

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire De Fin D'étude

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GÉNIE DES PROCÉDÉS

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Thème

**VALORISATION DES DÉCHETS DE PLASTIQUE EN
MATÉRIAU CARBONE STRUCTURE**

Présenté par :

- BEKHTACHE Mohamed Lamine
- BENZIRA Bilel
- BOURABRAB Chams-eddine

Encadré par :

M^{er} CHEKNANE Benamar
M^{me} BOUDJEMAA Amel

Année universitaire 2024/2025

Remerciements

Tout d'abord nous remercions ALLAH, le tout puissant, de nous avoir donné la santé et tout ce le nécessaire pour l'accomplissement de ce mémoire.

On remercie le personnel du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques CRAPC Company, Algérie Tipaza Bousmail Branch pour leur accueil et leur aide.

On tient à remercier sincèrement Mr CHEKNANE BENAMAR et Mme BOUDJEMAA AMEL qui en tant que notre encadrante, s'est toujours présenté à l'écoute tout le long de la réalisation de ce mémoire ainsi que pour son aide et le temps qu'elle a bien voulu nous le consacrer.

Grand merci à nos enseignants du département de génie des procédés d'avoir été là de nous avoir énormément appris par la qualité des enseignements qu'ils nous ont prodigués.

Enfin, nous souhaitons remercier nos familles et nos amis pour leur soutien inconditionnel tout au long de cette aventure. Leur encouragement et leur confiance en nous ont été une source d'inspiration constante.

Nous sommes fiers du travail accompli et reconnaissants envers toutes les personnes qui ont contribué à sa réalisation. Merci infiniment !

الملخص

هذا العمل البحثي يندرج ضمن منهجية تهدف إلى تجميع النفايات البلاستيكية، وخاصة بولي إيثيلين تيريفتالات (PET)، من خلال تحويلها إلى مواد نانوية كربونية من نوع الجرافين، عن طريق التحلل الحراري دون استخدام محفز. تم تنفيذ عملية التحلل الحراري في جو خامل (النيتروجين) عند درجات حرارة مختلفة (من 500 إلى 900 درجة مئوية)، ولفترات زمنية تتراوح بين 30 دقيقة و4 ساعات، وبمعدلات تدفق غاز تتراوح بين 30 إلى 50 مل/دقيقة.

تمت دراسة المواد الناتجة باستخدام تقنيات تحليل حيود الأشعة السينية (DRX)، مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (ATR-FTIR)، والمجهر الإلكتروني الماسح المزود بتحليل طيفي للطاقة (MEB-EDS). أظهرت النتائج أن تكون البنى الجرافينية يبدأ ابتداءً من درجة حرارة 500 مئوية، مع ظهور نانويّات كروية وأنابيب نانوية كربونية. وتُعد درجات الحرارة بين 700 و900 مئوية مثالية لإعادة ترتيب ذرات الكربون في شبكات عطرية نموذجية للجرافين.

يسمح معدل تدفق مثالي للنيتروجين بمقدار 40 مل/دقيقة بتكوين أنابيب نانوية ذات جودة عالية، في حين أن المعدلات المنخفضة أو المرتفعة تؤثر سلباً على جودة البنى المتكوّنة. أما المدة المثالية لعملية التحلل الحراري فهي ساعتان، ما يتيح تحويلاً متقدماً لـ PET إلى مادة كربونية عالية النقاء.

أكدت التحاليل الطيفية التحلل التدريجي للبنية البوليمرية الأصلية، مع اختفاء المجموعات الوظيفية (C-H)، (C=O) وظهور نطاقات طيفية مميزة للبنى العطرية.

الكلمات المفتاحية: نفايات بلاستيكية، بولي إيثيلين تيريفتالات (PET)، الجرافين، التحلل الحراري، درجة الحرارة، معدل التدفق، الزمن، حيود الأشعة السينية (DRX)، المجهر الإلكتروني الماسح مع التحليل الطيفي بالأشعة السينية (MEB-EDS)، انعكاس كلي مخفف (ATR)، الغرافيت، أنبوب نانوي، كربوني.

Abstract

This research is part of a broader effort to valorize plastic waste, particularly polyethylene terephthalate (PET), by converting it into graphene-like carbon nanomaterials through catalyst-free thermal pyrolysis. The pyrolysis process was carried out under an inert nitrogen atmosphere at various temperatures (500 to 900 °C), durations (30 minutes to 4 hours), and gas flow rates (30 to 50 mL/min). The resulting materials were characterized using several techniques as; XRD, ATR-FTIR, and SEM-EDS. The results indicate that the formation of graphene-like structures begins as early as 500 °C, with the appearance of nanospheres and carbon nanotubes. Temperatures between 700 and 900 °C promote the reorganization of carbon into aromatic networks typical of graphene. An optimal nitrogen flow rate of 40 mL/min enables the formation of well-defined nanotubes, while flow rates that are too low or too high negatively affect the quality of the resulting structures. The ideal pyrolysis duration was found to be 2 hours, enabling advanced conversion of PET into high-purity

Résumé

carbon material. Spectroscopic analyses confirmed the progressive degradation of the initial polymer structure, marked by the disappearance of functional groups (C–H, C=O) and the appearance of bands characteristic of aromatic structures.

Keywords : Plastic waste, PET, Graphene, Pyrolysis, Temperature, Flow rate, Time, XRD, SEM-EDS, ATR, Graphite, Nanotube, Carbonaceous.

Résumé

Ce travail de recherche s'inscrit dans une démarche de valorisation des déchets plastiques, en particulier le polyéthylène téréphtalate (PET), par leur transformation en nanomatériaux carbonés de type graphène, via une pyrolyse thermique sans catalyseur. La pyrolyse a été réalisée sous atmosphère inerte (azote) à différentes températures (500 à 900 °C), durées (30 min à 4 h) et débits de gaz (30 à 50 mL/min). Les matériaux obtenus ont été caractérisés par les techniques DRX, ATR-FTIR et MEB-EDS. Les résultats montrent que la formation de structures graphéniques commence dès 500 °C, avec apparition de nanosphères et de nanotubes. Les températures de 700 à 900 °C favorisent la restructuration du carbone en réseaux aromatiques typiques du graphène. Un débit optimal de 40 mL/min de N₂ permet d'obtenir des nanotubes bien définis, tandis qu'un débit trop faible ou trop élevé nuit à la qualité des structures formées. La durée idéale de pyrolyse est de 2 heures, permettant une conversion avancée du PET en un matériau carboné de haute pureté. Les analyses spectroscopiques ont confirmé la dégradation progressive de la structure polymérique initiale, avec disparition des groupes fonctionnels (C–H, C=O) et apparition de bandes caractéristiques de structures aromatiques.

Mots clés : Déchet plastique, PET, Graphène, Pyrolyse, Température, débit, temp, DRX, MEB-EDS, ATR, Graphite, Nanotube, Carboné.

Figure I.1: composition moyenne de DMA-4 saison Algérie- 2018/2019

Figure I.2: Représentations schématique de la structure du graphène et du graphite

Figure I.3: Structure cristalline du graphène

Figure I.4: Ecrans tactiles flexibles

Figure I.5: Stockage d'énergie

Figure II.1: Symbole du code de recyclage PET 01

Figure II.2: Montage de fabrication de matériau

Figure II.3: Appareil de l'analyse DRX

Figure II.4: Appareil de l'analyse MEB/EDS

Figure II.5: Appareil de l'analyse ATR

Figure II.6: Appareil de la mesure de surface spécifique par BET

Figure III.1: Diffractogramme DRX des matériaux C400, C500, C600, C700, C800 et C900

Figure III.2: Clichés MEB du matériau préparé à C400 à différents grossissements

Figure III.3: Clichés MEB du matériau préparé à C500 à différents grossissements

Figure III.4: Clichés MEB du matériau C600 à différents grossissements

Figure III.5: Clichés MEB du matériau préparé à C700 à différents grossissements

Figure III.6: Clichés MEB du matériau C800 à différents grossissements

Figure III.7: Clichés MEB du matériau C900 à différents grossissements

Figure III.8: Réflectance totale atténuée (ATR) des matériaux C400, C500, C600, C700, C800 et C900

Figure III.9: Diffractogramme DRX des matériaux C700 à 30 min, 1h et 2h et 3h et 4h

Figure III.10: Clichés MEB du matériau C700 à 30 min, 1h, 2h, 3h et 4h

Figure III.11: La réflectance totale atténuée (ATR) du matériau du C700 à 30 min, 1h, 2h, 3h et 4h

Figure III.12: Diffractogramme DRX du matériau C700 à différent débit de l'azote : 30 et 40 et 50 ml/min

Figure III.13: Clichés MEB du matériau C700 élaborés à différent débit de l'azote

Figure III.14: La réflectance totale atténuée (ATR) du matériau C700 à différent débit de N₂

Figure III.15: Hewlett Packard Agilent 6890 plus

Figure III.16: Analyse de produits gazeux à l'aide d'un appareil GC-MS

Liste des tableaux

Tableau I.1: Quantité des déchets par habitant et taux de collecte (Algérie)

Tableau I.2: Catégories et sous catégories des déchets

Tableau I.3: Différents types de polymères usuels

Tableau I.4: Propriétés principales d'un nanofeuillet de graphène

Tableau II.1: propriétés mécanique et thermique des PET

Tableau II.2: Les matériaux utilisés pour fabriquer le graphène

Tableau III.1: Caractéristique cristallographique des matériaux élaborés

Tableau III.2: Résultats EDS du matériau C400

Tableau III.3: Résultats EDS du matériau C500

Tableau III.4: Résultats EDS du matériau C600

Tableau III.5: Résultats EDS du matériau C700

Tableau III.6: Résultats EDS du matériau C800

Tableau III.7: Résultats EDS du matériau C900

Tableau III.8: Résultats cristallographiques de différents matériaux C700 à différent de la durée

Tableau III.9: Résultats EDS des matériaux élaborés à 700°C après 30 min, 1h, 2h, 3h et 4h

Tableau III.10: Résultats cristallographie des matériaux C700 à différent débit de l'azote

Tableau III.11: Résultats EDS des matériaux C700 à différent débit de l'azote

Liste des abréviations

ABS : Acrylonitrile butadiène styrène
AND : Agence Nationale des Déchets
ATR : Réflectance Totale Atténuée
BET : Brunauer, Emmett et Teller
BTP : Bâtiment et Travaux Publics
COV : Composé Organique Volatil
DAS : Déchets d'Activité de Soins
DE : Déchets Encombrants
DEEE : Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques
DI : Déchets Inertes
DMA : Déchets Ménagers et Assimilés
DRX : Diffraction de Rayons X
DSD : Déchets Spéciaux Dangereux
DS : Déchets Spéciaux
EDS : Energy Dispersive X-ray
EP : Polyépoxyde
FTIR : Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier
GC/MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse
GFET : Graphene Field Effect Transistor
GO : Oxyde de Graphene
HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
IUCN / UICN : Union Internationale pour la Conservation de la Nature
MEB : Microscopie Électronique à Balayage
OMS : Organisation Mondiale de la Santé
ONU : Organisation des Nations Unies
PA : Polyamide
PC : Polycarbonates
PE : Polyéthylène
PEHD : Polyéthylène Haute Densité
PEEK : Polyétheréthercétone
PF : Phénol Formaldéhyde Résines
PMMA : Polyméthyle Méthacrylate
PP : Polypropylène
PS : Polystyrène

