'acide téréphtalique

2.2.1. Propriétés physiques

- **Apparence** : poudre cristalline blanche.
- **Point de fusion** : entre 300°C à 350°C.
- **Solubilité** : dans l'eau à 25°C, il est très peu soluble (environ 17 mg/L) et pratiquement insoluble dans l'eau bouillante. Il est plus soluble dans des solvants organiques comme le **DMSO**.
- **Densité** : environ 1,51 g/cm³.
- **Point d'éclair** : 260°C.
- **Température d'auto-inflammation** : 496°C.

2.2.2. Propriétés chimiques

- **pKa** : pKa₁ est de 3,54 et pKa₂ est de 4,46 à 25°C, indiquant qu'il peut agir comme un acide.
- **Stabilité** : L'acide téréphtalique est chimiquement stable et ne se décompose qu'à des températures élevées [24].

III.2.3. Industrie de l'acide téréphtalique dans le monde

L'acide téréphtalique est un composé très utilisé à l'échelle industrielle, dont plus de 90 % de la production mondiale est destiné à la fabrication du polyéthylène téréphtalate (PET). Une autre application significative de cet acide concerne la production de plastifiants, qui se divisent principalement en deux catégories.

La première catégorie est représentée par le téréphtalate de dioctyle (DOTP), issu de la réaction d'estérification entre l'acide téréphtalique et l'octanol industriel (2-éthylhexanol). Ce plastifiant de haute qualité se distingue par un point d'éclair élevé et une résistivité spécifique importante, ce qui le rend particulièrement adapté à la fabrication de matériaux de câblage exigeant une bonne résistance thermique et une excellente isolation.

La seconde catégorie correspond aux plastifiants polyesters, obtenus par polycondensation d'estérification entre l'acide téréphtalique et divers polyol (tels que le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le glycérol, le propylène glycol ou encore le butanediol). Ces plastifiants présentent un poids moléculaire relatif généralement

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

compris entre 1 000 et 4 000 bien inférieur à celui des polyesters utilisés dans les fibres chimiques ou les emballages plastiques.

Sur le plan industriel, l'acide téréphtalique est principalement synthétisé par oxydation du p-xylène, soit à l'aide d'acide nitrique, soit par oxydation à l'air en présence de sels de cobalt comme catalyseur. Une autre méthode consiste en une réaction de réarrangement du benzoate de potassium ou du phtalate de potassium, catalysée par des sels de cadmium ou de zinc et du dioxyde de carbone [25].



Figure III.2 : Production industrielle de l'acide téréphtalique

III.2. 4. Utilisation de l'acide téréphtalique

L'acide téréphtalique constitue une matière première organique de base essentielle, largement exploitée dans de nombreux secteurs de l'économie nationale, tels que les fibres chimiques, l'industrie légère, l'électronique et le bâtiment. Il est principalement destiné à la synthèse du polyéthylène téréphtalate (PET), utilisé dans la fabrication du polyester. Cet acide joue un rôle clé dans la production de résines synthétiques, de fibres de polyester, de films plastiques, de revêtements isolants, de plastifiants, ainsi que dans la formulation de colorants, de produits pharmaceutiques et divers autres composés industriels [26].

III.2. 5. Applications de l'Acide Téréphtalique

- Fabrication de polymères** Utilisé principalement dans la production de résines et fibres de polyester (ex : PET).
- Production de bouteilles et emballages** Application dans les bouteilles de boissons et les emballages alimentaires.

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

•**Industrie textile** Utilisé dans la fabrication de fibres synthétiques pour vêtements et tissus techniques.

•**Synthèse de plastifiants** Sert à améliorer la flexibilité et la durabilité des plastiques.

Renforcement des matériaux Employé comme agent de résistance dans les polymères pour équipements de sécurité (ex : gilets pare-balles)[26].

IV. Récupération de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol par dépolymérisation du PET

La récupération de TPA et d'EG peut être réalisée par dépolymérisation chimique du polyéthylène téréphtalate (PET), en présence d'un catalyseur homogène. Ce procédé, connu sous le nom de recyclage chimique, consiste à casser les chaînes polymériques du PET soit totalement pour obtenir les monomères de base TPA et EG, soit partiellement pour former des oligomères ou d'autres composés chimiques. Plusieurs méthodes ont été développées à cet effet, chacune adaptée à des conditions spécifiques et à des objectifs industriels particuliers [27].

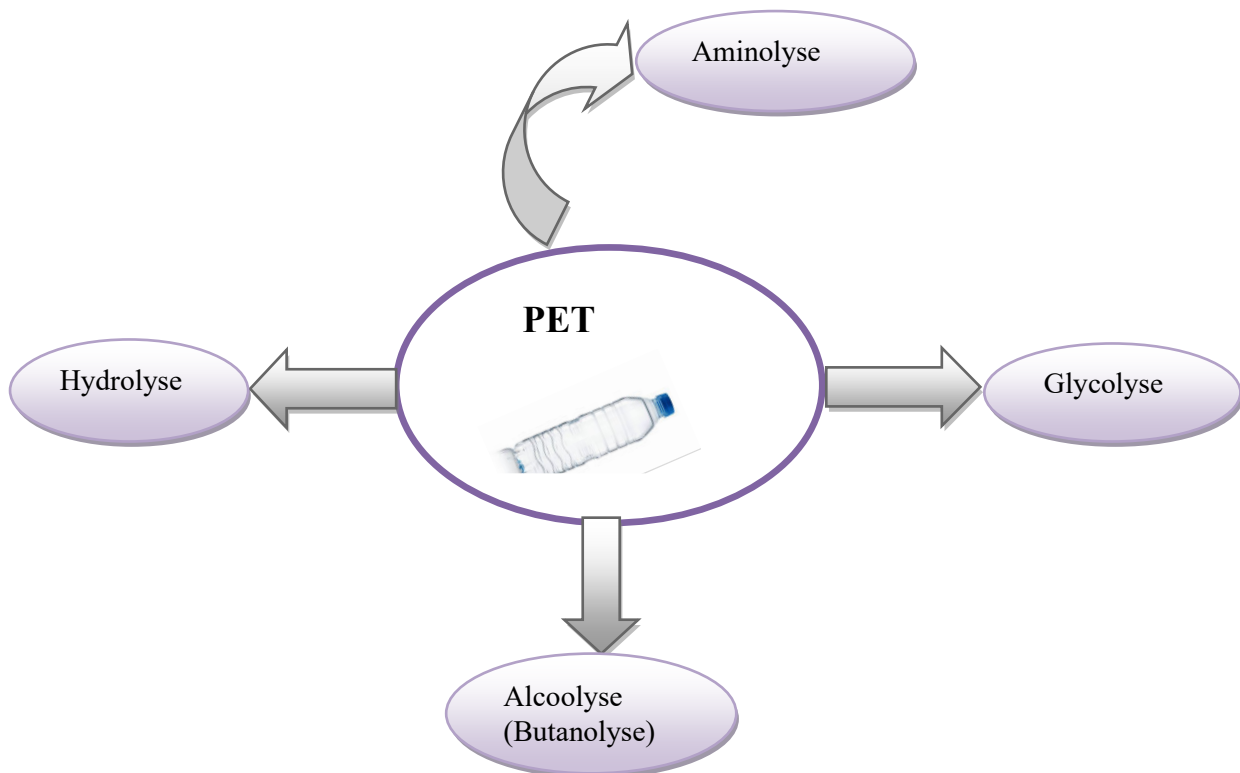


Schéma.1: Voies principales de recyclage chimique du PET

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

Techniques de dépolymérisation chimique du PET

Parmi les différentes approches de dépolymérisation chimique du PET, plusieurs techniques sont utilisées en fonction des agents chimiques employés et des produits finaux recherchés. Ces méthodes incluent principalement l'hydrolyse, la méthanolyse, la glycolyse, ainsi que l'aminolyse. Chacune de ces techniques permet la récupération de monomères ou d'intermédiaires utiles pour la synthèse de nouveaux matériaux.

IV.1. Dépolymérisation par aminolyse

L'aminolyse constitue une méthode de dégradation chimique du PET encore relativement peu étudiée comparée à d'autres techniques de recyclage chimique. Des recherches menées dans des laboratoires polonais ont exploré la dépolymérisation de déchets de PET à l'aide de diverses amines, notamment l'allylamine, la morpholine, l'hydrazine ainsi que des polyamines. Un traitement des déchets de PET avec un excès d'allylamine à 170 °C pendant 2 heures sous une pression de 2 MPa a permis d'obtenir du N,N'-diallyltéréphtalamide. Ce composé présente un fort potentiel d'applications dans les domaines de la biochimie et de la physiologie [28].

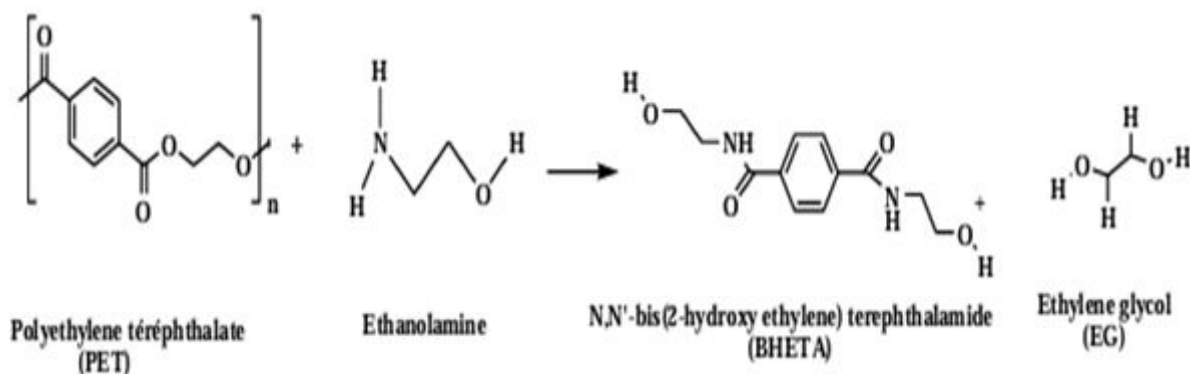


Figure IV.1: Réaction de dépolymérisation du PET par la voie d'aminolyse

IV.2. Dépolymérisation par Glycolyse

La glycolyse représente l'une des méthodes de dépolymérisation du PET les plus anciennes et les plus simples. Les premiers brevets liés à cette technique remontent à plus de 30 ans. Elle consiste à faire réagir le PET avec un excès de glycol, généralement de l'éthylène glycol, à des températures comprises entre 180 et 240 °C, sous pression. Cette réaction permet d'obtenir principalement le monomère BHET

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

(bis (2-hydroxyéthyl)téréphtalate). Avant sa réutilisation pour la synthèse de nouveau PET, ce monomère doit être purifié, souvent par filtration en fusion sous pression. Cependant, les colorants présents dans les déchets initiaux ne sont que partiellement éliminés par ce procédé. La réaction se déroule en présence d'un catalyseur de transestérification, tel que l'acétate de zinc ou de lithium [29,30].

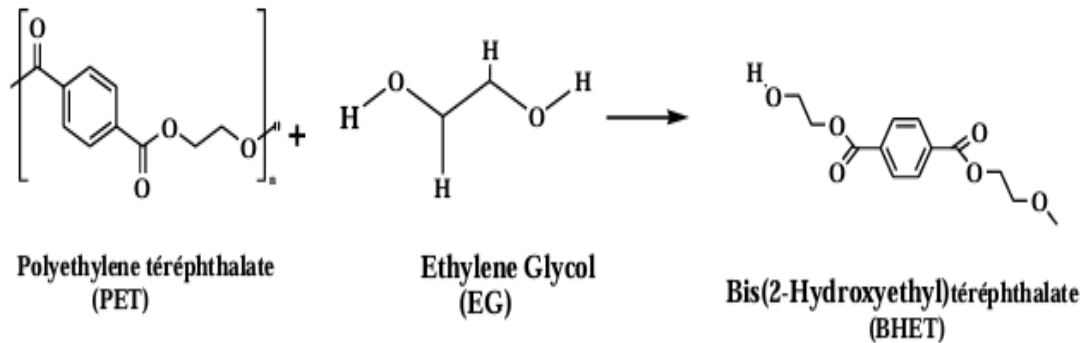


Figure IV.2 Transformation du PET en BHET par réaction de glycolyse avec l'éthylène glycol

IV.3. Dépolymérisation par Butanolyse

La butanolyse est une méthode de dépolymérisation chimique du PET qui repose sur l'utilisation du 1-butanol comme agent de réaction. Ce procédé permet de rompre les liaisons ester du polymère, conduisant à la formation de monobutyl téréphtalate ou de dibutyl téréphtalate, en fonction des conditions opératoires. La butanolyse est généralement réalisée à des températures modérées (environ 150–200 °C) et sous pression, en présence d'un catalyseur tel que le dioxyde de titane ou des sels métalliques. Ce type de recyclage chimique présente l'avantage de produire des composés esters pouvant être utilisés dans la fabrication de résines, plastifiants ou intermédiaires chimiques à haute valeur ajoutée. Cependant, cette méthode reste moins répandue que la glycolyse ou l'hydrolyse en raison de sa complexité technique et de son coût [31]

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

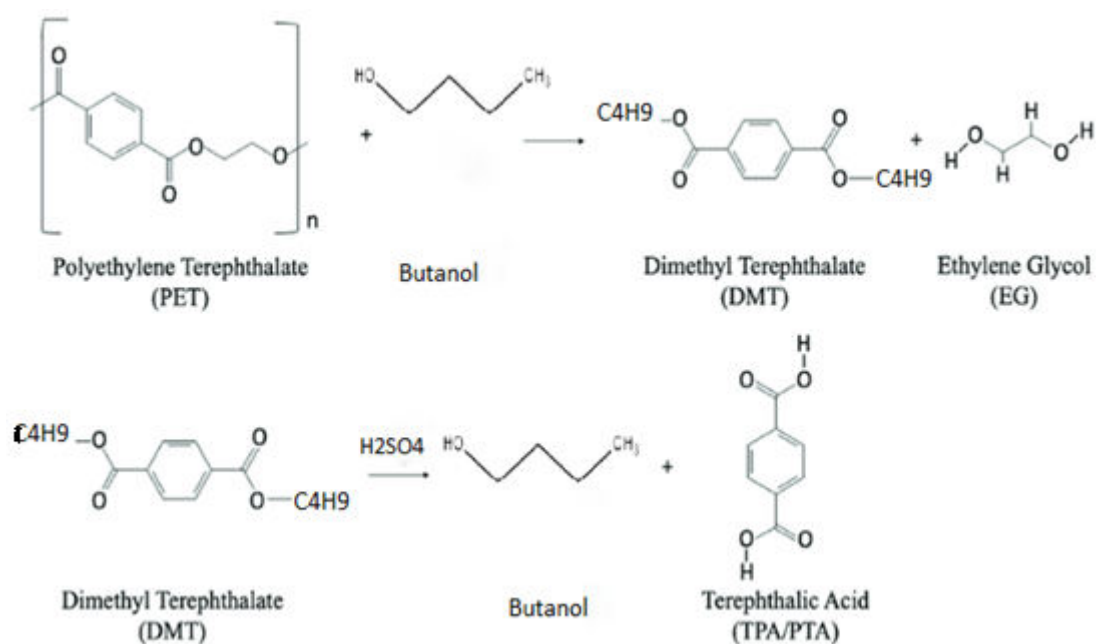


Figure IV.3: Réaction de recyclage chimique du PET via la butanolysé.

IV.4. Dépolymérisation par Hydrolyse

L'hydrolyse est l'une des principales méthodes de dépolymérisation chimique du PET, consistant à rompre les liaisons ester du polymère en présence d'eau ou de vapeur, sous des conditions contrôlées de température et de pression. Cette réaction permet de récupérer les monomères constitutifs du PET, à savoir l'acide téréphthalique (TPA) et l'éthylène glycol (EG). L'hydrolyse peut être effectuée en milieu neutre, acide ou basique, selon la nature du catalyseur utilisé et les objectifs de purification. Bien que cette méthode soit efficace pour obtenir des produits de haute pureté, elle nécessite souvent des conditions sévères (température > 200 °C, pression élevée), ce qui peut limiter son application industrielle à grande échelle en raison de son coût énergétique. Toutefois, l'hydrolyse reste une voie prometteuse dans le cadre d'un recyclage chimique complet et durable du PET.

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

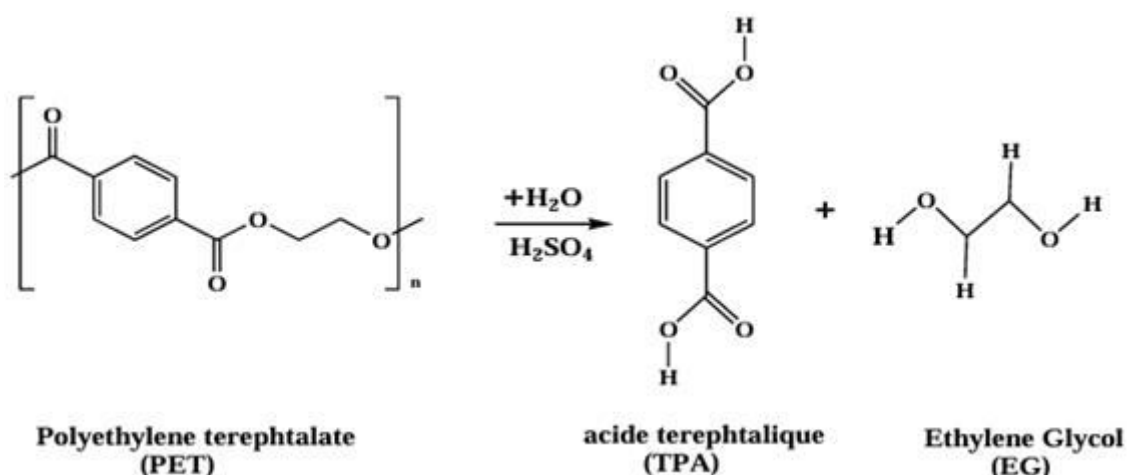


Figure IV.4 : Formule réactionnelle pour la dégradation du PET par hydrolyse [32].

La valorisation chimique du PET, notamment par dépolymérisation, permet de récupérer des monomères utiles comme l'acide téréphthalique (TPA) et l'éthylène glycol (EG). Historiquement, ces réactions se font en présence de catalyseurs homogènes (sels, acides, bases), efficaces mais présentant plusieurs inconvénients : difficulté de séparation, pollution des produits, et non-réutilisabilité.

Pour répondre à ces limites, les catalyseurs hétérogènes sont apparus comme une alternative durable. En particulier, les argiles naturelles, comme la maghnite, modifiées par des ions métalliques (ex. Zn^{2+}), offrent une bonne activité catalytique, une facilité de récupération, et une réutilisation possible, tout en étant écologiques et économiques.

L'utilisation de la maghnite-Zn dans la glycolyse du PET permet ainsi de conjuguer haut rendement, respect de l'environnement, et simplicité opérationnelle, marquant une transition prometteuse de la catalyse homogène vers une catalyse hétérogène verte et efficace.

V. Introduction aux catalyses hétérogènes

La catalyse hétérogène, utilisée dans environ 80 % des procédés industriels, repose sur des catalyseurs solides en contact avec des réactifs liquides ou gazeux. Elle se distingue par la facilité de séparation du catalyseur, sa réutilisation et sa réduction des coûts de purification.

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

Parmi ces catalyseurs, les argiles naturelles comme la maghnite sont particulièrement intéressantes. Grâce à leur structure lamellaire, leur grande surface spécifique et leur acidité modulable, elles sont efficaces dans la polymérisation cationique ainsi que dans la valorisation chimique de polymères, comme la dépolymérisation du PET. Leur abondance, leur faible coût et leur caractère écologique en font des catalyseurs hétérogènes de choix dans les procédés durables [33].

V.1. Généralités sur les argiles

Les argiles sont des matériaux naturels d'origine volcanique, utilisés depuis l'Antiquité. Elles sont majoritairement composées de montmorillonite (>70 %), un silicate d'alumine hydraté à structure feuilletée formée de couches tétraédriques et octaédriques, ce qui leur confère une grande capacité d'échange cationique et des propriétés de gonflement.

Grâce à ces caractéristiques, les argiles trouvent de nombreuses applications industrielles : agents décolorants, additifs dans les industries du papier, des peintures, des cosmétiques, en fonderie, et plus récemment comme catalyseurs hétérogènes dans les procédés chimiques [34-36].

V.2. Structure de minéraux argileux

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant majoritairement à la famille des phyllosilicates, caractérisés par une structure feuilletée bidimensionnelle. Leur formule générale peut être représentée par : (SiO_4, Al_2O_3, nH_2O) . Chaque feuillet élémentaire est constitué de l'empilement de couches tétraédriques (riches en silice) et octaédriques (contenant de l'aluminium ou du magnésium). Ces couches sont maintenues par des liaisons électrostatiques, laissant entre elles un espace interfoliaire (ou interlamellaire), capable d'accueillir des cations échangeables et des molécules d'eau. Cette structure confère aux argiles des propriétés d'échange ionique, de gonflement et de modifiabilité, particulièrement exploitées en catalyse et dans diverses applications industrielles. **Figure V.1 [37-39]**

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

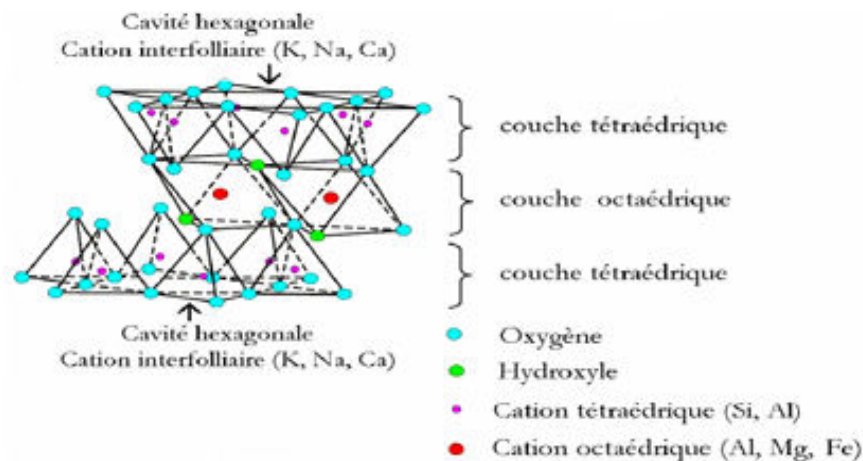


Figure V.1: Schéma d'un feuillet de phyllosilicates

V.2.1. Unités structurales octaédriques

L'unité structurale octaédrique est constituée d'un octaèdre centré par un ion métallique, généralement aluminium (Al³⁺) ou magnésium (Mg²⁺), entouré de six groupes hydroxyles (OH⁻) disposés aux sommets. Ces octaèdres s'associent latéralement pour former des couches planes appelées "couches octaédriques". La liaison entre les couches octaédriques et les couches tétraédriques s'établit par l'intermédiaire des atomes d'oxygène partagés [39].

