

Valorisation hydrothermale du polyéthylène téréphtalate
(PET) par liquéfaction et carbonisation : optimisation des
conditions opératoires

Par

Nour El Houda TAMBA

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE
LA MAÎTRISE AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT
M. Sc. A

MONTREAL, LE 07 OCTOBRE 2025

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

©Tous droits réservés, Nour El Houda Tamba, 2025

©Tous droits réservés

Cette licence signifie qu'il est interdit de reproduire, d'enregistrer ou de diffuser en tout ou en partie, le présent document. Le lecteur qui désire imprimer ou conserver sur un autre media une partie importante de ce document, doit obligatoirement en demander l'autorisation à l'auteur.

PRÉSENTATION DU JURY
CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ
PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Robert Hausler, directeur de mémoire
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Gabriel J. Assaf, président du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Mathias Glaus, membre du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 07 OCTOBRE 2025

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce mémoire de maîtrise en recherche en génie de l'environnement.

Tout d'abord, je remercie sincèrement mon directeur de recherche M. Robert Hausler, pour son temps, ses conseils éclairés et son accompagnement tout au long de ce travail. Son encadrement, tant sur le plan méthodologique que conceptuel, ainsi que ses remarques constructives ont été déterminants dans l'évolution et la qualité de ce projet. Merci également pour la confiance que vous m'avez accordée, qui a nourri ma motivation et m'a permis de surmonter les défis rencontrés.

Je remercie les membres du jury, en particulier le professeur Gabriel J. Assaf, président du jury, et le professeur Mathias Glaus évaluateur, pour avoir accepté de lire et commenter ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers l'ensemble du personnel de la STEPPE, pour l'appui matériel, les conseils et l'accompagnement offerts durant mes expérimentations à l'ÉTS.

Je remercie aussi mes parents, pour leur soutien inconditionnel, leur confiance et leurs sacrifices, qui ont été à la base de mon parcours académique. Votre présence, même à distance, m'a donné la force de persévérer.

Enfin, Je souhaite également exprimer ma reconnaissance à mon mari, Samir Haddouche, mes beaux-parents, Djamila et Farhat, pour leur bienveillance et leur appui précieux durant mes études au Canada.

Étude de la valorisation de Polyéthylène téréphtalate (PET) par la liquéfaction hydrothermale : optimisation des conditions opérationnelles (température, temps)

Nour El Houda TAMBA

RÉSUMÉ

Dans un contexte de l'accumulation de déchets plastiques dans l'environnement, ce mémoire propose une démarche expérimentale intégrée de valorisation par conversion hydrothermale, articulée autour de deux procédés complémentaires : la liquéfaction hydrothermale (HTL) et la carbonisation hydrothermale (HTC). L'objectif est double : (i) induire une dépolymérisation contrôlée du polymère afin de récupérer des monomères valorisables, et (ii) générer un résidu carboné exploitable à des fins énergétiques ou fonctionnelles.

La HTL a été conduite à 200 °C durant 5 heures en milieu basique (NaOH 1 M), avec un ratio PET/eau de 1:15, sur plaque chauffante. L'analyse chromatographique (HPLC) de la phase liquide a mis en évidence la formation d'acide téréphtalique (ATP), de bis(2-hydroxyéthyl) téréphtalate (BHET) et de mono(2-hydroxyéthyl) téréphtalate (MHET), témoignant d'une rupture partielle des liaisons esters du polymère. En parallèle, la HTC a été réalisée dans un réacteur en téflon hermétiquement fermé, soumis à un chauffage par micro-ondes (1 200 W) à 200 °C pendant 16 minutes. Le résidu solide obtenu (hydrochar) a été caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), analyse thermogravimétrique (TGA) et calorimétrie (PCI).

Les résultats démontrent que la liquéfaction hydrothermale (HTL) favorise la récupération de composés tels que l'acide téréphtalique (ATP), le bis(2-hydroxyéthyl) téréphtalate (BHET) et le mono(2-hydroxyéthyl) téréphtalate (MHET), tandis que la carbonisation hydrothermale (HTC) génère un matériau carboné poreux, stable et à haute densité énergétique. L'évaluation de la consommation énergétique confirme par ailleurs l'efficacité du chauffage micro-ondes. Ces résultats mettent en évidence le potentiel de la conversion hydrothermale du PET pour la production simultanée d'intermédiaires chimiques réutilisables et de résidus carbonés valorisables, ouvrant la voie à l'optimisation des procédés et à une approche de gestion des plastiques.

Mots-clés : polyéthylène téréphtalate (PET), conversion hydrothermale, liquéfaction hydrothermale, carbonisation hydrothermale, micro-ondes, produits intermédiaires, économie circulaire.

Study on the valorization of polyethylene terephthalate (pet) by hydrothermal liquefaction: optimization of operating conditions (temperature, time)

Nour El Houda TAMBA

ABSTRACT

In the context of the global plastic pollution crisis, this thesis presents an integrated experimental approach for the valorization of polyethylene terephthalate (PET) via hydrothermal conversion, combining two complementary thermochemical pathways: hydrothermal liquefaction (HTL) and hydrothermal carbonization (HTC). The dual objective is to (i) induce controlled depolymerization of the polymer to recover valuable monomeric compounds and (ii) generate a carbonaceous residue suitable for energy recovery or functional applications.

HTL was carried out at 200 °C for 5 hours in an alkaline medium (1 M NaOH), with a PET-to-water ratio of 1:15, using a hot plate. High-performance liquid chromatography (HPLC) analysis of the liquid phase confirmed the formation of terephthalic acid (TPA), bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET), and mono(2-hydroxyethyl) terephthalate (MHET), indicating partial cleavage of the ester bonds. HTC was performed in a hermetically sealed Teflon reactor under microwave irradiation (1,200 W) at 200 °C for 16 minutes. The resulting solid residue (hydrochar) was characterized using scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), and bomb calorimetry.

The results demonstrate that hydrothermal liquefaction (HTL) promotes the recovery of compounds such as terephthalic acid (TPA), bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET), and mono(2-hydroxyethyl) terephthalate (MHET), while hydrothermal carbonization (HTC) produces a porous, thermally stable, and high-energy-density carbonaceous material. The assessment of energy consumption further confirms the efficiency of microwave heating. These findings highlight the potential of hydrothermal conversion of PET for the simultaneous production of reusable chemical intermediates and valuable carbon residues, paving the way for process optimization and a more sustainable approach to plastic management .

Keywords: polyethylene terephthalate (PET), hydrothermal conversion, hydrothermal liquefaction, hydrothermal carbonization, microwave-assisted heating, intermediate products, circular economy.

TABLE DES MATIÈRES

Page

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE	5
1.1 Contexte global des déchets plastiques	5
1.2 Le polyéthylène téréphtalate (PET)	6
1.2.1 Histoire et généralités	6
1.2.2 Structure chimique et propriétés	7
1.2.3 Devenir environnemental	9
1.2.3.1 Mobilité et transport du PET et de ses fragments	10
1.2.3.2 Risques éco toxicologiques associés	11
1.2.4 Méthodes de valorisation du PET	12
1.2.5 Conversion hydrothermale du polyéthylène téréphtalate	14
1.2.6 Application de la conversion hydrothermale du PET à 200 °C	16
1.2.6.1 Principes mécanistiques et rôle de l'eau dans les procédés hydrothermaux	16
1.2.6.2 Liquéfaction hydrothermale (HTL) du PET	17
1.2.6.3 Carbonisation hydrothermale (HTC) du PET	19
1.2.6.4 Analyse comparative des deux voies expérimentales et application au traitement des plastiques	19
CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE	23
2.1 Matériaux utilisés	23
2.1.1 Polyéthylène téréphtalate	23
2.1.2 Réacteur hydrothermal	23
2.1.3 Plaque chauffante et micro-ondes	24
2.2 Méthodes expérimentales	25
2.2.1 Protocoles de chauffage par plaque chauffante	25
2.2.2 Protocole de chauffage par micro-ondes	27
2.3 Calcul du taux de conversion	28
2.4 Méthodes d'analyse des produits	28
2.4.1 Analyses physico-chimiques	28
2.4.2 Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)	29
2.4.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	30
2.4.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)	31
2.4.5 Analyse thermographique (TGA)	31
2.4.6 Bombe calorimétrique	32
2.5 Mesure de la consommation énergétique	32
CHAPITRE 3 RÉSULTATS	35
3.1 Cinétique de dégradation du PET en milieu aqueux	35
3.1.1 Dégradation thermique sous chauffage conventionnel	35

3.1.2	Dégradation sous irradiation micro-ondes	38
3.2	Caractérisation des produits liquides de dégradation.....	40
3.2.1	Paramètres physico-chimiques (turbidité, aspect)	40
3.2.2	Spectroscopie FTIR (liquides)	42
3.2.3	Chromatographie HPLC	47
3.3	Caractérisation du résidu solide issu de la carbonisation.....	49
3.3.1	Microscopie électronique (MEB)	49
3.3.2	Spectroscopie FTIR (solide)	50
3.3.3	Analyse thermogravimétrique (TGA).....	52
3.3.4	Pouvoir calorifique.....	54
3.4	Mesure de la consommation énergétique.....	55
CHAPITRE	4 DISCUSSION	57
4.1	Analyse comparative des mécanismes de dégradation thermique du PET	57
4.2	Effet du chauffage par micro-ondes sur la conversion du PET	60
4.3	Analyse énergétique et implications environnementale	62
4.4	Perspectives de valorisation	63
4.4.1	Valorisation de la phase liquide.....	63
4.4.2	Valorisation du résidu solide	64
4.4.3	Amélioration du procédé.....	65
CONCLUSION	69
ANNEXE I	CALCULS DES MASSES ET VOLUMES DES RÉACTIFS UTILISÉS	71
ANNEXE II	MESURE DE TURBIDITÉ.....	73
ANNEXE III	DÉTERMINATION QUANTITATIVE DES PRODUITS DE DÉGRADATION DU PET PAR HPLC.....	75
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	77

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1	Caractéristiques physico-chimiques du Polyéthylène Téréphtalate.....8
Tableau 1.2	Paramètres de fonctionnement du processus HTP (Chen, Haque, Lu, Aierzhati, & Reimonn, 2020).....15
Tableau 1.3	Comparaison des conditions opératoires entre HTC et HTL.....20
Tableau 1.4	Nature des produits finaux associés à la HTC et HTL.....20
Tableau 2.1	Caractéristiques techniques du réacteur hydrothermal24
Tableau 2.2	Caractéristiques de la plaque chauffante et la microonde.....24
Tableau 3.1	Comportement du PET dans différents solvants en présence ou non de réactifs.....42
Tableau 3.2	Analyse comparative des spectres de références44
Tableau 3.3	Tableau comparatif des bandes FTIR observées46
Tableau 3.4	Les équations obtenues pour les principaux produits de dégradation du PET47
Tableau 3.5	Les aires de pics obtenues par HPLC pour les échantillons issus de la carbonisation hydrothermale du PET.....47
Tableau 3.6	Pouvoir calorifique des résidus solides issus de la carbonisation hydrothermale du PET54
Tableau 3.7	Comparaison de la consommation énergétique et la conversion atteintes entre la plaque chauffante et le micro-ondes56
Tableau 4.1	Comparaison des conditions opératoires, résultats obtenus dans le présent travail et selon Mishra & Goje (2003)60
Tableau 4.2	Comparaison des conditions HTL entre le présent travail et (Che et al., 2024)61

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	L'unité de répétition du polyéthylène téréphtalate (Nait-Ali, 2008).....7
Figure 1.2	Réactions de synthèse PET : (a) réaction d'estérification (b) réaction de transestérification (c) réaction de condensation (Park & Kim, 2014)7
Figure 1.3	Méthode de recyclage PET (Paszun & Spychaj, 1997a)13
Figure 1.4	Diagramme de phase de l'eau illustrant les zones de liquéfaction, carbonisation et gazéification (Che & Heynderickx, 2024a).....16
Figure 1.5	Influence de la température sur la constante diélectrique de l'eau pure à divers niveaux de pression. (Semaan, 2023).....17
Figure 2.1	Réacteur autoclave de synthèse hydrothermique.....23
Figure 2.2	Étape de préparation des échantillons PET.....25
Figure 2.3	Chauffage avec la plaque chauffante26
Figure 3.1	Évolution du taux de dégradation du PET en fonction du temps par HTL (a : eau + PET, b : eau+ PET+HCL, c : eau+PET+NaOH /KOH).....36
Figure 3.2	Résidu solide noir observé à la fin de la dégradation du PET en milieu basique par micro-ondes39
Figure 3.3	Taux de conversion du PET au cours d'un traitement par micro-ondes avec ajout progressif d'eau distillée ou de HCl40
Figure 3.4	Aspect visuel des mélanges réactionnels avant chauffage : Eau + PET (01), Eau + PET + KOH (02), Eau + PET + NAOH (03).....40
Figure 3.5	Spectres FTIR des composés de référence du PET (PET brut, BHET, MHET et TPA)43
Figure 3.6	Spectres FTIR des échantillons issus de la dégradation du PET selon différentes conditions chimiques : PEEAU2 (Eau seule), PEKOH2 (KOH), PENAOH (NAOH)45
Figure 3.7	Images en microscopie optique du résidu solide issu de la carbonisation hydrothermale du PET par micro-ondes49
Figure 3.8	Spectre FTIR du résidu solide issu de la carbonisation hydrothermale du PET issue par chauffage par microondes.....50

Figure 3.9	Courbe d'analyse thermographique du résidu solide issu de la carbonisation hydrothermale du PET réalisée par micro-ondes 53
------------	--

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ATP	Acide téréphtalique
BHET	Bis(hydroxyéthyl) téréphtalate
DMT	Diméthyle téréphtalate
EG	Éthylène glycol
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
HCl	Acide chlorhydrique
HPLC	Chromatographie Liquide Haute Performance
HTC	Carbonisation hydrothermale
HTL	Liquéfaction hydrothermale
HTP	Procédés hydrothermaux
KOH	Hydroxyde de potassium
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MHET	Mono(hydroxyéthyl) téréphtalate
NaOH	Hydroxyde de sodium
NTU	Unité néphélométrique de turbidité
PCS	Pouvoir calorifique supérieur
PET	Polyéthylène téréphtalate
TGA	Analyse thermogravimétrique
TPA	Acide téréphtalique

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

%	pourcentage
°C	degré Celsius
$\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$	microlitre par litre
μM	micromolaire
cm^{-1}	nombre d'onde
g	gramme
$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	gramme par mole
h	heure
$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	joule par mole par kelvin
K	kelvin
$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	kilojoule par mole
L	litre
$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	milligramme par litre
MJ/kg	mégajoule par kilogramme
mL	millilitre
mm	millimètre
$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	mole par litre
nm	nanomètre
R^2	coefficient de corrélation
s	seconde
W	watt
σ	écart-type

INTRODUCTION

Le polyéthylène téréphtalate (PET), polymère thermoplastique linéaire de formule $(C_{10}H_8O_4)_n$ (Park & Kim, 2014), issu de la condensation de l'acide téréphtalique (TPA) et de l'éthylène glycol (EG) (Militky, 2009), est aujourd'hui l'un des plastiques les plus produits et les plus utilisés à l'échelle mondiale (Yamada, 1992), représentant environ 6 à 7 % de la production mondiale de plastiques, soit près de 30 à 35 millions de tonnes par an (« PE-PLASTICS-THE-FACTS_V7-Tue_19-10-1.pdf », s.d.) . Sa cristallinité élevée et la présence d'un noyau aromatique rigide dans sa structure moléculaire lui confèrent une stabilité thermique, chimique et mécanique remarquable, mais aussi une résistance importante à la biodégradation, faisant du PET un composé extrêmement persistant dans l'environnement (Rochman, Hoh, Hentschel, & Kaye, 2013) (Lithner, Larsson, & Dave, 2011a).

Cette résistance à la dégradation, bien que précieuse pour ses applications industrielles, représente un défi majeur sur le plan environnemental (Geyer, Jambeck, & Law, 2017). En effet, la persistance du PET dans les milieux terrestres et aquatiques peut atteindre plusieurs siècles, avec une dégradation naturelle quasi nulle, entraînant son accumulation chronique sous forme de macro-, micro- ou nanoparticules (Tejaswini, Pathak, Ramkrishna, & Ganesh, 2022). Ces particules sont aujourd'hui détectées dans des environnements extrêmes tels que les glaces arctiques ou les sédiments profonds, mais aussi dans des matrices biologiques humaines, soulevant des inquiétudes croissantes quant à leurs effets écotoxicologiques et sanitaires (Weber et al., 2023). Face à l'inefficacité des filières de recyclage traditionnelles – avec moins de 10 % des plastiques effectivement recyclés à l'échelle mondiale (UNEP, 2023) – la recherche s'oriente vers des technologies de valorisation avancées, capables de transformer ces polymères récalcitrants en produits à plus forte valeur ajoutée.

Dans ce contexte, les procédés hydrothermaux (Hydrothermal Processing, HTP) représentent une alternative particulièrement prometteuse (Gollakota, Kishore, & Gu, 2018). Exploitant les propriétés physico-chimiques uniques de l'eau à haute température et pression (Jin & Enomoto, 2009), ces techniques permettent la dépolymérisation, la conversion énergétique ou la

transformation structurale de substrats complexes sans nécessiter de pré-séchage ni de solvants organiques (Biller & Ross, 2016). Initialement développés pour la biomasse humide (Tito, dos Passos, Bensaid, Pirone, & Biller, 2023a), les procédés hydrothermaux ont été adaptés au traitement de plastiques comme le PET, en raison de leur capacité à décomposer les liaisons ester et à générer des produits valorisables sous forme liquide (biocrude), solide (hydrochar), ou gazeuse (Luo et al., 2025).

Parmi ces voies, deux stratégies complémentaires sont particulièrement étudiées : la liquéfaction hydrothermale (HTL), visant la récupération des monomères par dépolymérisation en milieu subcritique ou supercritique (Kambo & Dutta, 2015a), et la carbonisation hydrothermale (HTC), focalisée sur la formation de solides carbonés à haute densité énergétique à partir de substrats organiques ou polymériques (Czerwińska, Śliz, & Wilk, 2022). Le choix entre ces deux approches dépend des objectifs de valorisation visés : recyclage matière par régénération des monomères pour la HTL, ou valorisation énergétique des déchets inertes via la HTC.

Ce travail vise à évaluer deux voies de conversion hydrothermale du PET à 200 °C : la liquéfaction hydrothermale (HTL), réalisée par chauffage sur plaque en milieu basique, et la carbonisation hydrothermale (HTC), effectuée par chauffage micro-ondes en système fermé. L'objectif est de comparer, à température constante, l'influence du mode de chauffage, du milieu chimique et du type de procédé sur la qualité et la composition des produits finaux, en s'appuyant sur différentes techniques de caractérisation (HPLC, FTIR, MEB, TGA, calorimétrie).

La présente étude se structure en quatre chapitres. Le premier chapitre dresse une revue de la littérature contextualisant les enjeux liés au PET et aux procédés hydrothermaux. Le deuxième chapitre détaille la méthodologie expérimentale, incluant les protocoles de traitement et les outils analytiques employés. Le troisième chapitre présente les résultats obtenus et propose une interprétation critique fondée sur des comparaisons avec les données de la littérature. Enfin, le quatrième chapitre discute les implications environnementales, énergétiques et technologiques

des résultats, avant de conclure sur les perspectives de valorisation durable du PET à travers les procédés hydrothermaux.

CHAPITRE 1

REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre vise à présenter les concepts clés et les travaux scientifiques antérieurs permettant de situer le présent projet de recherche dans son contexte. Il débute par une description générale du polyéthylène téréphtalate (PET), de ses propriétés et des enjeux environnementaux liés à son accumulation. Ensuite, les principales voies de valorisation du PET seront exposées, incluant le recyclage mécanique, le recyclage chimique et les procédés thermochimiques tels que la carbonisation hydrothermale. Une attention particulière sera portée aux mécanismes de dégradation hydrothermale du PET ainsi qu'aux produits issus de ces traitements, en mettant en évidence les résultats des études antérieures pertinentes. Cette revue de littérature permettra de justifier les choix méthodologiques et analytiques retenus dans le cadre de ce travail.

1.1 Contexte global des déchets plastiques

La production mondiale de plastique a dépassé 430 millions de tonnes par an, dont près des deux tiers concernent des produits à usage unique ou à courte durée de vie (UNEP, 2023). Une grande partie de ces plastiques finit en décharge ou dans l'environnement, avec environ 80 % mal gérés ou non recyclés (« Global Plastics Outlook », 2022) .

La fragmentation de ces déchets génère des microparticules plastiques persistantes qui contaminent les sols, les milieux aquatiques et même l'air, menaçant les écosystèmes et la santé humaine (Andrady, 2017, Boucher & Friot, 2017, Campanale, Massarelli, Savino, Locaputo, & Uricchio, 2020) La production cumulative de plastique a atteint environ 6,3 milliards de tonnes métriques en 2018 (Geyer et al., 2017) , et les projections indiquent qu'un milliard de tonnes de déchets plastiques pourraient être générés d'ici 2060 (Weber et al., 2023).

Cette situation a conduit à une prise de conscience mondiale, illustrée par la mise en place des conventions de Bâle, Rotterdam et Stockholm visant à encadrer les flux de déchets plastiques (Dauvergne, 2018) ainsi que par les alertes du GIEC concernant les interactions entre pollution

plastique et changement climatique (O'Neill et al., 2022), renforçant la nécessité d'une gouvernance internationale (Environment, 2021) .

1.2 Le polyéthylène téréphtalate (PET)

Cette première section présente les informations générales relatives au polyéthylène téréphtalate (PET), un polymère thermoplastique largement utilisé dans les industries de l'emballage (M. Wang, 2024). Les propriétés physico-chimiques du PET, ses procédés de synthèse industriels ainsi que les enjeux environnementaux liés à sa durabilité seront abordés. Cette mise en contexte est essentielle pour comprendre les motivations à l'origine des recherches visant à sa valorisation.

1.2.1 Histoire et généralités

Depuis les années 1950, la production mondiale de plastiques connaît une croissance constante, atteignant plus de 430 millions de tonnes par an, dont une grande partie est destinée à des usages à courte durée de vie (Environment, 2024) (Geyer et al., 2017).

Le polyéthylène téréphtalate (PET), en tant que troisième polymère le plus produit au monde après le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP), représente une part importante de cette production (Allaf, Albarahmieh, & Futian, 2020). En 2020, la production mondiale de bouteilles en PET a atteint 13,1 millions de tonnes, sur un total estimé à 59 millions de tonnes de PET produits annuellement (carineroberthimieparistech, 2017) . Ce polymère est largement utilisé dans les secteurs de l'emballage, du textile et de l'électronique, pour la fabrication de bouteilles, de films, de fibres et de pièces moulées (Yamada, 1992 , Park & Kim, 2014) .Le succès industriel du PET est attribuable à ses excellentes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques (Awaja & Pavel, 2005a). Il s'agit d'un polyester thermoplastique linéaire, dont l'unité de répétition dérive de la condensation entre l'acide téréphtalique (TPA) et l'éthylène glycol (EG) (Nait-Ali, s.d.-a). Sa rigidité est principalement due à la présence du noyau aromatique rigide dans la chaîne principale, ce qui lui confère une grande stabilité structurelle (Yamada, 1992) ; (Nait-Ali, 2008) . Le PET présente également une bonne

transparence, une faible absorption d'eau, une excellente résistance à la traction et une bonne stabilité thermique, avec un point de fusion situé entre 250 et 260 °C (Awaja & Pavel, 2005b) (Jmerson, 2024) .