Liste des abréviations

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

PU : Polyuréthane

PVC : Polychlorure de Vinyle

RCS : Radar Cross Section

SWNT : Single-Walled Carbon Nanotube

UV : Ultraviolet

WHO : World Health Statistics

Sommaire

Résumé	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction	

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1 Introduction.....	01
-----------------------	----

PARTIE 01 : DECHET DE PLASTIQUE

I.1.1 Définition	02
I.1.2 Classification des déchets	02
I.1.2.1 Déchets ménagers et assimilés (DMA)	02
I.1.2.2 Déchets encombrants (DE)	03
I.1.2.3 Déchets spéciaux (DS)	03
I.1.2.4 Déchets spéciaux dangereux (DSD)	03
I.1.2.5 Déchets d'activité de soins (DAS)	03
I.1.2.6 Déchets inertes (DI)	03
I.1.3 La production des déchets en Algérie	03
I.1.4 Composition des déchets	04
I.1.5 Définition de la matière plastique	06
I.1.6 Types de plastique.....	07
I.1.7 Impacts des déchets sur l'environnement	07

PARTIE 02 : GRAPHENE

I.2.1 Définition	09
I.2.2 Structure du graphène	10
I.2.3 Propriétés du graphène.....	11
I.2.3.1 Résistance mécanique	11
I.2.3.2 Conductivité thermique.....	12
I.2.3.3 Transparence optique	12
I.2.3.4 Conductivité électrique	12

Sommaire

I.2.3.5 Surface spécifique	12
I.2.3.6 Imperméabilité aux gaz.....	12
I.2.4 Applications du graphène.....	13
I.2.4.1 Électronique et optoélectronique	13
I.2.4.2 Stockage d'énergie.....	14
I.2.4.3 Environnement et traitement de l'eau	14
I.2.4.4 Matériaux composites	14
I.2.4.5 Domaine de l'aéronautique et défense	15

Chapitre II : Matériels et Techniques Expérimentales

II.1 Introduction.....	16
II.2 Définition de PET	16
II.3 Les propriétés du PET	17
II.3.1 Physico-Chimiques	17
II.3.2 Mécanique et Thermique	17
II.4 Protocol expérimental de synthèse de graphène	19
II.4.1 Matériels utilisés.....	19
II.4.2 Protocole de synthèse	20
II.5 Techniques de caractérisation	21
II.5.1 Diffraction de Rayons X (DRX).....	21
II.5.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à EDS	22
II.5.3 Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier par une Réflexion Tot Atténuée (FTIR-ATR)	23
II.5.4 Mesure de surface spécifique par la méthode BET	24

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Introduction	26
III.2 Caractérisation des matériaux.....	26
III.2.1 Effet de la température de réaction.....	26
III.2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)	26
III.2.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à La spectrométrie EDS	28

Sommaire

III.2.1.3 La réflectance totale atténuée (ATR).....	35
III.2.2 Effet de la durée de réaction.....	36
III.2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	36
III.2.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à La spectrométrie EDS	38
III.2.2.3 Réflectance totale atténuée (ATR).....	40
III.2.3 Effet de débit	42
III.2.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)	42
III.2.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à La spectrométrie EDS	44
III.2.3.3 Réflectance totale atténuée (ATR).....	45
III.3 La mesure de surface spécifique BET	47
III.4 Analyse de gaz produits lors de pyrolyse	47
III.4.1 Conditions Opératoires de l'analyse par GC/MS	47

Conclusion Général et Références Bibliographiques

Conclusion général.....	50
Références Bibliographiques.....	52

Introduction Générale

Introduction Générale

Les déchets plastiques représentent l'un des défis environnementaux majeurs de notre époque. La production mondiale de plastique a connu une croissance exponentielle au cours des dernières décennies, atteignant plus de 413,8 millions de tonnes par an en 2023 [1]. En 2024, des rapports publiés par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) ont mis en évidence la présence alarmante de microplastiques dans le sang humain ainsi que dans le lait maternel [2,3]. Ces découvertes révèlent le degré de pénétration de ces particules dans l'organisme, illustrant ainsi la gravité de la contamination plastique.

Le plastique, principalement dérivé du pétrole, contient de nombreux composés chimiques susceptibles d'être toxiques pour la santé humaine. Certaines de ces substances peuvent migrer vers l'eau potable, exposant ainsi la population à des risques sanitaires accrus. Parmi les effets préoccupants figurent les inflammations chroniques, les troubles endocriniens et d'éventuelles perturbations immunitaires [2,3].

Selon les prévisions de l'Organisation des Nations Unies (ONU), d'ici 2050, la masse de plastique présente dans les océans pourrait dépasser celle des poissons [4]. Cette situation alarmante résulte de notre production et consommation effrénées de plastique, dont une part importante finit dans les milieux marins. Ces déchets plastiques menacent gravement les écosystèmes aquatiques, perturbent la biodiversité et contribuent à la pollution globale des océans.

À nos jours, seulement 9 % des déchets plastiques produits à l'échelle mondiale ont été recyclés, tandis qu'environ 14 % sont récupérés [5]. Ce taux très faible s'explique par la complexité des procédés de recyclage ; tous les plastiques ne sont pas recyclables en raison de leur composition chimique, de la présence d'additifs ou du manque d'infrastructures adaptées. Cette réalité souligne l'urgence d'un changement profond dans nos modes de production, de consommation et dans nos systèmes de gestion des déchets.

Chapitre I
Etude Bibliographique

I.1 Introduction

Le plastique est un matériau polymère largement utilisés pour divers d'applications telles que L'automobile, l'emballage, la construction, le sport et les jouets...etc. En raison de leur longue durabilité et de leur facilité de fabrication, le plastique est largement utilisé au cours des dernières décennies. Le produit en plastique est indispensable dans notre vie quotidienne, mais leur utilisation intensive crée une grande trajectoire de déchets autour de nous. Cependant, la durabilité à long terme de ces matériaux devient un problème sérieux pour l'environnement et sont donc traités comme des déchets polymères dangereux à la fin de leur vie. La pollution par les déchets plastiques devient l'une des préoccupations environnementales les plus pressantes du 21 siècle. Une grande partie des déchets plastiques finit dans les décharges et dans l'océan, conduisant à la formation de micro- et nano-plastiques qui menacent la vie marine, les micro-organismes, les bactéries utiles, et les l'êtres humains.

PARTIE 1 : DECHET DE PLASTIQUE

I.1.1 Définition

Selon l'article de la Loi n° 2001-19 du 27 Ramadhan 1422 correspondant au 12 décembre 2001 relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets, un déchet est défini comme tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, et plus généralement toute substance, produit ou bien meuble dont le propriétaire ou le détenteur se défait, projette de se défaire, ou a l'obligation de se défaire ou de l'éliminer.

I.1.2 Classification des déchets

Conformément à la loi 01-19 du 12 décembre 2001 relative à la gestion et à l'élimination des déchets, ces derniers sont classés en six grandes catégories, en fonction de leur origine, de leur nature et de leur traitement requis. Cette classification permet d'organiser efficacement les politiques de collecte, de traitement et de valorisation.

I.1.2.1 Déchets ménagers et assimilés (DMA)

Ce sont les déchets issus des ménages ainsi que les déchets similaires provenant des activités industrielles, commerciales, artisanales et autres qui présentent une composition et des caractéristiques similaires aux déchets domestiques.

I.1.2.2 Déchets encombrants (DE)

Il s'agit de déchets ménagers de grand volume tels que les meubles, les matelas, les appareils électroménagers hors d'usage, qui ne peuvent être pris en charge par les dispositifs classiques de collecte des ordures ménagères.

I.1.2.3 Déchets spéciaux (DS)

Tous déchets issus des activités industrielles, agricoles, médicales ou autres, en raison de leur nature et de la composition des matières qu'ils contiennent, ne peuvent être collectés, transportés et traités dans les mêmes conditions que les déchets ménagers et assimilés et les déchets inertes.

I.1.2.4 Déchets spéciaux dangereux (DSD)

Ce sont des déchets spéciaux contenant des substances toxiques, inflammables, corrosives ou infectieuses. Leur gestion requiert des protocoles stricts afin d'éviter des impacts graves sur la santé publique et sur l'environnement. Ils incluent notamment les solvants, les huiles usagées, les pesticides, ou certains déchets hospitaliers.

I.1.2.5 Déchets d'activité de soins (DAS)

Produits par les établissements de santé humaine et vétérinaire, ces déchets proviennent des actes de diagnostic, de traitement, de soins ou de recherche. Ils peuvent inclure des déchets anatomiques, des objets piquants ou tranchants, ou encore du matériel contaminé, et présentent un risque infectieux.

I.1.2.6 Déchets inertes (DI)

Ce sont des déchets issus principalement du secteur du BTP (bâtiment et travaux publics), comme les gravats, les pierres, les tuiles ou le béton. Ils ne subissent aucune transformation chimique, physique ou biologique notable, et sont considérés comme non dangereux lorsqu'ils ne sont pas contaminés.

I.1.3 La production des déchets en Algérie

L'Algérie fait face à une augmentation constante de la production de déchets, due à plusieurs facteurs à savoir ; la croissance démographique, l'urbanisation accélérée et la transformation des modes de consommation. Parmi les différentes catégories de déchets, les

déchets ménagers représentent la part la plus importante. Chaque année, plus de 13 millions de tonnes de déchets ménagers sont générées à l'échelle nationale, soit environ 70 à 80 % du volume total des déchets produits [6]. Ce phénomène reflète non seulement une hausse de la consommation, mais aussi un manque d'efficacité dans les systèmes de tri, de recyclage et de valorisation.

Selon l'étude de l'Agence National des déchets (AND) sur l'état de l'environnement en Algérie, la production de déchets par habitant dans les zones urbain est passée de 0,76 kg/jour en 1980 à 0,9 kg/jour en 2002, pour atteindre une moyenne à 1,2 kg/jour en 2010 [7] (Tableau I.1).

Tableau I.1: Quantité des déchets par habitant (Algérie) [7].

Année	1980	2002	2010	2025
Villes moyennes (Kg/habitant/jour)	0,5	0,6	0,8	1
Grandes Villes (Kg/habitant/jour)	0,76	0,91	1,2	1,2

I.1.4 Composition des déchets

Les déchets ménagers et assimilés (DMA) représentent la fraction des déchets solides générés en Algérie. En 2018, leur quantité était estimée à plus de 13,1 millions de tonnes, sur la base d'une population de 42,2 millions d'habitants et d'un taux moyen de production de 0,8 kg de déchets par habitant et par jour [8].