V.2.2. Unités structurales tétraédriques

L'unité tétraédrique des phyllosilicates se compose d'un ion silicium (Si⁴⁺) entouré de quatre ions oxygène (O²⁻) disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. Trois de ces oxygènes forment une couche hexagonale, tandis que le quatrième appartient à la couche voisine, créant ainsi une structure tridimensionnelle stable. Cette géométrie tétraédrique est essentielle à l'organisation des feuillets dans les minéraux argileux [39].

V.3. Modification des argiles

À l'état naturel, les argiles possèdent des propriétés intéressantes telles qu'une grande surface spécifique, une capacité d'absorption, une capacité d'échange cationique et un pouvoir de gonflement. Pour optimiser ces caractéristiques, des techniques de modification ont été développées. Celles-ci consistent principalement à échanger les

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

cations interfoliaire par d'autres ions plus actifs ou adaptés, dans le but d'améliorer les performances catalytiques ou d'adsorption des argiles.

Parmi les argiles naturelles, la montmorillonite, en raison de sa structure feuilletée et de sa forte capacité d'échange cationique, est l'une des plus utilisées pour des modifications physico-chimiques. Une forme purifiée et activée de cette argile, appelée maghnite.

VI.1. Définition la Maghnite

La maghnite, a suscité un intérêt croissant en raison de ses performances accrues, une montmorillonite naturelle d'origine algérienne, peut être modifiée par échange d'ions métalliques (comme Zn^{2+}) ou activée par traitement acide " Maghnite- H^+ ", un nouveau catalyseur à base de Montmorillonite, qui a été développé au Laboratoire de Chimie des Polymères, a montré des capacités catalytiques remarquables vis-à-vis aux réactions de polymérisation de plusieurs monomères vinyliques et hétérocycliques [40-44], ce qui améliore sa réactivité, sa surface spécifique et ses propriétés catalytiques. Ces caractéristiques en font un catalyseur hétérogène prometteur, notamment dans des procédés de valorisation chimique comme la dépolymérisation du PET.

La maghnite présente un comportement particulier en présence d'eau. Elle possède des propriétés colloïdales, est capable de se disperser facilement dans l'eau et absorbe une grande quantité d'eau, ce qui lui confère une forte capacité de gonflement.

VI.2. Activation de la Maghnite

Activation de la Maghnite

L'activation de la maghnite à l'aide d'acides forts tels que l'acide sulfurique (H_2SO_4), chlorhydrique (HCl) ou nitrique (HNO_3) induit plusieurs modifications physico-chimiques importantes. Ce traitement permet notamment :

- ❖ l'élimination des impuretés, comme le calcaire,
- ❖ la décarbonatation et l'extraction partielle de certains métaux,
- ❖ une augmentation de la porosité de la structure,
- ❖ des altérations structurales incluant des défauts cristallins,
- ❖ la perte ou substitution d'ions hydroxyles (OH^-) du réseau cristallin,

Chapitre II : Valorisation chimique en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène des bouteilles en PET

- ❖ le remplacement partiel de cations comme Zn^{2+} ou Fe^{2+} par des protons (H^+),
- ❖ et la libération de silice amorphe (SiO_2), ce qui contribue à une augmentation significative de l'activité catalytique de l'argile.

VII. Dépolymérisation de PET en présence d'un catalyseur hétérogène

VII. 1. Récupération de l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol par recyclage chimique de PET

Le recyclage chimique du PET repose sur sa dépolymérisation complète en ses monomères constitutifs, à savoir l'acide téréphtalique (TPA) et l'éthylène glycol (EG). Parmi les voies possibles, la glycolyse et l'aminolyse se sont révélées particulièrement efficaces lorsqu'elles sont catalysées par des catalyseurs hétérogènes, tels que la Maghnite modifiée par des ions Zn^{2+} (Maghnite-Zn). Ce processus, représenté dans le Schéma 2, permet une valorisation chimique durable du PET usagé, tout en facilitant la récupération des monomères d'intérêt.

Le recyclage chimique du PET consiste en sa dépolymérisation complète en monomères, principalement l'éthylène glycol (EG) et l'acide téréphtalique (TPA). Les procédés de glycolyse et d'aminolyse, réalisés en présence d'un catalyseur hétérogène tel que la Maghnite-Zn, permettent une valorisation efficace du PET usagé. Ce mécanisme est illustré dans le **Schéma 2**, mettant en évidence la récupération des monomères d'intérêt dans une perspective de recyclage durable.

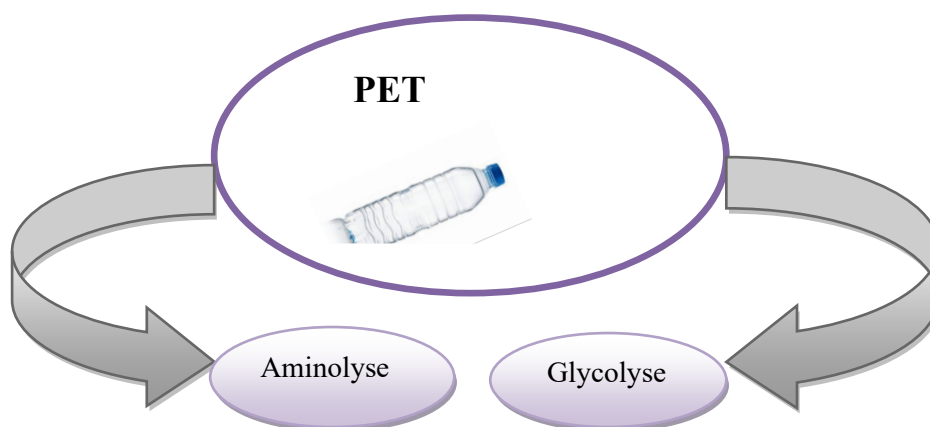


Schéma 2 : Méthodes de recyclage chimique du PET en présence de catalyseurs hétérogènes : glycolyse et aminolyse

- [1] Liu, J. (2015). « Étude des propriétés des polymères », Université de Californie, Los Angeles.
- [2] Fellah, M. (2018). « La Science Des Polymères : Matériaux polymères, Structures, propriétés et applications ». Éditions universitaires européennes
- [3] Tomalia, D. A. Baker, H. Dewald, J. Hall, M. Kallos, G. Martin, S. Roeck, J. Ryder, J. Smith, P. Polym. J, (1985).
- [4]. Liu, J. (2015). « Étude des propriétés des polymères », Université de Californie, Los Angeles
- [5] A. Douillard, Ph Dumazet, B. Chabert et J. Guillet, Polymer, 34, 8, 1702 (1993).
- [6] [PSR 07, a]: <http://www.psrc.usm.edu/french/pet.htm> LES REACTION
- [7] B.D. Favis, J.M. Willis, J. Polym. Sci Part B, 28, 2259 (1990)
- [8]. Iroh J.O., Polymer Data Handbook, édité par Oxford University Press, (1999) PROPRITE TABLEAU MECANIQUE
- [9]. Pennarun, P. Y. (2001). « Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles », (Doctoral dissertation, Université de Reims-Champagne Ardenne).
- 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.
- [10]. Hopewell, J., Dvorak, R., & Kosior, E. (2009). Plastics recycling: challenges and opportunities. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 364(1526), 2115–2126.
- [11] eklablog. [Online]. [http://tpe-recyclage-plastique.eklablog.fr/iii-le-recyclage- du-plastique-c17482493](http://tpe-recyclage-plastique.eklablog.fr/iii-le-recyclage-du-plastique-c17482493)
- [12]- American plastics council, “Resin Identification Codes - Plastic Recycling Codes «American plastics council, “Resin Identification Codes – Plastic Recycling Codes”.
- [13] HartmutSchoenmakers, AndrzejGorak, Distillation: Operation and Applications, 1erédition, Academic Press, 2014.

- [14] HILADO CJ. - Flammability handbook for plastics. Westport (CO), Technomic Publishing Compagny, 1992. 191 p.
- [15] Manahan, S. E. (2000). *Industrial Ecology: Environmental Chemistry and Hazardous Waste*. CRC Press. (Discussion sur les premiers usages d'éthylène glycol comme antigel dans les années 1930.)
- [16] LISTE DES SUBSTANCES D'INTÉRÊT PRIORITAIRE ÉTATDELA SCIENCE ÉTHYLÈNE GLYCOL Environnement Canada Santé Canada Décembre 2000.
- [17] .AEP (Alberta Environmental Protection). 1996. Communication personnelle de G.
- [18].**Hairong Yue, Yujun Zhao, Xinbin Ma and Jinlong Gong**, Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications, *The Royal Society of Chemistry*, 41(11) (2012), 4212-4244.
- [19] .**J. terwengel**. Allocation of industry in the Andean Common Market, 11 editions, Boston The Hague, 1980
- [20] **S. Rebsdatt, D. Mayer**, « Ethylene Oxide », *Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry*, 13^{édition}, Wiley - VCH, 2012.
- [21] **L.Castex, Gilles Lefebvre**, procédé de pétrochimie : les grands intermédiaires oxygénés, 1^{er}édition, TECHNIP, 1986.
- [22] **Levallais Perret**, Ethylène-glycol-Notice technique et fiche de données de sécurité, Compagnie française BASF, 14(5) (1980)1-7.
- [23] [Mémoire de fin d'Études en vue de l'obtention du diplôme de Licence Intitulé PREPARATION D'ACIDE TEREPHTALIQUE ATP A PARTIR DES BOUTEILLES PLASTIQUES PET POUR SAVALORISATION ET SON RECYCLAGE 2018-2019].
- [24] D. S. Achilias, H. H. Redhwi, M. N. Siddiqui, A. K. Nikolaidis, D.N.Bikiaris and G. P. Karayannidis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, 119, 3066.
- [25].**Site web**: [https:// material-properties.org.>fr >acide-terephthalique](https://material-properties.org.>fr >acide-terephthalique) production TPA application.
- [26]. Terephthalic Acid, Dimethyl Terephthalate, and Isophthalic Acid;

- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. –
https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a26_193.pub2
- [27]. Bloom tech (since2008) utilisation industrie.
- [28]. Achilias, D. S., & Karayannidis, G. P. (2004). The chemical recycling of PET in the framework of sustainable development. Water, air and soil pollution: Focus, 4, 385-396.
- [29]. Shukla, S. R., & Harad, A. M. (2006). Aminolysis of polyethylene terephthalat waste. Polymer degradation and stability, 91(8).
- [30]. Crippa, M., & Morico, B. (2019). PET depolymerization: a novel process for plastic Waste chemical recycling. Catalysis, Green Chemistry and Sustainable Energy, 215–229. doi:10.1016/b978-0-444-64337-7.00012.
- [31].
- [32]. Benyathiar, P., Kumar, P., Carpenter, G., Brace, J., & Mishra, D. K. (2022). Polyethylene terephthalate (PET) bottle-to-bottle recycling for the beverage industry: A Review. Polymers, 14(12), 2366.
- [33]. R. Breslow, F. Denonne - « La Chimie aujourd'hui et demain », De Boeck Education, (2001).
- [34]. A. Wooley, R. Symes, A. Clark «encyclopédie des minéraux », (1985).
- [35]. A. Bendjama, "Mémoire de Magister", ENP Alger, (1981).
- [36]. A. Bessix. Environmental Technology.204pp39-41, (2001).
- [37]. M. CHAIBI, Mémoire de Magister, Université d'Es-Senia, Oran, (2004)
- [38]. C. A. Couenne, (traite de céramiques et matériaux minéraux), 7 édition Dunod, Paris, (1975).
- [39]. U. Hoffman, K. Endel, D. Wilm "Kristall struktur and Guellung Von.
- [40]. A. Bendjama. « Etude de la bentonite algérienne : Application à la décoration des huiles», E.N.P, Alger, Thèse de Magister. (1981).
- [41]. M. Makhoulfia. «Utilisation des spectroscopes DRX, RMN du solide, RPE et IR à l'étude des argiles de l'ouest d'Algérie », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran. (1999).
- [42]. Belbachir M., Bensaoula A, Composition and Méthode for Catalysis using

Bentonite, US Patent 7, 094,823 B2. (2006).

[43]. **A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir**, Designed Monomers & Polymers, vol 9. P181 191. (2006).

[44]. **R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir** - polymères 99, p 2397. (2003).

Chapitre III

Partie expérimentale de la synthèse et étude cinétique

De la récupération de l'acide téréphtalique et

L'éthylène glycol à partir de bouteille de PET en présence

d'un Catalyseur homogène et hétérogène.

I. Etude cinétique de la récupération de l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène

L'objectif de ce travail est l'étude cinétique de la récupération de l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol par dépolymérisation de PET (bouteille d'eau) en présence d'un catalyseur homogène et hétérogène, en effectuant différentes méthodes d'expériences.

A cet égard, ce chapitre aborde la présentation des divers produits employés dans le cadre de cette étude, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation.

I.1. Matériels utilisés

*Verrerie (ballon Bicol, Réfrigérant, cristalliseur, verres de montres, éprouvettes béchers, spatules, fioles jaugées, Büchner, pissette, tubes à essai, tige en verre).

*Support élévateur.

*Barreau magnétique.

*Bain de d'huile.

*Papier filtre.

*Papier PH.

*PH mètre.

*Montage de distillation.

*Banc kofler.

I.1.2. Produits utilisés

◆PET fins.

◆Eau distillée, eau glacée.

◆Hydroxyde e sodium NaOH (5M, 4M).

◆Acide sulfurique H₂SO₄ (2M ,3M, 4M).

◆Butanol, éthylène glycol.

◆Argile de Maghnia (Maghnite).

◆ZnCl₂ (0 ,1N).

◆Acide nitrique

◆Les solvants organiques (DMSO, DMF, Éthanol, Chloroforme, acétone).

I.1.3. Appareillage

- *Agitateur à plaque chauffante.
- *Une Balance analytique.
- *Thermomètre.
- *Une étuve (max 500 °C).
- *Spectroscopie infrarouge IR (Cary 630 FTIR)
- * UV
- * RMN
- * DSC
- * ATG
- * DRX

I.2. Différentes marques de Bouteille en PET

Les bouteilles en plastiques PET constituent la principale ressource utilisée pour le recyclage chimique. Le marché Algérien apporte plusieurs marques de bouteilles d'eau (figure I.1), Ils sont plus de 40 marques, dans ce lot, on à, Lala Khedidja, Messäd, Arwa, Saida, Sfid, Ayris, Nestlé, Messerghine...etc.



Figure I.1 : Différentes marques de bouteilles d'eau.

I.3. Préparation les petits morceaux de la PET

La matière utilisée dans cette étude est la bouteille d'eau minérale "Ovitale, Sfid" qui est fabriqué en PET (**Figure I.2**), ces bouteilles ont été collectées de manière sélective à différents point, ensuite soigneusement lavées à l'eau. Après cela, elles ont été débarrassées de tout papier, ainsi que des parties supérieur et inférieur et aussi la partie récipient l'adhésif (la zone de marquage), puis découpées en petites morceaux (fins).



Figure I.2 : Bouteilles d'eau utilisées dans la synthèse.

I.4. Procédés de recyclage chimique de PET

Dans notre étude, on a essayé d'appliquer les différents procédés de recyclage chimique. Le schéma suivant représente ces procédés **Schéma I.1**.

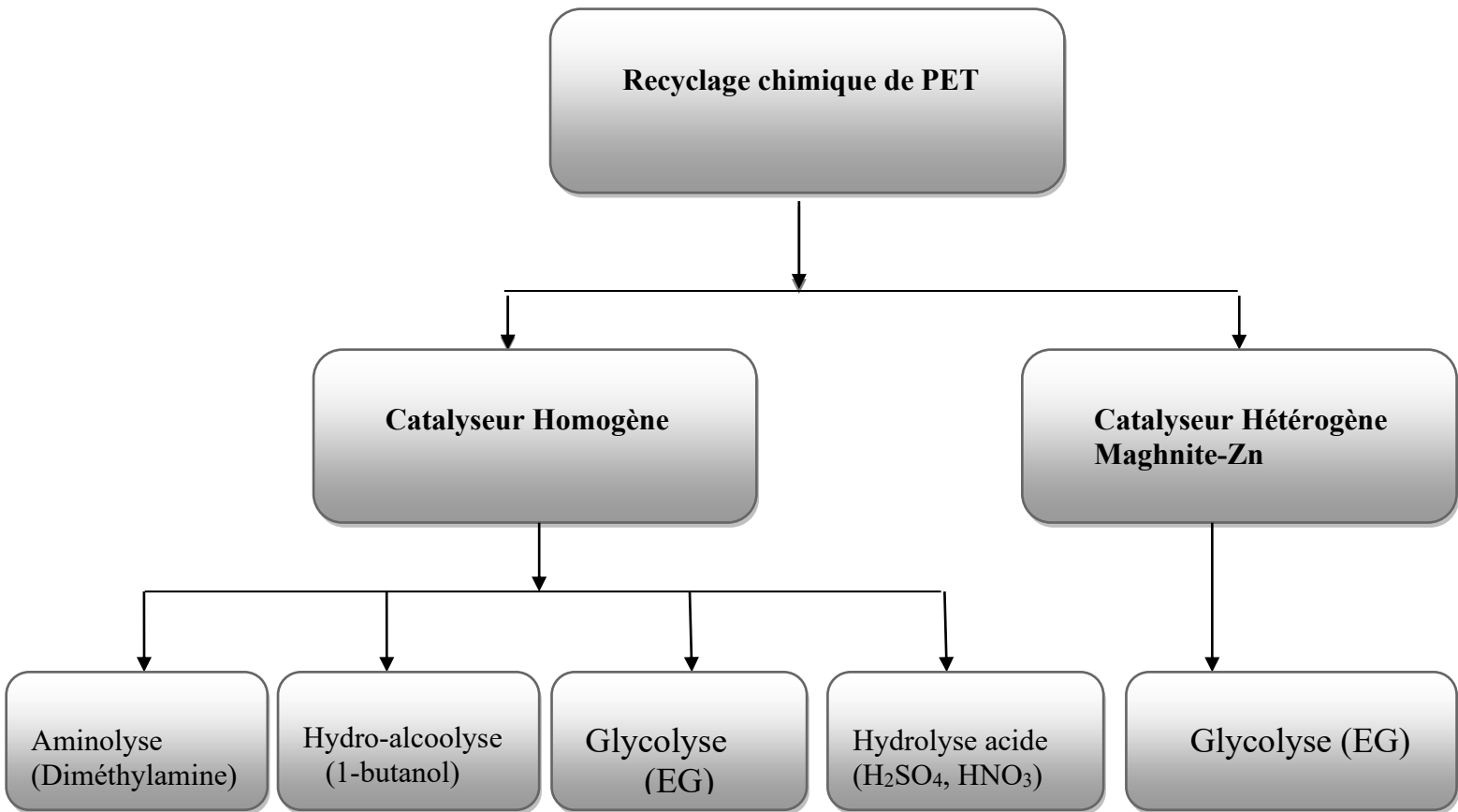


Schéma I.1 : Schéma descriptive de recyclage chimique de PET.

I.5. Méthodes de recyclage chimique de PET en présence d'un catalyseur homogène

Dans cette étude, on identifie quatre méthodes de recyclage chimique de PET.

I.5.1. Première Méthode : Aminolyse

I.5.1.1. Protocole expérimentale 01

• Méthode 1 : Aminolyse en présence de diméthylamine

• Introduire dans un ballon de 250 ml, 3 g des petites morceaux de PET (très fins) ,30 ml de diméthylamine, le mélange et chauffé à $T=180^{\circ}\text{C}$ pendant 1h sous agitation est contrôlée à l'aide de thermomètre.

• on ajoute 50 ml de la solution de NaOH (5M)(10g de NaOH dans 50 ml l'eau) à reflux pendant 24h, ensuite, la filtration de la mélange réactionnel. Dans le filtrat on observe deux couches «couche huileuse contenant le diméthylamine et la deuxième couche est une solution blanche contenant le TPA». La séparation des deux couches ce fait à l'aide d'une ampoule à décanter.

• la couche blanche obtenu est neutralisé par une quantité stœchiométrique d'acide sulfurique jusqu'à un $\text{PH}= 2,5$, suivi par une filtration sur un Büchner, le solide obtenu dissoudre dans le **DMSO**, l'eau distillé est un non solvant pour la récupération d'un solide et sécher dans l'étuve à $T=80^{\circ}\text{C}$ pour obtenir le TPA (l'utilisation du solvant et non solvant est une méthode de purification)

• Méthode 2 : Aminolyse en présence de l'ammoniac

• Introduire dans un ballon de 250 ml, 3 g des petites morceaux de PET (très fins) ,60 ml de ammoniac et 40 ml de éthanol, le mélange et chauffé à température ambiante pendant 24h.

• Après 24h, nous observons que le PET n'est pas réagit alors le rendements et **R=0%**.

Chapitre III: Partie expérimentale



3g Morceaux de PET



30ml diméthylamine

1h



Après en ajoute la solution de NaOH (5M)



Réaction à reflux de l'Aminolyse

Après 24h



Filtration avant la neutralisation

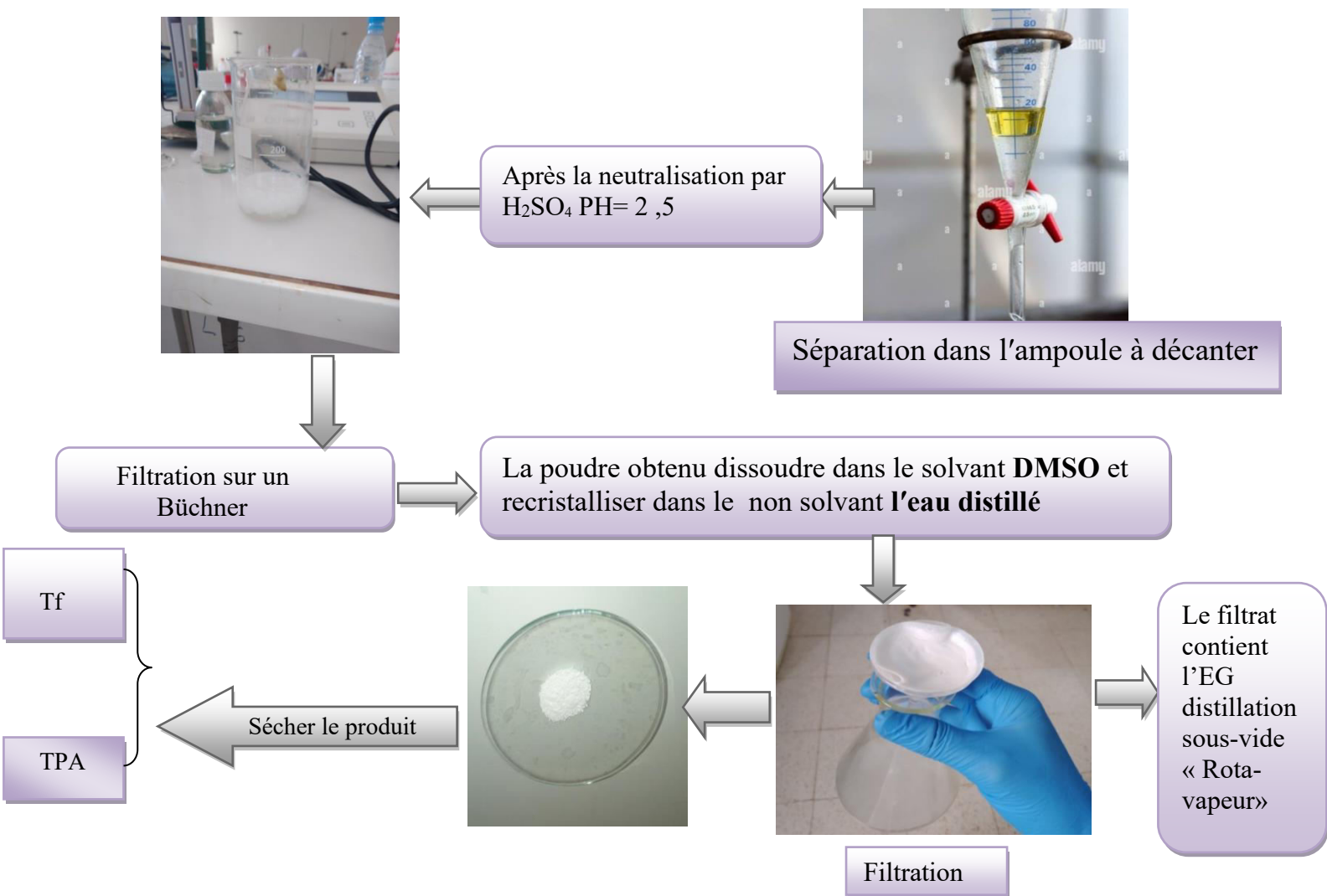


Figure I.3: Étapes de synthèse de TPA par Aminolyse.