1.2.2 Structure chimique et propriétés

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polyester linéaire, dont l'unité de répétition est illustrée à la figure 1.1 (Nait-Ali, 2008)

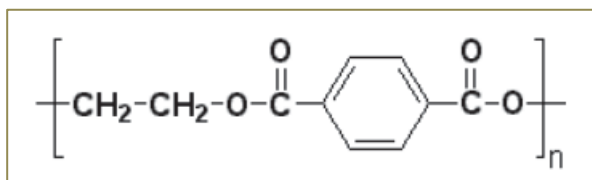


Figure 1.1 L'unité de répétition du polyéthylène téréphtalate (Nait-Ali, 2008)

Sa synthèse industrielle repose sur deux voies principales : d'abord l'estérification directe entre le TPA et l'EG à haute température (230–260 °C) et sous pression contrôlée, en présence de catalyseurs acides (Ravindranath & Mashelkar, 1981) . ou bien la transestérification entre le diméthyle téréphtalate (DMT) et l'EG, réalisée à des températures plus modérées (160–180 °C), en présence de catalyseurs métalliques à base d'acétate de zinc, de manganèse ou de calcium (Park & Kim, 2014). La figure 1.2 présente un résumé de ces deux procédés.

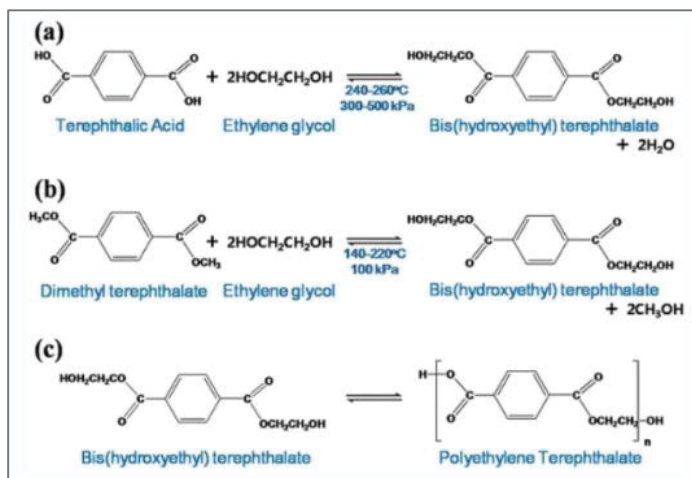


Figure 1.2 Réactions de synthèse PET : (a) réaction d'estérification (b) réaction de transestérification (c) réaction de condensation (Park & Kim, 2014)

Ces deux procédés conduisent à la formation d’un prépolymère riche en BHET, qui est ensuite soumis à une étape de polycondensation sous vide poussé (0,5–1 torr) à 260–290 °C (Vollmer et al., 2020a) Cette dernière est catalysée par des composés d’antimoine, de titane ou de germanium, et constitue l’étape déterminante pour obtenir un produit de haut poids moléculaire (Reimschuessel, 1980) .

Le PET peut être amorphe ou semi-cristallin selon les conditions de refroidissement et les additifs employés. Ses faibles absorption d’eau, stabilité thermique (jusqu’à 120 °C) et bonnes propriétés barrières en font un matériau de choix pour les emballages alimentaires et pharmaceutiques (Awaja & Pavel, 2005b , admin6604, 2022) .

Le tableau 1.1 synthétise quelques propriétés physico-chimiques du PET :

Tableau 1.1 Caractéristiques physico-chimiques du Polyéthylène Téréphtalate

Propriété	Description	Référence
Formule chimique	(C10H8O4) n	(Jmerson, 2024)
N°CAS	25038-59-9	
Poids moléculaire	Environ 192,17 g/mol	
Densité	1,3 g/cm ³	
Point de fusion	250-260 °C (482-500 °F)	
Résistance à la traction	55-75 MPa (8 000-10 900 psi)	
Résistance chimique	Résistant à de nombreux produits chimiques, sensible aux alcalis	
Isolation électrique	Excellent isolant électrique	
Résistance thermique	Jusqu’à 120 °C	(Admin6604, 2022)
Coefficient de dilatation thermique	0,000090 K-1	
Résistance à la rupture	50 (MPa)	(Awaja & Pavel, 2005b)
Absorption d'eau (après 24 h)	0.5 (%)	
Code de Recyclage	01	

1.2.3 Devenir environnemental

Le comportement environnemental d'une substance chimique désigne l'ensemble des processus qu'elle subit après son introduction dans l'environnement, incluant sa dispersion, ses transformations et ses interactions avec les milieux (air, eau, sol) ou les organismes vivants (Verhille, 2024) . Bien que le PET soit considéré comme relativement stable en raison de sa structure cristalline et de son hydrophobicité, il peut libérer des composés intermédiaires (tels que le BHET ou le TPA) au fil du temps, ce qui pose des questions quant à son devenir à long terme et à son potentiel écotoxique dans les milieux aquatiques ou terrestres (Geng, Wang, Kindong, Zhu, & Dai, 2021) .

Le polyéthylène téréphtalate (PET), en raison de sa structure polymérique stable et de sa cristallinité élevée, présente une résistance remarquable aux processus naturels de dégradation (Lithner, Larsson, & Dave, 2011b). Dans les environnements terrestres et aquatiques, ce polymère peut persister pendant plus de 450 ans sans altération significative (Rochman, Hoh, et al., 2013). Son inertie chimique est telle qu'il résiste à la biodégradation microbienne et aux conditions abiotiques classiques, telles que l'hydrolyse ou la photodégradation, sauf dans des environnements très spécifiques ou sous action prolongée de la lumière UV (Thacharodi et al., 2024).

La persistance du PET soulève des préoccupations majeures, notamment en ce qui concerne son accumulation dans les milieux naturels (Rochman, Browne, et al., 2013). On estime que plus de 79 % du plastique produit mondialement depuis les années 1950 est encore présent sous forme de déchets dans l'environnement (Geyer et al., 2017). Cette accumulation chronique favorise la fragmentation progressive du PET en micro- et nanoparticules, augmentant ainsi sa surface d'interaction avec les écosystèmes et prolongeant sa résilience environnementale (Gewert, Plassmann, & MacLeod, 2015).

1.2.3.1 Mobilité et transport du PET et de ses fragments

Les particules de PET, une fois introduites dans les écosystèmes, peuvent être transportées sur de longues distances par l'air, l'eau ou les organismes vivants (W. Wang, Ndungu, Li, & Wang, 2017). En milieu marin, les courants océaniques et les vents permettent une dispersion à l'échelle planétaire (Watt et al., 2021), tandis qu'en milieu terrestre, les activités anthropiques, le ruissellement et l'érosion favorisent leur migration vers les milieux aquatiques (Bläsing & Amelung, 2018) .

Leur densité intermédiaire ($1,38 \text{ g/cm}^3$) leur permet de se répartir aussi bien dans les sédiments que dans la colonne d'eau (Uvarajan, Gani, Chuan, & Zulkernain, 2022). Des études ont détecté des fibres de PET dans des matrices extrêmes telles que les glaces arctiques, les sédiments profonds, et même dans l'air des grandes agglomérations (Rochman, Hoh, et al., 2013) . Ces microplastiques peuvent également être ingérés par le zooplancton ou les organismes filtreurs, induisant une contamination ascendante des chaînes trophiques (Fossi et al., 2012) .

Le comportement des produits de dégradation du PET dépend fortement du contexte physico-chimique (Gewert et al., 2015). Sous l'effet de l'hydrolyse thermique, du rayonnement UV ou de la dégradation oxydative, le PET libère des monomères tels que l'acide téréphtalique (ATP), le BHET et le MHET (Tito, dos Passos, Bensaid, Pirone, & Biller, 2023b). Ces sous-produits, partiellement solubles, peuvent migrer dans les sols et les eaux souterraines, participant à la contamination diffuse des milieux (Rochman, Browne, et al., 2013) . À cela s'ajoute la libération de plus de 3 200 substances chimiques utilisées dans la formulation du plastique, parmi lesquelles des antioxydants, des retardateurs de flamme ou des phtalates, dont plusieurs sont classés comme substances à haut risque en raison de leur caractère perturbateur endocrinien ou cancérigène (Lithner et al., 2011a ; Weber et al., 2023). Ces composés s'accumulent dans les sédiments, peuvent persister pendant des années et modifient les équilibres microbiologiques des milieux exposés (Herrador, Cho, & Park, 2020) .

1.2.3.2 Risques éco toxicologiques associés

Les effets toxiques des fragments de PET et de leurs additifs sont désormais largement documentés (Hermabessiere et al., 2017). Chez les organismes aquatiques comme *Daphnia magna*, une exposition à des microparticules ou à des produits de dégradation du PET peut provoquer du stress oxydatif, des altérations de l'expression génétique, des troubles de reproduction et des réductions significatives de la survie (Geng et al., 2021). En outre, les plastifiants et les additifs présents dans le PET sont capables de se comporter comme des perturbateurs endocriniens, affectant la fonction hormonale chez les poissons, les amphibiens et les invertébrés (Oehlmann et al., 2009). Certaines substances telles que le di(2-éthylhexyl) phtalate (DEHP), les alkylphénols ou certains antioxydants bromés peuvent altérer la synthèse des stéroïdes sexuels, interférer avec la différenciation sexuelle, voire induire des tumeurs (Faburé, Mougin, Rivet, & Siaussat, 2022 ; Chaparro-Ortega et al., 2018).

L'effet cumulatif du transport, de la bioaccumulation et des synergies chimiques avec d'autres polluants rend la toxicité du PET particulièrement difficile à prédire (Peeters, Holland, Huddleston-Holmes, & Boulton, 2022), imposant des évaluations probabilistes et multi-échelles (Goussen, Price, Rendal, & Ashauer, 2016), comme le recommande aujourd'hui la science de l'écotoxicologie (Thacharodi et al., 2024). Au-delà des impacts sur les écosystèmes, les effets sur la santé humaine font également l'objet de préoccupations croissantes (Wright & Kelly, 2017). Des études ont révélé la présence de microplastiques, y compris issus du PET, dans l'eau potable, les produits alimentaires, l'air intérieur, ainsi que dans les tissus biologiques humains (foie, placenta, sang ; Weber et al., 2023 ; Lithner et al., 2011a ; Rochman, Hoh, et al., 2013). Certains composés migrent depuis les emballages vers les aliments, augmentant le risque d'exposition chronique à des substances potentiellement cancérigènes ou mutagènes (Muncke, 2009). Des associations ont été établies entre ces expositions et des pathologies telles que le stress oxydatif, les troubles endocriniens, les maladies respiratoires et certains cancers hormonodépendants, renforçant l'urgence d'une surveillance toxicologique des microplastiques et de leurs composants (Islam, Lee, Shaleh, & Soo, 2023).

1.2.4 Méthodes de valorisation du PET

Bien que largement promu comme solution prioritaire pour atténuer la crise des déchets plastiques, le recyclage demeure insuffisamment exploité à l'échelle mondiale (Geyer et al., 2017). Selon une estimation marquante, seulement 9 % des plastiques produits sont effectivement recyclés, contre 12 % incinérés, tandis que près de 79 % s'accumulent dans les décharges ou se dispersent dans l'environnement, participant ainsi à une pollution persistante à long terme (Geyer et al., 2017). Dans ce contexte, la gestion durable du PET représente un enjeu environnemental, économique et sociétal majeur. Si les premières approches consistaient en l'enfouissement ou l'incinération, leur pertinence est aujourd'hui remise en cause en raison des volumes croissants de déchets et des impacts associés (Hopewell, Dvorak, & Kosior, 2009a). Le développement de filières de recyclage performantes et adaptées aux polymères résistants comme le PET est devenu incontournable, notamment dans une optique d'économie circulaire et de valorisation matière (Benimam, Debieb, Bentchikou, & Guendouz, 2014).

Malgré ses nombreuses qualités techniques, le PET soulève aujourd'hui des préoccupations liées à sa très faible biodégradabilité (Geyer et al., 2017). Une fois rejeté dans la nature, il peut persister pendant plusieurs siècles sans se décomposer totalement, se fragmentant progressivement en microplastiques qui s'accumulent dans les écosystèmes et interagissent avec les organismes vivants (Che & Heynderickx, 2024b ; Shen, 2020). Ce constat renforce l'urgence de mettre en œuvre des solutions de traitement et de recyclage avancées, capables de transformer ce polymère inerte en produits valorisables et moins nocifs.

Afin de mieux cerner les perspectives de valorisation du PET, il convient de présenter les principales approches de recyclage actuellement utilisées dans la figure 1.3 en mettant en lumière leurs avantages, leurs limites, ainsi que le potentiel particulier des procédés thermochimiques, au cœur de ce travail.

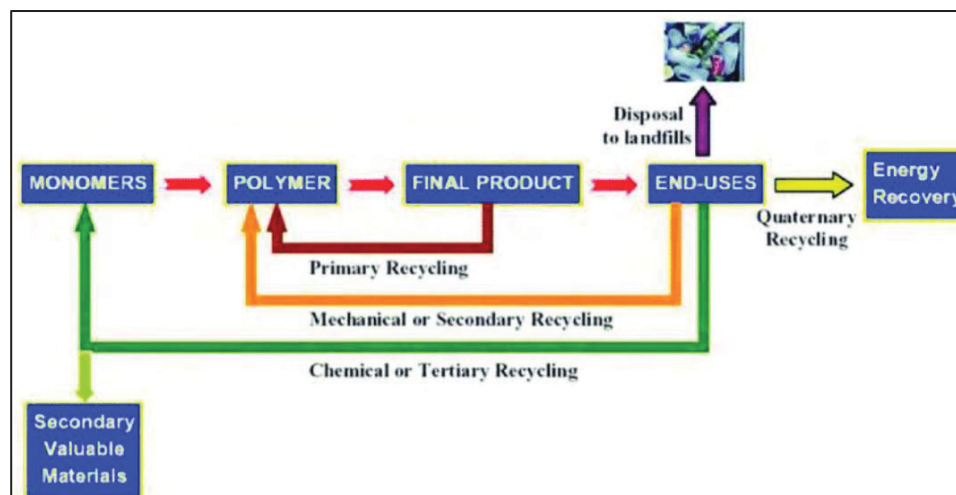


Figure 1.3 Méthode de recyclage PET (Paszun & Spychaj, 1997a)

D'après la figure on constate que le recyclage mécanique repose sur des procédés physiques de broyage, lavage et refonte du PET, généralement pour produire des fibres ou des emballages non alimentaires (Hopewell, Dvorak, & Kosior, 2009b). Bien que cette méthode soit économiquement accessible, elle entraîne une dégradation progressive des propriétés mécaniques du polymère, limitant son recyclage à quelques cycles seulement (Park & Kim, 2014). Par ailleurs, elle ne permet pas l'élimination des contaminants moléculaires, compromettant la qualité du matériau final (Al-Salem, Lettieri, & Baeyens, 2009). On ce qui concerne le recyclage chimique, il vise à dépolymériser le PET en ses monomères constitutifs tels que le BHET, le MHET et l'acide téréphtalique (TPA), en utilisant des conditions acides, basiques ou enzymatiques (Ren, Wang, & Lei, 2005). Cette méthode permet de rétablir la pureté initiale du polymère, et donc une revalorisation potentiellement infinie (Jehanno, Pérez-Madrigal, Demarteau, Sardon, & Dove, 2018). Cependant, elle reste énergivore, dépendante de catalyseurs, et encore peu répandue à l'échelle industrielle (Shen, 2020). Ensuite on trouve les procédés thermochimiques comme la liquéfaction hydrothermale (HTL) et la carbonisation hydrothermale (HTC) qui offrent une alternative prometteuse (Hollands & Daly, 2023). En présence d'eau, sous température (180–250 °C) et pression modérées (2–10 MPa), ces méthodes permettent une déconstruction partielle ou totale du PET en résidus solides riches en carbone (hydrochars), en liquides organiques contenant des monomères, et en gaz (Che &

Heynderickx, 2024b). Ces techniques sont particulièrement adaptées aux déchets plastiques hétérogènes, sans étape de tri ou de purification préalable (Distaso et al., 2020).

Ce travail se concentre sur la carbonisation hydrothermale (HTC), en tant que voie de valorisation potentielle du PET permettant la transformation du polymère en matériaux carbonés valorisables.

1.2.5 Conversion hydrothermale du polyéthylène téréphtalate

Face à la faible biodégradabilité du polyéthylène téréphtalate (PET) et à son accumulation massive dans l'environnement, de nouvelles approches de valorisation ont été explorées, allant au-delà des filières classiques de recyclage. Parmi elles, la conversion hydrothermale (Hydrothermal Processing, HTP) émerge comme une solution innovante et efficace, capable de transformer les déchets plastiques en produits énergétiques et matériaux fonctionnels, tout en s'adaptant aux contraintes de traitement de matrices hétérogènes ou souillées (Biller & Ross, 2016). Le terme « hydrothermal » est emprunté au domaine de la géologie, où il désigne les conditions naturelles de formation lente des combustibles fossiles (Kruse & Dinjus, 2007a). Transposé en laboratoire, le traitement hydrothermal permet de reproduire ces phénomènes en quelques heures, par l'utilisation d'eau sous pression à haute température comme milieu réactionnel (Jin & Enomoto, 2009 ; Patil, Tran, & Gislerød, 2008). Cette technologie a d'abord été développée pour le traitement de la biomasse humide, avant d'être progressivement adaptée aux polymères synthétiques comme le PET (Toor, Rosendahl, & Rudolf, 2011). La conversion hydrothermale est généralement classée en trois grandes catégories, selon les conditions opératoires et les produits visés (tableau 1.2) (Kambo & Dutta, 2015a ; Biller & Ross, 2016).

Tableau 1.2 Paramètres de fonctionnement du processus HTP (Chen, Haque, Lu, Aierzhati, & Reimonn, 2020)

Processus	Abréviation	Température	Pression min, bar	Rendement
Carbonisation hydrothermale	HTC	200–300	16–88	45–98 % de rendement en hydro-char
Liquéfaction hydrothermale	HTL	250–400	41–crit	35–55 % de rendement en bio-huile
Gazéification hydrothermale	HTG	380–550	Crit	16–50 % de H ₂
HTG catalytique ^{3^3}	CHTG	380–550	Crit	30–75 % de H ₂

Ces procédés reposent sur le diagramme de phase de l'eau présenté dans Figure 1.4 , dont les propriétés physico-chimiques varient fortement selon la température et la pression. En zone subcritique, l'eau agit simultanément comme solvant polaire, catalyseur et agent de transfert thermique, favorisant la déconstruction des liaisons ester du PET et la recombinaison de fragments aromatiques en résidus carbonés (Che & Heynderickx, 2024a).

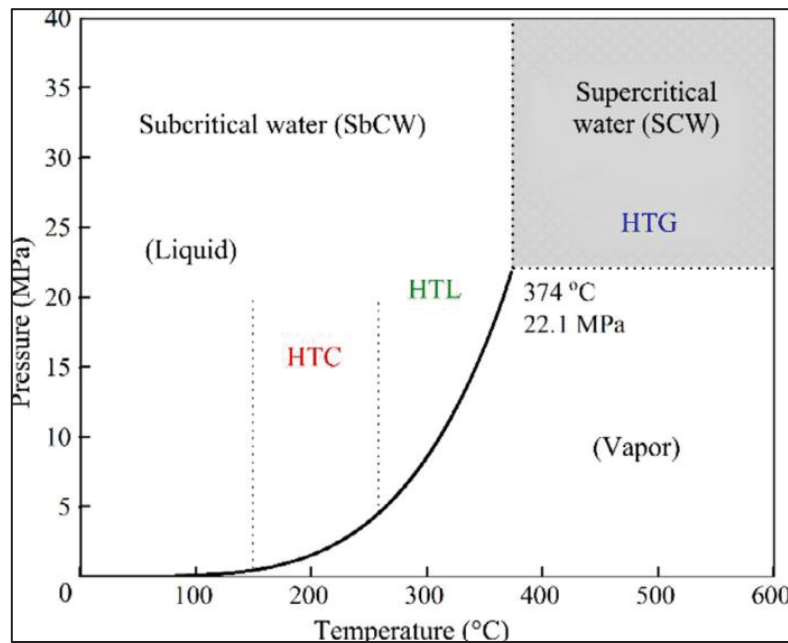


Figure 1.4 Diagramme de phase de l'eau illustrant les zones de liquéfaction, carbonisation et gazéification (Che & Heynderickx, 2024a)

1.2.6 Application de la conversion hydrothermale du PET à 200 °C

L'application de la conversion hydrothermale du PET comprend plusieurs aspects, allant des mécanismes réactionnels aux rôles joués par l'eau dans les transformations.

1.2.6.1 Principes mécanistiques et rôle de l'eau dans les procédés hydrothermaux

Le HTC opère en conditions sous-critiques, maintenant l'eau à l'état liquide tout en optimisant ses capacités de solvant grâce à des températures et pressions élevées (Czerwińska et al., 2022). À mesure que la température augmente, sa constante diélectrique évolue, se rapprochant de celle du méthanol à 200 °C, de l'acétone à 300 °C et du méthylène à 370 °C, améliorant ainsi sa solvation (Kambo & Dutta, 2015a). Cette caractéristique joue un rôle clé dans la décomposition des plastiques complexes, en rompant les liaisons hydrogène des polymères, ce qui favorise leur transformation en molécules plus simples puis en hydrochar élevées (Czerwińska et al., 2022). L'eau joue un rôle clé en tant que solvant dans le traitement

hydrothermal (Aida et al., 2007) (Figure 1.5), grâce à sa constante diélectrique élevée à température ambiante, qui lui permet de dissoudre des substances ioniques et polaires (Demazeau, 2011). Cependant, à l'approche de son point critique (374 °C et 22,1 MPa), cette constante diminue, améliorant ainsi sa capacité à dissoudre des composés non polaires normalement insolubles (Shen, 2020). À l'état supercritique, l'eau acquiert des propriétés intermédiaires entre celles d'un liquide et d'un gaz, lui permettant d'ajuster sa solvabilité selon la structure moléculaire des substances rencontrées (Wei et al., 2020 ; Čolnik, Knez, & Škerget, 2021; Tai et al., 2022 ; Queiroz, Pedroso, Kuriyama, & Fidalgo-Neto, 2020). Elle perd également sa capacité à stabiliser les particules chargées, favorisant ainsi son interaction avec les molécules non polaires (Demazeau, 2011 ; Kambo & Dutta, 2015b). À proximité du point critique, sa diffusivité élevée et sa densité accrue améliorent sa capacité à pénétrer et dissoudre ces molécules, tandis que l'augmentation du mouvement thermique facilite la rupture des forces intermoléculaires (Queiroz et al., 2020).