L'évolution quantitative et qualitative des DMA est plus ressentie pendant cette dernière décennie, augmentant considérablement les risques environnementaux et sur impacts la santé publique. Cette situation est d'autant plus préoccupante lorsque le taux de traitement et de valorisation des déchets est relativement faible au niveau national.

Une étude menée dans 4 wilayas « Jijel, Constantine, M'Sila et Ouargla » pilotes durant la période du avril 2018 au mars 2019 a d'établir de donner un aperçu sur la composition moyenne des DMA à l'échelle du pays (Fig.1). Les résultats de cette enquête sont les suivants :

- Matière organique : ~53,6 % (part majoritaire, source potentielle de compostage ou de méthanisation)
- Plastique : ~15,2 % (dont une grande partie non recyclée)

- Couches jetables : ~11,5 % (fraction problématique en raison de leur difficulté de traitement)
- Papier et carton : ~7,07 %
- Textile : ~4,5 %
- Autres (verre, métaux, déchets inertes, composites, chaussures, etc.) : ~8 %

Cette composition confirme la nécessité de mettre en place des stratégies de tri à la source, de valorisation organique et énergétique, et de réduction à la source de certains types de déchets difficiles à traiter, comme les plastiques non recyclables et les produits d'hygiène à usage unique.

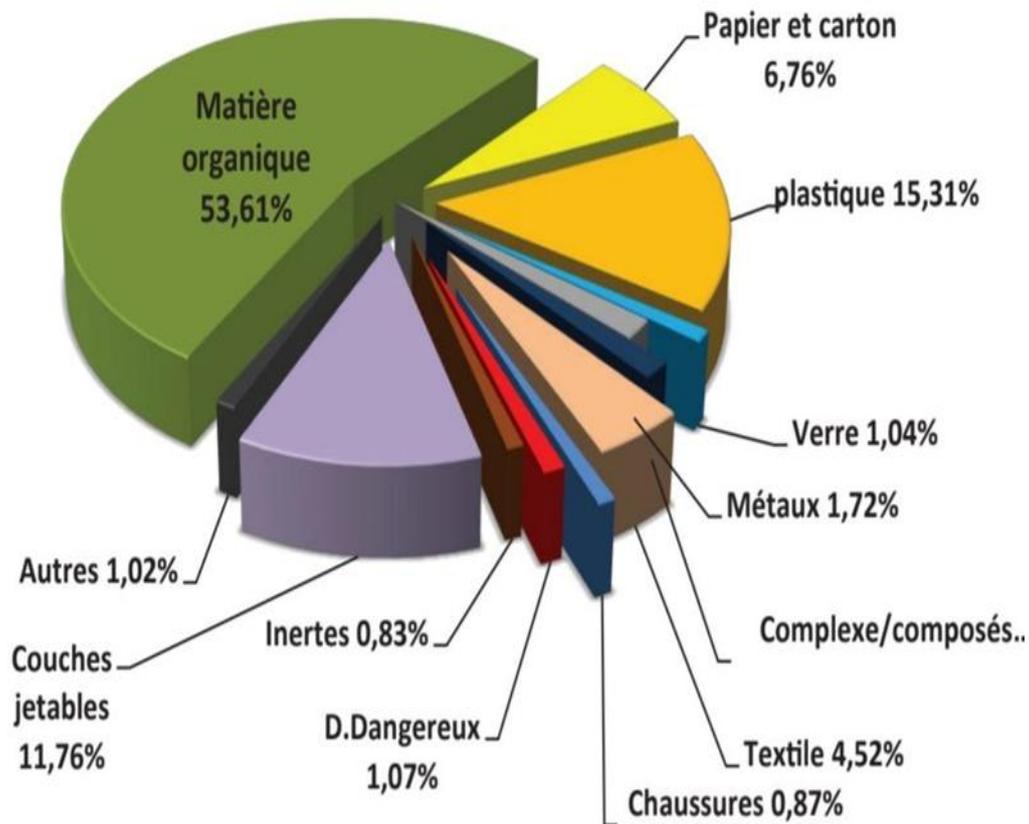


Figure I.1 : composition moyenne de DMA-4 saison Algérie- 2018/2019 [8]

Tableau I.2 : Catégories et sous catégories des déchets

Catégorie	Sous-catégorie
Organique	Compostable ; Non compostable ; Pain ; Bois
Papier et carton	Carton ; papier couché ; Autre papier + carton
Plastique	PET ; PEHD ; Sacs plastique ; PVC ; PS ; PP ; PEHD film
Verre	Transparent ; coloré ; verre plat
Métaux	Emballage en fer ; Emballage en Aluminium ; Autre Ferreux ; Autre Aluminium ; Films Aluminium
Complexes composite / Emballage	
Textile	
Chaussures	
Dangereux	DEEE ; Déchets médicaux ; Piles ; Chimiques
Inertes	
Couches jetables	
Autres (cartable + Parapluie +...etc)	

I.1.5 Définition de la matière plastique

Le terme plastique décrit une grande catégorie de composés organiques issus de la synthèse chimique. Ce sont des produits de nature fossiles tel que le pétrole. Ces matériaux sont constitués de polymères, de longues chaînes moléculaires qui confèrent aux plastiques des propriétés mécaniques et thermiques variées. Leur caractéristique principale est leur capacité à être mis en forme facilement par moulage, extrusion ou coulage après un chauffage modéré (entre 100 et 300 °C), ce qui leur confère une grande flexibilité d'usage.

Bakélite est le premier plastique synthétique en 1909, cette découverte marquant le début de l'ère des plastiques modernes. Cependant, il existe également des polymères naturels, considérés comme des plastiques d'origine biologique. Parmi ceux-ci, on peut citer la cellulose, le caoutchouc naturel et certains polyesters produits par des bactéries.

A nos jours les matières plastiques sont présentées dans notre quotidien et dans tous les domaines d'utilisation. Elles ont remplacé autres matériaux à savoir, le métal, le carton, le bois, les verres, et la céramique. On retrouve les plastiques dans :

- Le bâtiment : châssis de fenêtres, ...etc,
- L'automobile, l'aéronautique et le secteur naval : éléments de carrosserie, composants techniques,
- Le mobilier : chaises, tables, rangements,
- Les appareils électroménagers et électroniques : coques, pièces fonctionnelles,
- Le matériel médical : seringues, dispositifs de soins, emballages stériles,
- Les transports et les loisirs : équipements, casques, vélos, etc.

I.1.6 Types de plastique

Les matières plastiques sont devenues indispensables dans notre vie quotidienne en raison de leurs nombreuses qualités : légèreté, résistance, durabilité, hygiène, et facilité de mise en forme. Leur large domaine d'applications s'étend de l'emballage aux équipements médicaux, en passant par l'automobile, le bâtiment ou l'électronique. Malgré cette diversité, les plastiques synthétiques se classent généralement en trois grandes catégories à savoir ; les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères (Tableau I.3).

Tableau I.3 : Différents types de polymères usuels

Thermoplastique		Thermodurcissable	Elastomère
Amorphe	Semi-cristallin	Amorphe	
PMMA	PTFE	PF noir ou bruns «bakélite »	Silicones
PC	PEEK	EP	Caoutchouc naturel
ABS	PE	PU	
PS	PP	PA	
	PVC		
	Nylon		

I.1.7 Impacts des déchets sur l'environnement

Les déchets plastiques ont des conséquences multiples et profondes sur l'environnement, le climat, la santé humaine et la biodiversité. Leur persistance dans la nature et leur dégradation très lente posent des défis majeurs à l'échelle mondiale.

➤ **Impacts climatiques : émissions de gaz à effet de serre**

- L'industrie de plastique est responsable de production de 1,8 milliard de tonnes de dioxyde de carbone (CO₂) par ans.
- La combustion à l'air libre ou incontrôlée des déchets libère des substances hautement toxiques telles que : les dioxines, les furanes et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les composés organiques volatils (COV), et le carbone.

➤ **Pollution des sols et effets négatifs sur l'agriculture**

Environ de 30 % des déchets plastiques finissent dans le sol, dont les sources sont les décharges aléatoires et déchets agricoles (bâches plastiques, filets). Les conséquences de ce déchet sont :

- La dégradation de la qualité des sols,
- La réduction de la porosité,
- La faible capacité de rétention d'eau du sol et ruissellement de surface accru, entraînant une érosion,
- L'empoisonnement des micro-organismes qui jouent un rôle essentiel dans la fertilité des sols,
- Lorsque le plastique est présent dans le sol, il empêche les légumes de pousser ou de bloquer le développement des racines des plantes [9],
- Les copeaux de plastique empêchent le passage des rayons UV, nécessaires au développement normal des processus physiologiques des plantes [9].

➤ **Risques pour la santé humaine**

Les particules plastiques sont présentes dans :

- L'eau potable : infiltration de substances cancérigènes (UICN, 2021).
- Les aliments : sel, poissons, fruits de mer contaminés (WHO, 2019).

➤ **Effets sanitaires identifiés**

- Troubles hormonaux (ex. : bisphénol A).

- Présence de microplastiques dans des organes humains (foie, reins, placenta).
 - Risques de cancer associés aux additifs plastiques (ex. : styrène).
 - Atteintes aux systèmes nerveux, immunitaire et reproductif.
- **Problèmes d'assainissement et maladies vectorielles**
- Les plastiques obstruent les canalisations, entraînant des inondations et la stagnation d'eau.
 - Cela favorise la prolifération de moustiques et parasites, augmentant les risques de maladies comme le paludisme, particulièrement en Afrique subsaharienne (OMS, 2022).

➤ **Impact sur la faune**

Les filets fantômes (filets de pêche abandonnés) causent ; (i) l'étranglement ou l'étouffement de nombreux animaux marins et (ii) environ 100 000 mammifères marins et 1 million d'oiseaux meurent chaque année piégés dans ces déchets [10].

PARTIE 02 : GRAPHENE

I.2.1 Définition

Le graphène est un matériau cristallin constitué d'une unique couche d'atomes de carbone repartis régulièrement selon un réseau bidimensionnel hexagonal en forme de nid d'abeille. Il constitue l'élément structurel de base de plusieurs autres allotropes du carbone, tels que le graphite (présent dans les mines de crayons), qui est un empilement régulier de feuilles de graphène, ainsi que les fullerènes et les nanotubes de carbone, découverts respectivement en 1985 et 1991. Ces derniers sont obtenus en refermant une feuille de graphène en forme sphérique, comme un ballon de football ou en l'enroulant sur elle-même [1].

L'histoire du graphène moderne débute en 2004, dans les laboratoires de l'Université de Manchester, grâce aux travaux de deux physiciens d'origine russe, Andre Geim et Konstantin Novoselov [2]. En utilisant simplement du ruban adhésif pour exfolier des couches de graphite, ils réussissent à isoler une feuille de carbone d'un seul atome d'épaisseur, soit environ 200 000 fois plus fine qu'un cheveu humain. Cette découverte leur vaudra le Prix Nobel de physique en 2010. Le graphène s'est rapidement imposé comme un matériau révolutionnaire, en raison de ses propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles. Il présente une mobilité électronique très élevée (supérieure à 2×10^4 cm²/V.s) [3][11], une

bande interdite modulable (notamment dans le cas de la bicouche), et une transparence optique remarquable, puisqu'il n'absorbe que 2,3 % de la lumière visible [4]. En outre, il présente une excellente flexibilité [5], une grande résistance mécanique, ainsi qu'une conductivité thermique environ dix fois supérieure à celle du cuivre [12].