Chapitre III: Partie expérimentale

I.5.1.2. Test de solubilité de TPA

Les solvants utilisés pour la solubilisation de TPA sont reportés dans le **tableau I.1** et **Figure I.4**

Tableau I.1 : Test de solubilité de TPA par Aminolyse

Solvants	DMF	DMSO	Éthanol	Eau distillé	Chloroforme
Solubilités	Peut Soluble	Soluble totalement	Insoluble	Insoluble	Insoluble

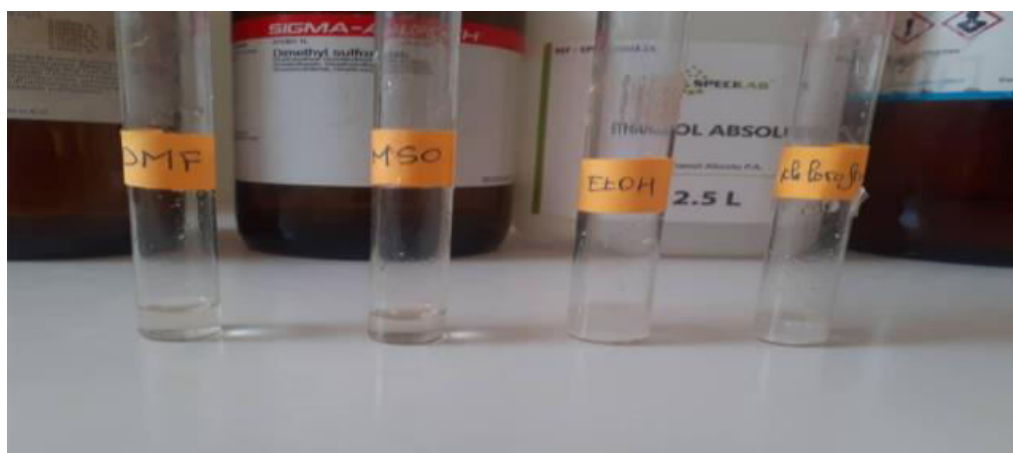


Figure I.4 : Test de solubilité de TPA par Aminolyse.

I.5.1.3. Réaction de récupération de TPA et EG par aminolyse

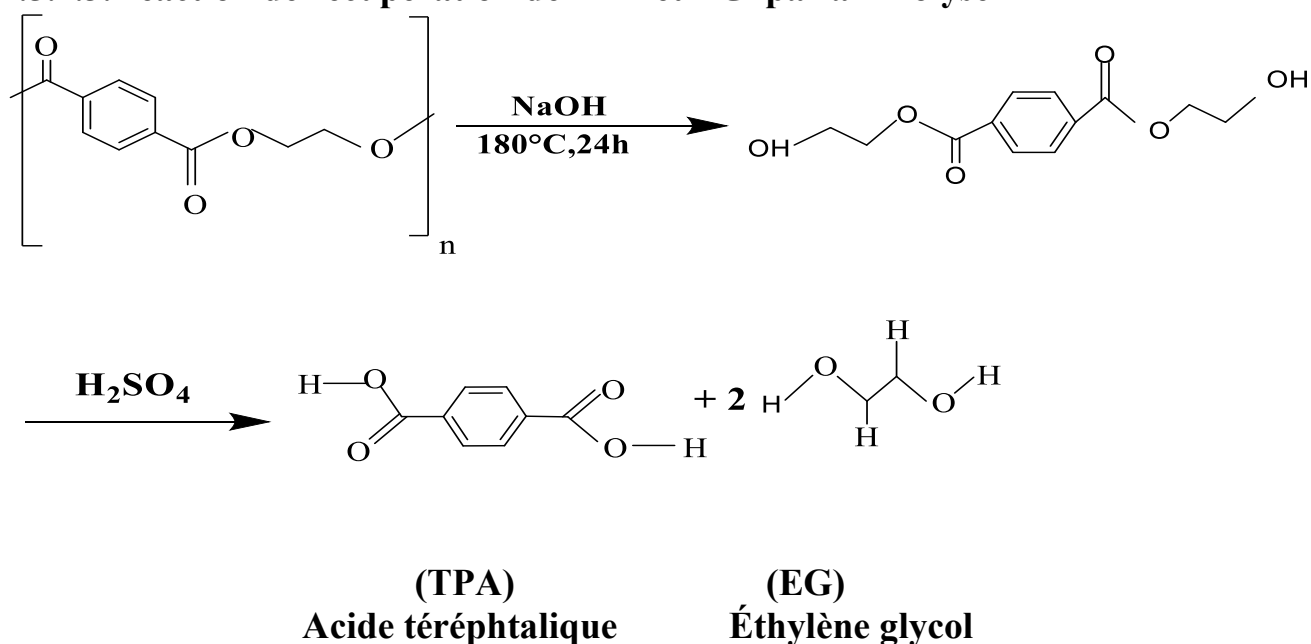


Schéma.2 : Réaction de récupération de TPA et EG par aminolyse

Chapitre III: Partie expérimentale

I.5.1.4. Séparation de l'éthylène glycol par Rota-vapeur

La distillation sous vide par Rota-vapeur constitue une méthode couramment employée grâce à la différence entre les points d'ébullition de l'éthylène glycol (environ 197 °C) et ceux des impuretés fréquentes, telles que l'eau (100 °C). L'utilisation de la distillation sous vide permet de réduire les points d'ébullition tout en limitant les risques de dégradation thermique de l'éthylène glycol, assurant une purification.



Figure I.5: Montage de distillation sous pression « Rota-vapeur »



Figure I.6: l' éthylène glycol présente dans le filtrat des liquides

I.5.1.5. Étude cinétique de TPA

- **Effet de catalyseur NaOH sur le rendement**

Pour étudier l'influence de la quantité de catalyseur sur le rendement, nous avons mené une série d'expérience en modifiant la proportion de catalyseur, les autres conditions

Chapitre III: Partie expérimentale

restent inchangées. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous sur le **tableau I.2**, la **FigureI.7** et la **FigureI.8**

Tableau I.2 : Variation du rendement en fonction de la quantité de NaOH

Expérience	PET	DMA	NaOH	Temps	Rendement de TPA	Rendement d'EG
E	3g	30ml	10g	24h	60%	25%
E1	3g	30ml	6g	24h	56,74%	21,60%
E2	3g	30ml	4g	24h	55,56%	20,40%
E3	3g	30ml	2g	24h	13,08%	7,08%

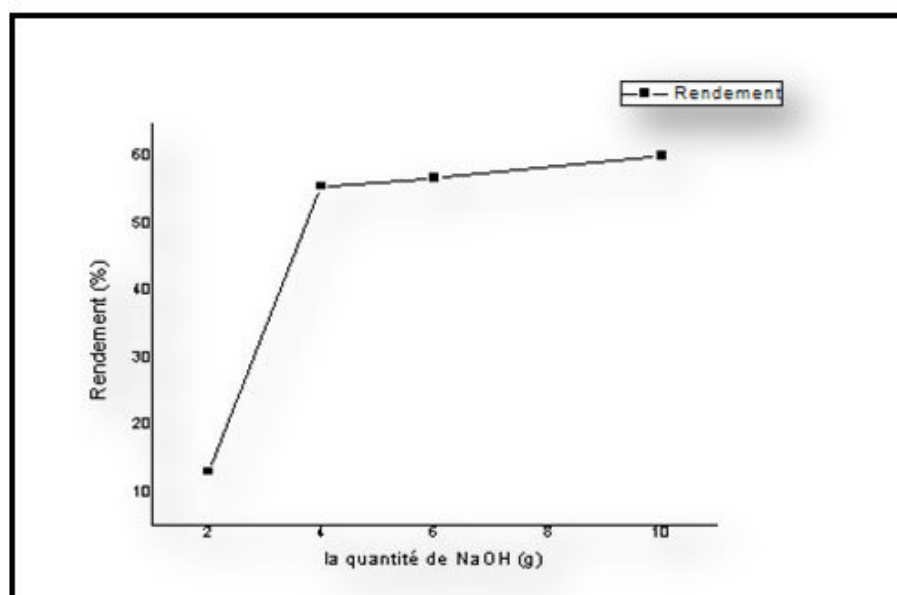


Figure I.7 : Evolution du rendement de TPA en fonction de la quantité catalyseur.

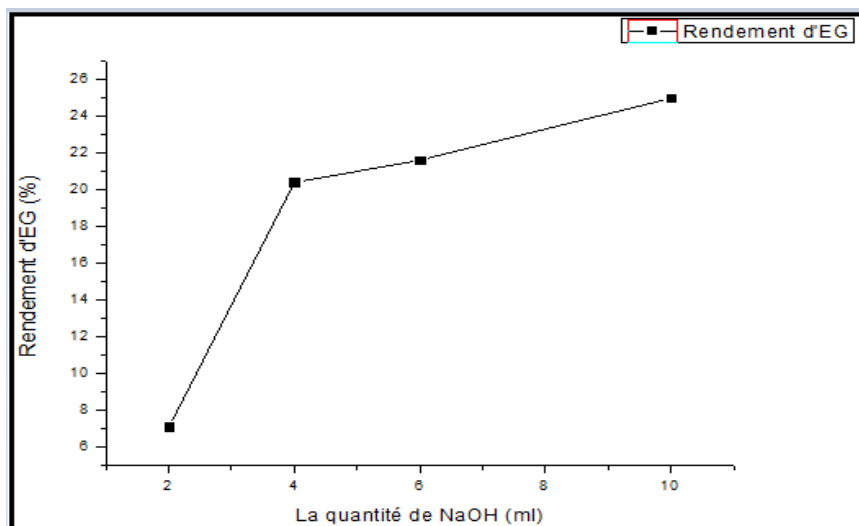


Figure I.8 : Evolution du rendement d'EG en fonction de la quantité catalyseur

D'après la **figureI.7**, **figureI.8** et le **tableauI.2** on remarque que le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de NaOH jusqu'à atteindre une valeur de TPA (60%) et d'EG (25%) de rendement pour une quantité de NaOH (10g).

I.5.1.6.Caractérisation des produits obtenus

1. Principe de la spectroscopie IR

Le principe de la spectroscopie IR repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire, cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement Infrarouge par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde, typiquement de 4000 à 400 cm^{-1}

Le résultat est un spectre qui donne une empreinte chimique distinctive qui peut être utilisé pour visualiser et identifier des échantillons organiques et inorganiques



Figure I.9:Appareil de l'infrarouge Agilent technologies Cary 630 FTIR

Chapitre III: Partie expérimentale

- **Spectre infrarouge de TPA (théorique)**

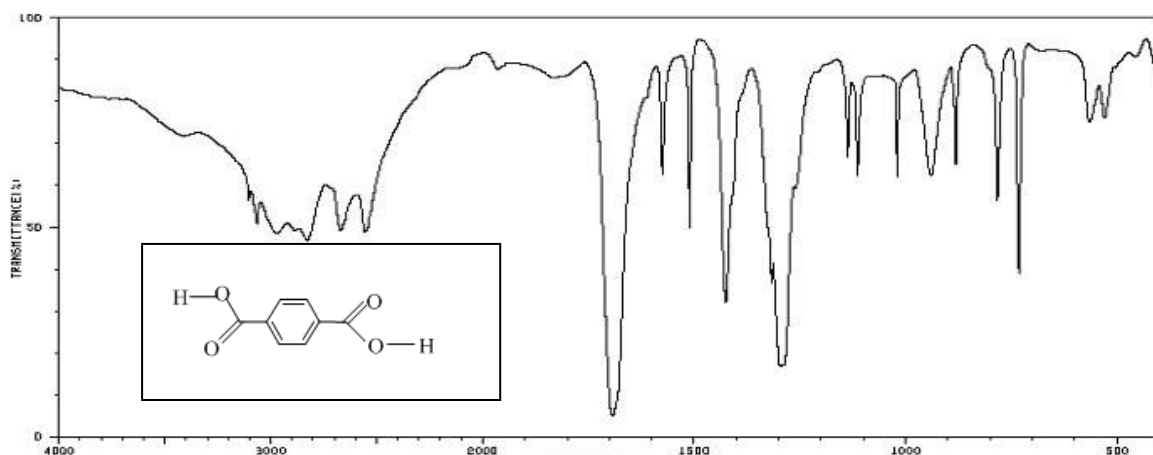


Figure I.10: Spectre IR théorique de l'acide téréphthalique.

- **Spectre infrarouge de TPA par Agilent technologies Cary 630 FTIR (expérimentale).**

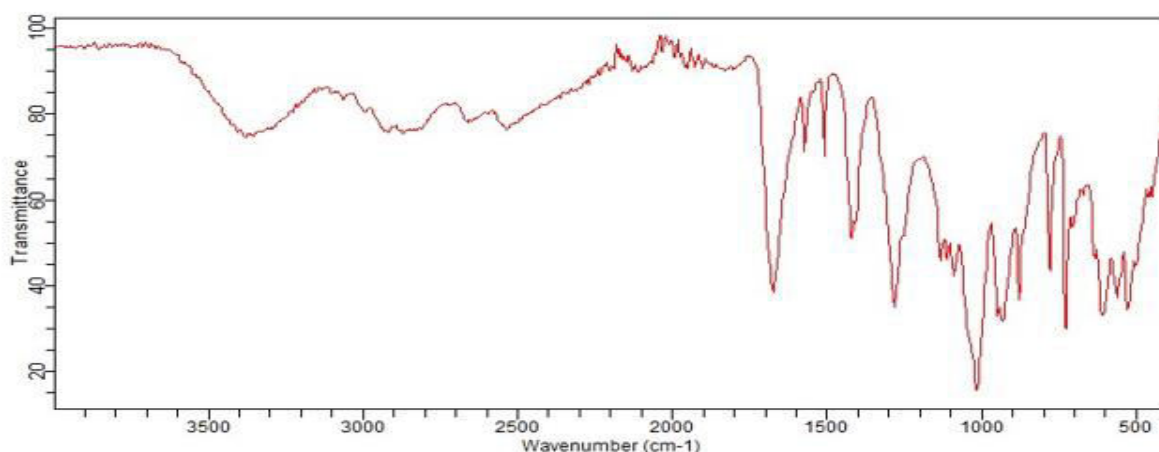


Figure I.11 : spectre IR de l'acide téréphthalique obtenu par aminolyse.

Dans le **Tableau I.3**, nous citons les différentes bandes et leurs fréquences du TPA

Tableau I.3 : Différentes bandes de vibration et leur fréquence en cm^{-1} des groupements caractéristiques de TPA obtenu par Aminolyse.

Groupement	ν Expérimentales en cm^{-1}	ν Théorique en cm^{-1}
O-H (carboxylique)	2557,5 - 2667,5	2500-3500
C=O (carboxylique)	1687,6	1680-1710
C=C (aromatique)	1510,2 - 1557,2	1450-1600
C-O (carboxylique)	1257,5 - 1290,3	1200-1300
C-H (aromatique)	732,9 - 883,3	700-900
C-C (aliphatique)	783 - 1020,3	750-1100

- Spectre IR d'éthylène glycol (théorique)

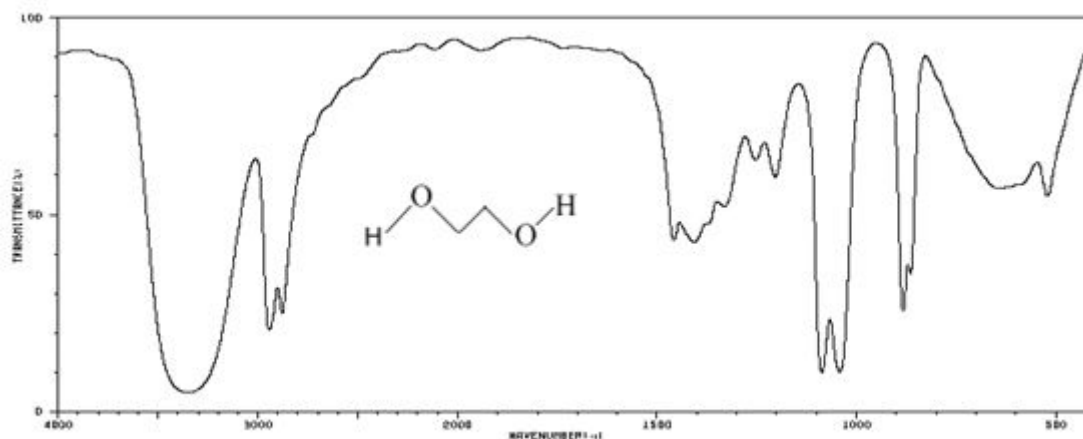


Figure I.12: Spectre infrarouge théorique de l'éthylène glycol

- Spectre IR d'éthylène glycol par Agilent technologies Cary 630 FTIR (expérimentale).

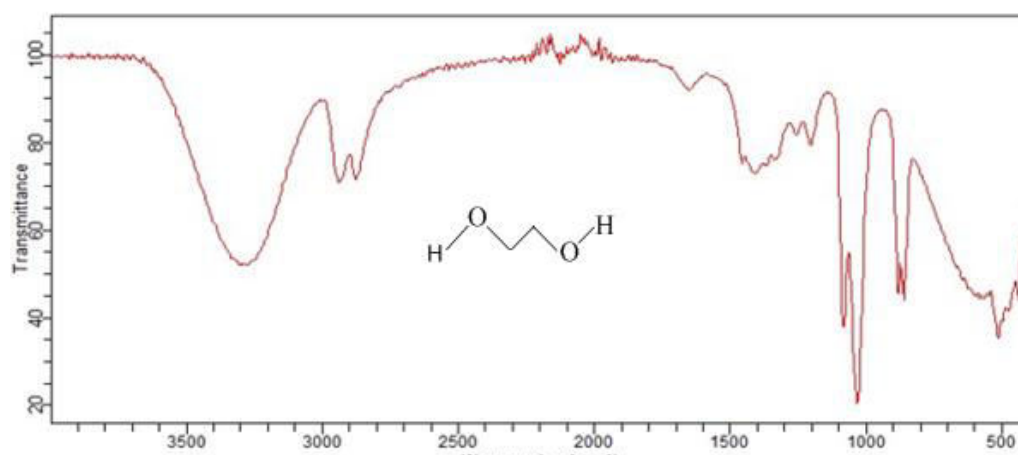


Figure I.13 : spectre infrarouge de l'éthylène glycol par Aminolyse.

Tableau I.4 : Différentes bandes de vibration et leurs fréquences en cm^{-1} de l'éthylène glycol obtenu par Aminolyse

Groupements	ν expérimental en cm^{-1}	ν Théorie en cm^{-1}
O-H (alcool)	3200-3400	3200-3600
C-O (alcool)	1000-1100	1000-1260
C-H (alkyl)	2800-2900	2800-3000
CH_2 (Alkyl)	1300-1490	1400-1500

2. Principe de l'UV- visible

Le principe de la spectroscopie UV-Visible repose sur l'absorption de la lumière ultraviolette (UV) et visible par les molécules.

- Certaines longueurs d'onde sont absorbées par la substance.
- Cette absorption correspond à une transition électronique : un électron passe d'un état fondamental (niveau d'énergie bas) à un état excité (niveau d'énergie plus élevé).
- La quantité de lumière absorbée est mesurée en fonction de la longueur d'onde, ce qui donne un spectre d'absorption UV-Visible.

- **Spectre UV-Visible de TPA par UV-2401PC (expérimentale).**

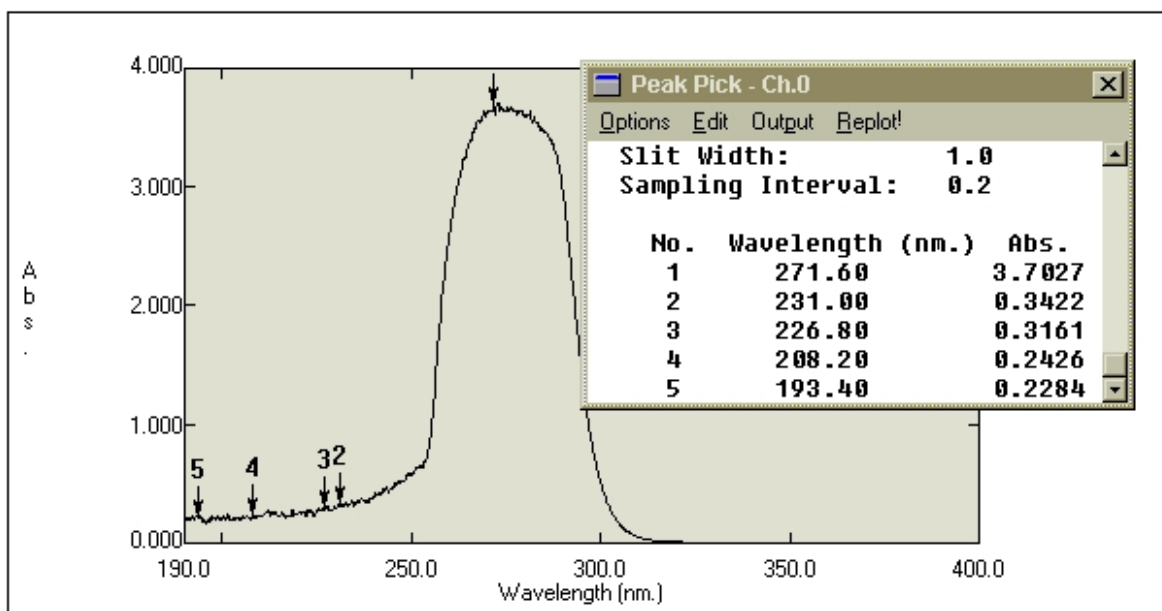


Figure I.14 : spectre UV-Visible de TPA par Aminolyse.