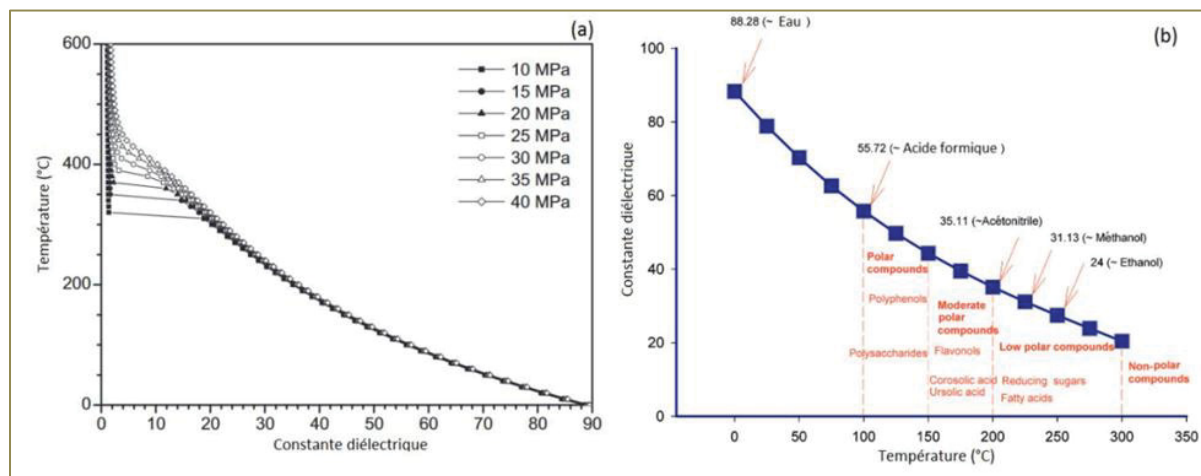


Figure 1.5 Influence de la température sur la constante diélectrique de l'eau pure à divers niveaux de pression. (Semaan, 2023)

1.2.6.2 Liqéfaction hydrothermale (HTL) du PET

La liquéfaction hydrothermale (HTL, pour *Hydrothermal Liquefaction*) est un procédé thermochimique en voie humide visant à transformer des matières organiques ou polymères en fractions liquides énergétiques appelées *biocrudes*, en présence d'eau sous haute température et pression (Mukundan et al., 2022). Réalisée généralement dans des conditions subcritiques

(250 à 370 °C ; 5 à 25 MPa), elle permet d'éviter le séchage préalable des substrats, ce qui la rend particulièrement adaptée à la valorisation de biomasses humides ou de plastiques hydrophiles comme le PET (Castello, Pedersen, & Rosendahl, 2018) .

L'eau, lorsqu'elle approche de son point critique (374 °C, 22,1 MPa), présente des propriétés physico-chimiques uniques – diminution de la constante diélectrique, augmentation de la solubilité des composés organiques, comportement ionique accru – qui favorisent des réactions telles que l'hydrolyse, la décarboxylation ou la fragmentation moléculaire (Kruse & Dinjus, 2007b). Ces conditions permettent notamment une désintégration partielle de la structure moléculaire des polymères et une réduction de leur teneur en oxygène, menant à un biocrude plus stable et plus énergétique que celui obtenu par pyrolyse classique (Castello et al., 2018) . Bien que le PET soit historiquement peu étudié en HTL, plusieurs travaux ont démontré qu'il figure parmi les rares polymères capables de libérer leurs monomères constitutifs en milieu aqueux, à condition que celui-ci soit basique (Tito et al., 2023b). En effet, la présence d'un catalyseur alcalin comme le KOH ou le NaOH permet d'initier la rupture des liaisons ester, même à des températures modérées (Moreira-Mendoza et al., 2025).

Dans ce contexte, l'approche expérimentale mise en œuvre dans cette étude, par chauffage sur plaque à 200 °C en présence de NaOH ou de KOH, s'inscrit dans la continuité des travaux de (Mishra & Goje, 2003), qui ont étudié l'hydrolyse alcaline du PET dans des conditions similaires (200 °C pendant 5 heures). Leur étude a démontré la dépolymérisation quasi complète du polymère, avec la formation d'acide téréphtalique (TPA), de BHET et d'autres dérivés solubles. Ces résultats confirment que la température de 200 °C est suffisante pour initier la rupture des liaisons ester du PET, même sans catalyseur métallique, à condition que le milieu soit basique. La présente étude a permis d'observer une dégradation comparable, avec la détection de BHET, MHET et ATP dans la phase liquide, validant l'efficacité de cette approche pour une valorisation chimique du PET par HTL douce.

1.2.6.3 Carbonisation hydrothermale (HTC) du PET

La carbonisation hydrothermale (HTC) est un procédé thermochimique de valorisation qui s'effectue dans un milieu aqueux sous pression, à des températures modérées, généralement comprises entre 180 et 250 °C (Demazeau, 2011). Ce procédé permet la transformation de matières organiques ou de polymères synthétiques, tels que le polyéthylène téréphtalate (PET), en produits à forte densité énergétique, notamment un résidu solide appelé hydrochar (Semaan, 2023) . Contrairement à d'autres procédés hydrothermaux comme la liquéfaction (HTL) ou la gazéification (HTG), la HTC est plus sobre en énergie et respectueuse de l'environnement, car elle s'opère sans ajout de solvant organique ni catalyseur spécifique (Che & Heynderickx, 2024b).

Initialement développée pour la biomasse humide, la HTC a été progressivement adaptée aux déchets plastiques, en raison de sa capacité à décomposer des structures polymériques complexes (Liu & Balasubramanian, 2012). Elle constitue une alternative au traitement thermique classique, en limitant les émissions gazeuses nocives associées à la combustion ou à l'incinération (Czerwińska et al., 2022) .

1.2.6.4 Analyse comparative des deux voies expérimentales et application au traitement des plastiques

Les procédés hydrothermaux offrent une alternative prometteuse au traitement des déchets plastiques en milieux aqueux, notamment la carbonisation hydrothermale (HTC) et la liquéfaction hydrothermale (HTL) (Titirici, Antonietti, & Baccile, 2008). Ces deux technologies se différencient par leurs objectifs, conditions opératoires et produits finaux, mais visent toutes deux une valorisation matière ou énergétique des polymères récalcitrants comme le polyéthylène téréphtalate (PET) (Zaman et al., 2025) .

Les conditions opératoires ainsi que les mécanismes réactionnels caractéristiques de chaque procédé sont résumés dans le tableau 1.3 (dos Passos, Glasius, & Biller, 2020 ; Li & Zhang, 2024) .

Tableau 1.3 Comparaison des conditions opératoires entre HTC et HTL

Paramètre	Carbonisation hydrothermale (HTC)	Liquéfaction hydrothermale (HTL)
Température typique	180 – 250 °C	280 – 450 °C
Pression	2 – 10 MPa (autogène)	10 – 25 MPa (sub- ou supercritique)
Durée de réaction	0,5 – 6 h (souvent < 2 h avec micro-ondes)	5 – 60 min (souvent 15–20 min)
Milieu	Eau sous forme liquide	Eau liquide, sub- ou supercritique
Catalyseur (optionnel)	Acide ou base faibles (H ₃ PO ₄ , Na ₂ CO ₃)	Bases fortes (NaOH, KOH) favorisent l'hydrolyse
Réactions dominantes	Hydrolyse, déshydratation, condensation	Hydrolyse, décarboxylation, dépolymérisation
Source principale	Matière organique ou plastique oxydable	Mélanges complexes, plastiques synthétiques

Les types de produits générés ainsi que les rendements associés aux deux procédés sont présentés dans le tableau 1.4 (Tushar, Joarder, Raj, Sarker, & Mahmud, 2019 ; Li & Zhang, 2024 ; dos Passos et al., 2020) .

Tableau 1.4 Nature des produits finaux associés à la HTC et HTL

Produit généré	HTC	HTL
Solide	Hydrochar (riche en carbone, poreux)	Résidus solides moindres (souvent solubles)
Liquide	Faible, principalement phase aqueuse	Bio-huile (biocrude) riche en composés aromatiques
Gaz	CO ₂ , traces de CH ₄ ou CO	CO ₂ (dégradation décarboxylative)
Rendement massique solide	Élevé (jusqu'à 70%)	Faible à modéré (10–30%)
Pouvoir calorifique (PCI)	20 – 30 MJ/kg (hydrochar de PET ≈ 26 MJ/kg)	Bio-huile ≈ 28–35 MJ/kg (selon plastiques)
Application potentielle	Combustible solide, adsorbant, matériau d'électrode	Combustible liquide, solvants, précurseurs chimiques

Les études récentes confirment que le PET est efficacement dépolymérisé par HTL en présence d'une base forte comme NaOH, générant de l'acide téréphtalique, du MHET et du BHET (Singh & Gupta, 2025). Par contraste, la carbonisation hydrothermale transforme partiellement le PET en résidus solides poreux, sans conversion significative des monomères sauf en cas de conditions prolongées ou assistées par micro-ondes (dos Passos et al., 2020) .

CHAPITRE 2

MÉTHODOLOGIE

2.1 Matériaux utilisés

Cette section présente les différents matériaux utilisés pour la réalisation des expériences.

2.1.1 Polyéthylène téréphtalate

Pour les essais, des bouteilles en plastique fabriquées à partir de polyéthylène téréphtalate (PET) ont été utilisées comme matière première. Ces bouteilles, issues de déchets post-consommation, ont été soigneusement lavées, séchées et découpées en petits morceaux afin de faciliter leur manipulation et leur dégradation lors des expériences.

2.1.2 Réacteur hydrothermal

La figure 2.1 présente le réacteur autoclave de synthèse hydrothermique utilisé dans cette étude est un dispositif standard en acier inoxydable, doublé d'une chambre interne en PTFE (polytétrafluoroéthylène). La doublure en PTFE assure une inertie chimique, évitant les interactions entre les réactifs et le métal du réacteur, tout en supportant les conditions de haute température et de pression dans un environnement fermé et sécurisé (tableau 2.1).



Figure 2.1 Réacteur autoclave de synthèse hydrothermique

Tableau 2.1 Caractéristiques techniques du réacteur hydrothermal

Volume	200 ml
Matériau de la coque	Acier inoxydable 304
Température maximale	230 °C
Matériau de la chambre	PTFE de haute qualité
Pression maximale	3 MPa
Dimensions de la coque en acier inoxydable	9,6 x 18,3 cm
Poids	5 kg

2.1.3 Plaque chauffante et micro-ondes

Ces équipements permettent le chauffage des échantillons, réglés pour atteindre une température cible d'environ 200 °C (tableau 2.2). La plaque chauffante a été utilisée pour les expériences longues, tandis que le micro-ondes a permis d'effectuer des traitements rapides à forte puissance

Tableau 2.2 Caractéristiques de la plaque chauffante et la microonde

Plaque chauffante		Microonde	
Modèle	11-600-49SH	Marque	Panasonic
Marque	Fisher scientific	Numéro de modèle	NN-ST642W
Tension	120 V	Type de produit	Type S333
Puissance	900 W	Puissance	1200 W
Type	Plaque chauffante à agitation combinée	Consommation d'énergie	1480 W
Température maximale	538 Celsius	Puissance de sortie	1200 W
Vitesse maximale	2 500 tr/min	Type d'utilisation	Usage commercial

2.2 Méthodes expérimentales

Un protocole standardisé a été mis en œuvre pour la préparation des échantillons de polyéthylène téréphtalate (PET) à partir de bouteilles d'eau usagées d'origine industrielle. La figure 2.2 illustre les différentes étapes de ce processus, allant de la collecte initiale jusqu'à l'obtention de particules de PET d'une taille inférieure ou égale à 6 mm, prêtes à être utilisées dans les expériences de dégradation.

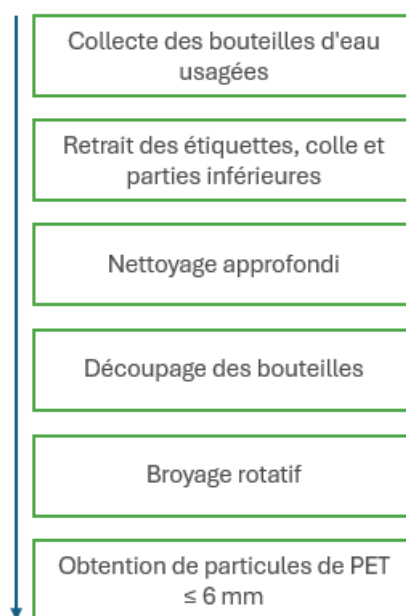


Figure 2.2 Étape de préparation des échantillons PET

2.2.1 Protocoles de chauffage par plaque chauffante

Dans un premier temps, des expériences ont été menées en milieu neutre afin d'établir une base de référence pour l'évaluation de la dégradation hydrothermale du PET en absence de catalyseur. Pour chaque essai, 1 g de PET a été introduit dans 15 mL d'eau distillée, en respectant un ratio solide/liquide de 1:15. Le mélange réactionnel était placé dans un réacteur hydrothermal fermé, soumis à une température constante de 200 °C.

Afin d'analyser l'évolution cinétique de la dépolymérisation du PET en milieu aqueux pur, la durée de traitement thermique a été systématiquement modifiée d'un essai à l'autre (30 min, 2

h, 4 h, 6 h, 14 h, 24 h), tandis que tous les autres paramètres opératoires ont été maintenus constants. Cette série d'expériences visait à observer la capacité intrinsèque de l'eau sous conditions hydrothermales à initier la dégradation du polymère, et à servir de point de comparaison pour les essais réalisés ultérieurement en milieux acide et basique. Le montage expérimental utilisé est présenté à la figure 2.3.



Figure 2.3 Chauffage avec la plaque chauffante

Dans un second temps, des expériences complémentaires ont été réalisées en milieu acide afin d'évaluer l'influence d'un environnement protonique sur la dégradation hydrothermale du PET. À cette fin, 1,24 mL d'acide chlorhydrique (HCl, 12,1 M) ont été ajoutés au mélange réactionnel, constitué de 1 g de PET et de 15 mL d'eau distillée, dans le réacteur hydrothermal fermé. Le ratio PET : eau a ainsi été conservé à 1:15, identique à celui des autres séries expérimentales.

Comme pour les essais en milieu neutre, la température a été maintenue constante à 200 °C pour l'ensemble des expériences, et seule la durée de chauffage a été ajustée d'une expérience à l'autre (30 min, 2 h, 4 h, 6 h, 14 h, 24 h). Cette approche a permis de suivre la cinétique de dégradation du PET en milieu acide concentré et d'évaluer l'impact de l'acidité sur les

performances de dépolymérisation, en vue de les comparer aux résultats obtenus en milieux neutre et basique.

Le milieu basique a été exploré afin d'analyser l'effet d'un environnement alcalin sur la dégradation du PET, ainsi que les différences éventuelles entre l'emploi de NaOH et de KOH. L'ajout d'une base visait à favoriser la rupture des liaisons ester par hydrolyse, et à comparer les performances des deux réactifs en fonction du temps de réaction.

À cette fin, environ 0,6 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou 0,84 g d'hydroxyde de potassium (KOH) ont été ajoutés au mélange PET/eau, dans un rapport constant de 1:15, avant d'être chauffé à 200 °C dans un réacteur hydrothermal fermé. Ces masses ont été choisies pour fournir des concentrations équivalentes en base, sur la base de leur masse molaire respective. Les détails des calculs sont fournis en annexe.

2.2.2 Protocole de chauffage par micro-ondes

Le chauffage a été réalisé à l'aide d'un micro-ondes domestique d'une puissance maximale de 1 200 W. Un rapport PET/eau de 1:30 a été adopté, correspondant à 1 g de PET dans 30 mL d'eau distillée, afin de compenser l'évaporation rapide observée sous micro-ondes et de maintenir un environnement aqueux propice à la dégradation.

Les mélanges ont été placés dans un réacteur en téflon partiellement fermé, de manière à limiter la pression interne tout en permettant l'évacuation de la vapeur. Les expériences ont été menées en veillant à ne pas dépasser 220 °C, limite thermique du téflon, afin d'éviter toute déformation du récipient ou dégradation incontrôlée.

La cinétique de décomposition a été étudiée en variant le temps d'exposition au chauffage, les échantillons étant pesés après chaque intervalle pour estimer le degré de dégradation atteint. Comme pour les essais réalisés sur plaque chauffante, certaines expériences ont été effectuées en présence de réactifs acides (HCl) ou basiques (NaOH, KOH), afin d'évaluer l'influence du pH sur l'efficacité de la conversion hydrothermale sous micro-ondes.

2.3 Calcul du taux de conversion

Le pourcentage de dégradation du PET a été calculé à l'aide de l'équation 2.1 (Achilias & Karayannidis, 2004) :

$$PET\ Degradation\ (\%) = \frac{WPET,0 - WPET,f}{WPET,0} * 100 \quad (2.1)$$

(Achilias & Karayannidis, 2004)

Où $WPET,0$ et $WPET, f$ font référence respectivement au poids initial et final du PET.

2.4 Méthodes d'analyse des produits

À l'issue des expériences de dégradation du polyéthylène téréphtalate (PET), les produits finaux ont fait l'objet d'une caractérisation approfondie à l'aide de plusieurs techniques analytiques. Chaque méthode a permis d'explorer un aspect complémentaire de leur composition chimique ou de leurs propriétés structurales et physico-chimiques, en vue d'évaluer leur potentiel de valorisation.

2.4.1 Analyses physico-chimiques

L'analyse des propriétés physico-chimiques des produits finaux a été conduite à travers plusieurs paramètres complémentaires. Une première observation macroscopique a permis d'évaluer l'aspect global des échantillons, en tenant compte de la couleur, de la transparence, de l'homogénéité, ainsi que de la présence éventuelle de particules visibles.

Le potentiel hydrogène (pH) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre, afin de déterminer l'acidité ou la basicité des solutions, en lien avec la concentration en ions hydrogène (H^+). La turbidité a également été mesurée afin d'apprécier la capacité de l'échantillon à diffuser ou absorber la lumière en raison de la présence de particules en suspension. Enfin, la solubilité des échantillons a été examinée afin d'identifier leur comportement vis-à-vis de divers solvants, ce qui permet d'inférer certaines caractéristiques de leur structure chimique. À cette fin, un volume de 0,2 mL de chaque produit final (équivalant à environ 4 à 5 gouttes) a été introduit

dans des tubes à essai contenant 1 mL de solvant. Chaque mélange a été soumis à une agitation douce pendant trois minutes, puis observé immédiatement afin de caractériser les interactions soluté-solvant.

Les comportements observés ont été classés selon les catégories suivantes (Gibbs, 1993) :

- **miscibilité complète** : formation d'un mélange homogène sans délimitation de phases;
- **solubilité complète** : obtention d'une solution limpide et transparente ;
- **phase biphasique** : apparition de deux couches distinctes, révélant une faible affinité entre le soluté et le solvant ;
- **précipitation** : formation de particules solides visibles après agitation, témoignant d'une faible solubilité.

2.4.2 Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) a été utilisée pour séparer, identifier et quantifier avec précision les principaux produits de dégradation du polyéthylène téréphtalate (PET), en particulier l'acide téréphtalique (TPA), le mono(2-hydroxyéthyl) téréphtalate (MHET) et le bis(2-hydroxyéthyl) téréphtalate (BHET) (Zeng et al., 2023). L'identification repose sur la comparaison des temps de rétention et des spectres UV avec ceux de standards analytiques certifiés (Pirillo, Pollegioni, & Molla, 2021).

L'analyse a été réalisée à l'aide d'une colonne C18 (Chrompack C18 ou équivalente), en mode gradient, avec une phase mobile constituée d'un mélange d'acétonitrile et d'eau ultra pure acidifiée à 1 % d'acide trifluoroacétique (TFA). Le programme de gradient évoluait de 1 % TFA dans l'eau (départ) à 10 % TFA dans l'acétonitrile (fin). Les échantillons étaient préalablement préparés dans un tampon phosphate 25 mM, ajusté à un pH de 8.

Les conditions opératoires étaient les suivantes : débit de 1 mL/min, température de colonne maintenue à 30 °C, volume d'injection de 20 µL. La détection UV a été effectuée à deux plages de longueurs d'onde (240–244 nm et 254–260 nm), permettant une séparation et une quantification précises sur une durée d'analyse de 30 minutes (Pirillo et al., 2021). Des

dilutions ont été réalisées pour obtenir une gamme de concentrations de 5, 10, 50, 100, 250 et 500 mg/L, conformément au protocole décrit par (Pirillo et al., 2021).

Les solutions étalons de TPA, MHET et BHET ont été préparées à partir de substances pures, dissoutes dans un mélange équi-volumique d'acétonitrile et d'eau ultrapure (50:50, v/v). Une solution mère à 1 000 mg/L a été obtenue en dissolvant 100 mg de chaque composé dans 100 mL de solvant. Après filtration sur membrane (0,45 μm), des dilutions successives ont permis d'obtenir une gamme de concentrations étalons (5, 10, 50, 100, 250 et 500 mg/L), utilisées pour l'établissement des courbes d'étalonnage. Les solutions ont été conservées à 4 °C, dans des flacons ambrés, afin de préserver leur stabilité chimique.

2.4.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour caractériser les fonctions chimiques présentes dans les deux types de produits finaux issus de la dégradation du polyéthylène téréphtalate (PET), à savoir les résidus solides (hydrochars) et les phases liquides contenant des composés solubles. Cette technique permet d'identifier les groupes fonctionnels caractéristiques à partir de leurs bandes d'absorption dans l'infrarouge (Kang, Li, Fan, & Chang, 2012), notamment les liaisons C=O, C–O, et les groupements hydroxyles –OH, typiques des monomères du PET et de leurs produits de dégradation (Neves, de Araújo, & Santiago-Aguiar, 2025 ; Muringayil Joseph et al., 2024). Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre PerkinElmer Spectrum Two, opérant sur une plage de nombres d'ondes de 4 000 à 400 cm^{-1} , avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1} .

Les échantillons liquides, majoritairement composés d'eau, ont été soumis à un séchage contrôlé sur plaque chauffante à 20 °C, afin de limiter l'évaporation des composés volatils tout en réduisant les interférences liées à l'absorption intense de l'eau, notamment autour de 3 400 et 1 640 cm^{-1} (« Experimental Methods », 2004). Les échantillons solides ont été analysés directement sous forme de poudre séchée, sans traitement préalable, ce qui permet d'obtenir des spectres représentatifs de leur structure carbonée et de leurs éventuelles fonctions oxygénées résiduelles.

Les spectres infrarouges obtenus ont été comparés à ceux du plastique PET brut (non traité), ainsi qu'à ceux des principaux produits de dégradation rapportés dans la littérature : l'acide téréphtalique (TPA), le bis(2-hydroxyéthyl) téréphtalate (BHET) et le mono(2-hydroxyéthyl) téréphtalate (MHET). Cette approche comparative a permis d'identifier les modifications structurales et les fonctions chimiques spécifiques aux produits générés, en fonction des conditions expérimentales appliquées.