I.2.2 Structure du graphène

Le graphène est un matériau cristallin bidimensionnel constitué d'une unique couche d'atomes de carbone disposés selon un réseau hexagonal régulier, semblable à une structure en nid d'abeilles. Il représente l'élément structurel fondamental des autres formes allotropiques du carbone, telles que :

- Le graphite, formé d'un empilement régulier de feuillets de graphène.
- Les fullerènes (découverts en 1985), qui sont des molécules sphériques refermant le graphène sur lui-même comme un ballon de football.
- Les nanotubes de carbone (découverts en 1991), qui résultent d'un enroulement du graphène en cylindre.

Depuis sa découverte, le graphène a rapidement captivé la communauté scientifique en raison de ses propriétés physiques et électroniques exceptionnelles, notamment :

- Une mobilité électronique extrêmement élevée, supérieure à 200 000 cm²/V·s.
- Une bande interdite modulable (notamment dans les bicouches de graphène), permettant des applications électroniques variées.
- Une conductivité électrique remarquable tout en étant un conducteur transparent : il absorbe seulement 2,3 % de la lumière visible.
- Une flexibilité mécanique importante et une résistance mécanique exceptionnelle.
- Une conductivité thermique environ 10 fois supérieure à celle du cuivre.

Grâce à ces caractéristiques uniques, le graphène est au cœur de nombreuses recherches, tant fondamentales qu'appliquées, dans des domaines aussi variés que l'électronique, l'énergie, la médecine, les matériaux composites ou encore l'environnement.

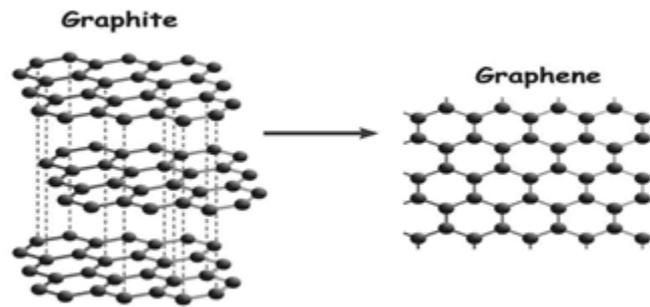


Figure I.2: Représentations schématisées de la structure du graphène et du graphite

Structure cristalline : le graphène est un matériau bidimensionnel (2D) constitué exclusivement d'atomes de carbone hybridés sp^2 , arrangés selon une structure hexagonale régulière (Figure I.3). Chaque atome de carbone est lié à trois autres atomes de carbone, formant un réseau cristallin plat d'une épaisseur d'un seul atome. La structure cristallographique du graphène est constituée d'une cellule unitaire hexagonale avec 2 atomes de carbone et les vecteurs de réseau forment un angle de 120° . La distance entre atomes de carbone est $1,42 \text{ \AA}$.

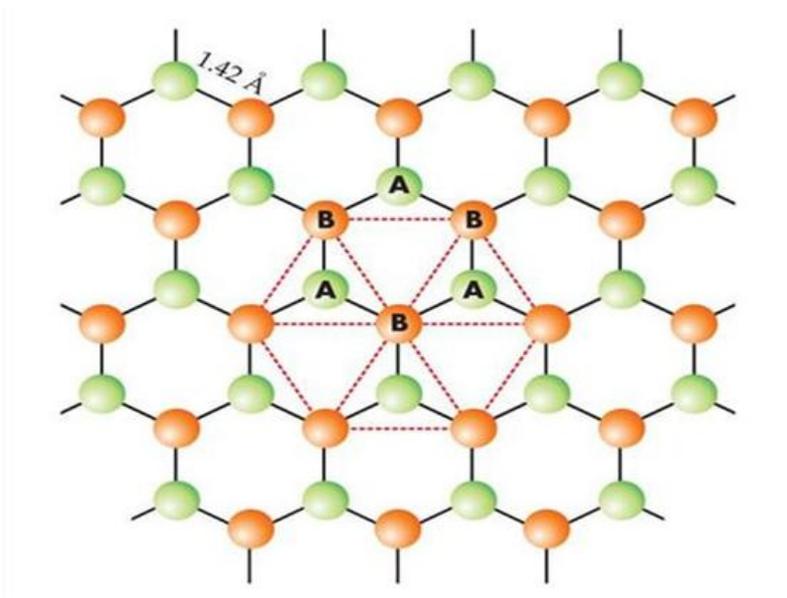


Figure I.3: Structure cristalline du graphène

I.2.3 Propriétés du graphène

Le graphène est reconnu comme l'un des matériaux les plus extraordinaires jamais découverts, en raison de ses propriétés mécaniques, thermiques, électriques et optiques exceptionnelles :

I.2.3.1 Résistance mécanique

Le graphène possède un module de Young de 1 TPa et une résistance à la traction atteignant 130 GPa, ce qui le rend environ 300 fois plus résistant que l'acier, tout en conservant une excellente flexibilité. Il présente également un allongement à la rupture de 25 %, ce qui est remarquable pour un matériau aussi mince [13].

I.2.3.2 Conductivité thermique

Avec une conductivité thermique atteignant 5000 W/(m·K), le graphène surpasse largement la plupart des matériaux connus. Cette valeur représente l'une des plus élevées rapportées à ce jour, supérieure même à celle des nanotubes de carbone à simple paroi (SWNT) [14].

I.2.3.3 Transparence optique

Le graphène est quasi-transparent, avec une transmittance de 97,7 % dans le domaine visible, ce qui le rend idéal pour des applications dans l'électronique optique, comme les écrans transparents et les cellules photovoltaïques [14].

I.2.3.4 Conductivité électrique

Le graphène possède une très haute conductivité électrique, pouvant atteindre 6000S/cm [15]. Contrairement aux nanotubes de carbone, cette conductivité n'est pas affectée par la chiralité, ce qui rend ses propriétés électriques plus uniformes et prévisibles.

I.2.3.5 Surface spécifique

Le graphène présente une surface spécifique théorique d'environ 2600 m²/g, ce qui en fait un excellent candidat pour des applications en adsorption, catalyse, stockage d'énergie et capteurs.

I.2.3.6 Imperméabilité aux gaz

Malgré son extrême finesse (un atome d'épaisseur), le graphène est totalement imperméable aux gaz [16], même aux plus petits atomes comme l'hélium, ce qui en fait une barrière efficace dans de nombreuses applications.

Les principales propriétés physiques du graphène sont résumées dans le Tableau I.4 ci-dessous :

Tableau I.4 : Propriétés principales d'un nanofeuillet de graphène

Propriété	Valeur
Module de Young	1 TPa
Résistance mécanique	130 GPa
Allongement à la rupture	25 %
Conductivité thermique	5000 W/(m·K)
Transmittance optique (visible)	97,7 %
Conductivité électrique	Jusqu'à 6000 S/cm
Surface spécifique théorique	2600 m ² /g
Imperméabilité aux gaz	Très élevée

Ces excellentes propriétés confèrent au graphène un fort potentiel pour l'amélioration des propriétés physico-chimiques des polymères, notamment dans le domaine des nanocomposites. L'intérêt généré par les propriétés exceptionnelles de feuillets de graphène combiné au développement de nouvelles méthodes de synthèse et de à grande échelle, plusieurs chercheurs ont commencé à travailler sur le graphène et ses applications, allant de l'électronique flexible à la nanomédecine, en passant par les matériaux intelligents et les dispositifs de stockage d'énergie.

I.2.4 Applications du graphène

Grâce à ses propriétés physiques et chimiques exceptionnelles, le graphène est devenu un matériau stratégique dans de nombreux domaines de haute technologie. Voici un aperçu des principales applications actuelles et potentielles du graphène.

I.2.4.1 Électronique et optoélectronique

Le graphène est un excellent conducteur électrique et thermique tout en étant transparent et flexible [17], ce qui le rend idéal pour:

- Les écrans tactiles flexibles (smartphones, tablettes) [18].
- Les transistors à effet de champ (GFET) ultrarapides [18].
- Les photodétecteurs et capteurs optiques [18].

- Les cellules solaires transparentes à haute efficacité [18].



Figure I.4: Ecrans tactiles flexibles

I.2.4.2 Stockage d'énergie

Sa grande surface spécifique et sa conductivité élevée permettent au graphène d'améliorer significativement les performances des dispositifs de stockage d'énergie [19] :

- Supercondensateurs à haute densité d'énergie et longue durée de vie.
- Batteries lithium-ion à électrodes graphéniques offrant une capacité accrue et une charge plus rapide.

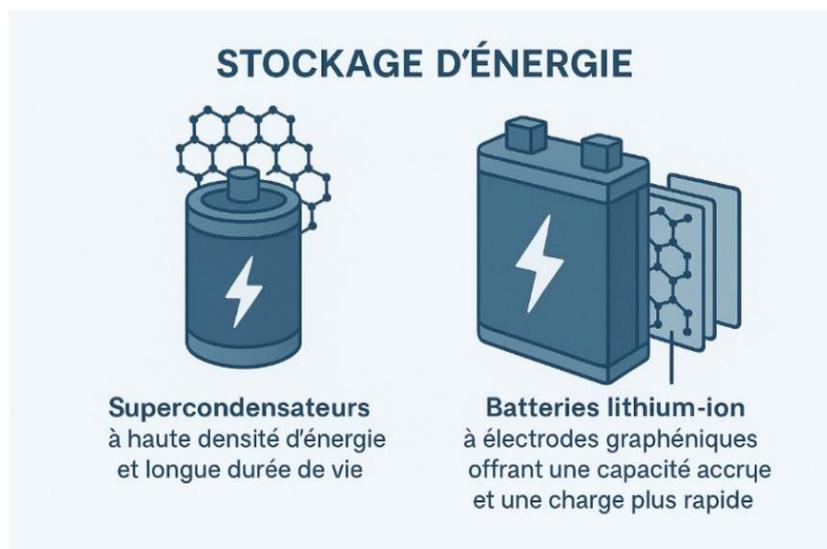


Figure I.5: Stockage d'énergie

I.2.4.3 Environnement et traitement de l'eau

Le graphène et ses dérivés (oxyde de graphène, GO) sont utilisés pour [20] :

- La filtration de l'eau et le dessalement grâce à leur imperméabilité aux ions et aux particules.

- L'adsorption des polluants organiques ou des métaux lourds, comme dans le traitement des eaux usées.
- La détection de polluants dans l'air et l'eau à l'aide de capteurs ultra-sensibles.

I.2.4.4 Matériaux composites

Intégré dans des matrices polymériques ou métalliques [21], le graphène améliore :

- La résistance mécanique (renforts légers et solides).
- La conductivité thermique et électrique des matériaux composites.
- Les propriétés barrières (anticorrosion, étanchéité).