Le spectre UV visible que vous avez fourni correspond à une analyse par spectrophotométrie UV-Vis de l'acide téréphtalique (TPA) obtenu par aminolyse.

Interprétation de spectre

1. Identification du pic principal

- Le pic principal est situé à **271,60 nm** avec une **absorbance maximale de 3,78**, ce qui indique une forte absorption dans cette région.
- Ce pic correspond à une transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ dans le noyau aromatique du TPA, typique des composés aromatiques conjugués.

Chapitre III: Partie expérimentale

2. Des pics secondaires apparaissent le **Tableau I.5**

Tableau I.5 : différentes bandes de vibration et des fréquences exprimées en (nm) de TPA par Aminolyse

Longueur d'onde (nm)	Absorbance
231,08	0,34
226,80	0,31
205,50	0,31
193,48	0,23

- Ces pics peuvent être associés à d'autres transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ plus énergétiques, souvent dues à des groupements carbonyle ou à d'autres groupements conjugués dans la molécule.
- **Spectre UV-Visible d'EG par UV-2401PC (expérimentale).**

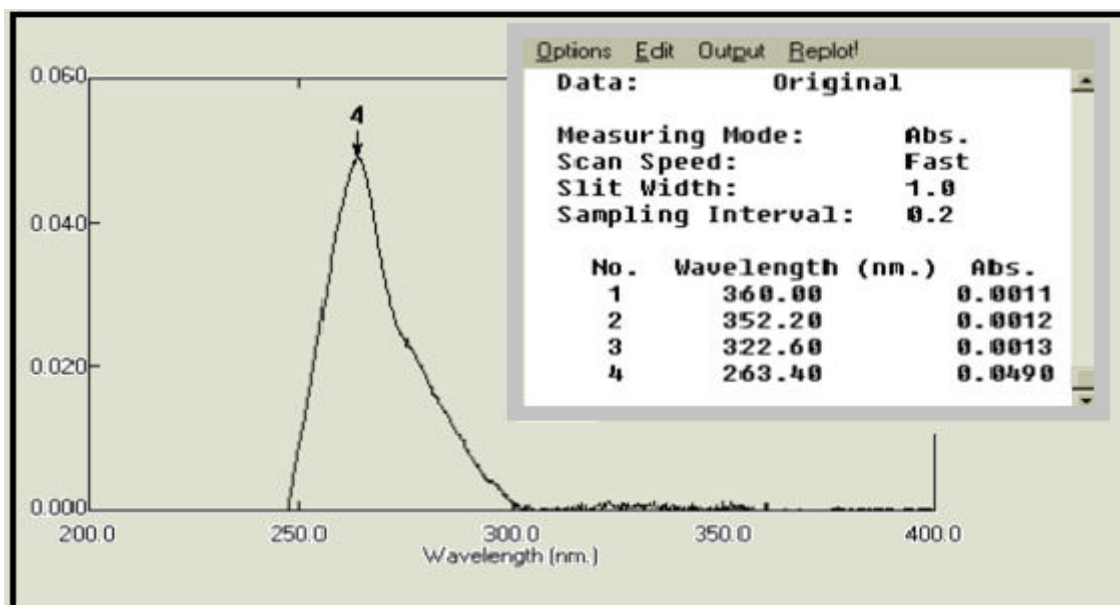


Figure I.15 : Spectre UV-visible d'EG obtenu par Aminolyse

Chapitre III: Partie expérimentale

Interprétation de spectre

Tableau I.6: Synthèse des différentes bandes de vibration et des fréquences exprimées en (nm) Des groupements fonctionnels caractéristiques d'EG obtenu par Aminolyse

Pic n°	Longueur d'onde (nm)	Absorbance
1	360.00	0.0011
2	352.20	0.0012
3	322.60	0.0013
4	263.40	0.0490

- **Le seul pic significatif est à 263,40 nm** avec une absorbance notable (0,0490).
- Les autres pics ont des absorbances très faibles ($< 0,002$), ce qui les rend négligeables ou peu exploitables analytiquement.
- Le **pic à 263,40 nm** correspond à une **transition électronique $n \rightarrow \sigma^*$** typique des molécules contenant des groupes hydroxyles $-OH$ (comme l'éthylène glycol).
- **Pas de transitions $\pi \rightarrow \pi^*$** (typiques des doubles liaisons ou cycles aromatiques), ce qui est logique car l'éthylène glycol ne contient pas de tels systèmes conjugués.

I.5.1.7. Résultat et observations de la synthèse du TPA et l'EG obtenu par Aminolyse

- Les produits obtenus par la synthèse de PET sont le **TPA** et **L'éthylène glycol**, le TPA est une poudre blanche d'une masse expérimentale égale **0,2 g**, de rendement **R=60%** et **L'éthylène glycol** est un liquide incolore « transparent » de faible rendement.
- La température de fusion de l'appareil Banc Kofler ne dépasse pas 260°C et la température de fusion de notre produit « l'acide téréphtalique » est de 300°C.
- Solubilité : le TPA est soluble totalement dans le **DMSO** et peut soluble dans le **DMF** et insoluble dans **l'éthanol**, **l'eau distillé** et le **chloroforme**.

Interprétation

- Le rendement augment avec l'augmentation de NaOH jusqu'à atteindre une valeur de **60%** de TPA par la méthode de L'aminolyse et lorsque la quantité de NaOH diminue alors le rendement diminue « rendement faible », dans les conditions expérimentales utilisées ; la température 180°C et le temps de réaction 24h. Cela pourrait être optimisé en ajustant la quantité de la base NaOH, la température, ou le temps de réaction.
- La spectroscopie IR montre des bandes correspondant aux groupements fonctionnels attendus pour le **TPA** et **l'EG** confirmant la réussite de la réaction d'aminolyse.
- L'aminolyse d'un polymère contenant des unités TPA (PET) libère le TPA sous forme libre.
- Le pic fort à 271,60 nm confirme la présence du noyau aromatique du TPA libre après aminolyse.
- L'éthylène glycol présente un pic d'absorption significatif à 263,40 nm, avec une absorbance de 0,0490. Ce pic correspond probablement à une transition $n \rightarrow \sigma^*$ due aux doublets non liants des atomes d'oxygène présents dans les groupes hydroxyles

Chapitre III: Partie expérimentale

En conclure, on a deux méthodes d'aminolyse la première méthode en présence de diméthylamine est viable pour recycler le PET en TPA et Éthylène glycol par contre la deuxième méthode en présence d'ammoniac n'est pas fiable. Même si la méthode actuelle est fonctionnelle, des améliorations restent possibles pour en accroître l'efficacité et maximiser le rendement du processus.

- Le spectre UV-Vis montre une forte absorption caractéristique à 271,6 nm, confirmant la présence d'acide téréphtalique dans l'échantillon après aminolyse. Ce type d'analyse est couramment utilisé pour quantifier le TPA libéré à l'aide d'une courbe d'étalonnage.
- Le spectre UV-visible de l'éthylène glycol présente un pic d'absorption significatif à 263,40 nm, avec une absorbance de 0,0490. Ce pic correspond probablement à une transition $n \rightarrow \sigma^*$ due aux doublets non liants des atomes d'oxygène présents dans les groupes hydroxyles. Les autres pics, bien que détectés, présentent des absorbances trop faibles pour être considérés comme significatifs. Cela confirme que l'éthylène glycol, ne contenant pas de systèmes conjugués

I.5.2. Deuxième méthode : Hydrolyse acide

I.5.2.1. Protocole expérimentale 02

Méthode 01 : Hydrolyse acide en présence de H₂SO₄

- Introduire dans un ballon de 250 ml, 5g de PET des petites morceaux (très fins) 25ml d'acide sulfurique H₂SO₄, le mélange et chauffé à T=90°C pendant 50 min sous agitation est contrôlée à l'aide de thermomètre, formation d'un marron liquide contenant du TPA.
- Ensuite neutralisé le liquide par solution de soude (5M) jusqu'à le PH=2,5 Après filtration, le mélange a été filtré.
- Ensuite le solide obtenu à dissoudre dans « DMSO » soluble totalement après la ré-précipité de TPA par non solvant «acétone».
- Après la filtration et sécher dans l'étuve à T=80°C. Un solide blanc TPA (figure I.16).

Méthode 02 : Hydrolyse acide en présence de HNO₃

- Introduire dans un ballon de 250 ml, g de PET des petites morceaux (très fins) ,15 ml d'acide nitrique et 40 ml, le mélange te chauffé à température ambiante (élevé) pendant 1 h.
- Après le temps nous remarquons que le PET n'est pas réagit alors le rendements et R=0%.

Chapitre III: Partie expérimentale



Morceaux de PET



Acide sulfurique



Réaction à reflux d'Hydrolyse

Après 50min



Après la neutralisation PH=2,5

Neutralisation par
5M de NaOH



Préparation 5M NaOH



Liquide marron contenant le TPA

Chapitre III: Partie expérimentale

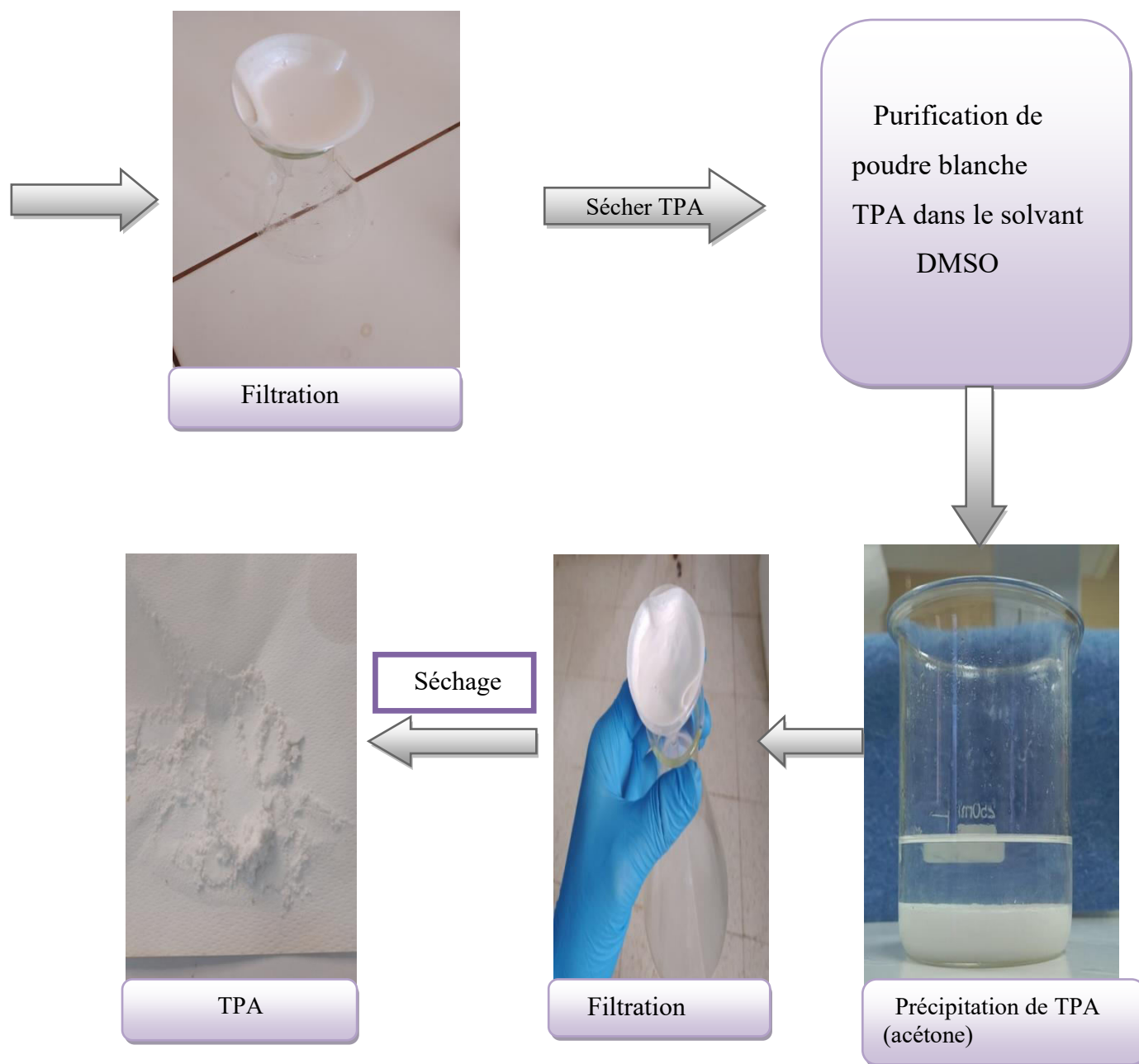


Figure I.16 : Étapes de synthèse de TPA par hydrolyse acide.

Chapitre III: Partie expérimentale

I.5.2.2 .Test de solubilité

Les solvants utilisés pour la solubilisation de TPA sont reportées dans le **tableau I.8** et **FigureI.17**.

Tableau I.7 : Test de solubilité de TPA par Hydrolyse acide.

Solvants	DMSO	DMF	Ethanol	Acétone
Solubilité	Soluble	Peut soluble	Insoluble	Insoluble

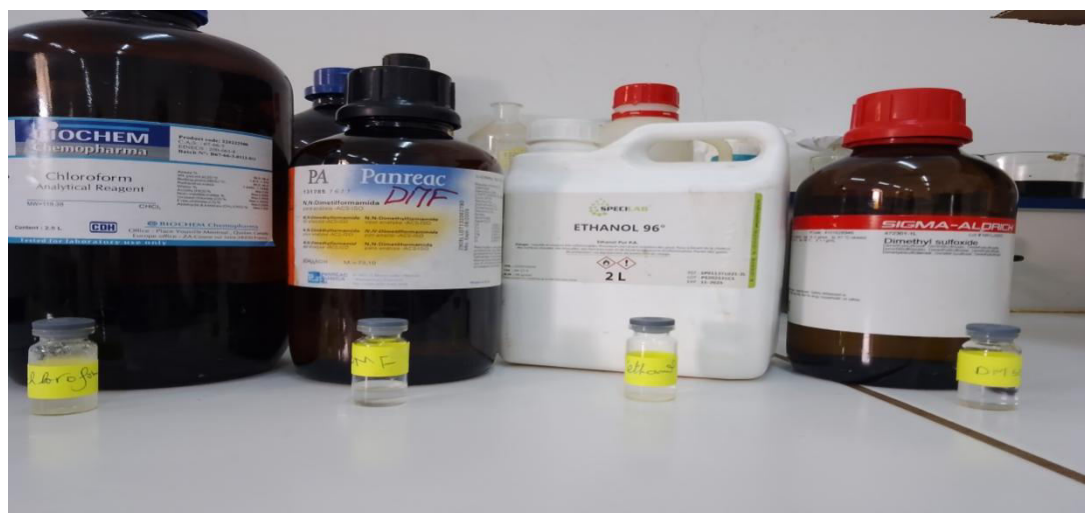


Figure I.17 : Test de solubilité de TPA par hydrolyse acide.

I.5.2.3. Réaction de récupération de TPA par hydrolyse acide

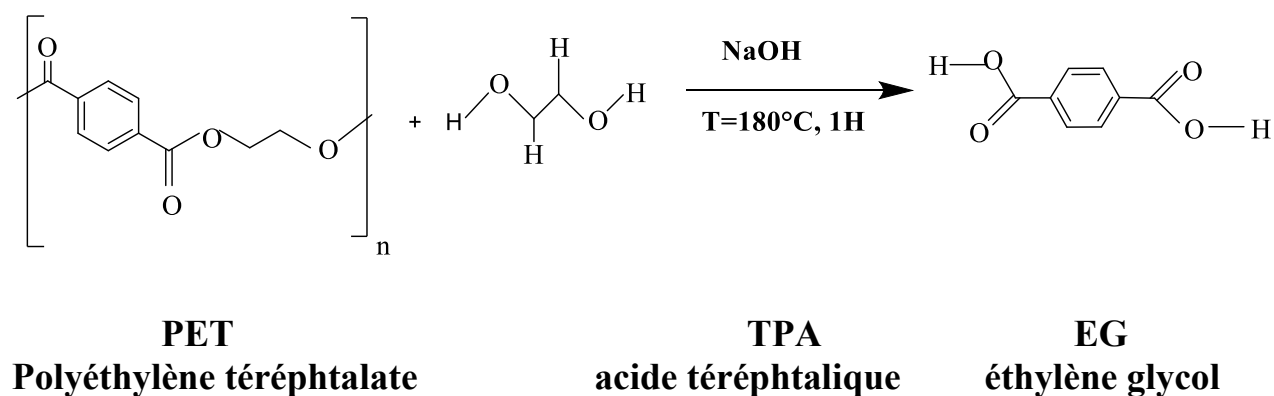


Schéma.3 : Réaction de récupération de TPA par hydrolyse acide

I.5.2.3. Séparation de l'éthylène glycol par Rota-vapeur

❖ Distillation sous pression« Rota-vapeur»

La distillation sous pression constitue une méthode couramment employée grâce à la différence notable entre les points d'ébullition de l'éthylène glycol (environ 197 °C) et ceux des impuretés fréquentes, telles que l'eau (100 °C). L'acide sulfurique et le NaOH restent dans le ballon car ces deux derniers possédants successivement des points d'ébullition élevée. (337 °C, H₂SO₄) et (1388°C, NaOH)



Figure I.18: montage de Distillation sous pression« Rota-vapeur».

I.5.2.4 Étude cinétique

❖ Effet de volume de l'acide sulfurique

Afin de connaître l'effet de volume de l'acide sulfurique sur le rendement, on a réalisé une série d'expériences avec différentes durées de temps selon la disparition du PET dans l'acide, à une température de 90°C en faisant varier les quantités d'acide sulfurique. Les résultats obtenus sont illustrés sur le **tableau I.8**, la **figure I.19** et la **figure I.20**.

Tableau I.8 : variation du rendement en fonction de volume d'acide sulfurique

Expérience	PET (g)	H ₂ SO ₄ (ml)	NaOH (M)	Temps	Rendement de TPA(%)	Rendement D'EG(%)
E	5	25	5	30min	65,22	14,86
E1	5	20	5	50min	61,52	11,16
E2	5	15	5	1h	30	5,44

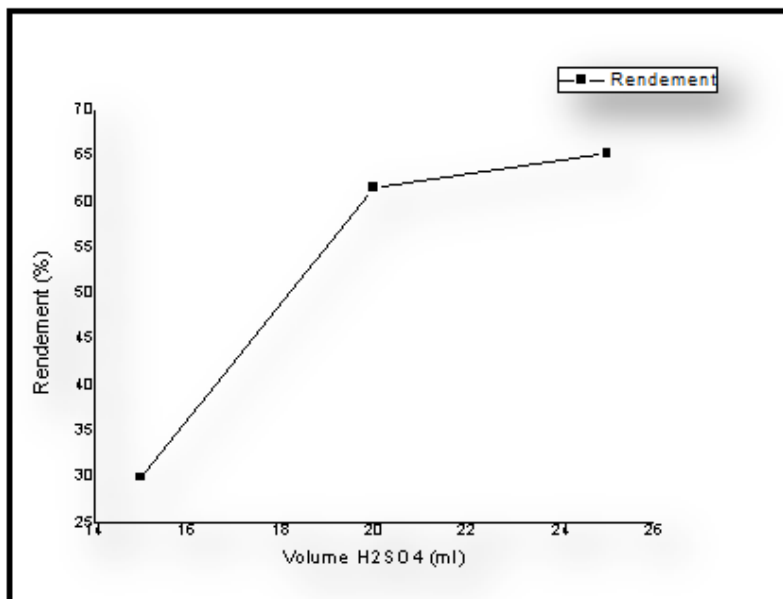


Figure I.19 : variation du rendement de TPA en fonction de volume de H₂SO₄.

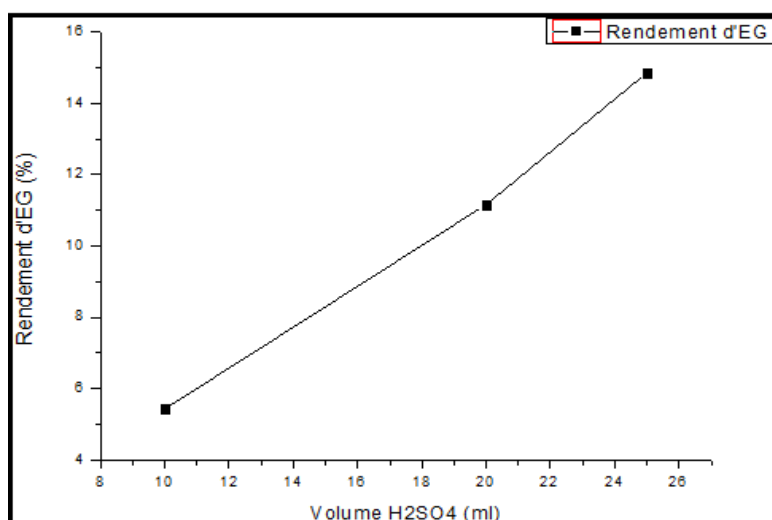


Figure I.20 : variation du rendement d'EG en fonction de volume de H₂SO₄

- D'après la **figure I.19**, **figure I.20** et le **tableau I.8** on remarque que le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de H₂SO₄ jusqu'à atteindre une valeur de TPA (**65,22 %**) et d'EG, de rendement pour une quantité de H₂SO₄ (**25ml**).

Chapitre III: Partie expérimentale

I.5.2.5. Caractérisation des produits obtenus

- Spectre infrarouge de TPA par Agilent technologies Cary 630 FTIR (expérimentale)

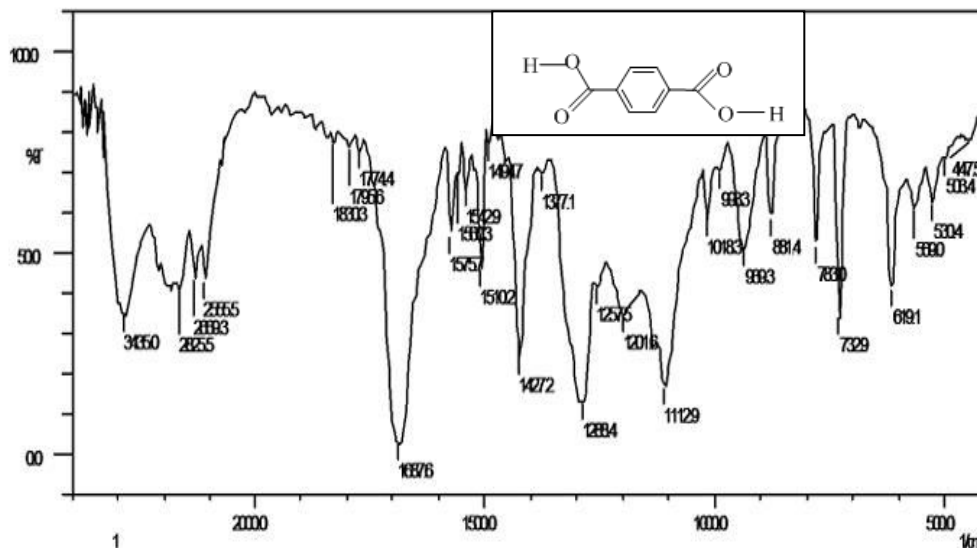


Figure I.21: spectre IR de l'acide téréphtalique obtenu par Hydrolyse acide.