2.4.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour caractériser les produits solides obtenus lors des expériences, notamment les résidus carbonés issus du traitement thermique. Cette technique d'imagerie à haute résolution, adaptée à l'analyse des matériaux solides, permet d'observer avec précision la morphologie de surface, la porosité, ainsi que la distribution granulométrique des particules.

Les images ont été prises en révélant des détails structuraux tels que des fissures, des pores ou des zones d'agglomération. Ces observations visuelles complètent les données physico-chimiques en fournissant des éléments essentiels sur la structure externe et la texture du matériau.

2.4.5 Analyse thermographique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été utilisée pour évaluer la stabilité thermique et le comportement à la dégradation du résidu solide obtenu après carbonisation hydrothermale du PET. Cette technique permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température, et ainsi d'identifier les principales étapes de décomposition thermique (Das & Tiwari, 2019).

L'expérience a été réalisée sous atmosphère inerte d'azote, afin d'éviter toute réaction d'oxydation et de se concentrer sur les mécanismes purement thermiques. La température a été augmentée de manière contrôlée à un taux de 10 °C/min, en partant de 50 °C après une stabilisation de 1 minute, jusqu'à une température finale de 600 °C. Un échantillon de 7,08 mg

a été pesé avec précision à l'aide d'une balance analytique avant l'analyse. Les données obtenues permettent de caractériser les phases successives de dégradation, d'estimer la teneur en matière organique résistante, et d'en déduire les implications thermochimiques liées à la valorisation énergétique du résidu (Lopez et al., 2018) .

2.4.6 Bombe calorimétrique

Le pouvoir calorifique des résidus solides issus de la dégradation du PET (masse initiale : 1 g) a été déterminé à l'aide d'une bombe calorimétrique à oxygène, conformément à la méthode ASTM D240, également référencée sous le code MA.108 – P. Cal.1.1 par le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ, 2014).

Les échantillons, préalablement séchés à température ambiante, ont été placés dans une atmosphère enrichie en oxygène sous pression (3 000 kPa), puis entièrement oxydés dans la chambre de combustion. La chaleur dégagée par la réaction a été calculée à partir de la variation de température de l'eau enregistrée dans le système calorimétrique, ce qui permet d'évaluer avec précision le pouvoir calorifique supérieur (PCS) du matériau.

2.5 Mesure de la consommation énergétique

La consommation énergétique des dispositifs de traitement thermique a été évaluée afin de comparer leur efficacité énergétique dans le cadre de la dégradation du PET. Deux équipements ont été utilisés : une plaque chauffante (Fisher Scientific – modèle 11-600-49SH) d'une puissance de 900 W et un four à micro-ondes de 1 200 W.

La consommation d'énergie (E, en kWh) a été calculée selon la formule 2.2 (Bérubé ,2018). 45):

$$E = P * t \quad (2.2)$$

Où P est la puissance (en kW), et t la durée d'utilisation (en heures).

Les durées d'expérimentation ont varié entre :

- 30 minutes à 24 heures pour la plaque chauffante (dégradation lente);

- 1 à 20 minutes pour le micro-ondes (chauffage rapide).

CHAPITRE 3

RÉSULTATS

Ce chapitre des résultats présente tout d'abord les expériences de dégradation du polyéthylène téréphtalate (PET) menées sous différents environnements chimiques (acide, neutre, basique), à 200 °C, en utilisant un chauffage conventionnel et par micro-ondes. Ensuite, les caractéristiques physico-chimiques et la solubilité des produits formés sont analysées, avant d'examiner en détail leur composition par spectroscopie FTIR et chromatographie HPLC. Enfin, la caractérisation du résidu solide issu de la carbonisation hydrothermale est abordée à travers des analyses MEB, FTIR, TGA et bombe calorimétrique.

3.1 Cinétique de dégradation du PET en milieu aqueux

Cette section présente l'étude de la cinétique de dégradation du PET en fonction des conditions chimiques et des modes de chauffage.

3.1.1 Dégradation thermique sous chauffage conventionnel

Les courbes de la Figure 3.1 illustrent l'évolution du taux de dégradation du PET en fonction du temps pour trois environnements chimiques distincts : neutre (eau seule), acide (HCl), et basique (NaOH ou KOH), sous une température constante de 200 °C. L'objectif de cette section est d'analyser la dynamique réactionnelle propre à chaque condition, afin de dégager les mécanismes prédominants associés à la dépolymérisation du PET.

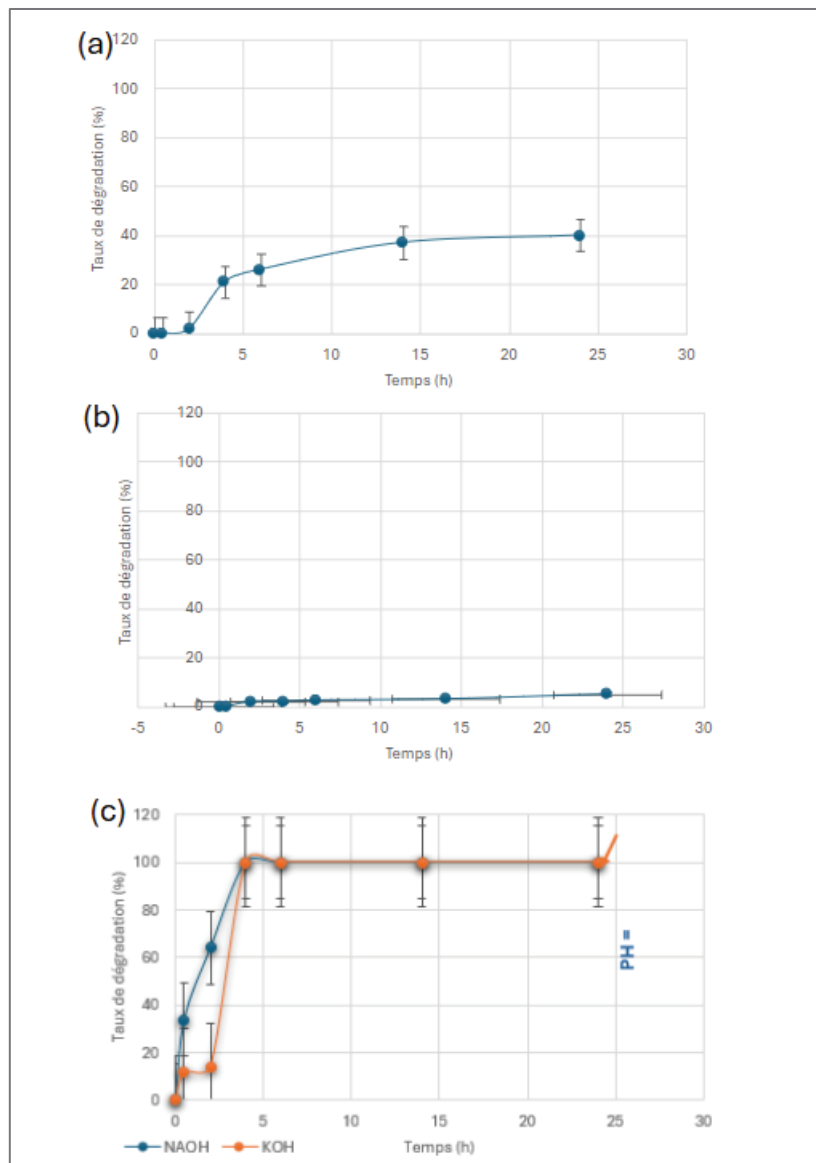


Figure 3.1 Évolution du taux de dégradation du PET en fonction du temps par HTL (a : eau + PET, b : eau+ PET+HCL, c : eau+PET+NaOH /KOH)

En milieu neutre et selon le graphe (a) de la figure 3.1, la courbe révèle une progression lente mais continue du taux de dégradation, atteignant environ 45 % à 25 heures. Les premières heures sont marquées par une pente modérée, suggérant une hydrolyse thermique partielle, sans catalyse spécifique. L'eau chaude agit alors comme réactif faiblement nucléophile, attaquant progressivement les liaisons ester sous l'effet combiné de la température et de la pression (Paszun & Spychaj, 1997). Le pH final avoisinant 4 témoigne de l'accumulation

d'acide téréphtalique (ATP) en solution, ce qui indique que l'hydrolyse est amorcée, mais reste limitée par l'absence de catalyseur efficace. L'acidification progressive du milieu pourrait également induire une rétro-inhibition de la réaction (Kumar & and Guria, 2005) .

En milieu acide, la courbe b de la figure 3.1 montre une montée rapide du taux de dégradation durant les deux premières heures, traduisant une attaque initiale des chaînes polymériques, probablement par hydrolyse acide superficielle. Cependant, la cinétique devient rapidement quasi stationnaire, n'atteignant qu'un taux final de 5,1 % après 25 heures, malgré un pH constant. Ce ralentissement peut être attribué à l'accumulation de produits secondaires ou à une désactivation partielle du catalyseur (Yoshioka, Sato, & Okuwaki, 1994). Ces résultats concordent avec ceux de (Čolnik et al., 2021), qui rapportent également un rendement inférieur à 5 % en conditions modérées d'hydrolyse acide. La faible efficacité du HCl s'explique notamment par son incapacité à pénétrer efficacement la structure semi-cristalline du PET, limitant ainsi la rupture des liaisons ester internes.

En milieu basique, la cinétique de dégradation dans le graphe c de la figure 3.1 est nettement plus rapide. Les courbes associées au NaOH et au KOH montrent une conversion quasi totale du PET (100 %) dès la 5^e heure de réaction. Cette montée abrupte du taux de dégradation s'explique par l'attaque des ions OH⁻ sur les liaisons ester, suivant un mécanisme d'hydrolyse alcaline particulièrement efficace à 200 °C (Sako et al., 2000). Une fois l'ensemble des chaînes polymériques rompues, la réaction atteint un plateau. Notons que la courbe du NaOH se situe légèrement au-dessus de celle du KOH au cours des premières heures, ce qui suggère une cinétique plus rapide avec la soude, probablement en lien avec sa meilleure dissociation ionique ou une solubilisation plus efficace du polymère (Fukushima et al., 2011a). Le pH final élevé (13 pour NaOH ; 12,7 pour KOH) confirme la persistance d'un environnement fortement basique, indispensable au maintien de la réaction d'hydrolyse dans sa phase active. Cette concentration élevée en ions hydroxyde favorise l'attaque nucléophile des liaisons ester du polymère, accélérant ainsi la rupture des chaînes macromoléculaires de PET (Fukushima et al., 2011b) (Mishra & and Goje, 2003) .

3.1.2 Dégradation sous irradiation micro-ondes

Afin d'évaluer l'efficacité du chauffage par micro-ondes dans la dégradation du PET, plusieurs essais ont été réalisés en milieux neutre (eau distillée), acide (HCl), et basique (NaOH ou KOH), avec suivi de la conversion en fonction du temps. En milieu neutre, la conversion reste nulle jusqu'à 22 minutes de traitement, malgré la fusion complète du PET. Ce comportement s'explique par l'absorption efficace des micro-ondes par l'eau, provoquant une vaporisation rapide, notamment dans un système ouvert. La perte d'eau conduit à un assèchement local qui empêche la rupture des liaisons ester, malgré la température élevée (Selvam, Luo, Ierapetritou, Lobo, & Vlachos, 2023). En milieu acide, aucun taux de conversion n'a été observé, quel que soit le temps d'exposition (0 à 20 minutes), bien que le plastique ait fondu visuellement. Ce résultat indique que l'HCl n'a eu aucun effet catalytique mesurable sur la dégradation du PET. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette inefficacité : d'une part, l'acide chlorhydrique est volatil, et sous irradiation micro-ondes, le mélange (eau + HCl) s'évapore rapidement, créant un milieu sec et instable, défavorable à l'hydrolyse (Mohammadi, Boulido, & Enayati, 2023). D'autre part l'HCl absorbe mal l'énergie des micro-ondes, ce qui réduit l'homogénéité du chauffage (Horikoshi & Serpone, 2015). Par ailleurs, la dégradation acide du PET est connue pour exiger des températures supérieures à 250 °C (Čolnik et al., 2021), ce qui dépasse les conditions expérimentales employées ici (200–250 °C, sans pression contrôlée). En milieu basique (NaOH ou KOH), une légère conversion est détectée, uniquement en fin de traitement (~1,2 % à 20 minutes), suggérant un début de réaction chimique. L'apparition d'un résidu solide noir a été observée en fin de traitement (figure 3.2), Cette formation coïncide avec les premières traces de conversion et suggère le début d'un processus de carbonisation plutôt qu'une hydrolyse complète. Toutefois, la majeure partie du traitement se caractérise par une absence de conversion mesurable, probablement liée à une évaporation rapide du solvant et une concentration accrue de la base, entraînant des réactions secondaires (K. M. Reza, Kurny, & Gulshan, 2017).



Figure 3.2 Résidu solide noir observé à la fin de la dégradation du PET en milieu basique par micro-ondes

Ce phénomène peut être expliqué par la concentration progressive de la base lors de l'évaporation de l'eau, favorisant des réactions secondaires telles que la déshydratation et la condensation thermique (M. T. Reza et al., 2013). En l'absence de pression contrôlée, l'environnement devient instable, sec et hétérogène, ce qui oriente la réaction vers la formation d'un hydrochar (Libra et al., 2011).

Des essais supplémentaires ont été menés pour vérifier si la fusion observée du PET dans ces conditions pouvait s'accompagner d'une réelle dépolymérisation. Dans ces tests, le plastique a été combiné à de l'eau distillée ou à une solution d'HCl, avec un volume initial contrôlé de 30 mL. Les résultats montrent que, malgré la fusion du plastique, aucune conversion chimique mesurable n'a été détectée (figure 3.3).

Ce comportement confirme que la seule élévation de température sous micro-ondes, sans base forte ni contrôle précis de la pression et de l'humidité, est insuffisante pour initier la rupture des liaisons polymériques du PET. Ces résultats mettent en évidence l'importance du catalyseur et de la stabilité du milieu réactionnel dans les processus assistés par micro-ondes.

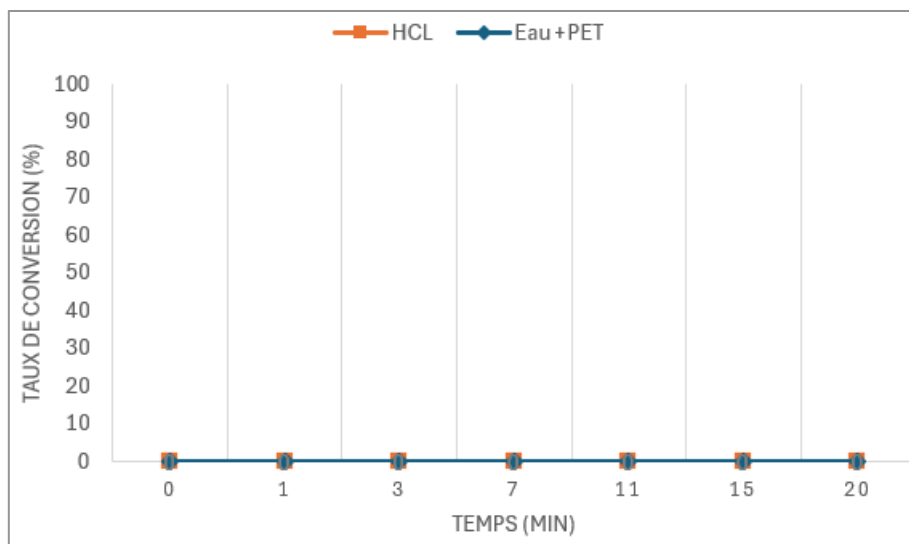


Figure 3.3 Taux de conversion du PET au cours d'un traitement par micro-ondes avec ajout progressif d'eau distillée ou de HCl

3.2 Caractérisation des produits liquides de dégradation

Les produits liquides obtenus lors de la dégradation du PET ont été soumis à différentes analyses afin d'évaluer leurs propriétés et leur composition.

3.2.1 Paramètres physico-chimiques (turbidité, aspect)

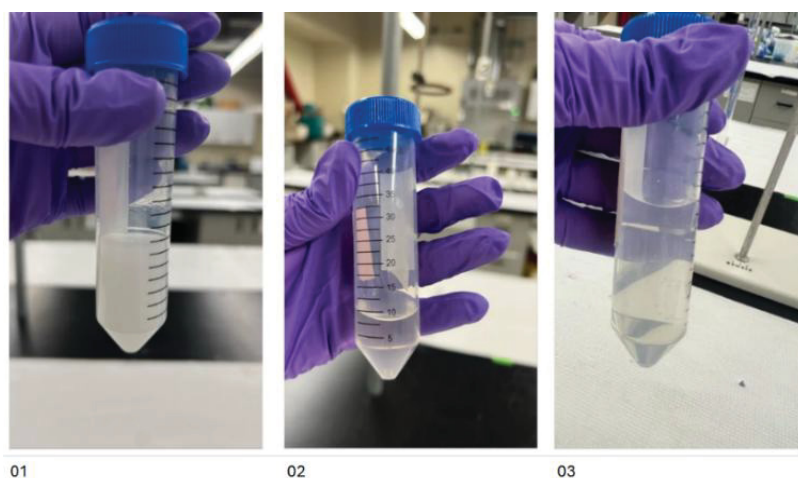


Figure 3.4 Aspect visuel des mélanges réactionnels avant chauffage : Eau + PET (01), Eau + PET + KOH (02), Eau + PET + NAOH (03)

La solution obtenue en présence d'eau seule dans la photo 01 de la figure 3.4 présente un aspect laiteux et trouble, sans particules solides visibles à l'œil nu, mais avec une turbidité extrêmement élevée (1 860 NTU). Cette valeur témoigne d'une dispersion colloïdale dense, probablement due à la présence de fragments de polymère partiellement hydrolysés ou de sous-produits intermédiaires insolubles (Karayannidis, Chatziavgoustis, & Achilias, 2002a). L'opacité marquée indique une dégradation incomplète du PET, avec maintien en suspension de structures macromoléculaires non transformées (Yang et al., 2024).

En comparaison, la solution issue du traitement avec KOH (la photo 02 de la figure 3.4) apparaît visuellement plus claire, bien que légèrement trouble. Cette observation est confirmée par une turbidité mesurée à 44 NTU, soit une réduction de plus de 95 % par rapport à l'échantillon traité à l'eau seule. Cette diminution suggère une hydrolyse alcaline plus efficace en présence de potasse, conduisant à une solubilisation plus poussée des produits de dégradation. Toutefois, la persistance d'une légère turbidité pourrait être attribuée à la présence résiduelle de composés faiblement solubles, tels que le BHET ou le MHET (Al-Sabagh, Yehia, Eshaq, Rabie, & ElMetwally, 2016).

Enfin, la solution obtenue avec NaOH (la photo 03 de la figure 3.4) est totalement limpide et transparente, tant visuellement que sur le plan analytique, avec une turbidité très faible (0,66 NTU), proche de celle de l'eau ultrapure. Ce résultat indique une hydrolyse quasi complète du PET, avec solubilisation intégrale des produits formés (ATP, BHET, MHET), en cohérence avec les taux de conversion élevés observés précédemment. La clarté de la solution confirme ainsi l'efficacité supérieure du système basique à base de NaOH, permettant une dégradation poussée du polymère sans formation de résidus colloïdaux (Jehanno et al., 2018).

Les observations de solubilité ont été consignées dans le Tableau 3.1 afin de comparer les différents solvants et d'évaluer leur capacité à dissoudre le produit. Les solvants ont été classés selon leur efficacité :

- totalement soluble;
- partiellement soluble;
- insoluble.

Tableau 3.1 Comportement du PET dans différents solvants en présence ou non de réactifs

Solution	Solvant	La réaction			Efficacité du solvant		
		Miscibilité complète	Phase biphasique	Précipitation	Totalement soluble	Partiellement soluble	Insoluble
PET + Eau	Eau distillée		X			X	
	Éthanol		X			X	
	NAOH	X	X		X		
	Acétone					X	
PET + Eau + KOH	Eau distillée		X			X	
	Éthanol		X			X	
	NAOH	X			X		
	Acétone		X			X	
PET + Eau + NAOH	Eau distillée	X			X		
	Éthanol		X			X	
	NAOH		X			X	
	Acétone			X			X

3.2.2 Spectroscopie FTIR (liquides)

Le graphique FTIR présenté dans la figure 3.5 compare les spectres d'absorption infrarouge des quatre composés de référence utilisés dans le cadre de cette étude : le PET initial (PET_INT), l'acide téréphtalique (TPA), le bis(hydroxyéthyl)téréphtalate (BHET) et le mono(hydroxyéthyl)téréphtalate (MHET).

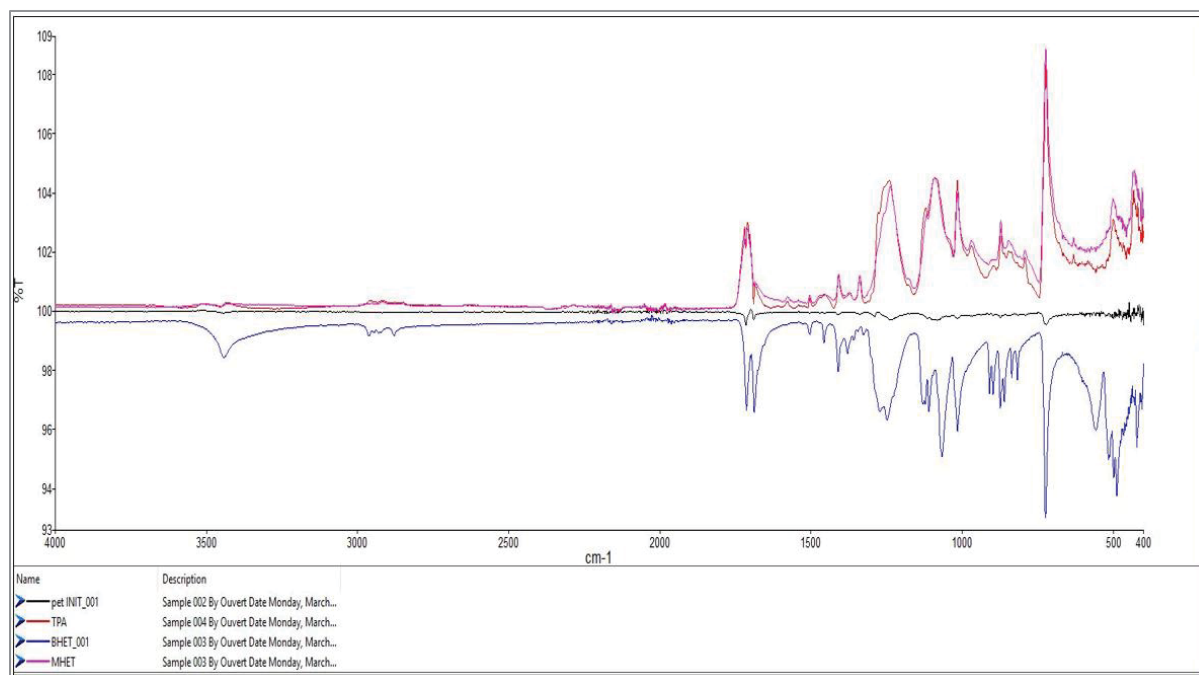


Figure 3.5 Spectres FTIR des composés de référence du PET (PET brut, BHET, MHET et TPA)

Chaque spectre met en évidence la structure fonctionnelle propre à chaque molécule. Ces profils sont essentiels pour identifier les produits de dégradation du PET par hydrolyse ou carbonisation, en comparant leurs bandes caractéristiques à celles des produits expérimentaux. Le Tableau 3.2 présente un résumé des spectres remarqué pour chaque composé.