I.2.4.5 Domaine de l'aéronautique et défense

Dans le secteur militaire, le graphène est utilisé pour réduire la signature radar (RCS) des avions et améliorer l'efficacité des revêtements furtifs, grâce à une absorption des ondes radar allant jusqu'à 99% [22]. Il présente également une grande compatibilité avec les peintures furtives et les revêtements protecteurs pour les installations sensibles.

Chapitre II
Matériels et Techniques
Expérimentales

II.1 Introduction

Ce chapitre est consacré aux matériels et techniques expérimentales, nous allons décrire la procédure expérimentale utilisée pour la synthèse de e graphène.

Dans cette optique, la pyrolyse se présente comme une technique prometteuse permettant de convertir les déchets plastiques en matériaux à haute valeur ajoutée. Ce projet vise spécifiquement à étudier la faisabilité de produire de graphène à partir de déchets de bouteilles polyéthylène téréphtalate (PET) par pyrolyse, en vue d'applications potentielles dans des domaines variés tels que l'électronique, l'énergie ou encore l'environnement.

II.2 Définition de PET

Le polyéthylène téréphtalate PET est un polymère de la famille des thermoplastiques, principalement utilisé pour les emballages de boisson. Issu du pétrole, il remplace progressivement le verre en raison de sa résistance aux chocs et de sa légèreté. Les PET sont constitués d'unités répétitives dérivées du monomère téréphtalate d'éthylène, dont la formule chimique est $C_{10}H_8O_4$ et. Il est synthétisé par une réaction de polycondensation entre deux composants principaux : le diméthyltéréphtalate et l'éthylène glycol. Cette réaction forme de longues chaînes polymères qui peuvent s'organiser en fibres résistantes. Le PET se présente sous de nombreuses formes : pièces moulées par injections, tubes, films d'emballage, fibres, tissus, etc. Il est notamment très utilisé dans la fabrication de bouteilles en plastique pour boissons gazeuses, eaux minérales et autres liquides.



Figure II.1: Symbole du code de recyclage PET 01

II.3 Les propriétés du PET

II.3.1 Physico-Chimiques

Le PET possède une température de transition vitreuse se situant autour de 80°C et une température de fusion élevée, environ 260°C, grâce à la présence d'un noyau benzénique. Le noyau confère aussi un aspect semi rigide au PET. Il possède également de bonnes propriétés mécaniques et thermiques, une grande résistance chimique et une faible perméabilité aux gaz. Le PET est un polymère semi-cristallin, la masse volumique de la phase cristalline est de 1,515 g.cm⁻³ et celle de la phase amorphe est de 1,335 g.cm⁻³. Le poly téréphtalate d'éthylène Broyé doit être soumis à des essais de laboratoire, à savoir l'analyse granulométrique [23].

II.3.2 Mécanique et Thermique

Le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) présente d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques. Il possède un point de fusion élevé de 254 °C et une bonne stabilité thermique, avec un domaine d'utilisation allant de -20 à 100 °C. Sa conductivité thermique est de 0,13 W/m.k et sa capacité thermique de masse varie entre 1,1 et 1,3 kJ/kg.k. Sur le plan mécanique, le PET affiche une résistance à la traction de 70 MPa et un allongement à la rupture de 70 %, ce qui traduit une bonne combinaison de rigidité et de flexibilité. Son module de flexion est de 2,0 MPa et son module de traction atteint 2,9 GPa. Avec une densité de 1,34 kg/dm³, le PET est relativement léger. Il présente une perméabilité médiocre aux gaz mais une très bonne résistance à l'humidité. Enfin, sa résistance au choc varie de 0 à 100 °C, ce qui lui confère une bonne robustesse dans une large plage de températures.

Tableau II.1: propriétés mécanique et thermique des PET [23]

Point de fusion	254 °C
Conductivité thermique	0,13 W/m.k
Capacité thermique de masse	1,1 à -1,3 kj/kg.k
Champ d'application	-20 à 100 °C
Résistance à la traction	70 MPa
Allongement à la rupture	70 %
Module de flexion	2,0 MPa
Densité	1,34 Kg/dm ³
Perméabilité aux gaz	Médiocre
Perméabilité a l'humidité	Très bonne
Module de traction	2,9 GPa
Résistance au choc	De 0 à 100 °C
Température de mise en œuvre	280 à 320 °C

II.4 Protocol expérimental de synthèse de graphène

II.4.1 Matériels utilisés

Tableau II.2: Les matériaux utilisés pour fabriquer le graphène

Matériaux de base	<ul style="list-style-type: none"> •Bouteilles d'eau en plastique (PET)
Équipements de préparation	<ul style="list-style-type: none"> •Balance électronique •Chronomètre •Spatule •Ciseaux •Mortier et pilon •Bécher •Ballon •Creuset en céramique •Réacteur métallique
Équipements de sécurité	<ul style="list-style-type: none"> •Gants •Masque •Blouse de laboratoire
Équipements pour traitement thermique et gaz	<ul style="list-style-type: none"> •Four tubulaire (température : 30 – 3000 °C) •Bouteille d'azote (N₂) •Tuyaux d'installation pour gaz •Vanne d'arrêt •Micro-vanne •Laine de quartz

II.4.2 Protocole de synthèse

La production de graphène a été effectuée par pyrolyse thermique de polymères plastiques, en particulier des bouteilles en PET. Ce procédé consiste en une décomposition thermique en atmosphère inerte, à haute température et en l'absence d'oxygène, générant des produits gazeux ainsi que des résidus solides riches en carbone.

L'expérimentation a été réalisée à pression atmosphérique, dans un réacteur métallique disposé horizontalement dans un four tubulaire à régulation thermique. Un thermocouple a permis un contrôle précis de la température au sein de la zone réactionnelle. L'environnement inerte a été maintenu à l'aide d'un flux gazeux d'azote, fourni par une bouteille connectée au réacteur via un tuyau, avec régulation du débit à l'aide d'un débitmètre à bulle de savon.

Les bouteilles en PET ont été préalablement découpées en petits fragments, puis une masse de 2 g a été introduite dans un creuset en céramique positionné au centre du réacteur.

Trois paramètres expérimentaux principaux ont été étudiés :

1. Température de pyrolyse : les expériences ont été menées à 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C et 900 °C, avec une montée en température contrôlée d'une 1 heure, suivie d'un palier isotherme de 2 heures et débit de gaz $N_2 = 35\text{ml/min}$.

2. Durée de pyrolyse : à température constante de 700 °C et débit de gaz $N_2 = 35\text{ml/min}$, différentes durées ont été testées : 30 min, 1 h, 2 h, 3 h et 4 h, afin d'évaluer l'évolution du matériau en fonction du temps.

3. Débit du gaz inerte : l'influence du débit d'azote a été examinée en testant des flux de 30, 40 et 50 mL/min, à 700 °C pendant 1 h.

Après chaque expérience, le réacteur a été refroidi à température ambiante avant récupération du matériau carboné pour analyse. Les matériaux élaborés sont notés ; C400, C500, C600, C700, C800 et C900 correspondant aux températures de 400, 500, 600, 700, 800 et 900 °C.



Figure II.2: Montage de fabrication de matériau

Enfin, dans toutes les expériences, la substance obtenue a été analysée par DRX, MEB-EDS, ATR et BET.

II.5 Techniques de caractérisation

II.5.1 Diffraction de Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation structurale couramment utilisée pour analyser la structure cristalline des matériaux. Basée sur l'interaction des rayons X avec les plans atomiques d'un cristal, elle permet de déterminer la nature, l'orientation, la taille des cristallites, ainsi que les contraintes internes dans les matériaux. Cette méthode repose sur la loi de Bragg [24], qui relie l'angle de diffraction à la distance entre les plans atomiques.

La DRX est essentielle pour suivre les transformations de phase (amorphe/cristallin), la stabilité thermique, ou encore les défauts cristallins pouvant impacter les performances du dispositif.



Figure II.3: Appareil de l'analyse DRX

II.5.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à EDS

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique permettant l'observation de surface d'échantillons.



Figure II.4: Appareil de l'analyse MEB/EDS

Le microscope électronique à balayage utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaie, point par point, la surface de l'échantillon à observer. Ce balayage permet la construction de l'image de l'échantillon sur l'écran de visualisation. Cette technique, fondée principalement sur la détection des signaux émergents d'une zone proche de la surface de l'échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons, permet d'obtenir des images avec un bon pouvoir séparateur et une grande profondeur de champ. La détection des signaux comprend la mesure de l'intensité des électrons secondaires émis et rétrodiffusés par l'échantillon, mais aussi la spectrométrie des photons X émis par les atomes du matériau, après leur excitation par le faisceau d'électrons. Ceci permet d'accéder, après traitement des données, à des informations sur la topographie, la composition chimique et/ou l'orientation cristallographique des matériaux. L'analyse par MEB permet ainsi de caractériser l'état de surface, la topographie, la taille de grains des métaux, les défauts (fissurations, endommagements, fractures, etc.), la porosité des céramiques, les formes et répartition de charges dans les polymères... etc. Elle permet également l'observation de nanomatériaux, ainsi que l'analyse locale de phases, d'inclusions, d'impuretés.

La spectrométrie EDX (Energy Dispersive X-ray), couplée au MEB, permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée (éléments minéraux/métalliques ou organiques). Elle consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage (MEB). Le rayonnement émis, lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon, est retranscrit sous forme de spectres où apparaissent des pics d'intensité variable, caractéristiques des éléments métalliques, minéraux ou organiques en présence. L'EDX permet l'analyse chimique semi-quantitative des zones d'intérêt.

II.5.3 Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier par une Réflexion Tot Atténuée (FTIR-ATR)

La spectroscopie IR est une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des groupements fonctionnels des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles [25]. En effet, le rayonnement IR excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques de liaisons chimiques. La spectrométrie infrarouge est également un outil efficace pour étudier les modifications de structure des matériaux résultant de traitements chimiques [26].

La spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier est une technique basée sur le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles vibrent (ou tournent) en correspondance avec des niveaux d'énergies appelés modes vibratoires. Ici la radiation incidente est de type infrarouge. Pour cette technique particulière (à transformée de Fourier), la lumière infrarouge, après avoir rencontré l'échantillon, passe au travers d'un interféromètre de Michelson (et non pas un monochromateur) constitué d'une séparatrice de faisceaux, d'un miroir fixe et d'un miroir mobile. Le signal enregistré s'appelle interférogramme, il subit une transformée de Fourier pour être finalement tracé et devient un spectre [27]. La réflexion totale atténuée (ATR) est une technique d'échantillonnage qui permet d'examiner des échantillons directement à l'état solide ou liquide, sans autre préparation [28].

L'analyse spectrale FTIR- ATR a été réalisée dans une gamme spectrale comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} .