➤ Dans Le tableau I.9 nous citons les bandes et leurs fréquences du TPA

Tableau I.9: Différentes bandes de vibration et leur fréquence en cm⁻¹ des groupements caractéristiques de TPA obtenu par Hydrolyse acide.

Groupement	ν Expérimentales en cm ⁻¹	ν Théorique en cm ⁻¹
O-H (carboxylique)	2555,5 - 2825,5	2500-3500
C=O (carboxylique)	1687,6	1680-1710
C=C (aromatique)	1494,7 - 1575,7	1450-1600
C-O (carboxylique)	1201,6 - 1288,6	1200-1300
C-H (aromatique)	732,4 - 881,4	700-900
C-C (aliphatique)	783 - 1018,3	750-1100

Chapitre III: Partie expérimentale

- Spectre IR d'éthylène glycol par Agilent technologies Cary 630 FTIR (expérimentale).

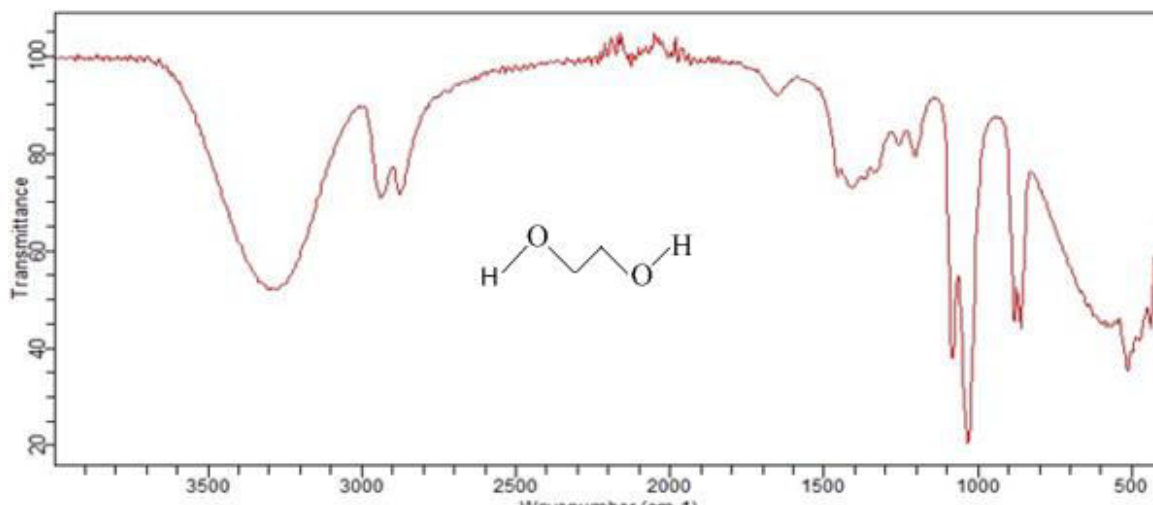


Figure I.22: spectre infrarouge de l'éthylène glycol par Hydrolyse acide.

Tableau I.10 : Différentes bandes de vibration et des fréquences exprimées en cm^{-1}
Des groupements fonctionnels caractéristiques de l'éthylène glycol obtenu par Hydrolyse acide.

Groupements	ν expérimental en cm^{-1}	ν Théorie en cm^{-1}
O-H (alcool)	3200-3400	3200-3600
C-O (alcool)	1000-1100	1000-1260
C-H (alkyl)	2800-2900	2800-3000
CH_2 (Alkyl)	1300-1490	1400-1500

- Spectre UV-Visible de TPA (expérimentale).

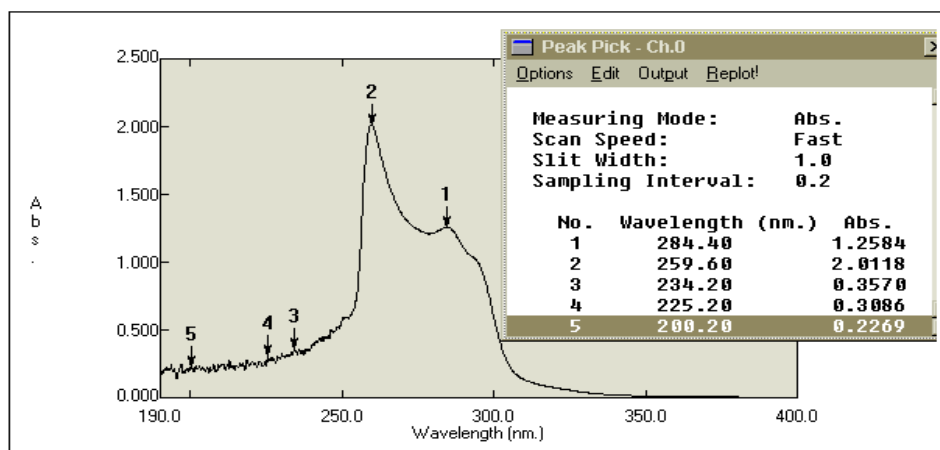


Figure I.23 : spectre UV-Visible de TPA par Hydrolyse acide.

Chapitre III: Partie expérimentale

Tableau I.11 : différentes bandes de vibration et des fréquences exprimées en (nm) de TPA par Hydrolyse acide

Longueur d'onde (nm)	Absorbance
284.40	1.2584
259.60	2.0118
234.20	0.3570
225.20	0.3086
200.20	0,2269

Interprétation

L'acide téréphtalique est un composé aromatique (acide benzène-1,4-dicarboxylique), donc il montre une forte absorption UV due à :

- Les transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ dans le cycle aromatique.
- Les groupes carboxyliques (-COOH) peuvent également induire une légère absorption par $n \rightarrow \pi^*$.

Pics principaux :

- **259.6 nm (Abs = 2.01)** : Transition $\pi \rightarrow \pi^*$ typique d'un système aromatique substitué (cycle benzénique avec groupements -COOH).
- **284.0 nm (Abs = 1.25)** : Probablement aussi une $\pi \rightarrow \pi^*$ décalée, influencée par les effets des groupements carboxyliques.
- **234.2, 225.2, 209.2 nm** : Transitions secondaires, peuvent correspondre à des transitions électroniques supplémentaires ou à des impuretés/traces.

I.5.2.6. Résultat et observations de la synthèse du TPA et L'Éthylène glycol par Hydrolyse acide

- Le rendement de TPA augmente avec l'augmentation du volume de H_2SO_4 (**65,22 %**) avec une masse exp égale à **2,7 g** et d'un liquide incolore est **L'éthylène glycol**.
- Solubilité : peu soluble dans le DMF, soluble dans le DMSO et insoluble dans l'éthanol, le Chloroforme, l'eau et l'acétone.
- L'acide téréphtalique à une température de fusion **300 °C**.
- L'apparition des bandes caractéristiques des groupes fonctionnels spécifiques par l'analyse spectroscopie infrarouge (IR) confirme la structure du TPA et EG
- L'analyse révèle également la présence éventuelle d'impuretés, soulignant la nécessité d'une étape de purification supplémentaire.

- **Conclusion** : cette méthode montre que l'hydrolyse acide est une méthode fiable pour recycler le PET pour obtenir le TPA et l'EG.
- Spectre d'UV confirme la présence de **TPA**, caractérisé par des pics d'absorbance intenses autour de **259-284 nm**, correspondant aux transitions électroniques aromatiques. Cela indique que l'hydrolyse acide du PET a effectivement libéré du TPA, qui absorbe fortement dans l'UV.

I.5.3 Troisième méthode : Glycolyse

I.5.3.1 Protocole expérimentale

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

Le ballon a été laissé à refroidir à l'air libre, puis on le place dans un bain d'eau glacée. Après refroidissement du ballon, on ajoute progressivement une solution d'acide sulfurique de concentration (4M) pour neutraliser le mélange jusqu'à ce que le pH devienne 6,5, ensuite nous acidifions le milieu jusqu'à ce que le pH = 2,5, nous obtenons un précipité de TPA (acide téréphtalique), la dernière étape se termine par une filtration et séchage.

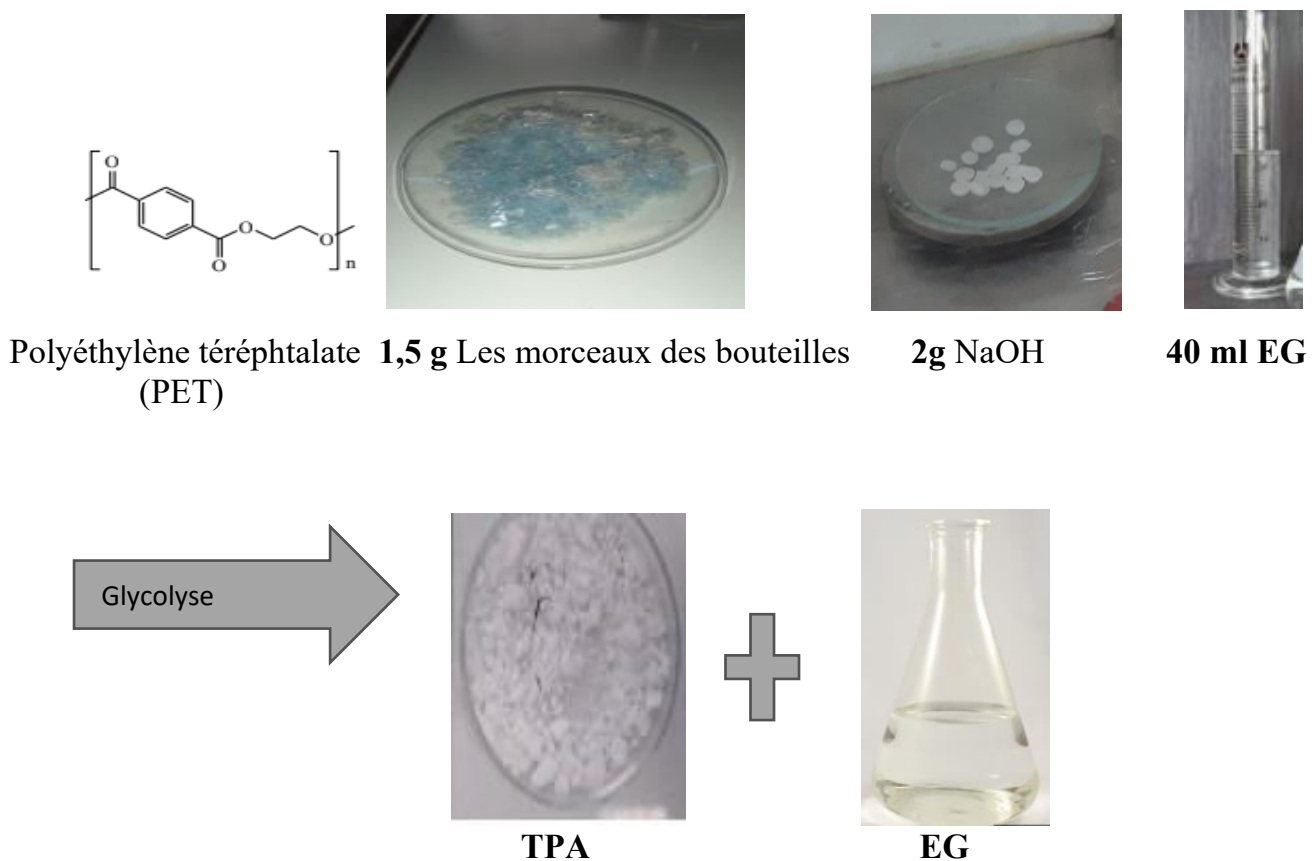


Figure I.24 : Dépolymérisation de PET

Chapitre III: Partie expérimentale

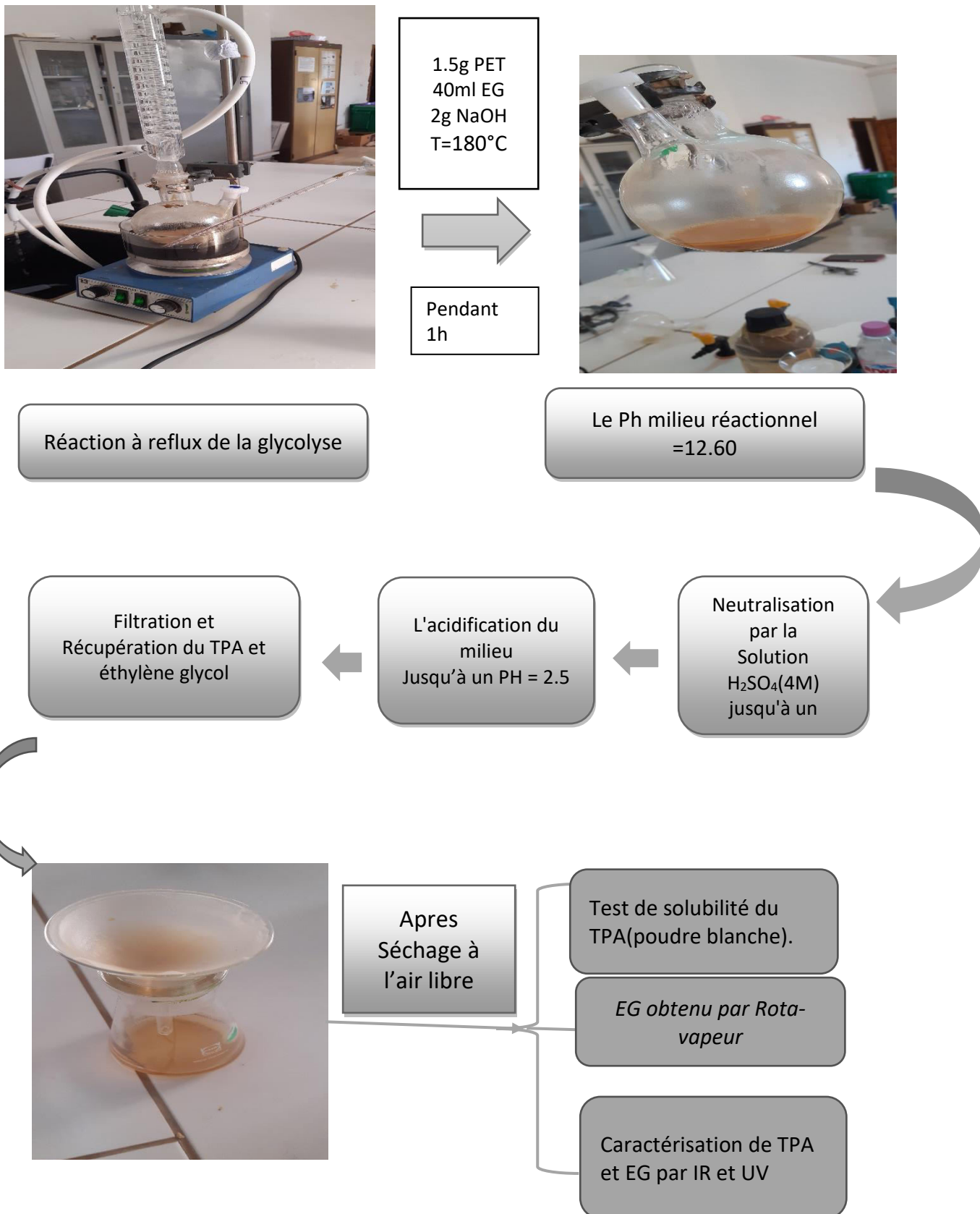


Figure I.25 : Étapes de récupération de TPA et EG par glycolyse

Chapitre III: Partie expérimentale

I.5.3.2. Test de solubilité

Dans cette partie, on essaie de déterminer les solvants et les non-solvants du produit récupéré afin de le purifié. Pour cela on verse une petite quantité de produit dans un tube à essai puis on ajoute le solvant organique **Tableau I.12**.

► **Résultats :**

Tableau I.12: Test de solubilité du TPA produit par glycolyse

Solvants	DMSO	DMF	Et OH	H ₂ O	Me ₂ CO	CHCl ₃
Solubilités	Soluble	Peu Soluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble



Figure I.26 : Test de solubilité du TPA produit par glycolyse

Méthode de purification

Pour purifier le produit TPA contient dans le bécher, on commence par l'ajout de 40 ml de DMSO. Le mélange est ensuite agité pour assurer une bonne homogénéisation. Une fois le produit complètement solubilisé, on introduit progressivement la solution dans le non-solvant (l'eau distillée). Après cette étape, le précipité purifié une autre fois est récupéré, séché et finalement pesé (TPA pur).



Figure I.27 : Purification de TPA

I.5.3.3. Réaction de récupération du TPA par glycolyse

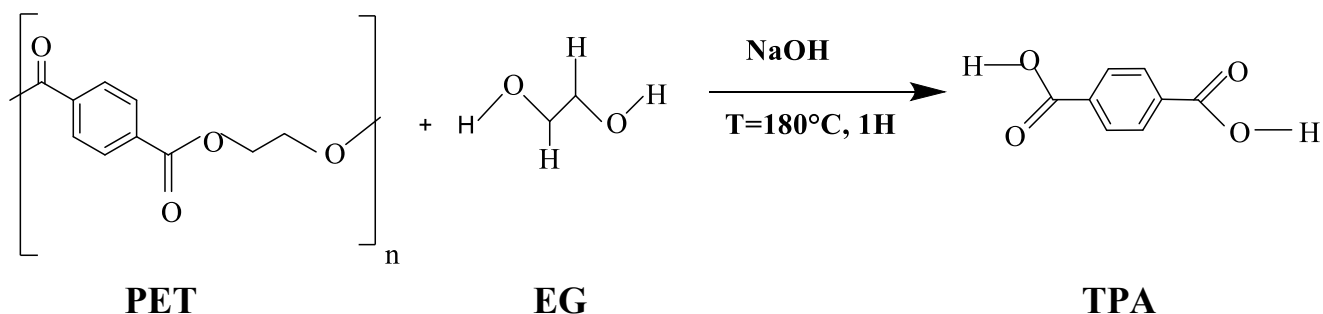


Schéma.3 : Réaction de récupération de TPA et EG par Glycolyse

I.5.3.4. Séparation de l'éthylène glycol par Rota-vapeur

La distillation sous vide constitue une méthode couramment employée grâce à la différence entre les points d'ébullition de l'éthylène glycol (environ 197 °C) et ceux des impuretés fréquentes, telles que l'eau (100°C). L'utilisation de la distillation sous vide permet de réduire les points d'ébullition tout en limitant les risques de dégradation thermique de l'éthylène glycol, assurant ainsi une purification plus.



Figure I.28 : Montage de Rota-vapeur (distillation sous pression)

I.5.3.5. Étude cinétique

Chapitre III: Partie expérimentale

► Effet de volume d'éthylène glycol sur le rendement

Afin de connaître l'effet de volume d'éthylène glycol sur le rendement, on a réalisé une série d'expériences à une température de 180°C en faisant varier les quantités d'éthylène glycol. Les résultats obtenus sont illustrés sur le **tableau I.13**, la **figure I.29** et la **figure I.30**

Tableau I.13 : Variation de rendement en fonction de volume d'éthylène glycol des Expériences E1, E2 et E3.

Expérience	NaOH (g)	PET (g)	EG (ml)	H ₂ SO ₄ (M)	Volume H ₂ SO ₄	Temps (min)	Rendement de TPA %	Rendement d'EG %
E1	2	1.5	40	4	8ml	30	90.05	31
E2	2	1.5	60	3	7ml	30	88.88	70
E3	2	1.5	80	2	19.5ml	50	31.55	83

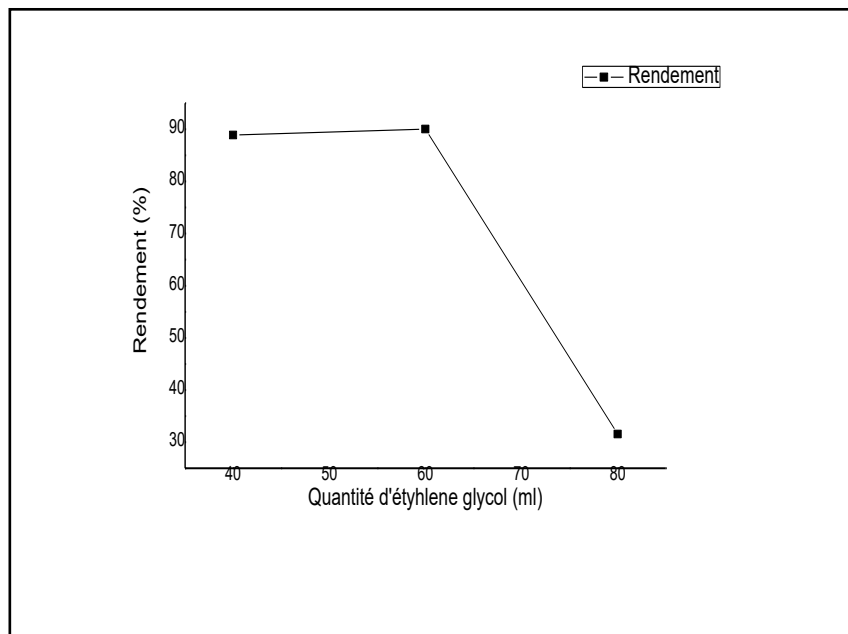


Figure I.29: Variation du rendement de TPA en fonction de la quantité d'éthylène glycol

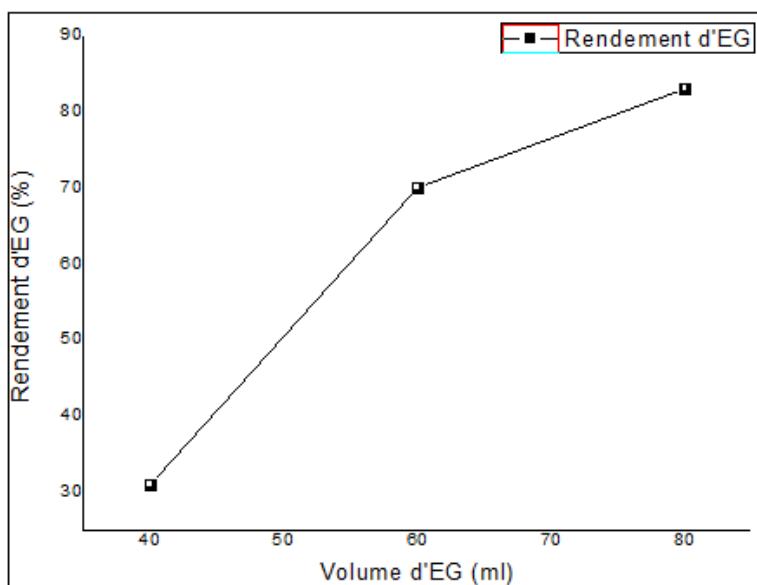


Figure I.30 : Variation du rendement d'EG en fonction de la quantité d'éthylène glycol

Remarque : d'après la figure I.29, la figure I.30 le tableau I.13 On remarque le rendement diminue à la cour de l'évolution de quantité de l'éthylène glycol, jusqu'à le meilleur rendement est de 90.05% pour une quantité de 40 ml le rendement augmente avec l'augmentation de volume éthylène glycol, jusqu'à atteindre une valeur de (83%), pour une quantité d'éthylène glycol (80ml).