Tableau 3.2 Analyse comparative des spectres de références

Bande (cm⁻¹)	Attribution	Interprétation par composé
1715 cm ⁻¹	Vibration d'élongation C=O (ester ou acide carboxylique) (Barredo et al., 2023)	Très intense dans le TPA (acide), présente également dans BHET et MHET (esters), moins marquée dans PET brut (polymère rigide), ce qui confirme la fonction carbonyle dans tous les cas.
1240 cm ⁻¹	Liaison C–O–C des esters (Karayannidis et al., 2002a)	Marquée dans PET, BHET et MHET, également présente dans TPA, mais avec une intensité faible, ce qui permet de distinguer clairement les produits estérifiés du produit acide.
Bande (cm⁻¹)	Attribution	Interprétation par composé
1100 cm ⁻¹	Liaison C–O (alcools ou esters) (Al-Sabagh et al., 2016).	Forte dans BHET et MHET (présence de groupements hydroxyle), présente aussi dans le PET, beaucoup plus faible dans le TPA, cohérent avec sa structure purement acide.
725 cm ⁻¹	Vibrations hors plan C–H (cycle aromatique) (« Spectral Analysis », 2004)	Observée dans tous les composés, elle confirme la présence du noyau benzénique dans l'ensemble des structures.
950–700 cm ⁻¹	Vibrations aromatiques diverses (Coates, 2006)	Ce domaine riche en pics est typique des structures aromatiques condensées. Les spectres de PET, BHET, et MHET montrent des motifs similaires ici, mais ceux du TPA se distinguent par des signaux plus nets et plus simples.

Selon le tableau 3.2 on remarque que le PET brut présente un spectre caractéristique d'un polymère semi-cristallin avec des bandes moins résolues, traduisant une structure rigide. La bande à 1715 cm⁻¹ y est moins intense que dans les produits hydrolysés, ce qui reflète une moindre mobilité des fonctions carbonyles dans la chaîne polymère (Müller, Kleeberg, & Deckwer, 2001). En plus, TPA montre des pics très nets à 1715 cm⁻¹ (C=O acide) et dans la région 725–700 cm⁻¹ (cycle aromatique), avec absence des bandes C–O–C (1240 cm⁻¹), ce qui le distingue comme produit final d'hydrolyse complète du PET (Karayannidis et al., 2002a). ensuite, BHET présente à la fois la bande carbonyle (1715 cm⁻¹), la bande ester (1240 cm⁻¹) et une forte absorption à 1100 cm⁻¹ (C–O alcool), ce qui témoigne de la présence de deux

groupements hydroxyéthyles : c'est un intermédiaire d'hydrolyse du PET (Al-Sabagh et al., 2016). Et finalement, MHET est intermédiaire entre BHET et TPA : présence du groupe ester (1240 cm^{-1}), carbonyle (1715 cm^{-1}), mais un seul groupement hydroxyle, ce qui se traduit par des pics C–O moins intenses que dans BHET.

La Figure 3.6 montre l'analyse des spectres FTIR obtenus dans les trois conditions expérimentales (eau seule, NaOH, KOH), cette permet d'évaluer le degré de dégradation du PET selon la nature du milieu réactionnel. En s'appuyant sur les bandes caractéristiques des produits de référence, une correspondance directe peut être établie avec les produits formés.

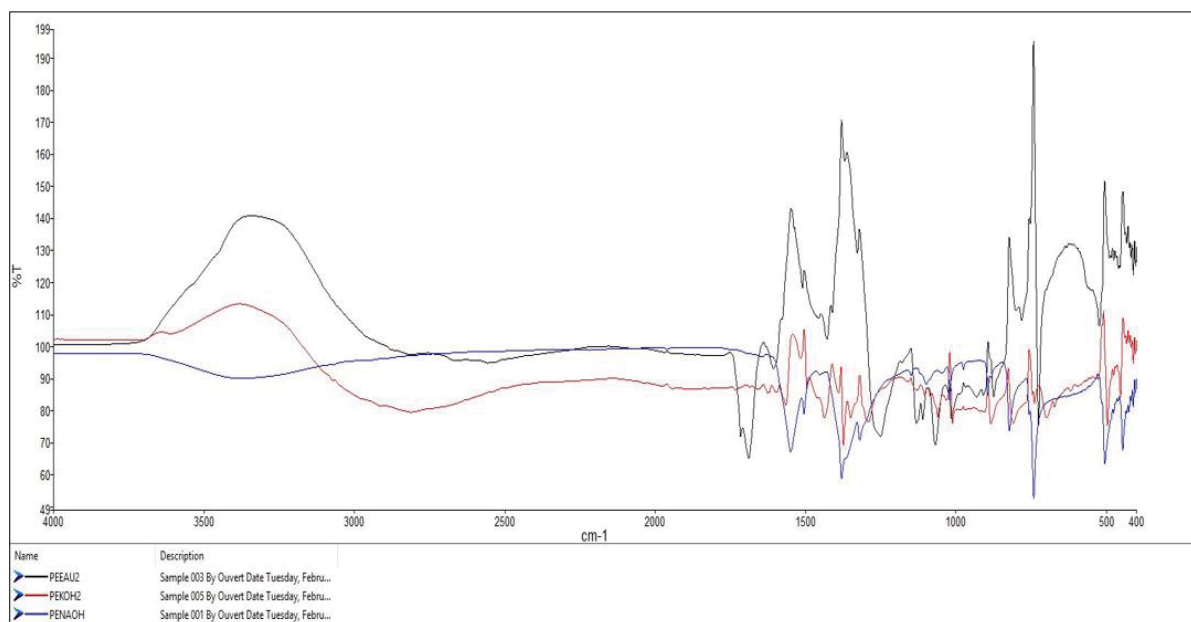


Figure 3.6 Spectres FTIR des échantillons issus de la dégradation du PET selon différentes conditions chimiques : PEEAU2 (Eau seule), PEKOH2 (KOH), PENAOH (NaOH)

Afin d'identifier les produits issus de la dégradation du PET par la carbonisation hydrothermale, les spectres FTIR des échantillons obtenus ont été comparés à ceux des composés de référence (PET, BHET, MHET et TPA). Le Tableau 3.3 récapitule les principales bandes observées des bandes FTIR caractéristiques du PET, du BHET, du MHET et du TPA, Ces bandes permettent d'identifier les groupements fonctionnels présents dans les produits de dégradation du PET, ainsi que leur présence ou absence dans les différents

échantillons : PEEAU2 (PET + eau), PEKOH2 (PET + eau + KOH), PENAOH (PET + eau + NaOH).

Tableau 3.3 Tableau comparatif des bandes FTIR observées

Bande (cm⁻¹)	Attribution vibrationnelle	Composés de référence	PEEAU2 (PET + eau)	PEKOH2 (PET + eau + KOH)	PENAOH (PET + eau + NaOH)
~3300	O–H (élongation, large)	BHET, MHET, TPA	Absente	Présente (faible)	Présente (forte)
~1715	C=O (ester ou acide carboxylique)	Tous	Présente (forte, ester)	Présente (forte, ester)	Présente (forte, acide)
~1240	C–O–C (liaison ester)	PET, BHET	Présente (forte)	Présente (modérée)	Très faible ou absente
~1100	C–O (ester)	PET, BHET, MHET	Présente (forte)	Présente (modérée)	Présente (modérée)
~725	C–H (hors plan, cycle aromatique)	Tous	Présente (forte)	Présente (forte)	Présente (forte)
950–700	Vibrations aromatiques diverses	Tous	Présente (modérée)	Présente (forte)	Présente (très forte)
1500–1600	C=C (étirement aromatique)	Tous	Présente (forte)	Présente (forte)	Présente (forte)

Donc selon les résultats l'analyse FTIR montre que l'échantillon PEEAU2 (PET + eau) conserve les caractéristiques du PET brut, ce qui indique une absence de dégradation notable. Aussi les échantillons PEKOH2 (PET + eau + KOH) et PENAOH (PET + eau + NaOH) présentent des bandes supplémentaires, notamment autour de 3300 cm⁻¹, liées aux groupements hydroxyles (O–H), traduisant une dégradation du PET. Ces spectres présentent également des similitudes marquées avec ceux des produits de dégradation BHET, MHET et TPA, suggérant que la dépolymérisation alcaline du PET a bien eu lieu, avec une efficacité légèrement supérieure pour PENAOH, selon l'intensité des bandes observées.

3.2.3 Chromatographie HPLC

Les concentrations en acide téréphtalique (ATP), bis(2-hydroxyéthyl) téréphtalate (BHET) et mono(2-hydroxyéthyl) téréphtalate (MHET) ont été déterminées à partir des aires de pics chromatographiques. Ces équations ont été établies par régression linéaire à partir de solutions standards préparées dans le mélange eau/acétonitrile. Elles permettent de relier directement la surface du pic à la concentration du composé cible (tableau 3.4).

Tableau 3.4 Les équations obtenues pour les principaux produits de dégradation du PET

Composé	Équation de la droite	Équation inversée (Concentration)	R ²
BHET	$\text{Aire} = 0,00886 \times \text{Concentration} + 1,070$	$\text{Concentration} = (\text{Aire} - 1,070) / 0,00886$	0,991
ATP	$\text{Aire} = 0,00390 \times \text{Concentration} + 0,208$	$\text{Concentration} = (\text{Aire} - 0,208) / 0,00390$	0,988
MHET	$\text{Aire} = 0,00664 \times \text{Concentration} + 0,013$	$\text{Concentration} = (\text{Aire} - 0,013) / 0,00664$	0,941

Les aires de pics mesurées pour les échantillons issus de la dégradation du PET ont ensuite été traitées à l'aide de ces équations (Tableau 3.5). Dans les cas où les aires dépassaient la gamme couverte par les standards, les concentrations ont été extrapolées par prolongement linéaire des courbes d'étalonnage.

Tableau 3.5 Les aires de pics obtenues par HPLC pour les échantillons issus de la carbonisation hydrothermale du PET

Solution	BHET (mg/L)	ATP (mg/L)	MHET (mg/L)
PET+EAU+NAOH	2390	5650	3340
PET+EAU+KOH	465	1280	780
PET+EAU	-	52.7	60.2

Les résultats obtenus montrent que les concentrations en BHET, MHET et ATP varient fortement selon les conditions de traitement appliquées au PET. L'échantillon traité en milieu

basique à la soude (NaOH) présente les teneurs les plus élevées pour l'ensemble des composés analysés, avec 5 650 mg/L d'ATP, 2 390 mg/L de BHET et 3 340 mg/L de MHET. Cette abondance de monomères et d'intermédiaires traduit une dépolymérisation quasi complète du polymère. La présence conjointe de BHET (dimère), MHET (intermédiaire) et ATP (monomère final) atteste d'une fragmentation progressive de la chaîne du PET jusqu'à ses unités constitutives.

Le mécanisme mis en jeu repose probablement sur une attaque nucléophile des ions OH^- sur les liaisons ester, favorisée par la température (200 °C) (Mishra & Goje, 2003). La solubilité élevée des produits dans le milieu basique permet leur maintien en phase liquide. Dans le cas du traitement au KOH, les concentrations en produits de dégradation sont plus faibles (1 280 mg/L d'ATP, 780 mg/L de MHET et 465 mg/L de BHET), ce qui indique une hydrolyse partielle du PET. La différence d'efficacité par rapport à la soude pourrait s'expliquer par une réactivité ionique légèrement inférieure des ions K^+ , une mobilité réduite, ou une interaction moins favorable avec la matrice polymérique.

En revanche, l'échantillon traité avec de l'eau seule présente des concentrations très faibles : 52,7 mg/L d'ATP, 60,2 mg/L de MHET et aucune trace détectable de BHET. Ce résultat confirme que l'eau, en l'absence de catalyseur basique, est incapable de rompre efficacement les liaisons ester du PET, même sous élévation thermique. Le polymère reste alors majoritairement intact ou légèrement gonflé, sans conversion notable en monomères. Ces résultats sont cohérents avec les observations visuelles sur la turbidité des solutions : plus la dégradation est avancée, plus les produits sont solubles et donc moins la solution est trouble. Ainsi, les analyses HPLC confirment l'efficacité des conditions basiques, notamment avec le NaOH, pour assurer la déconstruction chimique du PET jusqu'à ses composés de base.

3.3 Caractérisation du résidu solide issu de la carbonisation

La caractérisation du résidu solide obtenu par carbonisation hydrothermale a été réalisée à l'aide de différentes techniques analytiques afin de mieux comprendre ses propriétés morphologiques, structurales et thermiques.

3.3.1 Microscopie électronique (MEB)

La Figure 3.7 présente des images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) du résidu solide issu de la carbonisation hydrothermale du PET sous micro-ondes, avec une échelle de 100 μm .

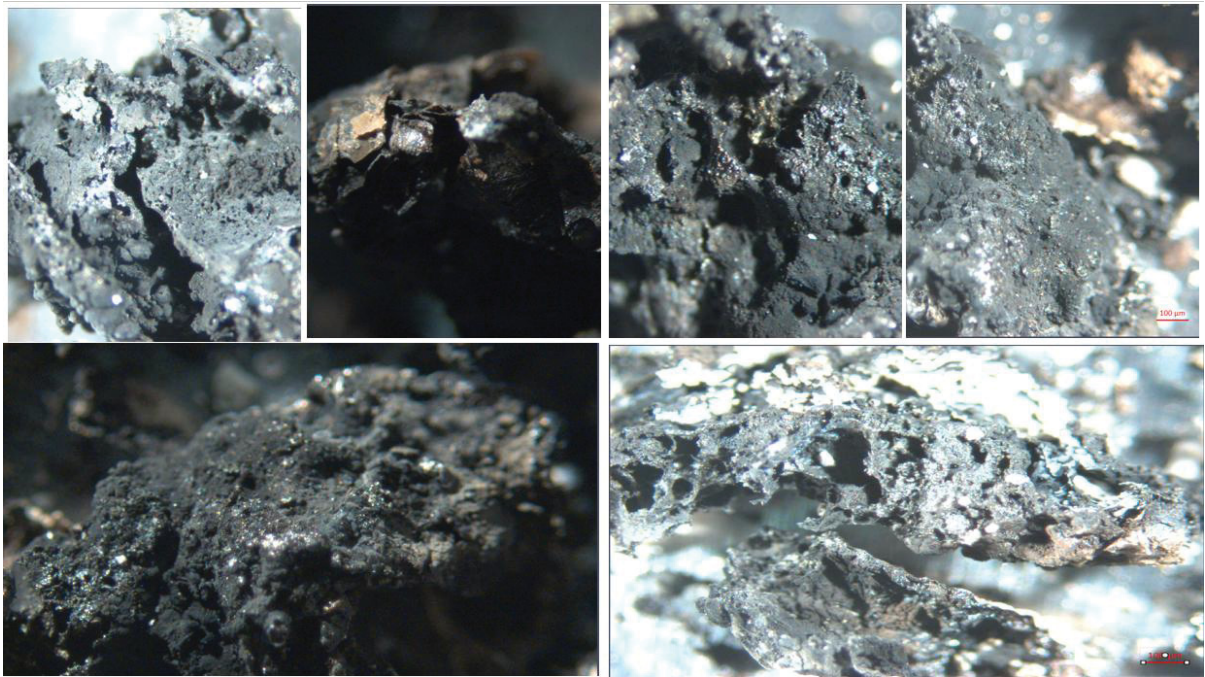


Figure 3.7 Images en microscopie optique du résidu solide issu de la carbonisation hydrothermale du PET par micro-ondes

La surface observée révèle une morphologie poreuse, hétérogène et noire, typique des hydrochars partiellement carbonisés. Ensuite, la porosité importante, visible sous forme de cavités micrométriques, résulte vraisemblablement de la libération de gaz volatils au cours du traitement, traduisant un processus de décomposition thermique avancé (M. T. Reza et al.,

2013). La présence de zones brillantes et de structures irrégulières suggère une dégradation incomplète, possiblement liée à la persistance de fragments semi-cristallins ou mal carbonisés (Kambo & Dutta, 2015c).

Par ailleurs, certaines zones présentent des structures feuilletées ou cloquées, caractéristiques d'une rétraction interne ou d'un échauffement différentiel induit par l'irradiation micro-ondes (Horikoshi & Serpone, 2013). Ce comportement est souvent observé lors de traitements thermiques non homogènes à température modérée (T. Wang, Zhai, Zhu, Li, & Zeng, 2018). L'ensemble de ces observations confirment la formation d'un hydrochar, partiellement carbonisé, présentant une structure poreuse complexe et un degré de conversion significatif, bien que non total.

3.3.2 Spectroscopie FTIR (solide)

L'analyse FTIR a été réalisée afin d'identifier les principales fonctions chimiques présentes dans le résidu solide issu de la carbonisation hydrothermale du PET. Cette technique permet de mettre en évidence les groupements caractéristiques liés aux transformations structurales du polymère. La Figure 3.8 illustre le spectre FTIR obtenu pour l'hydrochar produit sous irradiation micro-ondes.

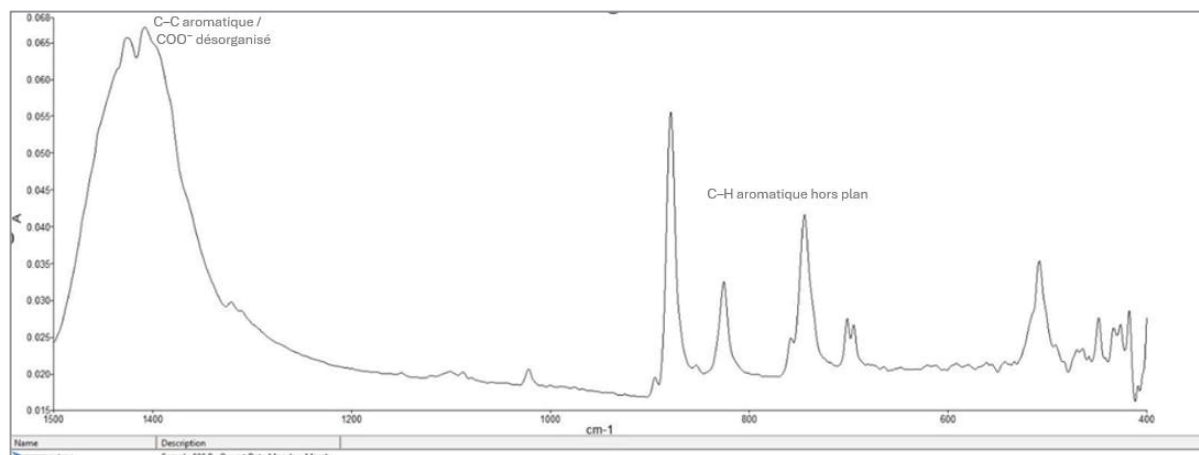


Figure 3.8 Spectre FTIR du résidu solide issu de la carbonisation hydrothermale du PET issue par chauffage par microondes

Comparé aux spectres des composés de référence (PET, BHET, MHET, TPA), celui-ci révèle une signature spectrale profondément modifiée, indiquant une décomposition avancée de la structure polymérique et une restructuration carbonée partielle

La disparition des bandes caractéristiques des esters, en particulier celles du groupement carbonyle C=O ($\sim 1715\text{ cm}^{-1}$) et de la liaison éther C–O–C ($\sim 1240\text{ cm}^{-1}$), témoigne d'une dépolymérisation quasi complète des fonctions estérifiées du PET (Karayannidis, Chatziavgoustis, & Achilias, 2002b). L'absence de bande carbonyle suggère également qu'aucun acide téréphtalique libre n'est présent, indiquant que le résidu formé ne correspond pas à un mélange de monomères, mais à une matrice carbonée réorganisée (Kambo & Dutta, 2015c).

Une bande large et intense centrée autour de 1400 cm^{-1} peut être attribuée à des déformations du squelette C–C aromatique ou à la présence de groupes carboxylates désorganisés ($-\text{COO}^-$) (Libra et al., 2011). Cette zone est fréquemment observée dans les hydrochars obtenus à partir de biomasses ou de polymères aromatiques partiellement oxydés, et reflète l'apparition de structures aromatiques condensées (Titirici et al., 2014).

Dans la région comprise entre 900 et 600 cm^{-1} , plusieurs bandes bien résolues sont observées, correspondant à des vibrations hors plan C–H et à des déformations aromatiques désorganisées. Ces signaux indiquent la persistance d'un noyau aromatique, bien que fragmenté ou altéré par le traitement thermique en milieu aqueux (Coates, 2006 ; Che & Heynderickx, 2024c)

Enfin, l'absence de bandes OH ($\sim 3300\text{ cm}^{-1}$) et C–H aliphatiques ($\sim 2900\text{ cm}^{-1}$), généralement observées dans les spectres de polymères peu transformés, suggère un degré d'aromatisation élevé. Ce profil spectroscopique est typique d'un produit fortement carbonisé, pauvre en fonctions polaires, et riche en structures condensées (Kambo & Dutta, 2015c). Ce profil structural confère au matériau une surface majoritairement hydrophobe, peu fonctionnalisée, et riche en domaines aromatiques susceptibles de favoriser des interactions π – π et des forces de dispersion de van der Waals (Sevilla & Fuertes, 2009a ; Kambo & Dutta, 2015c ; J. Wang & Wang, 2016). De telles caractéristiques rendent l'hydrochar particulièrement adapté à l'adsorption de polluants organiques hydrophobes tels que les hydrocarbures aromatiques

(benzène, toluène, xylènes), les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP), certains pesticides organochlorés, ainsi que divers colorants hydrophobes (Ahmad & Hameed, 2009 ; Tan et al., 2015). À l'inverse, l'affinité vis-à-vis des contaminants polaires ou ioniques reste limitée, en raison de l'appauvrissement en groupes fonctionnels polaires de surface (Kambo & Dutta, 2015c). Ces observations confirment le potentiel de valorisation de l'hydrochar en tant que matériau adsorbant sélectif pour le traitement des eaux contaminées en composés organiques hydrophobes.