Figure II.5: Appareil de l'analyse ATR

II.5.4 Mesure de surface spécifique par la méthode BET

L'analyse de surface BET (Brunauer, Emmett et Teller) est la technique la plus utilisée pour déterminer la surface spécifique exposée d'un échantillon solide sur l'échelle moléculaire. Cette méthode calcule la surface en fonction de la capacité monocouche - la quantité de molécules de gaz ou d'atomes qui forment une seule couche sur la surface. En général, l'azote

gazeux (N_2 , 760 mmHg) est utilisé comme adsorbat en raison de sa forte affinité avec la plupart des surfaces. L'analyse est généralement effectuée à des températures cryogéniques (77,3 K), où le gaz est introduit à basse pression, et la quantité adsorbée est mesurée pour déterminer la surface à l'aide de la méthode BET.



Figure II.6: Appareil de la mesure de surface spécifique par BET

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'interprétation des résultats de caractérisation des matériaux obtenus lors de la pyrolyse de déchets de plastique, on étudie l'influence des trois paramètres expérimentaux à savoir ; la température de réaction, le débit de gaz et le temps de traitement.

III.2 Caractérisation des matériaux

III.2.1 Effet de la température de réaction

III.2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La **Figure 1** regroupe les diffractogrammes des matériaux élaborés et calcinés à 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C et 900 °C dans une période de deux heures avec le passage de gaz N_2 de débit 35ml/min. Les diffractogrammes montrent la présence de deux pics, un pic intense et large situé autour de $2\theta \approx 20 - 26^\circ$, correspondant au plan (002) du graphite, ce qui est typique des structures graphitiques présentes dans les matériaux carbonés. Ce pic traduit l'empilement parallèle des parois graphéniques des matériaux carbonés et confirme la structure hexagonale des couches de carbone.

La largeur du pic (002) suggère un faible degré de cristallinité et une taille limitée des domaines cristallins dans la direction perpendiculaire aux feuillets (c-axis), ce qui est attendu pour des matériaux type de matériaux carbonés désordonnés (exp. Nanotubes, nanofibres,...etc). Un second pic faible peut apparaître autour de $2\theta \approx 40 - 45^\circ$, attribué au plan (100), qui renseigne sur l'ordre cristallin dans le plan des couches graphéniques. L'intensité réduite et la largeur de ce pic indiquent une certaine désorganisation latérale, typique des matériaux nanostructures (exp. nanotubes) non parfaitement cristallisés. Enfin, l'absence de pics secondaires pour les matériaux C400, C600 et C800 confirme la pureté des matériaux élaborés.

Pour les matériaux C700 et C900, la présence des pics de faible intensité à $2\theta = 35, 37, 43, 52,57, 62, 66, 68^\circ$, ces pics sont probablement dus aux présences de résidus d'oxydes métalliques ou des impuretés ou sous-produits carbonés.

Le diffractogramme du matériau C500 présente un pic intense à $2\theta = 25,07^\circ$, attribué à la réflexion du plan (002), caractéristique de la structure graphitique hexagonale, indiquant l'empilement des feuillets de graphène formant les parois des nanotubes. En outre, deux pics observés à $2\theta = 41^\circ$ et $51,12^\circ$, correspondant respectivement aux réflexions des plans (100) et

(101) du carbone graphitique, traduisant la présence d'un ordre local dans les directions latérales [29].

Le degré de graphitisation est un indicateur clé pour évaluer dans quelle mesure une structure carbonée (comme le graphène, nanotube de carbone, nanofibre de carbone...etc) se rapproche de celle du graphite parfait, caractérisé par des plans bien ordonnés (002) avec un espacement interplanaire de $d \approx 0,335$ nm. Le degré de cristallisation de différents matériaux a été calculé utilisant l'équation suivante [30] :

$$g (\%) = \frac{0,3440 - d_{002}}{0,3440 - 0,3354} \times 100$$

où $g (\%)$ est le degré de graphitisation des graphites naturels, 0,3440 est l'espacement interfoliaire du carbone entièrement non graphitisé (nm) et 0,3354 est l'espacement interfoliaire d'une cristallite de graphite idéale (nm). L'espacement interfoliaire (d_{002}) peut être obtenu à partir des diagrammes de DRX en utilisant l'équation de Bragg :

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{002}}$$

Avec :

$$\lambda = 0,1542 \text{ nm}$$

θ_{002} (rad) : position du pic 002

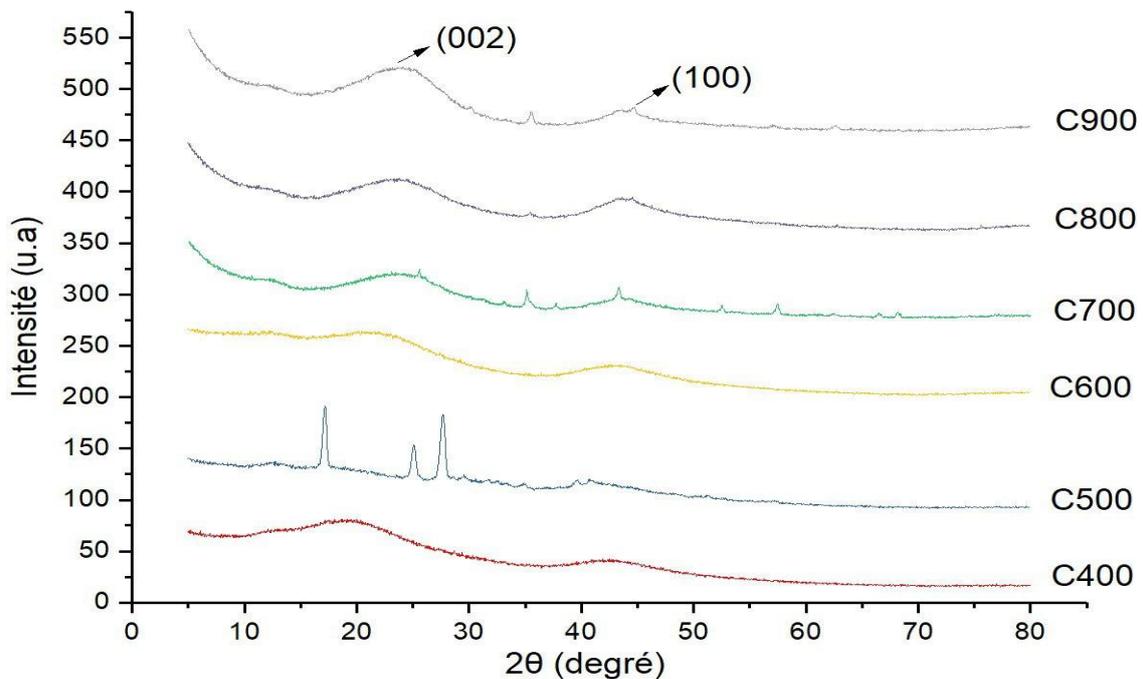


Figure III.1: Diffractogramme DRX des matériaux C400, C500, C600, C700, C800 et C900

Tableau III.1: Caractéristique cristallographique des matériaux élaborés

Matériaux	2θ (°)	Intensité	d ₀₀₂ (nm)	g (%)	L _c (nm)
C400	19,46	81	0,456	-1302,33	0,437
C500	17,19	113,7	0,516	-2000	20,289
C600	20,2	78,7	0,440	-1116,28	0,543
C700	25,57	67,9	0,348	-46,512	0,590
C800	23,18	69,2	0,384	-465,116	0,677
C900	24,17	86,36	0,368	-279,070	0,713

D'après les résultats du **Tableau III.1**, les matériaux élaborés montrent un faible ordre graphitique, ce qui est typique du graphène amorphe ou partiellement exfolié à partir de déchets ou matériaux précurseurs non graphitiques. Le résultat est négatif de g, ce qui signifie que le matériau est beaucoup moins ordonné que le graphite pur (graphène amorphe ou désordonné).

La taille des cristallites a été calculée utilisant la formule de Dubey de Scherrer :

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

avec :

- K = 0,9 (constante de forme),
- λ = 0,15406 nm (Cu Kα),
- β = largeur à mi-hauteur en radian,
- θ = demi-angle de diffraction.

III.2.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à La spectrométrie EDS

Les micrographies obtenues par le MEB de l'échantillon C400 (Figure III.2) mettent en évidence la formation d'une morphologie en paillettes (flake structure). L'analyse EDS (Tableau III.2) révèle une composition élémentaire dominée par le carbone (92,853% atomique), accompagné d'une faible proportion d'oxygène (7,147 % atomique). Cette composition suggère une pureté élevée du matériau carboné obtenu, et confirme les observations structurales précédentes ainsi que les résultats rapportés dans la littérature [31].

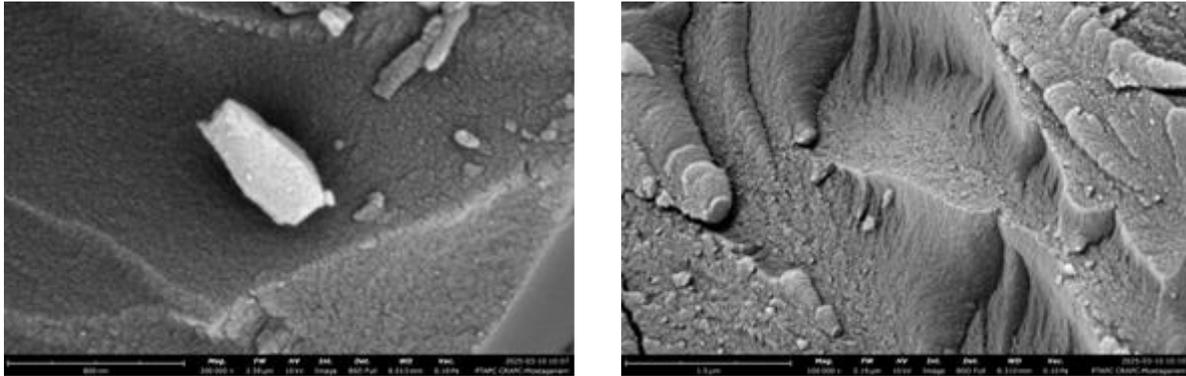


Figure III.2: Clichés MEB du matériau préparé à C400 à différents grossissements 800nm et 1,5um

Tableau III.2: Résultats EDS du matériau C400

Eléments	Nom	% atomique	% massique
C	Carbone	92,853	90,700
O	Oxygène	7,147	9,300

Pour le matériau C500, les structures observées sur l'image MEB correspondent à des fibres de carbone désordonnées ou à des nanotubes de carbone lors du processus de traitement à 500°C (Figure III.3). La morphologie en filaments torsadés et entremêlés suggère une croissance non uniforme, pouvant résulter d'une croissance non contrôlée durant la formation des structures. Ces conditions peuvent entraîner l'apparition de défauts structurels et une hétérogénéité dans la taille et la forme des fibres de diamètre $\approx 70 - 200$, caractéristiques des matériaux carbonés produits dans des conditions réactionnels.

Le résultat EDS confirme que le matériau analysé est un matériau carboné de haute pureté, contenant une proportion modérée d'oxygène résiduel (Tableau III.3).