I.5.3.6. Caractérisation de produit

- Spectroscopie IR de TPA par Glycolyse (expérimentale)

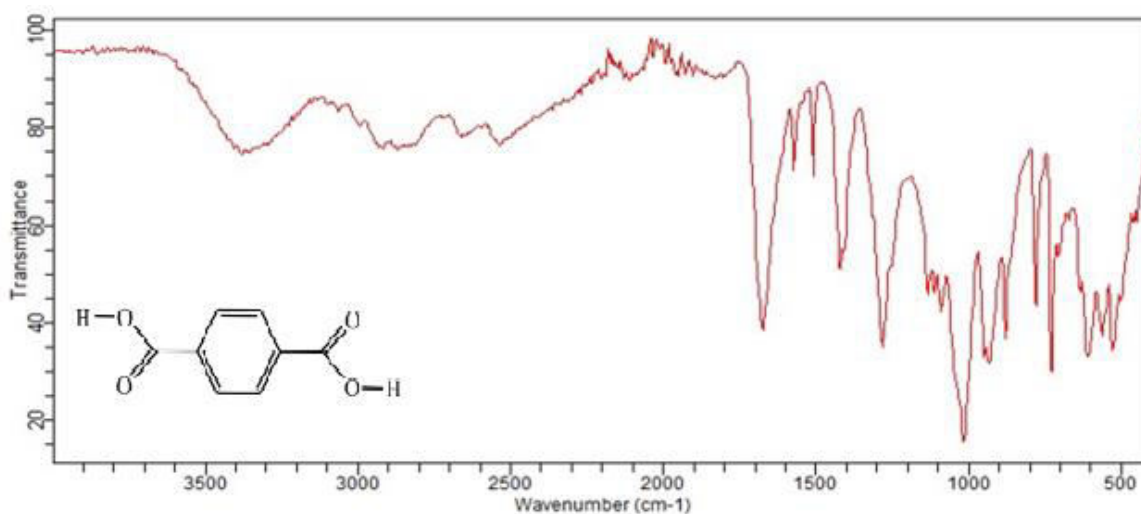


Figure I. 31: Spectre IR de l'acide téréphthalique obtenu par glycolyse

Chapitre III: Partie expérimentale

Nous présentons les bandes ainsi que leurs fréquences caractéristiques du monomère TPA dans le **tableau I.14** ci-dessous :

Tableau I.14 : des différentes bandes de vibration et des fréquences exprimées en cm^{-1}

Des groupements fonctionnels caractéristiques du TPA obtenu par glycolyse

Groupements	ν expérimental en cm^{-1}	ν Théorie en cm^{-1}
O-H (carboxyle)	3000-3400	2500-3600
C=O (carbonyle)	1680-1710	1650-1710
C=C (aromatique)	1450-1600	1460-1600
C-O (carboxyle)	1250-1300	1200-1300
C-H (aromatique déformation)	710-900	500-900
C-C (aliphatique)	700-1000	750-1100

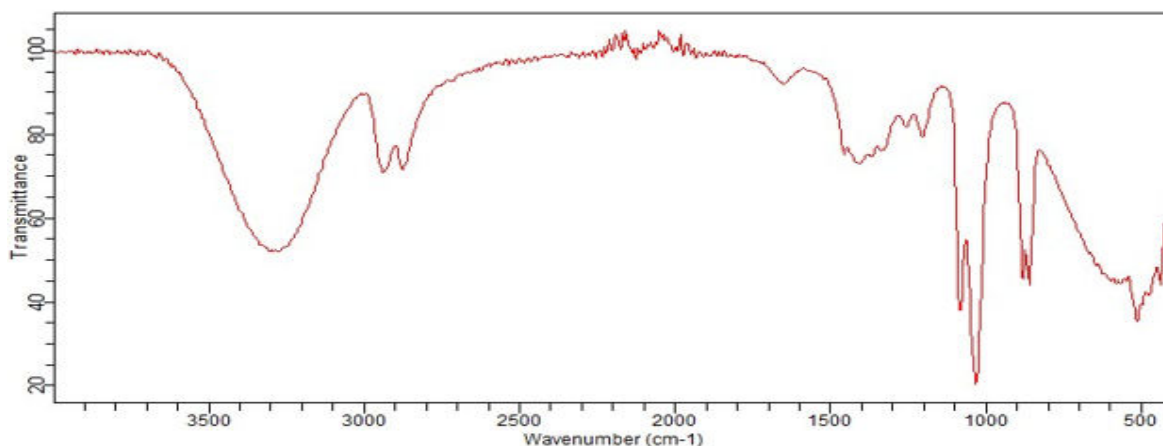


Figure I.32 : Spectre IR d'éthylène glycol obtenu par glycolyse.

Tableau I.15: Synthèse des différentes bandes de vibration et des fréquences exprimées en cm^{-1}

Des groupements fonctionnels caractéristiques de l'éthylène glycol obtenu par glycolyse.

Groupements	ν expérimental en cm^{-1}	ν Théorie en cm^{-1}
O-H (alcool)	3200-3400	3200-3600
C-O (alcool)	1000-1100	1000-1260
C-H (alkyl)	2800-2900	2800-3000
CH_2 (Alkyl)	1300-1490	1400-1500

- Spectroscopie UV-visible de TPA**

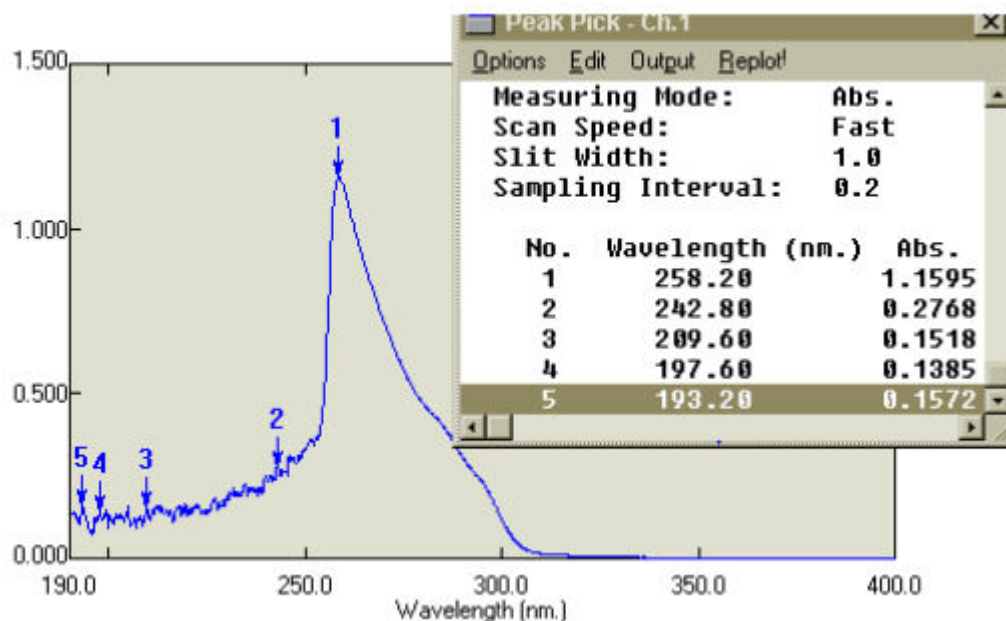


Figure I.33 : Spectre UV-visible de TPA obtenu par glycolyse

Tableau I.16: Synthèse des différentes bandes de vibration et des fréquences exprimées en (nm) Des groupements fonctionnels caractéristiques de TPA obtenu par glycolyse.

Pic n°	Longueur d'onde (nm)	Absorbance
1	258.26	1.1595
2	242.80	0.2768
3	200.60	0.1518
4	197.60	0.1385
5	193.20	0.1572

Remarque

Le pic majeur est à 258.26 nm, ce qui correspond à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ typique des cycles aromatique comme ceux présents dans l'acide téréphtalique

Interprétation

Le pic à 258 nm est caractéristique des composés aromatiques comme l'acide téréphtalique. Cela indique la présence d'un noyau benzénique conjugué.

Chapitre III: Partie expérimentale

Les autres pics à plus courtes longueurs d'onde (193-242 nm) peuvent correspondre à des transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ou à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ plus énergétiques, souvent associées à des groupes fonctionnels comme les groupes carboxyles.

Résultats et observations de récupération du TPA et D'EG glycol par glycolyse

- Le rendement de TPA augmente avec la diminution du volume d'EG jusqu'à atteindre une valeur de 90.05% pour 40ml d'EG, cela indique une quantité optimale d'EG à 40 ml pour maximiser du rendement.
- Le rendement d'éthylène glycol augmente avec l'augmentation du volume d'EG jusqu'à 80ml par rendement 83%, puis diminue avec 40ml de rendement 31%.
- Solubilité : peu soluble dans le DMF, soluble dans le DMSO et insoluble dans l'éthanol, le Chloroforme, eau, l'acétone.
- Température de Fusion expérimentale : (dans notre laboratoire l'appareil Banc Kofler à une température de 50 à 260°C) et l'acide téréphtalique possède une température de fusion 300 °C au-delà de l'intervalle 50 à 260°C, donc on ne peut pas mesurer la température de fusion.
- La spectroscopie infrarouge (IR) confirme la structure du TPA, avec l'apparition des bandes caractéristiques des groupes fonctionnels spécifiques.
- Ce spectre UV-visible montre clairement la présence de l'acide téréphtalique pur ou récupéré après glycolyse. Le maximum d'absorption à 258 nm confirme l'identité du produit, souvent utilisé comme preuve de réussite de la dépolymérisation du PET.

En conclusion : Cette méthode de glycolyse représente une voie de recyclage chimique prometteuse pour le PET, offrant une alternative au recyclage mécanique et potentiellement capable de traiter des déchets plastiques plus contaminés. L'optimisation des conditions réactionnelles (température, durée, concentration du catalyseur) et des procédés de purification pourrait améliorer le rendement et la pureté du TPA et de l'éthylène glycol récupérés, contribuant à une solution plus viable sur les plans économique et environnemental pour la gestion des déchets de PET.

I.5.4. Quatrième méthode : Butanolyse (hydro-alcoololyse)

I.5.4.1 Protocole expérimental 04

Dans un ballon Bicol de 250 ml, on introduit une masse 2g de PET découpé en morceaux très fins. On ajoute une masse 5g de NaOH et un volume de 90ml de butanol et 10ml d'eau distillée. Puis on chauffe à une température 80°C, on laisse le mélange sous agitation. Pendant 40min est contrôlée la réaction à l'aide d'un thermomètre adapté sur le col latéral. Ensuite, on refroidit le Ballon à l'air libre, puis on le place dans un bain d'eau glacée. Après, on filtre le contenu du ballon et on récupère le filtrat dans un bécher. Afin de se débarrasser du PET solide qui n'aurait pas réagi et qui serait encore présent dans le milieu. Ensuite, on pèse le contenu. Afin de précipiter le produit, le PH=13 avant l'acidification, on acidifier lentement le mélange avec une solution de H₂SO₄ 2M (le volume 28ml) jusqu'à le pH du milieu devient 2,5. Après une nuit de séchage dans l'étuve, Le filtrat récupéré est pesé.

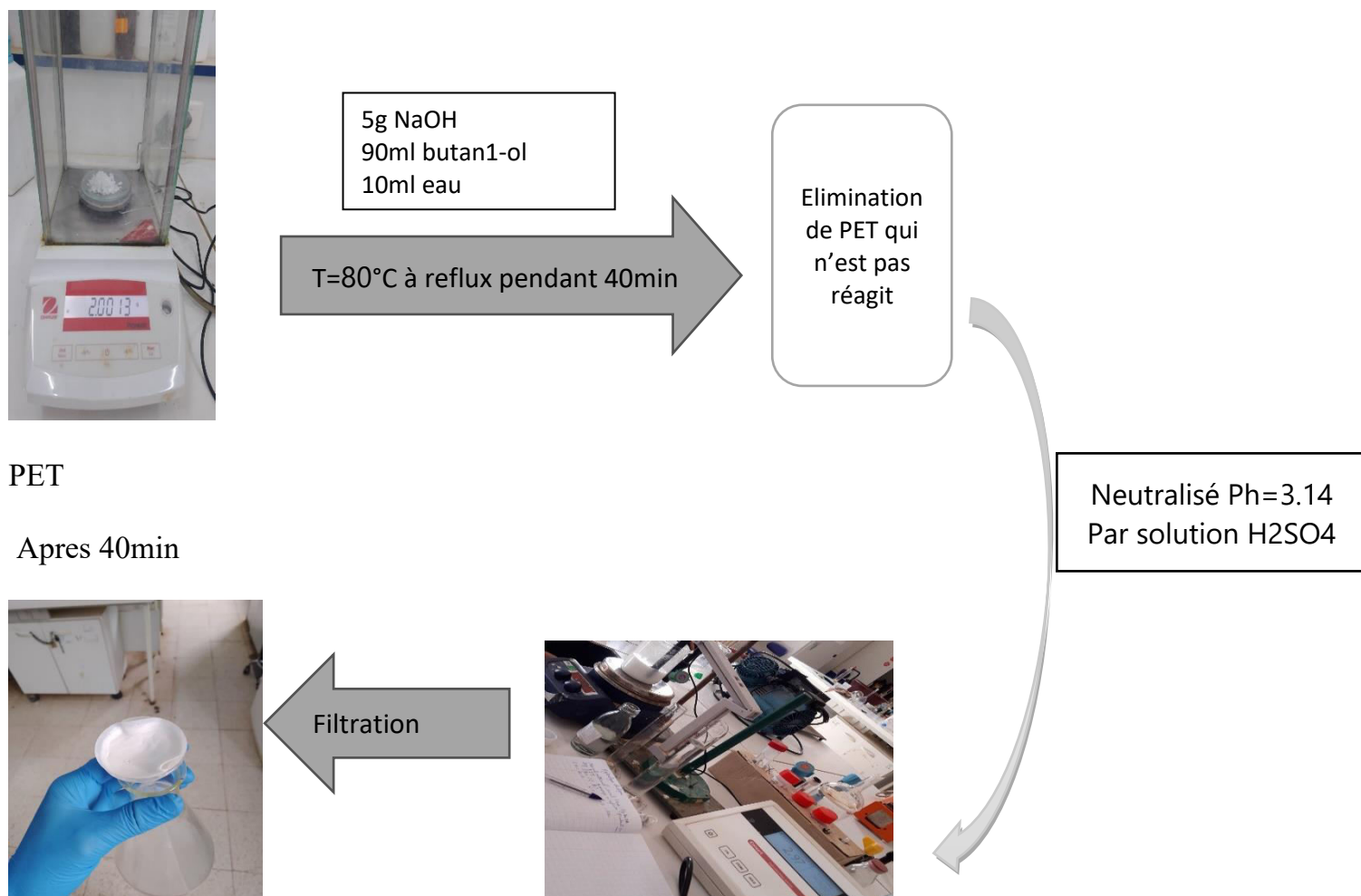


Figure I.34 : Étapes de récupération de TPA et EG par butanolyse

Chapitre III: Partie expérimentale

I.5.4.2. Test de solubilité

Tableau I.17 : Test de solubilité du TPA produit par butanolyse

Solution	DMSO	CH ₃ OH	Me ₂ CO	Et OEt	H ₂ O
Soluble ou non-soluble	Soluble	non-soluble	non-soluble	non-soluble	non-soluble

Purification de TPA

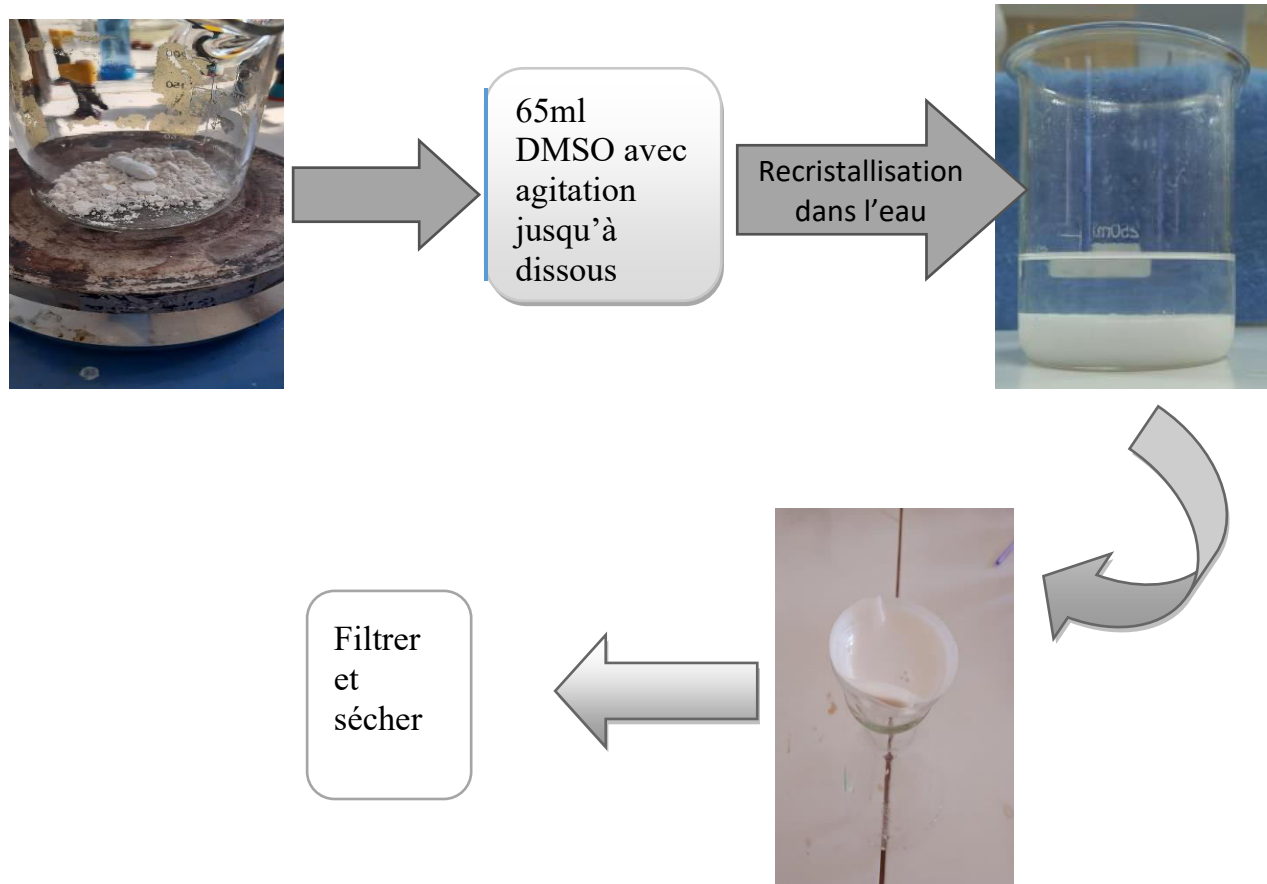


Figure I.35 : schéma de purification TPA

I.5.4.3. Purification d'Éthylène glycol par distillation (Rota-vapeur)

La séparation des liquides par distillation sous vide (Rota-vapeur) basée sur les différences de points d'ébullition, Le mélange est chauffée dans un ballon de distillation direct sous vide.

Chapitre III: Partie expérimentale

Le vide permet de diminuer les points d'ébullition, ce qui est crucial car l'éthylène glycol a un point d'ébullition relativement élevé (environ 197 °C à pression atmosphérique), ce qui pourrait entraîner sa décomposition à haute température.

Les composants ayant les points d'ébullition les plus bas s'évaporent en premier. Dans notre mélange, l'eau (point d'ébullition 100 °C) s'évaporera en premier, suivi de butanol (point d'ébullition environ 118 °C), puis de l'éthylène glycol (point d'ébullition 197 °C). La soude (NaOH) est non volatile et restera dans le ballon.