3.3.3 Analyse thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été effectuée afin d'évaluer la stabilité thermique et le comportement de décomposition du résidu solide issu de la carbonisation hydrothermale du PET. Cette technique permet de suivre les pertes de masse en fonction de la température et

d'identifier les étapes de dégradation caractéristiques. La Figure 3.9 illustre la courbe TGA obtenue pour l'hydrochar produit par chauffage micro-ondes.

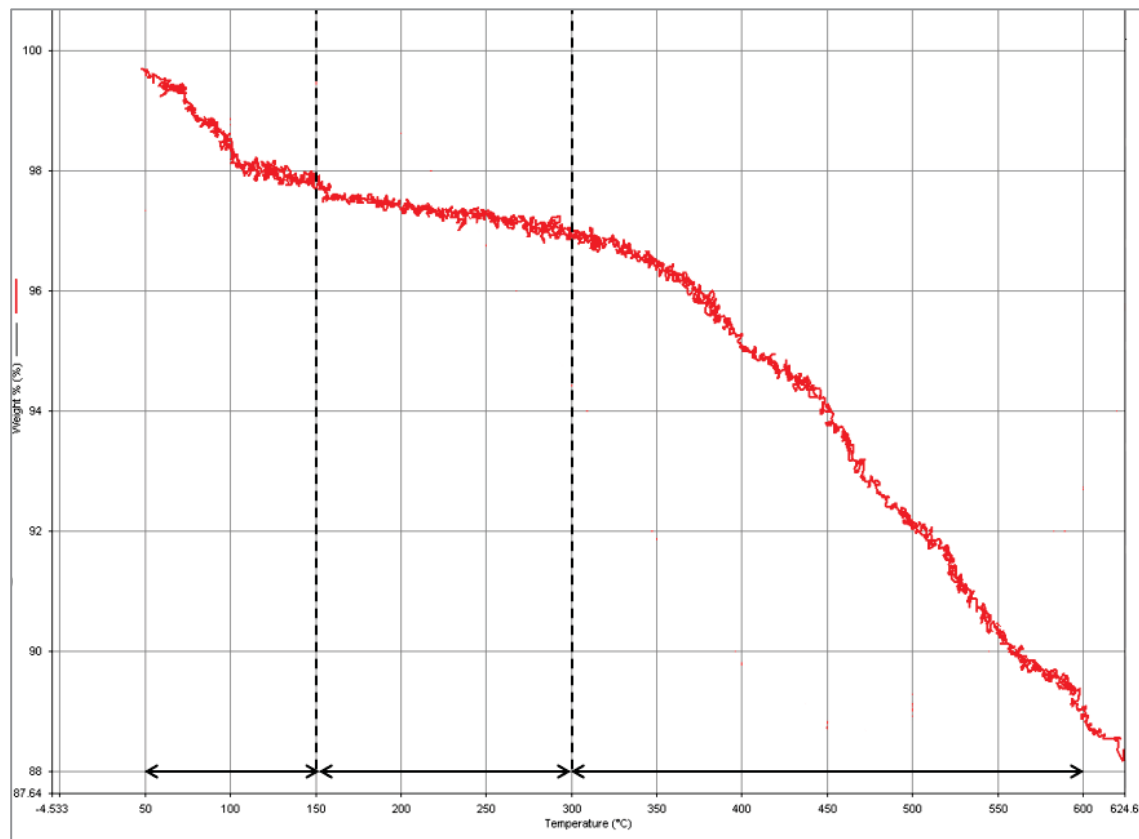


Figure 3.9 Courbe d'analyse thermographique du résidu solide issu de la carbonisation hydrothermale du PET réalisée par micro-ondes

Trois zones thermiques distinctes peuvent être observées, correspondant à des événements physico-chimiques caractéristiques. Entre 50 °C et 150 °C, une première perte de masse, faible mais nette, est attribuée à l'évaporation de l'eau résiduelle retenue dans la matrice solide ainsi qu'à la libération éventuelle de composés volatils légers (alcools, esters). Cette perte modérée suggère que le résidu a été correctement séché en sortie de réacteur, comme attendu pour un hydrochar partiellement stabilisé (M. T. Reza et al., 2013).

Dans l'intervalle de 150 °C à 300 °C, la masse de l'échantillon reste relativement constante, traduisant une bonne stabilité thermique dans cette plage. Ce plateau est typique des matériaux carbonés partiellement aromatisés, dans lesquels la majorité des groupements fonctionnels

labiles ont déjà été éliminés (Kambo & Dutta, 2015c). La stabilité observée confirme la présence d'une fraction significative de carbone condensé, résultant de réactions de condensation et de réticulation (Sevilla & Fuertes, 2009b).

Au-delà de 300 °C, une perte de masse progressive est enregistrée, qui s'accroît notablement entre 450 °C et 600 °C. Cette phase est associée à la décomposition des structures carbonées denses (Funke & Ziegler, 2010), impliquant :

- la rupture de cycles aromatiques condensés ;
- la libération de gaz (CO_2 , CO , CH_4) issus de la fragmentation des chaînes carbonées stabilisées ;
- et éventuellement la désorption de résidus minéraux ou métallo-organiques, si présents.

La perte de masse totale dans cette zone est estimée à environ 12 %, ce qui indique que, malgré une stabilité thermique globale, le résidu conserve une fraction thermolabile ou incomplètement transformée. Ce comportement est typique des hydrochars produits à température modérée (≤ 250 °C), résultant de réactions d'aromatisation et de carbonisation partiellement achevées.

3.3.4 Pouvoir calorifique

Le tableau 3.6 présente les résultats des mesures de pouvoir calorifique supérieur (PCS) effectuées sur trois échantillons de résidus solides issus de la carbonisation hydrothermale du PET par micro-ondes. Les essais ont été réalisés à l'aide d'une bombe calorimétrique à oxygène, avec une masse constante de 1,0000 g pour chaque échantillon.

Tableau 3.6 Pouvoir calorifique des résidus solides issus de la carbonisation hydrothermale du PET

Essai	Masse (g)	Pouvoir calorifique (MJ/kg)
1	1,00	9,47
2	1,00	8,94
3	1,00	9,20
PET initial	-	22,5 (Awaja & Pavel, 2005b ; (Chen, Haque, Lu, Aierzhati, & Reimonn, 2020)

Le produit obtenu présente une porosité modérée et une stabilité thermique qui le rendent potentiellement valorisable, bien que les conditions opératoires relativement douces appliquées (200 °C, environ 30 minutes) n'aient pas permis une carbonisation complète. Cette limitation de la transformation structurale du matériau se traduit par un pouvoir calorifique moyen de 9,2 MJ/kg. Ce niveau énergétique, caractéristique des hydrochars produits à des températures inférieures à 250 °C, demeure supérieur à celui de nombreuses biomasses humides ou de déchets organiques peu transformés (généralement entre 5 et 8 MJ/kg) (He, Chen, Giannis, Yang, & Wang, 2014), mais reste nettement inférieur aux valeurs observées pour des combustibles fossiles comme le charbon bitumineux (24–30 MJ/kg), le bois sec (16–20 MJ/kg), le charbon végétal (25–30 MJ/kg) (Funke & Ziegler, 2010) ou encore certains déchets plastiques mélangés (30–40 MJ/kg). Ces résultats indiquent que la température modérée de traitement a limité la condensation aromatique des structures organiques, freinant ainsi l'enrichissement énergétique du matériau. Cette plage de valeurs suggère que le résidu carboné conserve encore des groupements oxygénés, ce qui limite son potentiel énergétique direct (Kambo & Dutta, 2015c), mais atteste d'une conversion partielle du carbone en structures aromatiques condensées (Sevilla & Fuertes, 2009c).

Sur le plan applicatif, le résidu peut être classé comme un hydrochar à potentiel énergétique modeste mais valorisable. Bien que ses performances ne soient pas suffisantes pour une valorisation par combustion directe à grande échelle, il reste adapté à des usages secondaires, notamment en combustion, en activation chimique ou comme support catalytique, où ses propriétés carbonées peuvent être exploitées.

3.4 Mesure de la consommation énergétique

La consommation d'énergie varie fortement selon le dispositif utilisé. Pour la plaque chauffante, les valeurs s'échelonnent entre 0,45 kWh pour 30 minutes et 21,6 kWh pour 24 heures. En comparaison, pour le micro-ondes, la consommation varie de 0,02 kWh pour 1 minute à 0,4 kWh pour 20 minutes (tableau 3.7)

Tableau 3.7 Comparaison de la consommation énergétique et la conversion atteintes entre la plaque chauffante et le micro-ondes

Plaque chauffante			Micro-ondes		
Durée (h)	Consommation (kWh)	Conversion atteinte (%)	Durée (h)	Conversion atteinte (%)	Consommation (kWh)
1/2	0.45	34	0.02	0	0.02
2	1.8	64	0.05	0	0.06
4	3.6	100	0.11	0	0.14
6	5.4	100	0.18	0	0.22
14	12.6	100	0.25	0	0.3
24	21.6	100	0.33	2	0.4

CHAPITRE 4

DISCUSSION

Ce chapitre discute et interprète les résultats expérimentaux obtenus, en les confrontant aux données de la littérature. L'accent est mis sur la compréhension des mécanismes de dégradation thermique du PET et sur l'analyse comparative des différentes conditions opératoires.

4.1 Analyse comparative des mécanismes de dégradation thermique du PET

L'hydrolyse thermique du PET en milieu neutre permet d'atteindre une dégradation partielle, avec un taux de conversion avoisinant 45 % après 25 heures de traitement à 200 °C. Ce rendement intermédiaire illustre la capacité de l'eau, en l'absence de tout catalyseur, à initier la rupture des liaisons ester sous l'effet combiné de la température et de la pression. Le mécanisme repose sur l'activité faiblement nucléophile de l'eau chaude, qui attaque progressivement la structure polymérique du PET. Toutefois, cette approche, encore peu documentée dans la littérature et non considérée par Mishra & Goje, 2003, nécessite des conditions énergétiques particulièrement contraignantes. Sur le plan environnemental, l'absence d'additifs chimiques représente un avantage notable en limitant la formation d'effluents toxiques et en simplifiant la gestion des sous-produits. Néanmoins, la consommation énergétique importante liée aux longues durées de chauffage sous haute température compromet la rentabilité de ce procédé à l'échelle industrielle. Bien qu'alignée sur certains principes de chimie verte, cette voie reste technologiquement limitée pour une valorisation industrielle du PET.

En comparaison, l'hydrolyse acide du PET s'avère encore moins performante malgré des conditions expérimentales sévères (200 °C, 25 heures), avec un taux de conversion final limité à 5,1 %. Cette faible efficacité est attribuée à la structure semi-cristalline du polymère, difficilement accessible aux attaques acides, ainsi qu'à la formation de sous-produits susceptibles de freiner l'avancement de la réaction (Čolnik et al., 2021). De surcroît, l'utilisation d'acide chlorhydrique concentré engendre des contraintes opérationnelles et

environnementales importantes : risques accrus de corrosion des équipements, complexité de neutralisation des effluents acides et coûts élevés de traitement post-réaction. Ces limitations majeures réduisent considérablement l'intérêt industriel de cette voie, au profit de stratégies plus performantes et plus soutenables telles que les procédés basiques évoqués par Mishra et Goje (2003).

À cet égard, l'hydrolyse alcaline du PET en présence de soude (NaOH) s'est révélée particulièrement efficace, permettant une dégradation complète en seulement 5 heures à 200 °C avec une concentration modérée de NaOH (1 mol/L). Le mécanisme repose sur l'attaque nucléophile des ions hydroxyles sur les liaisons ester, favorisée par les conditions hydrothermales, assurant une rupture rapide et homogène des chaînes polymériques ainsi qu'une solubilisation intégrale des produits de dépolymérisation. Ces résultats peuvent être mis en perspective avec ceux de Mishra et Goje (2003), qui ont atteint un rendement de 85 % en 1,5 heure à 90 °C, mais au prix d'une concentration basique beaucoup plus élevée (NaOH 2,5 mol/L), augmentant considérablement la charge chimique et les contraintes de gestion des effluents.

Cette comparaison illustre deux stratégies contrastées. Le protocole de Mishra repose sur une forte réactivité chimique à basse température, mais nécessite une quantité importante de NaOH, générant un volume significatif d'effluents alcalins, avec des exigences de neutralisation plus complexes. À l'inverse, l'approche développée ici exploite une température plus élevée pour compenser une charge chimique réduite, diminuant ainsi la charge alcaline des effluents et simplifiant leur traitement, tout en renforçant la sécurité et la robustesse opérationnelle du procédé.

L'analyse des produits liquides confirme cette supériorité. Le spectre FTIR révèle la présence claire des bandes caractéristiques de l'acide téréphtalique (ATP), du BHET et du MHET, tandis que la quantification par HPLC met en évidence des concentrations importantes et diversifiées de ces composés, traduisant une dépolymérisation complète et progressive du polymère jusqu'à ses monomères de base. Ces résultats sont plus détaillés que ceux rapportés par Mishra et Goje (2003), qui se sont limités à la quantification gravimétrique de l'ATP après

précipitation, sans identification ni quantification des intermédiaires BHET et MHET. La présence simultanée des trois composés en forte concentration, associée à une turbidité extrêmement faible (0,66 NTU), témoigne d'une solubilisation intégrale et de l'absence de résidus solides visibles, contrastant avec le système de Mishra, qui n'a pas permis une telle caractérisation analytique.

Sur le plan environnemental, la méthode développée ici présente un bilan plus favorable. Elle évite les rejets hautement basiques, limite les besoins en neutralisation chimique et génère des solutions limpides, aisément valorisables. Toutefois, cette sobriété chimique s'accompagne d'une exigence énergétique plus élevée, liée à la température de traitement et à la durée de réaction prolongée.

En conclusion, bien que plus lente et énergivore, l'approche par hydrolyse alcaline en milieu modérément basique offre une alternative plus durable et mieux contrôlée. Elle permet une conversion intégrale du PET, une récupération fine et diversifiée des monomères, et s'inscrit plus favorablement dans les principes du génie environnemental et de l'économie circulaire. Comparée aux travaux de Mishra et Goje (2003), cette méthode propose ainsi un meilleur compromis entre performance de valorisation matière, impact environnemental et potentiel d'intégration dans des filières industrielles de recyclage durable.

Le tableau 4.1 présente une comparaison synthétique entre les résultats obtenus dans le cadre de ce travail et ceux rapportés par Mishra et Goje (2003), en termes de conditions opératoires, de rendement de conversion, de composition des produits formés et d'impacts environnementaux.

Tableau 4.1 Comparaison des conditions opératoires, résultats obtenus dans le présent travail et selon Mishra & Goje (2003)

Critère	Présent travail (chauffage)	(Mishra & and Goje, 2003)
Température	200 °C	90 °C
Durée de réaction	5 heures	1,5 heure
Catalyseur	NaOH solide (1mol/L)	Solution NaOH 2,5 mol/L
Type d'hydrolyse	Alcaline	Alcaline
PH final	13	~13
Conversion obtenue	100 % (complète)	85 % (partielle)
Sécurité chimique	Bonne (base modérée, peu corrosive)	Risques élevés (base fortement concentrée)
Gestion des effluents	Minimale	Traitement post-réaction complexe
Produits identifié	ATP, BHET, MHET	ATP seulement
ATP	5650	Quantifié (masse récupérée)
BHET	2390	Non analysé
MHET	3340	Non analysé
Observation	Dégradation complète, solubilité élevée	Dégradation partielle, analyse incomplète
Impact environnemental	Faible	Élevé
Coûts énergétiques	Plus élevés	Moindres

4.2 Effet du chauffage par micro-ondes sur la conversion du PET

Le traitement hydrothermal du PET par micro-ondes en présence de NaOH a conduit à la formation d'un résidu carboné de type hydrochar. Ce produit, noir, poreux et thermiquement stable jusqu'à 300 °C et avec un pouvoir calorifique de 9,2 MJ/kg, présente les caractéristiques classiques d'un charbon partiellement formé, avec une structure aromatique désordonnée.

L'ajout de NaOH visait ici à accélérer la rupture des liaisons ester avant condensation thermique, selon un mécanisme couplé de dépolymérisation basique et de carbonisation.

Pour évaluer les performances du procédé, une comparaison est faite avec l'étude de (Che, Van Geem, & Heynderickx, 2024), qui ont traité le PET dans un système micro-ondes à 250 °C, sans base ajoutée. Leur protocole permettait l'obtention d'un hydrochar dense, fortement aromatisé, avec un pouvoir calorifique élevé et un rendement matière important.

Le tableau 4.2 synthétise les principales différences entre les deux travaux .

Tableau 4.2 Comparaison des conditions HTL entre le présent travail et (Che et al., 2024)

Critère	Présent travail (NaOH, MW)	(Che et al., 2024)
Température	200 °C	250 °C
Temps de traitement	~30 minutes	60 minutes
Additif	NaOH (hydrolyse + carbonisation)	Aucun
Type de résidu	Hydrochar partiellement carbonisé	Hydrochar densifié
Rendement massique	Non déterminé	65,1 %
PCI (MJ/kg)	9,2 MJ/kg	30,7 MJ/kg
Stabilité thermique	Jusqu'à 300 °C	Jusqu'à 450 °C
Rendement énergétique	Non calculé	89,1 %
Application ciblée	Usage à faible énergie ou post-traitement	Combustible solide

La comparaison met en évidence plusieurs faits intéressants. L'ajout de NaOH dans notre protocole, bien qu'utile pour initier la dépolymérisation, n'a pas suffi à produire un matériau à haute valeur énergétique. À l'inverse, Che et al ont obtenu un produit bien plus performant sans catalyseur chimique, ce qui indique que, dans le cadre de la MW-HTC du PET, la température et la durée du traitement influence plus que la seule nature chimique du milieu.

De plus, l'absence de NaOH dans leur procédé réduit les contraintes liées au traitement des effluents ou à l'hétérogénéité de la surface carbonée, rendant le processus plus simple et potentiellement plus durable.

En conséquence, bien que l'utilisation de l'hydrochar obtenu dans notre étude comme combustible de substitution reste limitée à des systèmes à faible exigence énergétique, ce matériau pourrait toutefois être valorisé sous forme de charbon actif ou de support catalytique, offrant ainsi une voie de valorisation fonctionnelle au-delà de l'usage énergétique.

4.3 Analyse énergétique et implications environnementale

Les résultats expérimentaux mettent en évidence une différence nette de consommation énergétique entre la plaque chauffante et le micro-ondes. Sur la plaque chauffante, la conversion complète du PET (100 %) est atteinte après 4 heures de traitement, correspondant à une consommation énergétique de 3,6 kWh. En comparaison, le procédé micro-ondes, malgré une consommation énergétique beaucoup plus faible (0,4 kWh après 20 minutes de traitement), ne permet d'atteindre qu'un taux de conversion limité à 2 % dans les conditions expérimentales appliquées ici.

Ainsi, bien que le chauffage micro-ondes soit beaucoup moins énergivore à durée égale, la faible conversion obtenue ne permet pas de considérer qu'il atteint une efficacité comparable à celle de la plaque chauffante. De ce fait, une comparaison directe des consommations énergétiques à partir d'un facteur unique n'est pas scientifiquement justifiée en l'absence de conversions équivalentes.

Toutefois, cette efficacité apparente doit être mise en balance avec la nature et la qualité du produit final obtenu. La plaque chauffante permet un meilleur contrôle du milieu réactionnel, favorable à la dépolymérisation, tandis que le micro-ondes, plus instable thermiquement, est plus propice à la formation rapide de résidus solides carbonés. Par ailleurs, la perte d'eau par évaporation dans le micro-ondes, non comptabilisée dans le calcul énergétique, pourrait conduire à une sous-estimation des pertes thermiques réelles.

Au-delà de l'analyse strictement énergétique, le choix de la source d'énergie mobilisée pour ces procédés expérimentaux soulève également des enjeux environnementaux plus larges. En effet, la consommation électrique nécessaire au chauffage hydrothermal, qu'il s'agisse de plaque chauffante ou de micro-ondes, doit être mise en perspective avec l'origine de l'électricité utilisée. Dans un contexte où l'énergie est majoritairement issue de sources fossiles, la production d'électricité génère des émissions indirectes de gaz à effet de serre. Ainsi, paradoxalement, un procédé de recyclage chimique énergivore pourrait générer

davantage d'émissions que la production de PET vierge à partir de ressources pétrolières, si son approvisionnement électrique n'est pas décarboné.

Ce paradoxe souligne l'importance d'une approche systémique intégrant l'ensemble des flux de matière et d'énergie via des analyses de cycle de vie (ACV) complètes, incluant à la fois les impacts liés aux consommations énergétiques, aux traitements des effluents, à la valorisation des coproduits et aux économies de ressources fossiles permises par la régénération de monomères. L'intégration de sources d'énergie renouvelables dans l'alimentation des procédés hydrothermaux représenterait ainsi un levier essentiel pour renforcer la soutenabilité globale de ces technologies de recyclage avancé.

En conclusion, le choix du dispositif doit être guidé non seulement par la consommation énergétique immédiate, mais également par la nature des produits générés, la qualité des valorisations envisageables et l'empreinte environnementale globale du procédé. Pour la production de monomères (ATP, BHET, MHET), la voie par hydrolyse alcaline sur plaque chauffante s'avère la plus efficace en assurant une conversion quasi complète du PET. En revanche, lorsque l'objectif vise l'obtention d'un hydrochar carboné valorisable, le procédé de carbonisation hydrothermale assistée par micro-ondes permet la production directe du solide adsorbant malgré des taux de conversion massique plus faibles.

4.4 Perspectives de valorisation

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude ont permis d'identifier deux produits distincts issus de la conversion hydrothermale du PET : d'abord une phase liquide contenant des sous-produits de dépolymérisation (ATP, BHET, MHET), Et aussi un résidu solide carboné (hydrochar), généré par chauffage micro-ondes.

4.4.1 Valorisation de la phase liquide

La récupération de composés tels que l'acide téréphtalique (ATP) et ses esters intermédiaires (BHET, MHET) ouvre la voie à une valorisation matière par resynthèse de polyéthylène téréphtalate (PET) vierge ou modifié, permettant ainsi une réintroduction directe de ces

monomères dans le cycle de production des polymères (Fukushima et al., 2011b ; Paszun & Spsychaj, 1997b). Par ailleurs, ces intermédiaires présentent un intérêt pour la synthèse de polymères spécialisés, employés notamment dans les secteurs pharmaceutique (excipients polymériques, systèmes de libération contrôlée) et cosmétique (agents filmogènes et modificateurs de texture) (Awaja & Pavel, 2005b ; Yang et al., 2024). Toutefois, la valorisation de ces fractions exige des étapes de purification complémentaires, incluant la cristallisation fractionnée, la chromatographie ou l'extraction liquide-liquide, afin d'éliminer les impuretés résiduelles et d'atteindre les niveaux de pureté requis pour les applications ciblées (Pingale & Shukla, 2009) (Paszun & Spsychaj, 1997)

Bien que les quantités totales de PET traitées dans cette étude restent limitées au stade expérimental, une évaluation théorique permet d'illustrer le potentiel environnemental associé à cette approche de recyclage chimique. En effet, la production d'une tonne de PET vierge requiert environ 1,9 tonne de pétrole brut (Awaja & Pavel, 2005b ; Geyer et al., 2017). Ainsi, chaque kilogramme de PET valorisé par le procédé étudié permet théoriquement d'éviter la consommation de près de 1,9 kg de ressources fossiles. Cette réduction de la demande en matières premières d'origine pétrolière s'accompagne d'une diminution corrélative des émissions de gaz à effet de serre associées à la polymérisation conventionnelle du PET, renforçant ainsi l'intérêt de cette filière dans une optique de chimie circulaire et de valorisation durable des déchets plastiques (Rahimi & García, 2017).