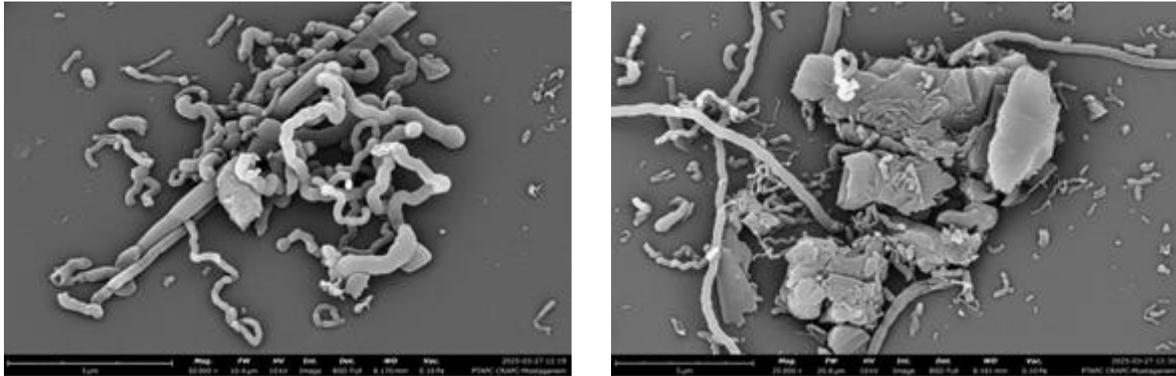


Figure III.3 : Clichés MEB du matériau préparé à C500 à différents grossissements 3um et 5um

Tableau III.3: Résultats EDS du matériau C500

Eléments	Nom	% atomique	% massique
C	Carbone	87,165	83,600
O	Oxygène	12,835	16,400

Les images MEB du matériau C600 montrent la présence des plaquettes correspondant à des empilements de feuillets de graphène (graphene sheets), caractéristiques des matériaux carbonés dérivés du graphite (Figure III.4). La morphologie en plaquettes observée suggère la présence d'empilements partiels de feuillets de graphène, résultant d'un repliement ou d'une réorganisation structurale des couches graphéniques lors du processus de synthèse. EDS révèle une composition élémentaire dominée par le carbone, accompagné d'une faible proportion d'oxygène (Tableau III.4).

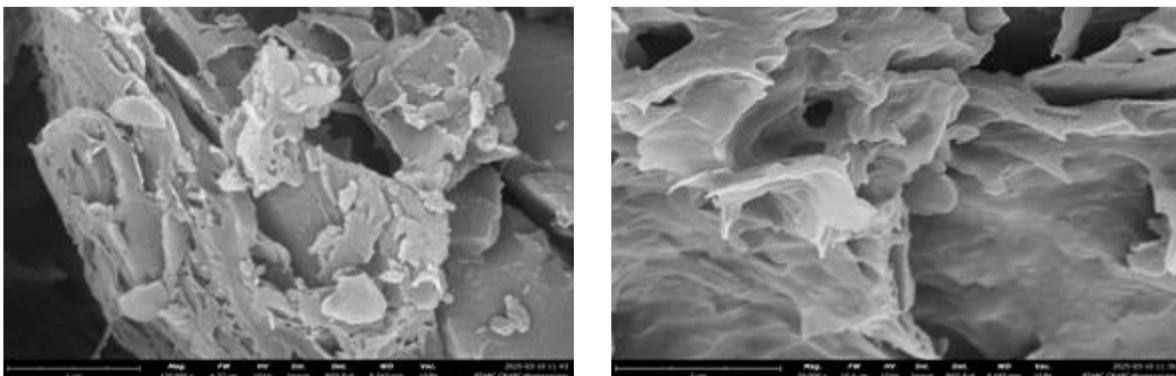


Figure III.4: Clichés MEB du matériau C600 à différents grossissements 1um et 3um

Tableau III.4: Résultats EDS du matériau C600

Eléments	Nom	% atomique	% massique
C	Carbone	90,794	88,100
O	Oxygène	9,206	11,900

L'image MEB du matériau C700 révèle des structures fibreuses et enchevêtrées, caractéristiques de matériaux carbonés ayant subi une pyrolyse avancée ou une carbonisation à haute température (700 °C). La morphologie évoque des structures graphéniques partiellement exfoliées ou des fibres de carbone déformées. Le diamètre des fibres $\approx 60 - 200\text{nm}$. Un pourcentage atomique élevé (83,98 %) confirme que le matériau est majoritairement carboné.

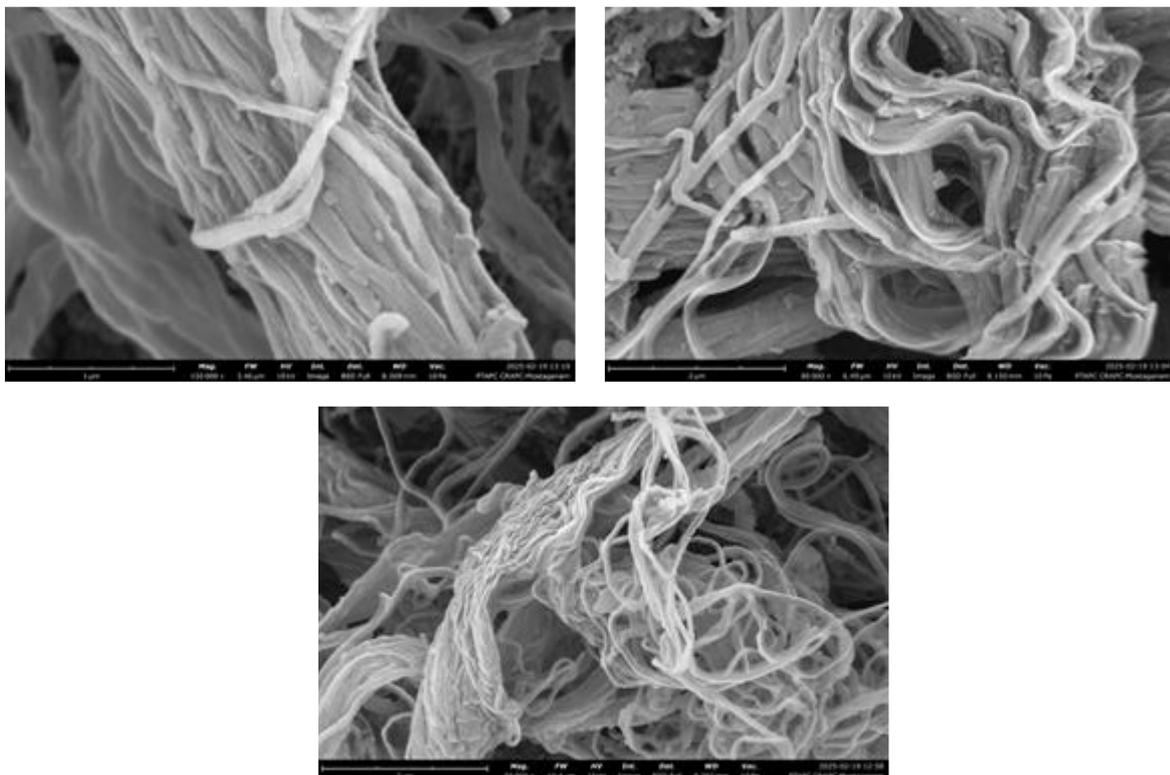


Figure III.5: Clichés MEB du matériau préparé à C700 à différents grossissements 1um et 2um et 3 um

Tableau III.5: Résultats EDS du matériau C700

Eléments	Nom	% atomique	% massique
C	Carbone	83,983	75,900
O	Oxygène	12,458	15,000
Si	Silice	1,656	3,500
K	Potassium	1,903	5,600

Les images MEB du matériau C800 sont présentées sur la Figure III.6. Une vue globale révèle une morphologie complexe, caractérisée par un réseau dense de structures allongées et sphériques, typiques des produits de pyrolyse de polymères comme le PET. On observe clairement une combinaison de nanotiges de diamètre entre 100–200 nm et de sphères de carbone de diamètre variées entre 170–285 nm.

Les sphères présentent une forme régulière, des surfaces lisses et une distribution monodispersée dans plusieurs zones, indiquant un contrôle efficace de la nucléation et de la croissance des particules au cours de la pyrolyse.

L'analyse EDS confirme sa composition majoritairement carbonée, avec une teneur en carbone de 85,391 % et en oxygène de 11,458 % en pourcentage atomique. La présence des impuretés métalliques telles que le chrome (1,7%) et le fer (1,5%) suggère une contamination mineure, pouvant provenir (i) des résidus du réacteur ou du creuset utilisé lors de la pyrolyse, ou (ii) l'additifs métalliques résiduels présents dans la matrice de PET d'origine.

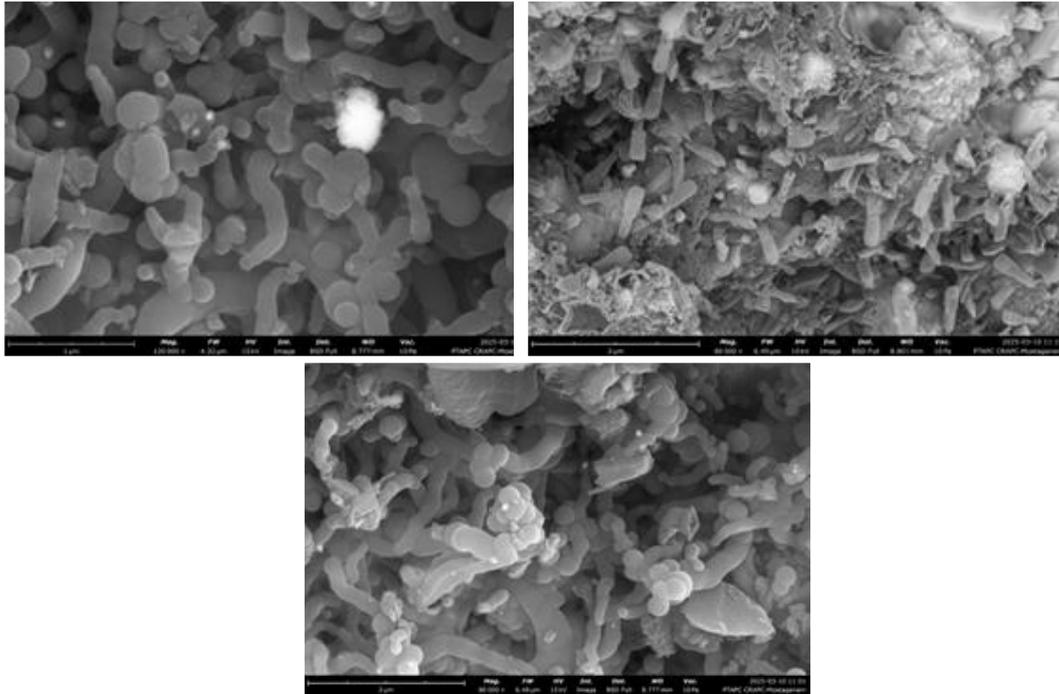


Figure III.6: Clichés MEB du matériau C800 à différents grossissements 1 μ m et 1,5 μ m et 2 μ m

Tableau III.6: Résultats EDS du matériau C800

Eléments	Nom	% atomique	% massique
C	Carbone	85,391	74,400
O	Oxygène	11,458	13,300
Cr	Chrome	1,670	6,300
Fe	Fer	1,481	6,000

Les sphères de carbone ont été synthétisées à partir de PET à 900 °C (C900) sous atmosphère inerte (Figure III.7). L'analyse des images MEB révèle que les particules formées présentent une morphologie sphérique régulière et une bonne homogénéité dimensionnelle, indiquant un caractère monodispersé. Cette morphologie suggère un contrôle efficace du processus de nucléation et de croissance lors du processus de pyrolyse de PET et en l'absence de catalyseur. La température élevée permet une décomposition complète du polymère, suivie d'une restructuration carbonée sphérique. La taille moyenne des sphères est estimée à environ 340 – 1000 nm.