I.5.4.4. Réaction de récupération du TPA par Butanolyse

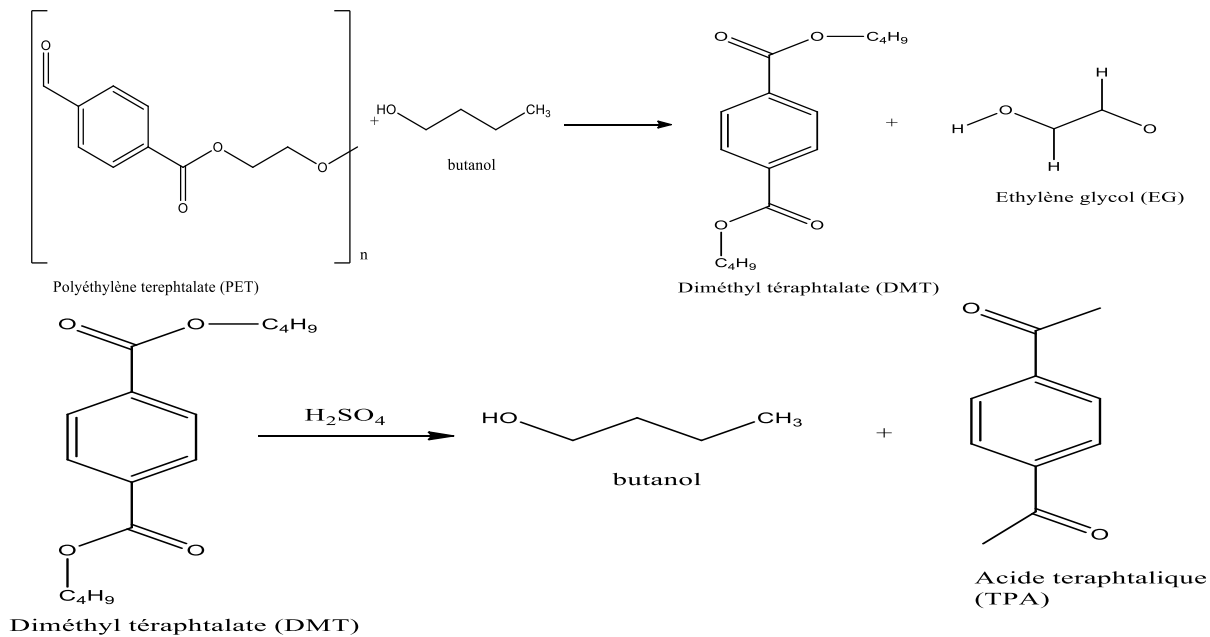


Schéma 4 : Réaction de récupération de TPA et EG par Butanolyse

I.5.4.5. Étude cinétique

► Effet de volume du mélange butanol et l'eau sur le rendement

Afin de connaître l'effet de volume de butanol et l'eau sur le rendement, on a réalisé une série d'expériences à une température de 80°C. Les résultats obtenus sont illustrés sur le tableau I.18, la figure I.36 et la figure I.37

Tableau I.18 : Variation du rendement en fonction de volume butanol et l'eau

Chapitre III: Partie expérimentale

Expériences	PET	NaOH	Butanol	Eau distillée	Temps	Rendement de TPA %	Rendement d'EG%
E1	2g	5g	100ml	0ml	30min	64,45	52.3
E2	2g	5g	90ml	10ml	40min	48,45	30.54
E3	2g	5g	40ml	60ml	80min	26,16	10.3

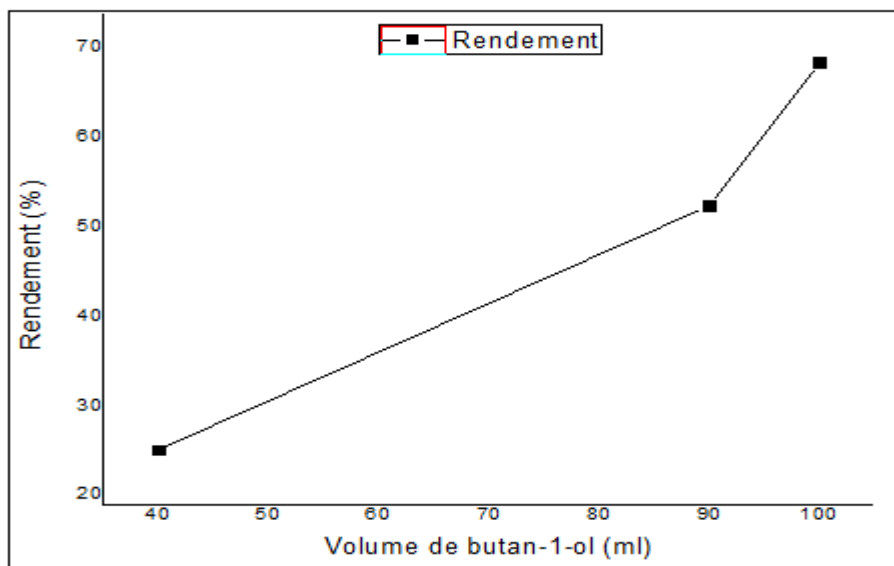


Figure I.36: variation du rendement de TPA en fonction de la quantité Butan-1-ol

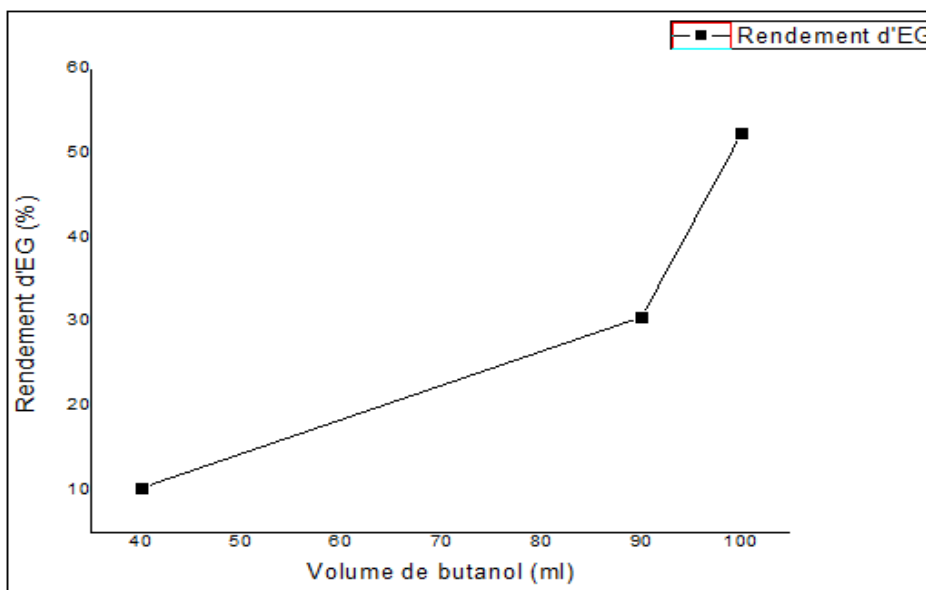


Figure I.37 : variation du rendement d'EG en fonction de la quantité Butan-1-ol

Remarque : d'après la figure I.38, la figure I.39 et le tableau I.20 on remarque que le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de volume butanol, jusqu'à atteindre une valeur de TPA ((64,45%) et d'EG (52.3%) de rendement pour une quantité de butanol (100ml).

I.5.4.6. Caractérisation de produit

- **Spectroscopie IR de TPA (expérimentale)**

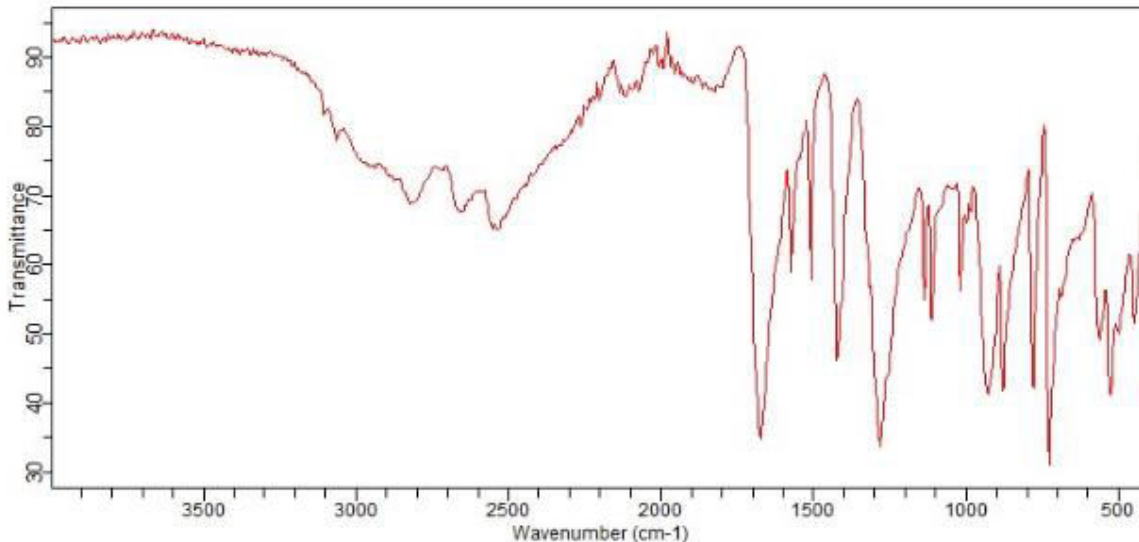


Figure I.38: Spectre IR de l'acide téréphtalique obtenu par Butanolyse.

Le **tableau I.19** regroupe les groupements fonctionnels théoriques et expérimentale caractéristiques le TPA obtenu par Butanolyse.

Tableau I.19 : Attribution des différentes bandes de vibration et leurs fréquences exprimées en cm^{-1}

Groupements	ν expérimental en cm^{-1}	ν Théorie en cm^{-1}
O-H (carboxyle)	2500-3100	2500-3200
C=O (carbonyle)	1660-1700	1680-1710
C=C (aromatique)	1450-1500	1450-1600
C-O (carboxyle)	1200-1300	1200-1300
C-H (aromatique)	700-900	700-900
C-C (aliphatique)	700-1000	750-1100

- **Spectroscopie IR d'EG (expérimentale)**

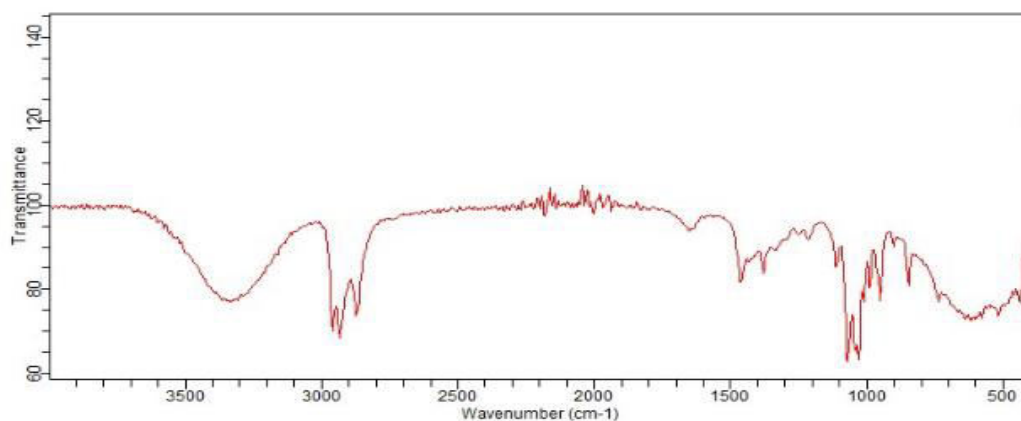


Figure I.39 : Spectre IR d'éthylène glycol obtenu par Butanolyse.

Le **tableau I.20** regroupe les groupements fonctionnels théoriques et expérimentale caractéristiques l'éthylène glycol obtenu par Butanolyse.

Tableau I.20 : Attribution des différentes bandes de vibration et leurs fréquences exprimées en cm^{-1}

Groupements	ν expérimental en cm^{-1}	ν Théorie en cm^{-1}
O-H (alcool)	3300-3500	3200-3600
C-O (alcool)	1000-1100	1000-1260
C-H (alkyl)	2880-2990	2800-3000
CH_2 (Alkyl)	1400-1490	1400-1500

- Spectroscopie UV-visible**

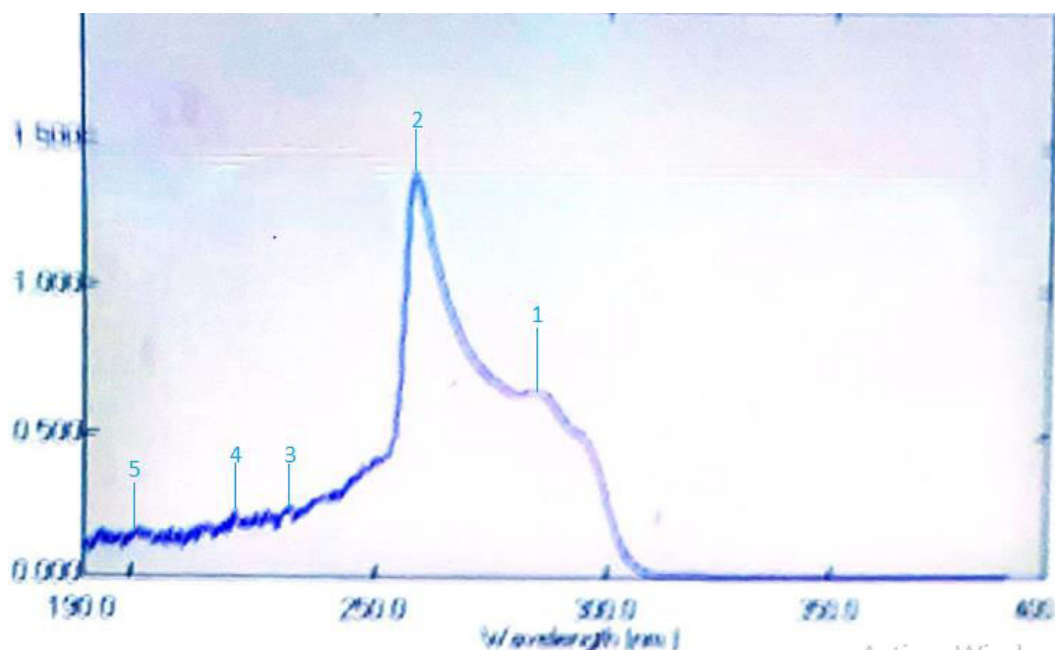


Figure I.40 : Spectre UV de l'acide téréphthalique obtenu par Butanolyse.

Chapitre III: Partie expérimentale

Tableau I.21 : Synthèse des différentes bandes de vibration et des fréquences exprimées en (nm) de TPA

N de pics	Longueur d'onde (nm)	Absorbance
1	284.20	0.6785
2	258.40	1.4598
3	235.40	0.3457
4	220.40	0.2987
5	203.20	0.2254

Résultats et observations de récupération du TPA et d'EG par butanololyse

- Le produit final obtenu se présente sous forme d'une poudre blanche, avec une masse mesurée de 1.135g. Avec un rendement de 64,45%.
- En ce qui concerne la température de fusion expérimentale, celle-ci a été déterminée à l'aide de l'appareil Banc Kofler du laboratoire, lequel permet de mesurer des plages de température allant de 50 à 260 °C. L'acide téréphtalique, quant à lui, présente une température de fusion de 300 °C.
- Pour la solubilité, le produit est soluble dans le DMSO, faiblement soluble dans le DMF, et totalement insoluble dans l'éthanol ainsi que le chloroforme.
- La spectroscopie infrarouge (IR) confirme la structure du TPA grâce à l'apparition de bandes distinctives correspondant aux groupes fonctionnels caractéristiques. L'étude met également en évidence la possibilité de présence des impuretés, ce qui souligne l'importance d'une étape supplémentaire de purification.

II. Méthodes de recyclage chimique de PET à partir d'un Catalyseur hétérogène

Cette étude examine la méthode de glycolyse utilisant un catalyseur à base d'argile de Maghnia (maghnite-Zn) pour le recyclage chimique du PET.

II.1 Protocole expérimentale

Le catalyseur utilisé est la maghnite-Zn (argile de Maghnia).

La préparation de la maghnite-Zn se fait en deux étapes

Première étape : L'activation par l'acide sulfurique H_2SO_4 (0,23 M) pour obtenir la maghnite-H

➤ Préparation de la maghnite-H

- Une masse de 30 g de Maghnite brute est combinée avec 120 ml d'eau distillée à température ambiante. La suspension obtenue est laissée sous agitation.
- 100 ml d'une solution de H_2SO_4 (0,23 M) sera ajoutée après 30 minutes. L'agitation est maintenue durant 48 heures. Filtration sur Centrifugation et lavage broyage, tamisage et stockage à l'abri de l'air et de l'humidité.
- préparer la solution $ZnCl_2$ (0.1N) de masse 1.27g dans une fiole de 100ml
- verser la solution préparée de sel de fer sur la maghnite-H, le mélange est laissée sous agitation à température ambiante pendant 24h.
- Après 24h, une filtration sur le Centrifugeuse, la Maghnite activée est lavée plusieurs fois puis, séchée dans l'étuve durant 24 heures à une température de $105C^\circ$.
- Enfin, broyer, tamiser et stocker à l'abri de l'air et de l'humidité.

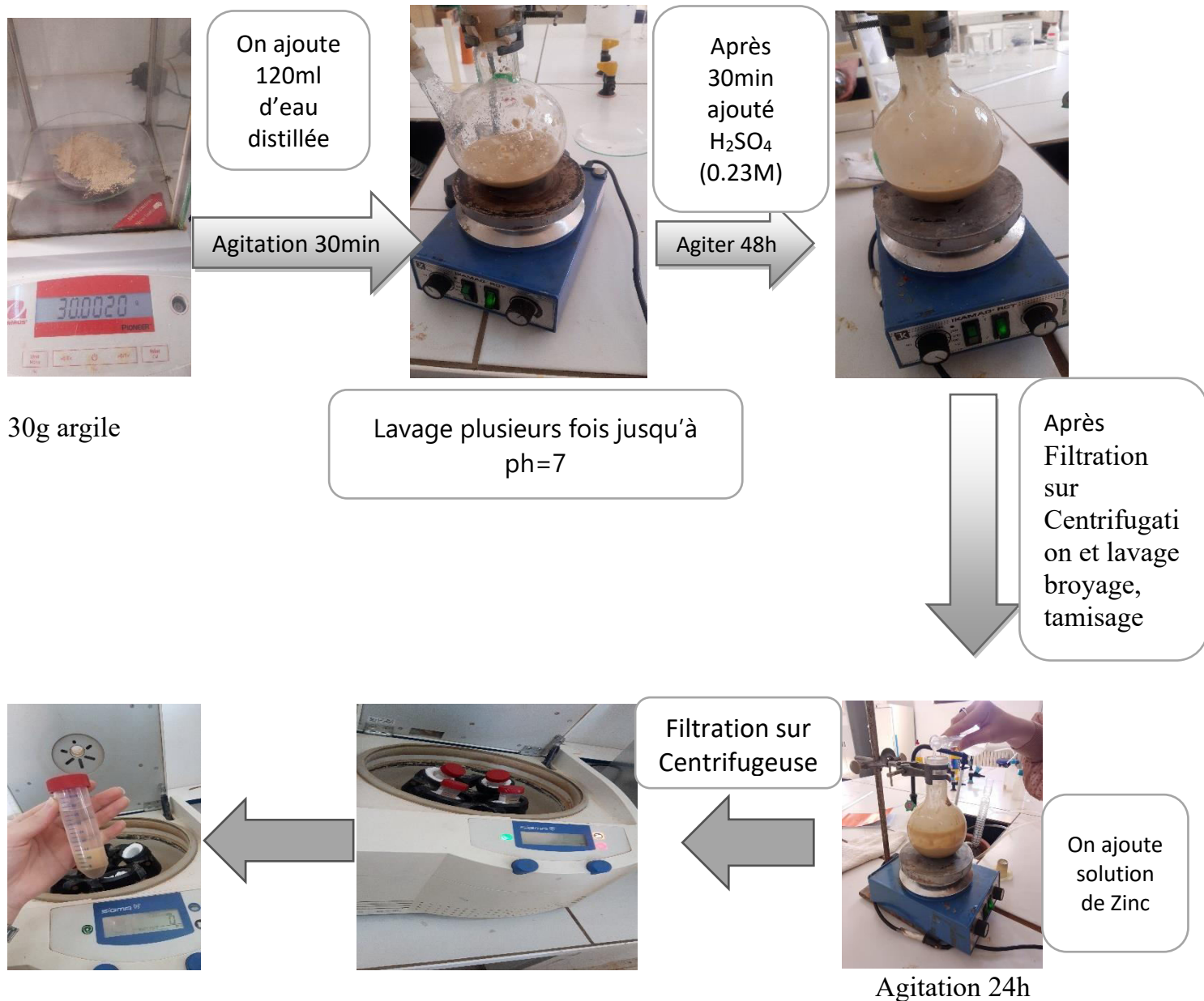


Figure I.41 :Etapes d'activation maghnite-H et maghnite-Zn

II.2. Recyclage de PET par méthode glycolyse en présence d'un catalyseur Hétérogène

Dans cette étude, on identifie une méthode de recyclage chimique de PET.

II.2.1.Méthode : glycolyse

Protocole expérimentale

Dans un ballon Bicol de 250 ml on introduit 1.5 g de PET (bouteille d'eau) sous forme d'une poudre blanche, puis on ajoute un volume de 40 ml d'éthylène glycol et on chauffe le mélange à $180^{\circ}C$ (la température doit être contrôlée à l'aide d'un thermomètre pour ne pas dépasser la

Chapitre III: Partie expérimentale

température d'ébullition d'éthylène glycol) et l'agitation doit être assurée par un barreau aimanté durant 15min en présence de 2g d'un catalyseur hétérogène magnite-Zn, le mélange lissé sous agitation pendant 2h.

Le ballon a été laissé à refroidir à l'air libre, puis on le place dans un bain d'eau glacée. Après le refroidissement du ballon, la séparation de la magnite-Zn d'un mélange à l'aide de Buchner. On ajoute progressivement une solution d'acide sulfurique de concentration 4M au filtrat pour neutraliser le mélange jusqu'à le pH devient 6,5, ensuite nous acidifions le milieu jusqu'à le PH =2,5, nous obtenons une précipité de TPA (acide téréphtalique), la dernière étape se termine par une filtration et séchage.

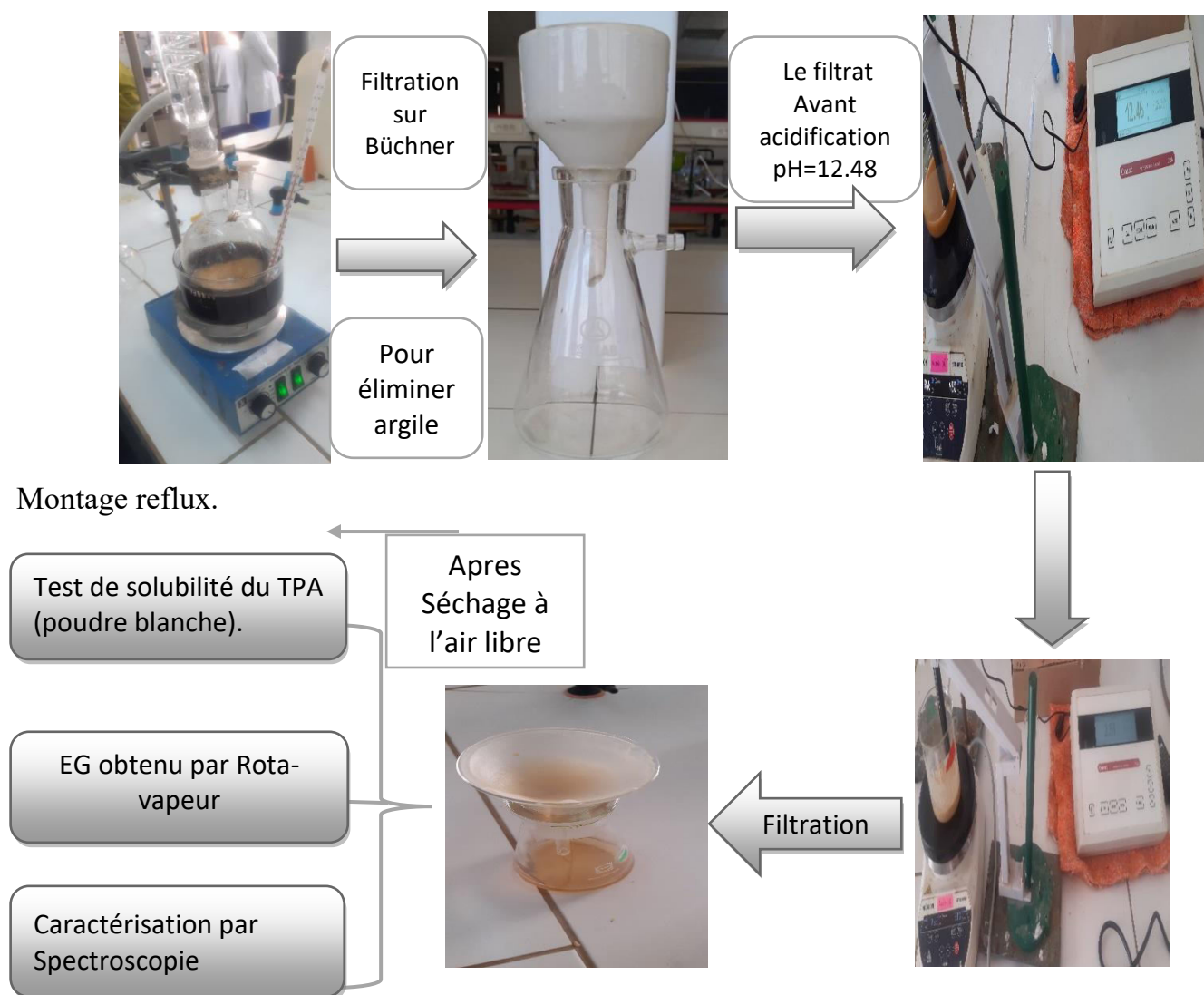


Figure I.42 : Étapes de récupération de TPA par glycolyse hétérogène

II.2.2. Test de solubilité

Tableau I.22: Test de solubilité du TPA produit par glycolyse

Solvants	DMSO	DMF	Et OH	H ₂ O	Me ₂ CO	CHCl ₃
Solubilités	Soluble	Peu Soluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble



Figure I.43 : Test de solubilité du TPA produit par glycolyse

- on met dans un bécher une quantité de TPA puis, on le dissout dans 40ml de DMSO en laisse le mélange sous agitation jusqu'à la dissociation totale de TPA, après cette étape nous précipitons le filtrat sur le non-solvant (l'eau distillée), filtrer et sécher et mesurer le produit obtenu.