4.4.2 Valorisation du résidu solide

L'hydrochar obtenu, bien que de faible pouvoir calorifique (9,2 MJ/kg), présente une structure poreuse et une stabilité thermique compatibles avec une conversion secondaire. Plusieurs pistes peuvent être envisagées :

- activation physique ou chimique pour obtenir du charbon actif;
- utilisation comme support catalytique, en particulier dans des procédés de dépollution aqueuse ou gazeuse,
- intégration dans des matériaux composites.

En complément des perspectives de valorisation fonctionnelle de l'hydrochar, la question de sa sécurité environnementale et toxicologique demeure un paramètre critique à évaluer avant toute application pratique. La carbonisation hydrothermale, bien qu'efficace pour stabiliser une partie de la matière organique sous forme de résidu carboné condensé, peut engendrer la formation de composés organiques résiduels à potentiel toxique, en particulier des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des phénols, des quinones et divers composés oxygénés de faible poids moléculaire (Kambo & Dutta, 2015c ; (Sevilla & Fuertes, 2009c). Ces substances, adsorbées ou piégées dans la matrice carbonée, peuvent être partiellement relarguées lors d'une utilisation en milieu aqueux ou en contact avec des organismes biologiques, compromettant ainsi l'innocuité du matériau (Prasannamedha et al., 2025).

Par ailleurs, la composition chimique initiale de PET, ainsi que la température, le temps de réaction et la puissance de chauffage appliquée lors de la conversion hydrothermale, influencent fortement la quantité et la nature de ces sous-produits potentiellement toxiques (Kambo & Dutta, 2015c ; Chen et al., 2020). Une évaluation rigoureuse du profil chimique résiduel de l'hydrochar s'impose donc, incluant des analyses ciblées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), chromatographie liquide (HPLC), ainsi que des essais écotoxicologiques normalisés afin de déterminer son aptitude à une valorisation environnementale sécuritaire.

Dans cette perspective, la gestion du risque toxicologique constitue une étape incontournable pour orienter les choix d'applications finales, qu'il s'agisse d'utilisations en tant que matériau adsorbant, support catalytique ou amendement de sols.

4.4.3 Amélioration du procédé

Les travaux réalisés dans le cadre de cette étude ont permis de démontrer la faisabilité de deux voies complémentaires de conversion hydrothermale du PET, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives scientifiques en matière de recyclage chimique avancé des plastiques. D'un point de vue fondamental, l'analyse systématique des produits formés, notamment par HPLC et

FTIR, a permis de documenter avec précision les mécanismes de dépolymérisation en milieu alcalin sous conditions hydrothermales, en identifiant distinctement les monomères (ATP) et intermédiaires (BHET, MHET), rarement quantifiés de manière simultanée dans la littérature. Ces résultats expérimentaux apportent ainsi des données nouvelles qui pourraient alimenter les modèles cinétiques et thermodynamiques de dégradation du PET sous conditions hydrothermales, encore partiellement décrits à ce jour.

Sur le plan procédural, la combinaison du chauffage micro-ondes et de l'environnement hydrothermal offre une plateforme expérimentale prometteuse pour l'exploration de nouveaux protocoles de traitement des polymères, en particulier grâce à sa capacité à accélérer les transferts d'énergie, réduire les gradients thermiques et raccourcir les temps de réaction. Toutefois, l'étude a également mis en lumière certaines limites opérationnelles, en particulier la difficulté de contrôle de la température et de la pression internes sous irradiation micro-ondes, la sensibilité aux paramètres de charge (granulométrie, ratio PET/eau) ainsi que la gestion des sous-produits liquides basiques générés après neutralisation des effluents.

Sur le plan environnemental, bien que les procédés expérimentés réduisent l'usage de solvants organiques et permettent de convertir le PET sans générer de sous-produits gazeux nocifs, la consommation énergétique associée au maintien de températures élevées (200 °C) reste un paramètre critique. Le recours à des sources d'énergie renouvelable pour alimenter le système de chauffage constituerait une piste d'optimisation essentielle afin de réduire l'empreinte carbone globale du procédé. De plus, le bilan environnemental complet gagnerait à être évalué par des analyses de cycle de vie (ACV), intégrant la consommation électrique, la neutralisation des effluents et la valorisation des co-produits.

Ces résultats ouvrent plusieurs perspectives de recherche concrètes. Sur le plan expérimental, l'introduction de catalyseurs hétérogènes pourrait permettre de réduire les conditions thermiques sévères tout en améliorant la sélectivité et le rendement de dépolymérisation. Par ailleurs, l'intégration de flux mixtes (co-traitement PET-biomasse) permettrait d'élargir le champ d'application du procédé à des déchets polymères plus complexes, tout en favorisant la fonctionnalisation des produits solides. Enfin, à plus long terme, le développement de réacteurs

micro-ondes de plus grande capacité, mieux adaptés au contrôle des paramètres thermodynamiques sous pression, constituera un défi technologique essentiel pour permettre le transfert du procédé à une échelle industrielle.

CONCLUSION

Les résultats obtenus démontrent que la liquéfaction hydrothermale en milieu basique, réalisée par hydrolyse alcaline sous 200 °C pendant 5 heures avec NaOH 1 M, constitue la technique la plus efficace pour la dépolymérisation du PET. Ce procédé permet une conversion complète du polymère en composés solubles identifiés comme l'acide téréphtalique (ATP), le BHET et le MHET. Les essais de solubilité, la clarté des solutions et les courbes d'étalonnage HPLC valident cette conversion chimique, favorisée par l'attaque des ions hydroxyles sur les liaisons esters du polymère.

En parallèle, la carbonisation hydrothermale assistée par micro-ondes a conduit à la formation d'un résidu solide carboné, typique d'un hydrochar. Ce produit, caractérisé par MEB et FTIR, présente une structure poreuse, une stabilité thermique favorable et une richesse en carbone. Toutefois, contrairement aux observations classiques sur des biomasses lignocellulosiques, le pouvoir calorifique mesuré demeure ici modéré (9,2 MJ/kg), nettement inférieur aux valeurs théoriques du PET initial (environ 22–23 MJ/kg), ce qui limite sa compétitivité comme combustible. Néanmoins, la nature aromatique condensée et la faible polarité de l'hydrochar ouvrent des perspectives intéressantes pour une valorisation fonctionnelle, notamment comme adsorbant de polluants organiques ou support catalytique, sous réserve de maîtriser les aspects toxicologiques liés aux éventuels sous-produits de carbonisation.

La comparaison des deux procédés met en lumière des dynamiques réactionnelles distinctes. Alors que la HTL vise une valorisation moléculaire du polymère, restituant des précurseurs utiles pour la re-synthèse ou des usages chimiques, la HTC transforme le polymère en un matériau fonctionnel énergivore. Le choix entre ces approches dépendra donc des objectifs poursuivis – valorisation matière ou énergétique – mais aussi des contraintes opérationnelles, comme la disponibilité en énergie, les capacités de séparation ou la nature des effluents. L'utilisation des micro-ondes, bien que plus difficile à contrôler thermiquement, s'est révélée intéressante pour initier rapidement la formation d'hydrochars, même à température modérée.

En reconsidérant la problématique initiale, il apparaît que la conversion hydrothermale offre une flexibilité précieuse pour la gestion durable des déchets plastiques. Toutefois, certaines limites doivent être prises en compte. La HTL nécessite un ajustement précis du pH et génère une phase liquide contenant des composés à purifier, ce qui implique des étapes de traitement supplémentaires. La HTC, quant à elle, produit un solide valorisable, mais moins facilement récupérable dans les systèmes à petite échelle. De plus, la qualité des produits obtenus dépend fortement des conditions opératoires (temps, température, catalyseur), ce qui souligne l'importance de l'optimisation expérimentale pour chaque type de plastique.

À l'échelle environnementale, cette étude confirme l'intérêt des technologies hydrothermales pour traiter des déchets plastiques difficiles à recycler par des voies classiques. Leur capacité à transformer le PET sans étape de tri préalable, ni solvant organique, dans un milieu aqueux fermé, les rend compatibles avec une stratégie de traitement intégrée, notamment pour des flux complexes ou faiblement valorisables. Cependant, une analyse technico-économique plus poussée, incluant la consommation énergétique et la réutilisation des produits, devra être menée pour juger de leur transférabilité industrielle.

En conclusion, cette recherche apporte une contribution originale à la compréhension des mécanismes de dégradation hydrothermale du PET et à l'évaluation comparative de deux voies expérimentales prometteuses. Elle ouvre la voie à des perspectives d'optimisation à la fois sur le plan scientifique (cinétique, catalyse, caractérisation) et technologique (réacteurs, énergie, valorisation). Les résultats pourraient servir de base pour le développement de procédés intégrés de recyclage chimique et énergétique des plastiques dans une logique d'économie circulaire et de réduction de l'empreinte environnementale. Les travaux futurs devraient explorer le couplage de ces procédés avec des traitements biologiques ou catalytiques avancés, afin d'augmenter la sélectivité, réduire les coûts et maximiser les bénéfices environnementaux associés au traitement du PET.

ANNEXE I **CALCULS DES MASSES ET VOLUMES DES RÉACTIFS UTILISÉS**

Tableau-A I-1 Paramètres de calcul des masses et volumes des réactifs utilisés pour la
préparation des milieux réactionnels

Réactif	Concentrat ion visée	Volume de solution (L)	Masse molaire ou normalit é	Nombre de mol ou équivale nt (mol)	Formule utilisée	Masse ou volume nécessaire
KOH	1mol/L	0.015	56.1g/mol	0.015	$m=n*M$	0.84g
NaOH	1mol/L	0.015	40g/mol	0.015	$M=n*M$	0.60g
HCL	1N	0.015	12.1N	-	$V1=(C2*V2)/C1$	1.24mL

ANNEXE II MESURE DE TURBIDITÉ

Tableau-A II-1 Valeurs expérimentales et moyennes de turbidité des solutions posttraitement hydrothermal du PET

Solution	Mesures	Moyenne
Eau +PET+KOH	43.9	44.24
	44.1	
	47.2	
	43.3	
	45.5	
	42	
	43.7	
Eau +PET+NAOH	0.837	0.66
	0.511	
	0.641	
	0.923	
	0.618	
	0.554	
	0.574	
PET + EAU	1847	1860.57
	1874	
	1941	
	1903	
	1867	
	1806	
	1786	

ANNEXE III

DÉTERMINATION QUANTITATIVE DES PRODUITS DE DÉGRADATION DU PET PAR HPLC

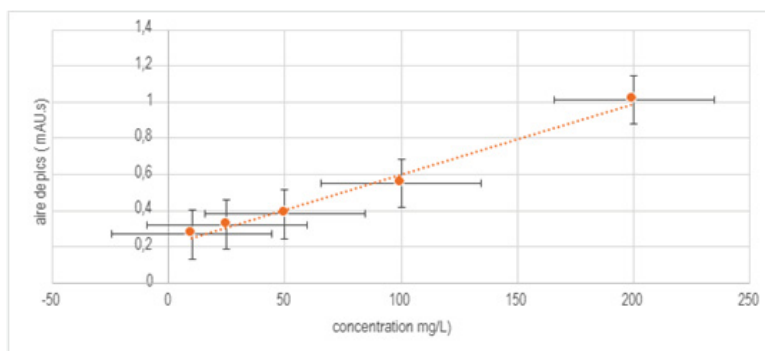


Figure-A III -1 Courbe d'étalonnage d'acide téréphtalique par analyse HPLC

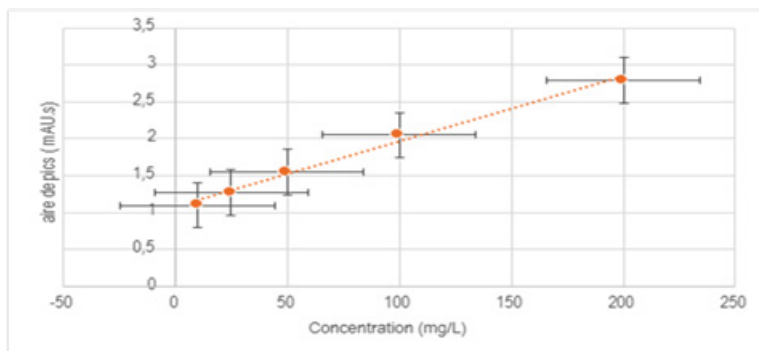


Figure-A III -2 Courbe d'étalonnage du Bis(2-Hydroxyethyl) téréphtalate (BHET) par analyse HPLC

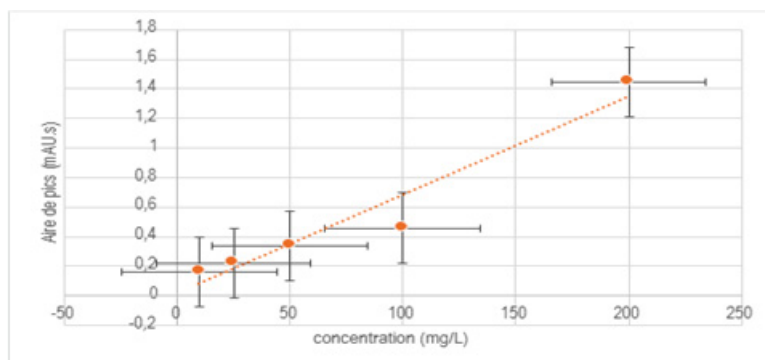


Figure-A III-3 Courbe d'étalonnage du Mono-(2-hydroxyethyl) téréphtalique acide (MHET) par analyse HPLC

Tableau-A III-1 Concentrations estimées des composés dans les échantillons

Solution	BHET (mg/L)	ATP (mg/L)	MHET (mg/L)
PET+EAU+NAOH	2386.51	5646.53	3342.29
PET+EAU+KOH	465.47	1279.54	780.04
PET+EAU	-	52.72	60.22

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 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(4), 385-396. <https://doi.org/10.1023/B:WAFO.0000044812.47185.0f>
- admin6604. (2022, 18 décembre). Tout savoir sur le PET - Polyéthylène Téréphtalate. *Info Industrie*. Repéré à <https://info-industrie.fr/industrie/tout-savoir-sur-le-pet-polyethylene-terephthalate/>
- Ahmad, A. A., & Hameed, B. H. (2009). Reduction of COD and color of dyeing effluent from a cotton textile mill by adsorption onto bamboo-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2), 1538-1543. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.025>
- Aida, T. M., Sato, Y., Watanabe, M., Tajima, K., Nonaka, T., Hattori, H., & Arai, K. (2007). Dehydration of d-glucose in high temperature water at pressures up to 80 MPa. *The Journal of Supercritical Fluids*, 40(3), 381-388. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.07.027>
- Allaf, R. M., Albarahmieh, E., & Futian, M. (2020). Preparation of Sawdust-Filled Recycled-PET Composites via Solid-State Compounding. *Processes*, 8(1), 100. <https://doi.org/10.3390/pr8010100>
- Al-Sabagh, A. M., Yehia, F. Z., Eshaq, Gh., Rabie, A. M., & ElMetwally, A. E. (2016). Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 53-64. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.001>
- Al-Salem, S. M., Lettieri, P., & Baeyens, J. (2009). Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*, 29(10), 2625-2643. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.06.004>
- Andrady, A. L. (2017). The plastic in microplastics: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 119(1), 12-22. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.082>
- Awaja, F., & Pavel, D. (2005a). Recycling of PET. *European Polymer Journal*, 41(7), 1453-1477. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005>
- Awaja, F., & Pavel, D. (2005b). Recycling of PET. *European Polymer Journal*, 41, 1453-1477. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005>
- Barredo, A., Asueta, A., Amundarain, I., Leivar, J., Miguel-Fernández, R., Arnaiz, S., ... Gutiérrez-Ortiz, J. I. (2023). Chemical recycling of monolayer PET tray waste by alkaline hydrolysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 109823. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109823>
- Benimam, S., Debieb, F., Bentchikou, M., & Guendouz, M. (2014). Valorisation et Recyclage des Déchets Plastiques dans le Béton. *MATEC Web of Conferences*, 11, 01033. <https://doi.org/10.1051/matecconf/20141101033>
- Biller, P., & Ross, A. B. (2016). 17 - Production of biofuels via hydrothermal conversion. Dans R. Luque, C. S. K. Lin, K. Wilson, & J. Clark (Éds), *Handbook of Biofuels Production (Second Edition)* (pp. 509-547). (S.l.): Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100455-5.00017-5>

- Bläsing, M., & Amelung, W. (2018). Plastics in soil: Analytical methods and possible sources. *Science of The Total Environment*, 612, 422-435. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.086>
- Boucher, J., & Friot, D. (2017). *Primary microplastics in the oceans: A global evaluation of sources*. (S.I.): IUCN International Union for Conservation of Nature. <https://doi.org/10.2305/IUCN.CH.2017.01.en>
- Campanale, C., Massarelli, C., Savino, I., Locaputo, V., & Uricchio, V. F. (2020). A Detailed Review Study on Potential Effects of Microplastics and Additives of Concern on Human Health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(4), 1212. <https://doi.org/10.3390/ijerph17041212>
- carineroberthimieparistech. (2017, 10 mai). Le Polytéraphthalate d'éthylène PET. *Ramène tes sciences ! Repéré à* <https://ramenetessciences.wordpress.com/2017/05/10/le-polyterephthalate-dethylene-pet/>
- Castello, D., Pedersen, T. H., & Rosendahl, L. A. (2018). Continuous Hydrothermal Liquefaction of Biomass: A Critical Review. *Energies*, 11(11), 3165. <https://doi.org/10.3390/en11113165>
- Chaparro-Ortega, A., Betancourt, M., Rosas, P., Vázquez-Cuevas, F. G., Chavira, R., Bonilla, E., ... Ducolomb, Y. (2018). Endocrine disruptor effect of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) on porcine ovarian cell steroidogenesis. *Toxicology in vitro: an international journal published in association with BIBRA*, 46, 86-93. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2017.09.030>
- Che, C. A., & Heynderickx, P. M. (2024a). Hydrothermal carbonization of plastic waste: A review of its potential in alternative energy applications. *Fuel Communications*, 18, 100103. <https://doi.org/10.1016/j.jfueco.2023.100103>
- Che, C. A., & Heynderickx, P. M. (2024b). Hydrothermal carbonization of plastic waste: A review of its potential in alternative energy applications. *Fuel Communications*, 18, 100103. <https://doi.org/10.1016/j.jfueco.2023.100103>
- Che, C. A., & Heynderickx, P. M. (2024c). Hydrothermal carbonization of plastic waste: A review of its potential in alternative energy applications. *Fuel Communications*, 18, 100103. <https://doi.org/10.1016/j.jfueco.2023.100103>
- Che, C. A., Van Geem, K. M., & Heynderickx, P. M. (2024). Enhancing sustainable waste management: Hydrothermal carbonization of polyethylene terephthalate and polystyrene plastics for energy recovery. *The Science of the Total Environment*, 946, 174110. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.174110>
- Chen, W.-T., Haque, Md. A., Lu, T., Aierzhati, A., & Reimonn, G. (2020). A perspective on hydrothermal processing of sewage sludge. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 14, 63-73. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2020.02.008>
- Coates, J. (2006). Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. Dans *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. (S.I.): John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606>
- Čolnik, M., Knez, Ž., & Škerget, M. (2021). Sub- and supercritical water for chemical recycling of polyethylene terephthalate waste. *Chemical Engineering Science*, 233, 116389. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116389>
- Czerwińska, K., Śliz, M., & Wilk, M. (2022). Hydrothermal carbonization process: Fundamentals, main parameter characteristics and possible applications including an

- effective method of SARS-CoV-2 mitigation in sewage sludge. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 154, 111873. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111873>
- Das, P., & Tiwari, P. (2019). Thermal degradation study of waste polyethylene terephthalate (PET) under inert and oxidative environments. *Thermochimica Acta*, 679, 178340. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178340>
- Dauvergne, P. (2018). Why is the global governance of plastic failing the oceans? *Global Environmental Change*, 51, 22-31. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2018.05.002>
- Demazeau, G. (2011). Solvothermal and hydrothermal processes: the main physico-chemical factors involved and new trends. *Research on Chemical Intermediates*, 37(2), 107-123. <https://doi.org/10.1007/s11164-011-0240-z>
- Distaso, E., Amirante, R., Calò, G., De Palma, P., Tamburrano, P., & Reitz, R. D. (2020). Predicting lubricant oil induced pre-ignition phenomena in modern gasoline engines: The reduced GasLube reaction mechanism. *Fuel*, 281, 118709. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118709>
- dos Passos, J. S., Glasius, M., & Biller, P. (2020). Screening of common synthetic polymers for depolymerization by subcritical hydrothermal liquefaction. *Process Safety and Environmental Protection*, 139, 371-379. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.04.040>
- Environment, U. N. (2021, 20 octobre). From Pollution to Solution: A global assessment of marine litter and plastic pollution. Repéré à <https://www.unep.org/resources/pollution-solution-global-assessment-marine-litter-and-plastic-pollution>
- Environment, U. N. (2024, 24 janvier). Annual Report 2023 | UNEP - UN Environment Programme. Repéré à <https://www.unep.org/resources/annual-report-2023>
- Experimental Methods. (2004). Dans *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (pp. 15-44). (S.l.) : John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/0470011149.ch2>
- Faburé, J., Mougin, C., Rivet, D., & Siaussat, D. (2022). *Écotoxicologie*. (S.l.) : Dunod. (Google-Books-ID: 17huEAAAQBAJ).
- Fossi, M. C., Panti, C., Guerranti, C., Coppola, D., Giannetti, M., Marsili, L., & Minutoli, R. (2012). Are baleen whales exposed to the threat of microplastics? A case study of the Mediterranean fin whale (*Balaenoptera physalus*). *Marine Pollution Bulletin*, 64(11), 2374-2379. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.08.013>
- Fukushima, K., Coulembier, O., Lecuyer, J. M., Almegren, H. A., Alabdulrahman, A. M., Alsewailem, F. D., ... Hedrick, J. L. (2011a). Organocatalytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49(5), 1273-1281. <https://doi.org/10.1002/pola.24551>
- Fukushima, K., Coulembier, O., Lecuyer, J. M., Almegren, H. A., Alabdulrahman, A. M., Alsewailem, F. D., ... Hedrick, J. L. (2011b). Organocatalytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49(5), 1273-1281. <https://doi.org/10.1002/pola.24551>
- Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(2), 160-177. <https://doi.org/10.1002/bbb.198>
- Geng, Z., Wang, Y., Kindong, R., Zhu, J., & Dai, X. (2021). Demographic and harvest analysis for blue shark (*Prionace glauca*) in the Indian Ocean. *Regional Studies in Marine Science*, 41, 101583. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101583>

- Gewert, B., Plassmann, M. M., & MacLeod, M. (2015). Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17(9), 1513-1521. <https://doi.org/10.1039/C5EM00207A>
- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- Ghosh, P. (1990). *Polymer Science and Technology*. (S.l.) : McGraw-Hill Education LLC. (Google-Books-ID: 9_9jkSxeUzUC).
- Gibbs, D. E. (1993). Environmental organic chemistry (Schwarzenback, Rene P.; Gschwend, Philip M.; Imboden, Dieter, M.). *Journal of Chemical Education*, 70(9), A251. <https://doi.org/10.1021/ed070pA251.1>
- Global Plastics Outlook. (2022, 22 février). *OECD*. Repéré à https://www.oecd.org/en/publications/global-plastics-outlook_de747aef-en.html
- Gollakota, A. R. K., Kishore, N., & Gu, S. (2018). A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1378-1392. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.178>
- Goussen, B., Price, O. R., Rendal, C., & Ashauer, R. (2016). Integrated presentation of ecological risk from multiple stressors. *Scientific Reports*, 6(1), 36004. <https://doi.org/10.1038/srep36004>
- He, C., Chen, C.-L., Giannis, A., Yang, Y., & Wang, J.-Y. (2014). Hydrothermal gasification of sewage sludge and model compounds for renewable hydrogen production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 1127-1142. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.141>
- Hermabessiere, L., Dehaut, A., Paul-Pont, I., Lacroix, C., Jezequel, R., Soudant, P., & Duflos, G. (2017). Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: A review. *Chemosphere*, 182, 781-793. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.096>
- Herrador, M., Cho, Y., & Park, P.-H. (2020). Latest circular economy policy and direction in the Republic of Korea: Room for enhancements. *Journal of Cleaner Production*, 269, 122336. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122336>
- Hollands, A. F., & Daly, H. (2023). Modelling the integrated achievement of clean cooking access and climate mitigation goals: An energy systems optimization approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 173, 113054. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113054>
- Hopewell, J., Dvorak, R., & Kosior, E. (2009a). Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences*, 364(1526), 2115-2126. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0311>
- Hopewell, J., Dvorak, R., & Kosior, E. (2009b). Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2115-2126. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0311>
- Horikoshi, S., & Serpone, N. (2013). Nanoparticle Synthesis through Microwave Heating. Dans *Microwaves in Nanoparticle Synthesis* (pp. 75-105). (S.l.) : John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9783527648122.ch5>
- Horikoshi, S., & Serpone, N. (Éds). (2015). *Microwaves in Catalysis: Methodology and Applications* (1^{re} éd.). (S.l.) : Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527688111>

- Islam, M. S., Lee, Z., Shaleh, A., & Soo, H. S. (2023). The United Nations Environment Assembly resolution to end plastic pollution: Challenges to effective policy interventions. *Environment, Development and Sustainability*, 26(5), 10927-10944. <https://doi.org/10.1007/s10668-023-03639-6>
- Jehanno, C., Pérez-Madrigal, M. M., Demarteau, J., Sardon, H., & Dove, A. P. (2018). Organocatalysis for depolymerisation. *Polymer Chemistry*, 10(2), 172-186. <https://doi.org/10.1039/C8PY01284A>
- Jin, F., & Enomoto, H. (2009). Hydrothermal conversion of biomass into value-added products: Technology that mimics nature. *BioResources*, 4(2), 704-713. <https://doi.org/10.15376/biores.4.2.704-713>
- Jmerson, L. (2024, 1 juillet). Série de matériaux en plastique PET pour la conception de produits. *Premier moule*. Repéré à <https://firstmold.com/fr/guides/pet-plastic/>
- Kambo, H. S., & Dutta, A. (2015a). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 359-378. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>
- Kambo, H. S., & Dutta, A. (2015b). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 359-378. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>
- Kambo, H. S., & Dutta, A. (2015c). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 359-378. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>
- Kang, S., Li, X., Fan, J., & Chang, J. (2012). Characterization of Hydrochars Produced by Hydrothermal Carbonization of Lignin, Cellulose, d-Xylose, and Wood Meal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(26), 9023-9031. <https://doi.org/10.1021/ie300565d>
- Karayannidis, G. P., Chatziavgoustis, A. P., & Achilias, D. S. (2002a). Poly(ethylene terephthalate) recycling and recovery of pure terephthalic acid by alkaline hydrolysis. *Advances in Polymer Technology*, 21(4), 250-259. <https://doi.org/10.1002/adv.10029>
- Karayannidis, G. P., Chatziavgoustis, A. P., & Achilias, D. S. (2002b). Poly(ethylene terephthalate) recycling and recovery of pure terephthalic acid by alkaline hydrolysis. *Advances in Polymer Technology*, 21(4), 250-259. <https://doi.org/10.1002/adv.10029>
- Kruse, A., & Dinjus, E. (2007a). Hot compressed water as reaction medium and reactant: Properties and synthesis reactions. *The Journal of Supercritical Fluids*, 39(3), 362-380. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.03.016>
- Kruse, A., & Dinjus, E. (2007b). Hot compressed water as reaction medium and reactant: Properties and synthesis reactions. *The Journal of Supercritical Fluids*, 39(3), 362-380. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.03.016>
- Kumar, S., & Guria, C. (2005). Alkaline Hydrolysis of Waste Poly(Ethylene Terephthalate): A Modified Shrinking Core Model. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 42(3), 237-251. <https://doi.org/10.1081/MA-200050346>
- La mesure de la solubilité | Secondaire | Alloprof. (s.d.). Repéré à <https://www.alloprof.qc.ca/fr/eleves/bv/sciences/la-mesure-de-la-solubilite-s1498>
- Li, S., & Zhang, W. (2024). REE recovery and hydrochar production from a hyperaccumulator by microwave-assisted hydrothermal carbonization. *Minerals Engineering*, 208, 108595. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108595>

- Libra, J. A., Ro, Kyoung S., Kammann, Claudia, Funke, Axel, Berge, Nicole D., Neubauer, York, ... and Emmerich, K.-H. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2(1), 71-106. <https://doi.org/10.4155/bfs.10.81>
- Lithner, D., Larsson, Å., & Dave, G. (2011a). Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Science of The Total Environment*, 409(18), 3309-3324. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.038>
- Lithner, D., Larsson, Å., & Dave, G. (2011b). Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Science of The Total Environment*, 409(18), 3309-3324. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.038>
- Liu, Z., & Balasubramanian, R. (2012). Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass for Energy Generation. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 159-166. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.022>
- Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Alvarez, J., Bilbao, J., & Olazar, M. (2018). Recent advances in the gasification of waste plastics. A critical overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 576-596. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.032>
- Luo, X., Pei, X., Zhang, X., Du, H., Ju, L., Li, S., ... Zhang, J. (2025). Advancing hydrothermal carbonization: Assessing hydrochar's role and challenges in carbon sequestration. *Environmental Research*, 270, 121023. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.121023>
- Mémoire Haddad-Abdoune 2019_2020.pdf. (s.d.). Repéré à https://dspace.univ-adrar.edu.dz/jspui/bitstream/123456789/4621/1/M%c3%a9moire%20Haddad-Abdoune%202019_2020.pdf
- Militky, J. (2009). 9 - The chemistry, manufacture and tensile behaviour of polyester fibers. Dans A. R. Bunsell (Éd.), *Handbook of Tensile Properties of Textile and Technical Fibres* (pp. 223-314). (S.I.): Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781845696801.2.223>
- Mishra, S., & Goje, A. S. (2003). Chemical Recycling, Kinetics, and Thermodynamics of Alkaline Depolymerization of Waste Poly (Ethylene Terephthalate) (PET). *Polymer Reaction Engineering*, 11(4), 963-987. <https://doi.org/10.1081/PRE-120026382>
- Mohammadi, S., Bouldo, M. G., & Enayati, M. (2023). Controlled Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) to Oligomers under Microwave Irradiation Using Antimony(III) Oxide. *ACS Applied Polymer Materials*, 5(8), 6574-6584. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c01071>
- Moreira-Mendoza, C. A., Essounani-Mérida, S., Molina-Ramírez, S., Cortés-Reyes, M., Herrera, M. C., Larrubia, M. A., & Alemany, L. J. (2025). Biocrude oil Production Upgrading by Catalytic Assisted Hydrothermal Liquefaction of Underutilized non-edible seed Biomass. *Topics in Catalysis*, 68(1), 155-165. <https://doi.org/10.1007/s11244-024-02004-9>
- Mukundan, S., Wagner, J. L., Annamalai, P. K., Ravindran, D. S., Krishnapillai, G. K., & Beltramini, J. (2022). hydrothermal co-liquefaction of biomass and plastic wastes into biofuel: Study on catalyst property, product distribution and synergistic effects. *Fuel Processing Technology*, 238, 107523. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107523>
- Müller, R.-J., Kleeberg, I., & Deckwer, W.-D. (2001). Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents. *Journal of Biotechnology*, 86(2), 87-95. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(00\)00407-7](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(00)00407-7)

- Muncke, J. (2009). Exposure to endocrine disrupting compounds via the food chain: Is packaging a relevant source? *Science of The Total Environment*, 407(16), 4549-4559. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.05.006>
- Muringayil Joseph, T., Azat, S., Ahmadi, Z., Moini Jazani, O., Esmaeili, A., Kianfar, E., ... Thomas, S. (2024). Polyethylene terephthalate (PET) recycling: A review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 9, 100673. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100673>
- Nait-Ali, K. L. (2008). *Le PET recyclé en emballages alimentaires : approche expérimentale et modélisation*. phdthesis. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc. Repéré à <https://theses.hal.science/tel-00292038>
- Nait-Ali, K. L. (s.d.). *Le PET recyclé en emballages alimentaires: approche expérimentale et modélisation*.
- Neves, V. L. B. das, de Araújo, L. G. S., & Santiago-Aguiar, R. S. de. (2025). Chemical Recycling of Polyethylene Terephthalate (PET) Driven by the Use of Protic Ionic Liquids: A Strategy to Mitigate Microplastic Pollution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 64(15), 7712-7722. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5c00482>
- Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U., Kloas, W., Jagnytch, O., Lutz, I., Kusk, K. O., ... Tyler, C. R. (2009). A critical analysis of the biological impacts of plasticizers on wildlife. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences*, 364(1526), 2047-2062. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0242>
- O'Neill, B., van Aalst, M., Ibrahim, Z. Z., Berrang Ford, L., Bhadwal, S., Buhaug, H., ... Warren, R. (2022). Key risks across sectors and regions. Dans H.-O. Pörtner, D. C. Roberts, M. M. B. Tignor, E. S. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, ... B. Rama (Éds), *Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. (S.l.) : Cambridge University Press.
- Park, S. H., & Kim, S. H. (2014). Poly (ethylene terephthalate) recycling for high value added textiles. *Fashion and Textiles*, 1(1), 1. <https://doi.org/10.1186/s40691-014-0001-x>
- Paszun, D., & Spychaj, T. (1997). Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(4), 1373-1383. <https://doi.org/10.1021/ie960563c>
- Patil, V., Tran, K.-Q., & Giselerød, H. R. (2008). Towards Sustainable Production of Biofuels from Microalgae. *International Journal of Molecular Sciences*, 9(7), 1188-1195. <https://doi.org/10.3390/ijms9071188>
- Peeters, L. J. M., Holland, K. L., Huddleston-Holmes, C., & Boulton, A. J. (2022). A spatial causal network approach for multi-stressor risk analysis and mapping for environmental impact assessments. *Science of The Total Environment*, 802, 149845. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149845>
- PE-PLASTICS-THE-FACTS_V7-Tue_19-10-1.pdf. (s.d.). Repéré à https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2022/10/PE-PLASTICS-THE-FACTS_V7-Tue_19-10-1.pdf?utm_source=chatgpt.com
- Pingale, N. D., & Shukla, S. R. (2009). Microwave-assisted aminolytic depolymerization of PET waste. *European Polymer Journal*, 45(9), 2695-2700. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.05.028>

- Pirillo, V., Pollegioni, L., & Molla, G. (2021). Analytical methods for the investigation of enzyme-catalyzed degradation of polyethylene terephthalate. *The FEBS Journal*, 288. <https://doi.org/10.1111/febs.15850>
- Prasannamedha, G., Kumar, P. S., Balasubramani, S. R., Parthasarathy, V., Deehen, A. D., Jananie, E., ... Rangasamy, G. (2025). Engineering properties of hydrochar fabricated from hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass: Practice as adsorbent and catalyst in water treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 74, 107739. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.107739>
- Queiroz, A., Pedroso, G. B., Kuriyama, S. N., & Fidalgo-Neto, A. A. (2020). Subcritical and supercritical water for chemical recycling of plastic waste. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 25, 100364. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100364>
- Rahimi, A., & García, J. M. (2017). Chemical recycling of waste plastics for new materials production. *Nature Reviews Chemistry*, 1(6), 1-11. <https://doi.org/10.1038/s41570-017-0046>
- Ravindranath, K., & Mashelkar, R. A. (1981). Modeling of poly(ethylene terephthalate) reactors. I. A semibatch ester interchange reactor. *Journal of Applied Polymer Science*, 26(10), 3179-3204. <https://doi.org/10.1002/app.1981.070261001>
- Reimschuessel, H. K. (1980). Poly(ethylene terephthalate) Formation. Mechanistic and Kinetic Aspects of Direct Esterification Process. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 19(1), 117-125. <https://doi.org/10.1021/i360073a027>
- Ren, H., Wang, Y., & Lei, Z. (2005). Synthesis and fluorescence properties of aromatic-aliphatic copolyamides. *Journal of Applied Polymer Science*, 98(1), 315-321. <https://doi.org/10.1002/app.21897>
- Reza, K. M., Kurny, A., & Gulshan, F. (2017). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Applied Water Science*, 7(4), 1569-1578. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0367-y>
- Reza, M. T., Yan, W., Uddin, M. H., Lynam, J. G., Hoekman, S. K., Coronella, C. J., & Vásquez, V. R. (2013). Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine. *Bioresource Technology*, 139, 161-169. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.028>
- Rochman, C. M., Browne, M. A., Halpern, B. S., Hentschel, B. T., Hoh, E., Karapanagioti, H. K., ... Thompson, R. C. (2013). Classify plastic waste as hazardous. *Nature*, 494(7436), 169-171. <https://doi.org/10.1038/494169a>
- Rochman, C. M., Hoh, E., Hentschel, B. T., & Kaye, S. (2013). Long-term field measurement of sorption of organic contaminants to five types of plastic pellets: implications for plastic marine debris. *Environmental Science & Technology*, 47(3), 1646-1654. <https://doi.org/10.1021/es303700s>
- Sako, T., Okajima, I., Sugeta, T., Otake, K., Yoda, S., Takebayashi, Y., & Kamizawa, C. (2000). Recovery of Constituent Monomers from Polyethylene Terephthalate with Supercritical Methanol. *Polymer Journal*, 32(2), 178-181. <https://doi.org/10.1295/polymj.32.178>
- Selvam, E., Luo, Y., Ierapetritou, M., Lobo, R. F., & Vlachos, D. G. (2023). Microwave-assisted depolymerization of PET over heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, 418, 114124. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114124>

- Semaan, J.-N. (2023). *Performance énergétique de la carbonisation hydrothermale. Etude des procédés de pyrolyse et de gazéification des hydrochars*. phdthesis. Université d'Orléans. Repéré à <https://theses.hal.science/tel-04508783>
- Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2009a). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 47(9), 2281-2289. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.026>
- Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2009b). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 47(9), 2281-2289. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.026>
- Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2009c). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 47(9), 2281-2289. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.026>
- Shen, Y. (2020). A review on hydrothermal carbonization of biomass and plastic wastes to energy products. *Biomass and Bioenergy*, 134, 105479. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105479>
- Singh, K., & Gupta, S. (2025). Engineered char from waste plastic: A review on the physicochemical properties, carbon dioxide uptake, and application in construction materials. *Cleaner Materials*, 100321. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2025.100321>
- Spectral Analysis. (2004). Dans *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (pp. 45-70). (S.I.) : John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/0470011149.ch3>
- Tai, L., Musivand, S., de Caprariis, B., Damizia, M., Hamidi, R., Ma, W., & De Filippis, P. (2022). Co-treatment of plastics with subcritical water for valuable chemical and clean solid fuel production. *Journal of Cleaner Production*, 337, 130529. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130529>
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., & Yang, Z. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, 70-85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>
- Tejaswini, M. S. S. R., Pathak, P., Ramkrishna, S., & Ganesh, P. S. (2022). A comprehensive review on integrative approach for sustainable management of plastic waste and its associated externalities. *The Science of the Total Environment*, 825, 153973. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153973>
- Thacharodi, A., Meenatchi, R., Hassan, S., Hussain, N., Bhat, M. A., Arockiaraj, J., ... Pugazhendhi, A. (2024). Microplastics in the environment: A critical overview on its fate, toxicity, implications, management, and bioremediation strategies. *Journal of Environmental Management*, 349, 119433. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119433>
- Titirici, M.-M., Antonietti, M., & Baccile, N. (2008). Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses. *Green Chemistry*, 10(11), 1204-1212. <https://doi.org/10.1039/B807009A>
- Titirici, M.-M., White, R. J., Brun, N., Budarin, V. L., Su, D. S., Monte, F. del, ... MacLachlan, M. J. (2014). Sustainable carbon materials. *Chemical Society Reviews*, 44(1), 250-290. <https://doi.org/10.1039/C4CS00232F>
- Tito, E., dos Passos, J. S., Bensaid, S., Pirone, R., & Biller, P. (2023a). Multilayer plastic film chemical recycling via sequential hydrothermal liquefaction. *Resources, Conservation and Recycling*, 197, 107067. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107067>

- Tito, E., dos Passos, J. S., Bensaid, S., Pirone, R., & Biller, P. (2023b). Multilayer plastic film chemical recycling via sequential hydrothermal liquefaction. *Resources, Conservation and Recycling*, 197, 107067. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107067>
- Toor, S. S., Rosendahl, L., & Rudolf, A. (2011). Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy*, 36(5), 2328-2342. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.03.013>
- Tushar, M., Joarder, Md. S., Raj, R., Sarker, M., & Mahmud, M. (2019). *Hydrothermal Carbonization and Hydrothermal Liquefaction of Water Hyacinth*. (S.l.) : (s.n.).
- Union, P. O. of the E. (2022, 28 septembre). COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS Better assessing the distributional impact of Member States' policies, COM/2022/494 final. *Publications Office of the EU*. [Website], Publications Office of the European Union. Repéré à <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/831aab2e-408e-11ed-92ed-01aa75ed71a1/language-en>
- Uvarajan, T., Gani, P., Chuan, N. C., & Zulkernain, N. H. (2022). Reusing plastic waste in the production of bricks and paving blocks: a review. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 26(14), 6941-6974. <https://doi.org/10.1080/19648189.2021.1967201>
- Verhille, M. (2024). *Évaluation de l'incidence du L-Tryptophane sur la toxicologie de l'acide perfluorooctanoïque chez Daphnia magna*. masters. École de technologie supérieure. Repéré à <https://espace.etsmtl.ca/id/eprint/3540/>
- Vollmer, I., Jenks, M. J. F., Roelands, M. C. P., White, R. J., van Harmelen, T., de Wild, P., ... Weckhuysen, B. M. (2020a). Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(36), 15402-15423. <https://doi.org/10.1002/anie.201915651>
- Vollmer, I., Jenks, M. J. F., Roelands, M. C. P., White, R. J., van Harmelen, T., de Wild, P., ... Weckhuysen, B. M. (2020b). Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(36), 15402-15423. <https://doi.org/10.1002/anie.201915651>
- Wang, J., & Wang, S. (2016). Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. *Journal of Environmental Management*, 182, 620-640. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>
- Wang, M. (2024, 1 juillet). Série de matériaux en plastique PET pour la conception de produits. *Premier moule*. Repéré à <https://firstmold.com/fr/guides/pet-plastic/>
- Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., & Zeng, G. (2018). A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 223-247. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.071>
- Wang, W., Ndungu, A. W., Li, Z., & Wang, J. (2017). Microplastics pollution in inland freshwaters of China: A case study in urban surface waters of Wuhan, China. *Science of The Total Environment*, 575, 1369-1374. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.213>
- Watt, E., Picard, M., Maldonado, B., Abdelwahab, M. A., Mielewski, D. F., Drzal, L. T., ... Mohanty, A. K. (2021). Ocean plastics: environmental implications and potential

- routes for mitigation – a perspective. *RSC Advances*, 11(35), 21447-21462. <https://doi.org/10.1039/D1RA00353D>
- Weber, R., Astha, N., Aurisano, N., Wang, Z., Outters, M., Miguel, K., ... Fantke, P. (2023). *United Nations Environment Programme and Secretariat of the Basel, Rotterdam and Stockholm Conventions (2023) Chemicals in Plastic: A technical report*. (S.l.) : (s.n.). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.31417.34409>
- Wei, J., Cruz, A., Xu, C., Haque, F., Park, C., & Graber, L. (2020). *A Review on Dielectric Properties of Supercritical Fluids* (p. 113). (S.l.) : (s.n.). <https://doi.org/10.1109/EIC47619.2020.9158733>
- Wright, S. L., & Kelly, F. J. (2017). Plastic and Human Health: A Micro Issue? *Environmental Science & Technology*, 51(12), 6634-6647. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00423>
- Yamada, T. (1992). A mathematical model for a continuous esterification process with recycle between terephthalic acid and ethylene glycol. *Journal of Applied Polymer Science*, 45(11), 1919-1936. <https://doi.org/10.1002/app.1992.070451107>
- Yang, J., Li, Z., Xu, Q., Liu, W., Gao, S., Qin, P., ... Wang, A. (2024). Towards carbon neutrality: Sustainable recycling and upcycling strategies and mechanisms for polyethylene terephthalate via biotic/abiotic pathways. *Eco-Environment & Health*, 3(2), 117-130. <https://doi.org/10.1016/j.eehl.2024.01.010>
- Yoshioka, T., Sato, T., & Okuwaki, A. (1994). Hydrolysis of waste PET by sulfuric acid at 150°C for a chemical recycling. *Journal of Applied Polymer Science*, 52(9), 1353-1355. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070520919>
- Zaman, M. G., Xu, H., Bi, Z., Patel, B., Samec, N., Vujanovic, M., & Guo, Y. (2025). Biofuel Production Boosted by Plastic Waste: Co-Hydrothermal Liquefaction of Plastic and Biomass toward Sustainable Energy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 64(4), 1876-1893. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c03663>
- Zeng, C., Ding, F., Zhou, J., Dong, W., Cui, Z., & Yan, X. (2023). Biodegradation of Poly(ethylene terephthalate) by *Bacillus safensis* YX8. *International Journal of Molecular Sciences*, 24, 16434. <https://doi.org/10.3390/ijms242216434>