II.2.3. Réaction de récupération du TPA par glycolyse (magnite-Zn)

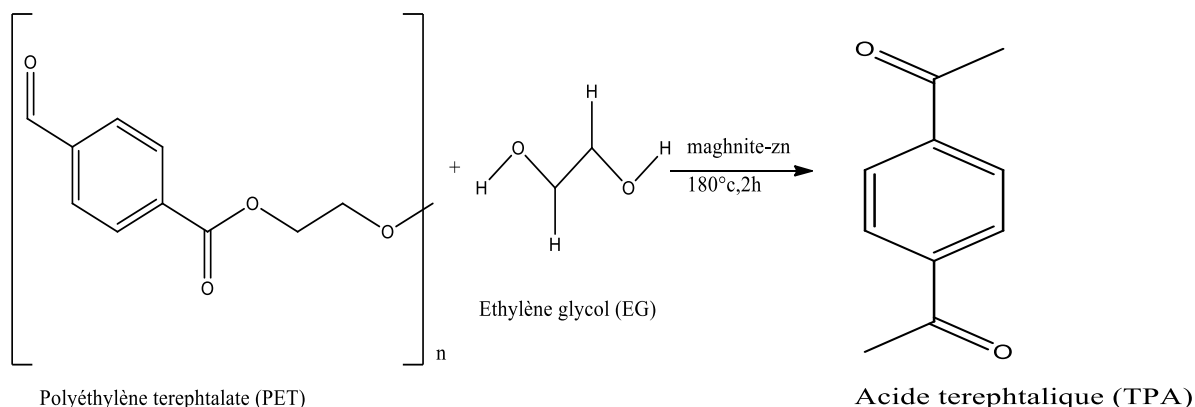


Schéma 5 : Réaction de la récupération de TPA et EG par Glycolyse en présence de magnite-Zn

II.2.4.Purification d'EG

❖ Distillation par Rota-vapeur

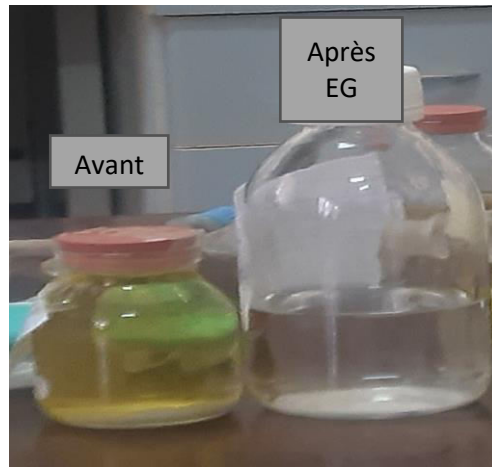


Figure I.44 : Distillation des liquides

II.2.4.Caractérisation de produit

• Spectroscopie IR de TPA par catalyseur hétérogène (expérimentale)

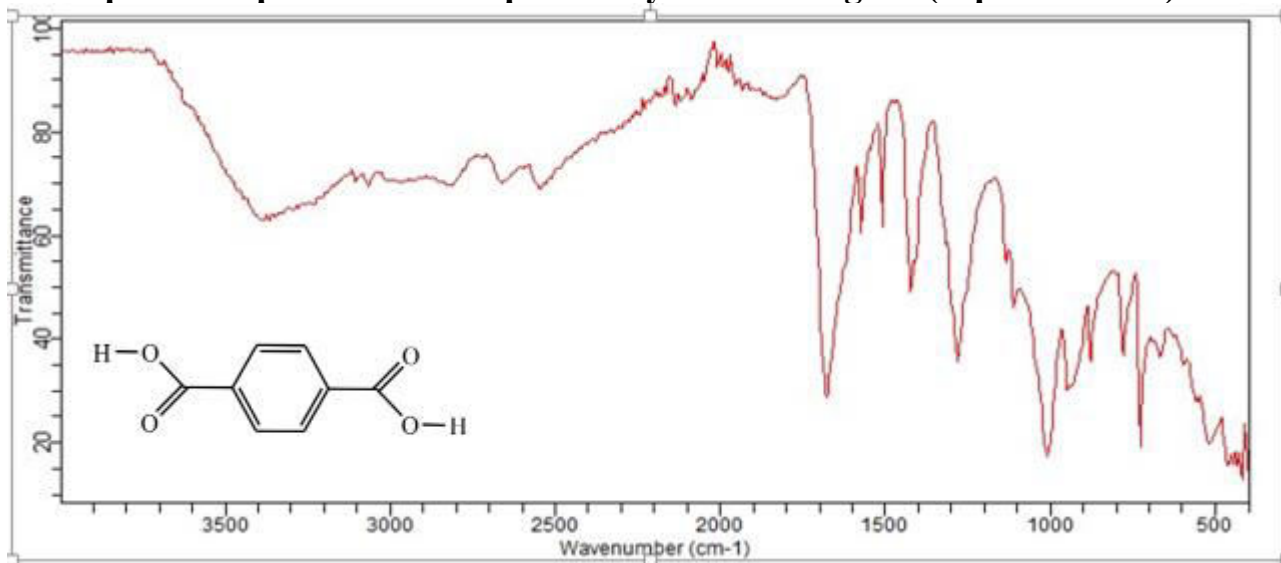


Figure I.45 : Spectre IR de l'acide téréphtalique obtenu par glycolyse (à partir magnite-Zn).

Le **tableau I.23** regroupe les groupements fonctionnels théoriques et expérimentale caractéristiques l'éthylène glycol obtenu par glycolyse hétérogène (magnite-Zn).

Tableau I.23 : Attribution des différentes bandes de vibration et leurs fréquences exprimées en cm^{-1}

Chapitre III: Partie expérimentale

Groupements	ν expérimental en cm^{-1}	ν Théorie en cm^{-1}
O-H (carboxyle)	2500-3400	2500-3200
C=O (carbonyle)	1680-1700	1680-1710
C=C (aromatique)	1400-1500	1450-1600
C-O (carboxyle)	1200-1350	1200-1300
C-H (aromatique)	700-910	700-900
C-C (aliphatique)	700-1000	750-1100

- **Spectroscopie IR 'EG par catalyseur hétérogène (expérimentale)**

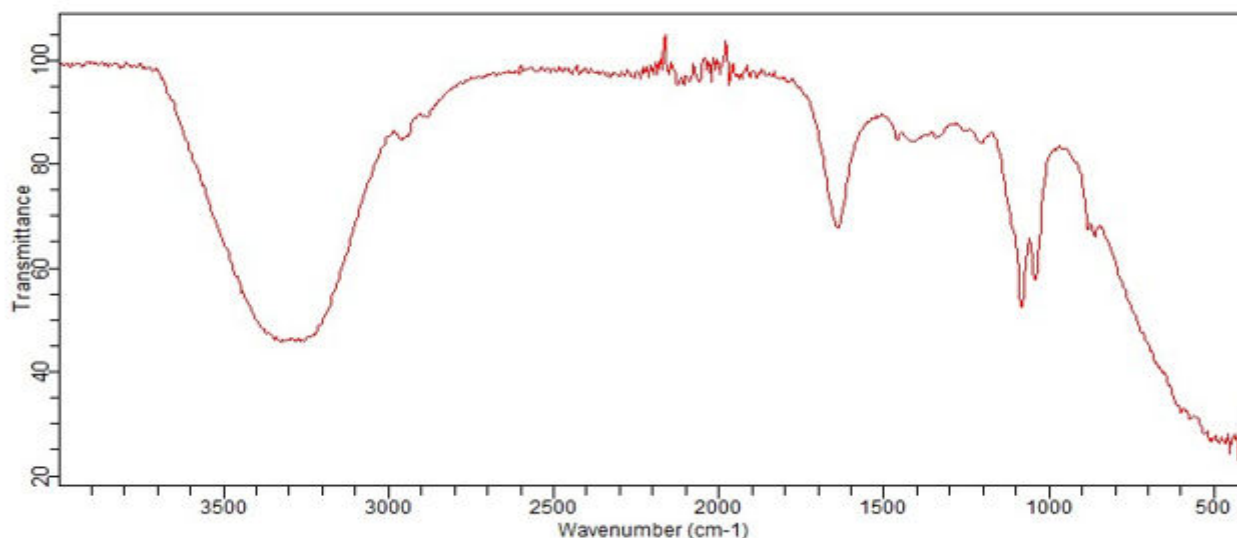


Figure I.46 : Spectre IR d'éthylène glycol obtenu par glycolyse (maghnite-Zn).

Le **tableau I.24** regroupe les groupements fonctionnels théoriques et expérimentale caractéristiques l'éthylène glycol obtenu par glycolyse.

Tableau I.24 : Attribution des différentes bandes de vibration et leurs fréquences exprimées en cm^{-1} (maghnite-Zn).

Groupements	ν expérimental en cm^{-1}	ν Théorie en cm^{-1}
O-H (alcool)	3200-3500	3200-3600
C-O (alcool)	1000-1150	1000-1260
C-H (alkyl)	2800-2990	2800-3000
CH ₂ (Alkyl)	1300-1400	1400-1500

- Spectroscopie UV-visible de TPA (expérimentale)**

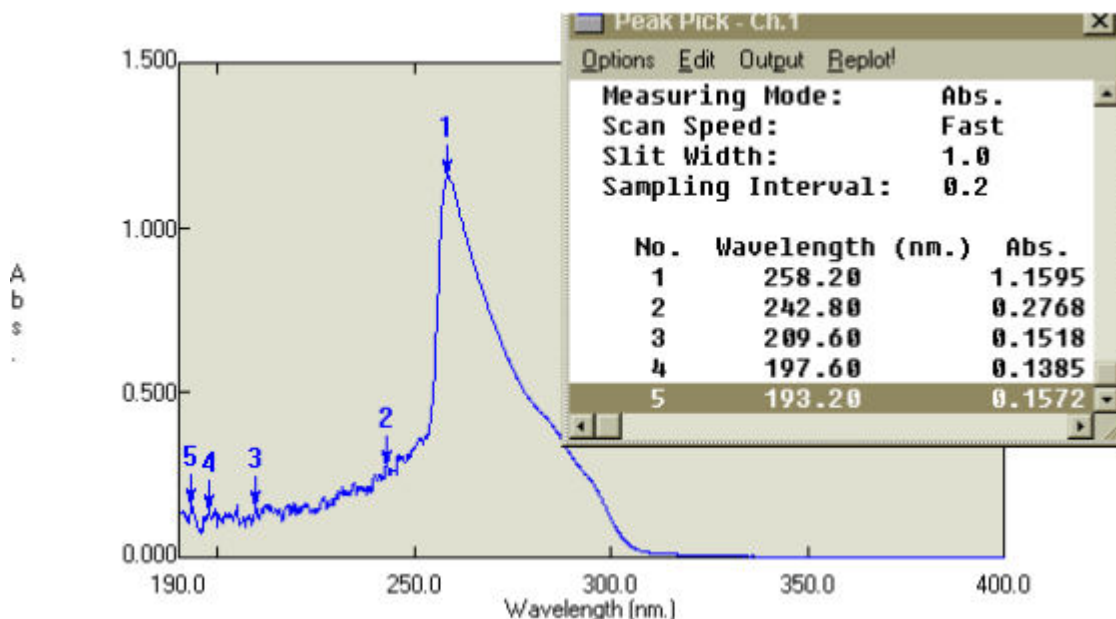


Figure I.47 : Spectre UV-visible de TPA obtenu par glycolyse (magnite-Zn).

Tableau I.25 : Synthèse des différentes bandes de vibration et des fréquences exprimées en (nm)

N°	Longueur d'onde (nm)	Absorbance
1	258.20	1.1595
2	242.80	0.2768
3	209.60	0.1518
4	197.60	0.1385
5	193.20	0.1572

Interprétation

L'acide téréphtalique (TPA) et ses dérivés (comme le BHET ou le téréphtalate de diméthyle (DMT)) possèdent des noyaux benzéniques substitués par des groupements carboxyles ou esters, qui sont des chromophores absorbant dans la région UV.

Pic 1 (258.20 nm) et Pic 2 (242.80 nm) : Ces deux pics sont les plus significatifs pour l'identification du TPA ou de ses dérivés.

- Le TPA pur présente typiquement un maximum d'absorption (λ_{max}) autour de 240-244 nm (correspondant à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du système aromatique conjugué aux groupements

Chapitre III: Partie expérimentale

carbonyles). Le Pic 2 à 242.80 nm est donc fortement indicatif de la présence du motif téréphtaloyle.

- Un autre pic ou épaulement pour le TPA est souvent observé autour de 280-290 nm. Ce n'est pas clairement visible comme un pic distinct ici, mais la courbe montre une absorption qui s'étend dans cette région.
- Le Pic 1 à 258.20 nm, qui est le plus intense, pourrait être le λ_{\max} principal de l'espèce majoritaire dans les conditions de l'analyse (solvant, pH). Il est possible que ce pic corresponde également à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du motif téréphtaloyle, avec un λ_{\max} généralement autour de 242 nm. La présence de deux pics distincts (242.80 nm et 258.20 nm) pourrait indiquer la présence de plusieurs espèces absorbantes ou être une caractéristique plus complexe du spectre de l'espèce principale. Souvent, le pic le plus intense est choisi pour la quantification.
- Pics 3, 4 et 5 (209.60 nm, 197.60 nm, 193.20 nm) : Ces pics se situent dans l'UV lointain. Les transitions électroniques à ces longueurs d'onde sont généralement des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ de plus haute énergie ou des transitions $n \rightarrow \sigma^*$. Les groupements carboxyles/esters et le noyau aromatique peuvent également contribuer à l'absorption dans cette région. Cependant, l'absorption du solvant peut aussi être significative dans cette zone (en dessous de 200-210 nm pour de nombreux solvants courants), ou il peut s'agir d'autres impuretés.
- **Spectroscopie UV-visible d'EG (expérimentale)**

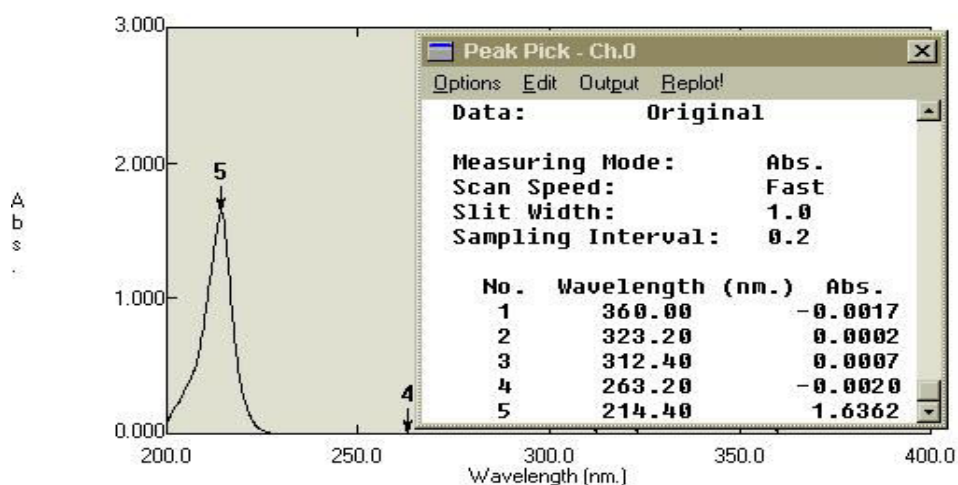


Figure I.48 : Spectre UV-visible d'EG obtenu par glycolyse (magnite-Zn).

Interprétation de spectre

Le pic principal apparaît à une longueur d'onde de 214,40 nm avec une absorbance de 1,6362. Les autres longueurs d'onde (263,20 nm, 312,40 nm, 323,20 nm et 360,80 nm) ont des absorbances négatives ou très faibles, ce qui signifie qu'elles ne correspondent pas à des pics significatifs d'absorption.

- L'éthylène glycol (EG) est une petite molécule sans groupe conjugué ni double liaison significative. Typiquement :

L'absorption dans la région UV en dessous de 220 nm est généralement attribuée à des transitions électroniques de type $n \rightarrow \sigma^*$, qui sont des transitions d'électrons non liants (sur les atomes d'oxygène) vers des orbitales anti-liasons σ^* .

Le pic à 214,40 nm est compatible avec cette transition $n \rightarrow \sigma^*$ caractéristique des groupes hydroxyles (-OH) dans les alcools simples.

Résultats et observations de récupération du TPA et EG par glycolyse en présence catalyseur hétérogène (maghnite-Zn)

- une nouvelle méthode de recyclage chimique de PET (les bouteilles des eaux) en présence catalyseur hétérogène (maghnite-Zn), le rendement de cette méthode (43.5%).
- Solubilité : peu soluble dans DMF, soluble dans DMSO et insoluble dans l'éthanol et le Chloroforme et eau et l'acétone.
- Température de Fusion expérimentale : (dans notre laboratoire l'appareil Banc Kofler à une température de 50 à 260°C) et l'acide téréphtalique à une température de fusion 300 °C.
- La spectroscopie infrarouge (IR) confirme la structure du TPA, avec l'apparition de bandes caractéristiques des groupes fonctionnels spécifiques. L'analyse révèle également la présence éventuelle d'impuretés, soulignant la nécessité d'une étape de purification supplémentaire.
- Le spectroscopie UV-visible confirme ces composés sont les produits attendus de la dépolymérisation d'un polyester à base de TPA.
- Le spectre montre l'absence de chromophores conjugués, ce qui est attendu pour l'éthylène glycol.

Chapitre III: Partie expérimentale

- Le pic observé à 214,40 nm confirme principalement la présence de groupes hydroxyles sans structure conjuguée.
- Les autres pics (au-delà de 260 nm) sont probablement des bruits ou des artefacts de mesure, car les absorbances sont proches de zéro ou négatives, ce qui n'a pas de signification physique.

Conclusion : l'utilisation de Maghnite-Zn comme catalyseur hétérogène pour la synthèse du TPA et EG à partir du PET représente une approche intéressante et potentiellement économique pour le recyclage chimique de ce plastique répandu. Les recherches futures devraient se concentrer sur l'optimisation des propriétés de Maghnite, l'étude approfondie de son mécanisme catalytique dans la dépolymérisation du PET et l'évaluation de sa performance et de sa stabilité dans des conditions réactionnelles plus pertinentes pour une application industrielle. Cette voie pourrait contribuer au développement de procédés de recyclage du PET plus durables et accessibles.

Conclusion générale

En conclusion, face à l'ampleur croissante de la pollution plastique, le recyclage s'impose comme une solution essentielle pour relever ce défi environnemental. En réduisant les déchets plastiques, en préservant les ressources naturelles, en soutenant l'économie circulaire, Il devient donc impératif de renforcer les infrastructures de recyclage, de promouvoir l'éducation et la sensibilisation du public, ainsi que de mettre en place des politiques et des réglementations favorisant le recyclage et la réduction de l'utilisation des plastiques. L'objectif principal de cette étude est de proposer des solutions de recyclage chimique pour les bouteilles en PET, la dépolymérisation chimique du polyéthylène téréphtalate (PET) représente une voie efficace pour le recyclage des déchets plastiques, permettant la récupération de ses deux monomères constitutifs : l'acide téréphtalique (TPA) et l'éthylène glycol (EG).

En somme, l'acide téréphtalique est un composé chimique d'une importance capitale dans l'industrie moderne, principalement en raison de son rôle dans la synthèse de polymères comme le PET. Toutefois, ce dernier ne pourrait être formé sans son comonomère essentiel, l'éthylène glycol (EG), un diol aux propriétés physico-chimiques clés. L'EG joue un rôle crucial non seulement dans la formation du PET, mais aussi dans la stabilité, la transparence et la flexibilité du polymère obtenu. Au-delà de son usage dans les plastiques, l'éthylène glycol trouve également des applications dans les antigels, les solvants et les fluides hydrauliques, ce qui renforce son importance industrielle. Ses applications variées dans les emballages, les textiles et les produits résistants font du couple TPA-EG un pilier incontournable de la fabrication contemporaine. Cependant, leur prévalence soulève des questions environnementales importantes, notamment en ce qui concerne le recyclage et la gestion des déchets plastiques. Face à ces défis, la science et l'industrie travaillent conjointement pour améliorer les méthodes de production et de recyclage non seulement de l'acide téréphtalique, mais aussi de l'éthylène glycol, cherchant à minimiser leur empreinte écologique tout en exploitant pleinement leurs propriétés. L'avenir de ces deux composés pourrait donc résider dans un équilibre entre innovation technologique et durabilité environnementale.

Conclusion générale

En conclusion, la glycolyse, notamment assistée par catalyse hétérogène, apparaît comme une méthode prometteuse pour le recyclage efficace et durable du PET, offrant une valorisation optimale de ses composants. En explorant différentes méthodes de récupération, cette étude a permis d'identifier des procédés efficaces pour extraire l'acide téréphtalique (TPA) et l'éthylène glycol (EG) à partir du PET, contribuant ainsi à une meilleure valorisation de ces matériaux. Ces solutions, combinées à une gestion optimisée du recyclage chimique, pourraient offrir une alternative durable aux pratiques actuelles de gestion des déchets plastiques et jouer un rôle fondamental dans la réduction de l'impact écologique des plastiques.

Plusieurs méthodes ont été évaluées, avec des rendements variables en fonction du procédé utilisé.

Par aminolyse, le rendement de récupération du TPA atteint 60 %, tandis que celui de l'EG est également de 25%. La méthode d'hydrolyse présente un rendement légèrement supérieur pour le TPA, soit 65,22 %, mais nettement plus faible pour l'EG avec seulement 14,86 %. La butanolyse permet de récupérer 64,45 % de TPA et 52,3 % d'EG. En revanche, la glycolyse se distingue par des rendements nettement plus élevés, atteignant 90,05 % pour le TPA et 83 % pour l'EG, ce qui en fait la méthode la plus performante parmi celles étudiées. En complément, une nouvelle méthode de glycolyse par l'utilisation d'un catalyseur réutilisable, respectueux de l'environnement et facile à séparer du milieu réactionnel appelé maghnite-Zn a été explorée avec un rendement de cette approche innovante combine les avantages d'un bon rendement, le rendement obtenu de cette méthode est de 90,05 % de TPA et 31% d'EG .

Les produits obtenus ont été caractérisés à l'aide de plusieurs techniques analytiques telles que la spectroscopie infrarouge (IR), l'UV-visible, ainsi que la diffraction des rayons X (DRX), confirmant la présence et la pureté des monomères récupérés.

Ainsi, cette étude met en évidence l'efficacité de la glycolyse, en particulier catalysée par maghnite-Zn, comme méthode de choix pour un recyclage chimique du PET à haute performance, ouvrant la voie vers des procédés plus durables et économiquement viables.