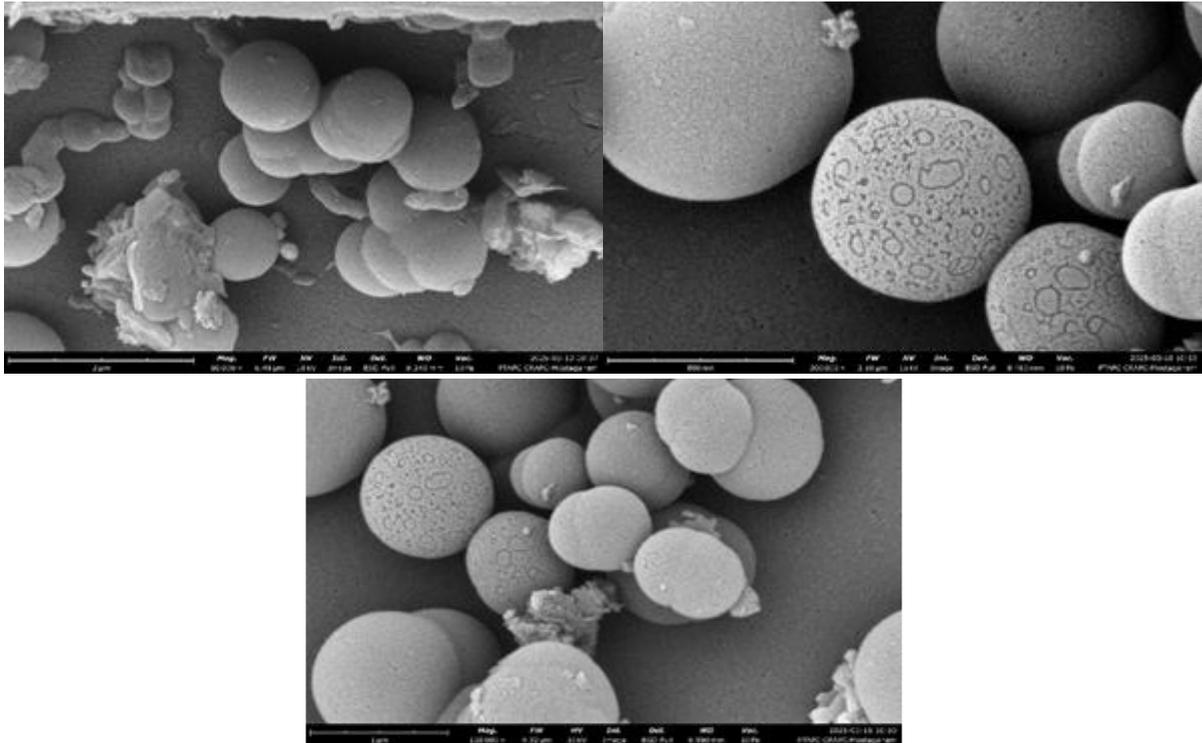


Figure III.7: Clichés MEB du matériau C900 à différents grossissements 2μm et 800nm et 1μm

L'analyse élémentaire réalisée par EDX confirme la nature majoritairement carbonée du matériau obtenu. Les résultats montrent une teneur en carbone de 68,032 % et une teneur en oxygène de 31,968 % en pourcentage atomique (Tableau III.7). Cette composition indique que, malgré la pyrolyse à haute température (900 °C), une fraction significative de groupes oxygénés subsiste à la surface du matériau. Cela peut être attribué à la présence de résidus fonctionnels oxygénés (hydroxyle, carbonyle, carboxyle) hérités de la structure chimique du PET.

Tableau III.7: Résultats EDS du matériau C900

Éléments	Nom	% atomique	% massique
C	Carbone	68,032	61,500
O	Oxygène	31,968	38,500

III.2.1.3 La réflectance totale atténuée (ATR)

L'objectif de cette analyse est de suivre l'évolution des groupes fonctionnels présents dans l'échantillon au fur et à mesure de la température de pyrolyse, afin d'identifier les étapes de transformation chimique vers une structure carbonée avancée.

- a. **Matériaux C400 et C500** : Les pics observés à 1703 cm^{-1} et 1681 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons carbonyles ($\text{C}=\text{O}$) [32], caractéristiques des groupes esters présents dans la structure du PET. De plus, le pic à 2973 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons $\text{C}-\text{H}$ des groupes aliphatiques [32]. La présence de ces signaux indique que la structure polymérique du PET n'est pas entièrement décomposée à ces températures, ce qui suggère une dégradation partielle du matériau.
- b. **Matériau C600** : La persistance d'un pic notable à 2971 cm^{-1} , correspondant aux liaisons $\text{C}-\text{H}$ [32], malgré l'atténuation progressive des autres signaux, suggère le début d'une transformation vers une structure plus carbonée. Cette évolution traduit une perte graduelle des groupes fonctionnels organiques, marquant ainsi une transition de la matrice polymérique initiale vers une phase plus riche en carbone.
- c. **Matériau C700** : Le pic observé à 1069 cm^{-1} est attribué aux vibrations de la liaison $\text{C}-\text{O}$ [33], tandis que celui à 1392 cm^{-1} peut être lié à des vibrations $\text{C}-\text{H}$ ou $\text{C}=\text{C}$ [32,33], caractéristiques de structures aromatiques. Ces signaux indiquent l'apparition progressive de structures aromatiques au sein du matériau, traduisant une dégradation avancée du polymère initial et une transition vers une matrice plus stable et carbonée.
- d. **Matériau C800 et C900** : La présence d'un pic très faible à 2971 cm^{-1} , bien que toujours détectable, contraste avec la disparition quasi totale des autres pics organiques. Cette évolution spectrale suggère que la majorité des groupes fonctionnels organiques ont été éliminés, aboutissant à une structure majoritairement carbonée, vraisemblablement amorphe ou présentant des caractéristiques graphitiques.

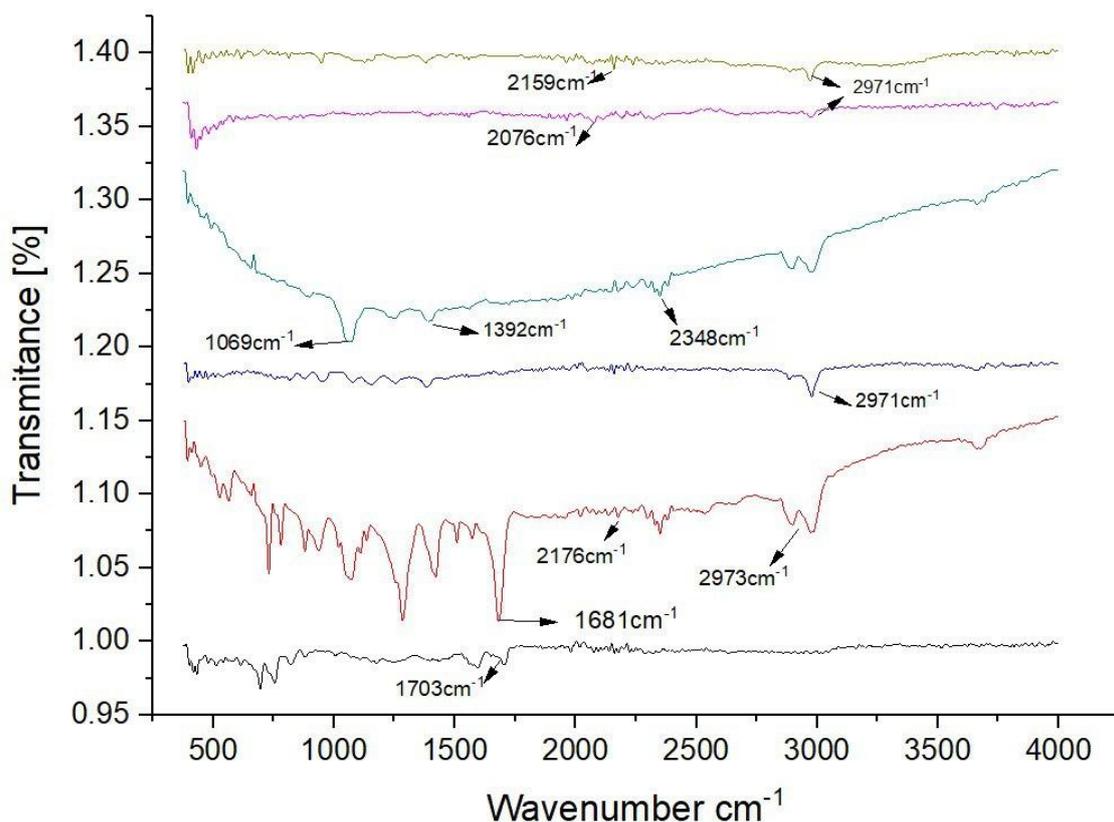


Figure III.8: Réflectance totale atténuée (ATR) des matériaux C400, C500, C600, C700, C800 et C900

III.2.2 Effet de la durée de réaction

III.2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La Figure III.9 présente les diffractogrammes du matériau C700 à différentes durées de réaction, à savoir 30 min, 1 h, 2 h, 3 h et 4 h C avec le passage de gaz N_2 . L'évolution des diffractogrammes met en évidence une transition progressive des matériaux élaborés vers une structure cristalline bien définie avec l'augmentation du temps de réaction. Cela suggère que le temps de réaction joue un rôle déterminant dans la cristallisation et la formation structurale du matériau.

Après 30 min et 1 h de réaction, on observe un large pic centré autour de $2\theta \approx 23-24^\circ$ associé à des formes désordonnées de carbone ou à des précurseurs organiques partiellement décomposés. Après 2h de réaction, on constate l'apparitions des nouveaux pics, indiquant le début de la formation de phases cristallines. L'apparition de plusieurs pics fins suggère la nucléation de composés cristallins bien définis. On augmente la durée à 3h et 4h, Le

diffractogramme montre un profil cristallin encore plus intense. Cela indique que le matériau atteint un état de cristallinité avec un arrangement atomique plus ordonné.

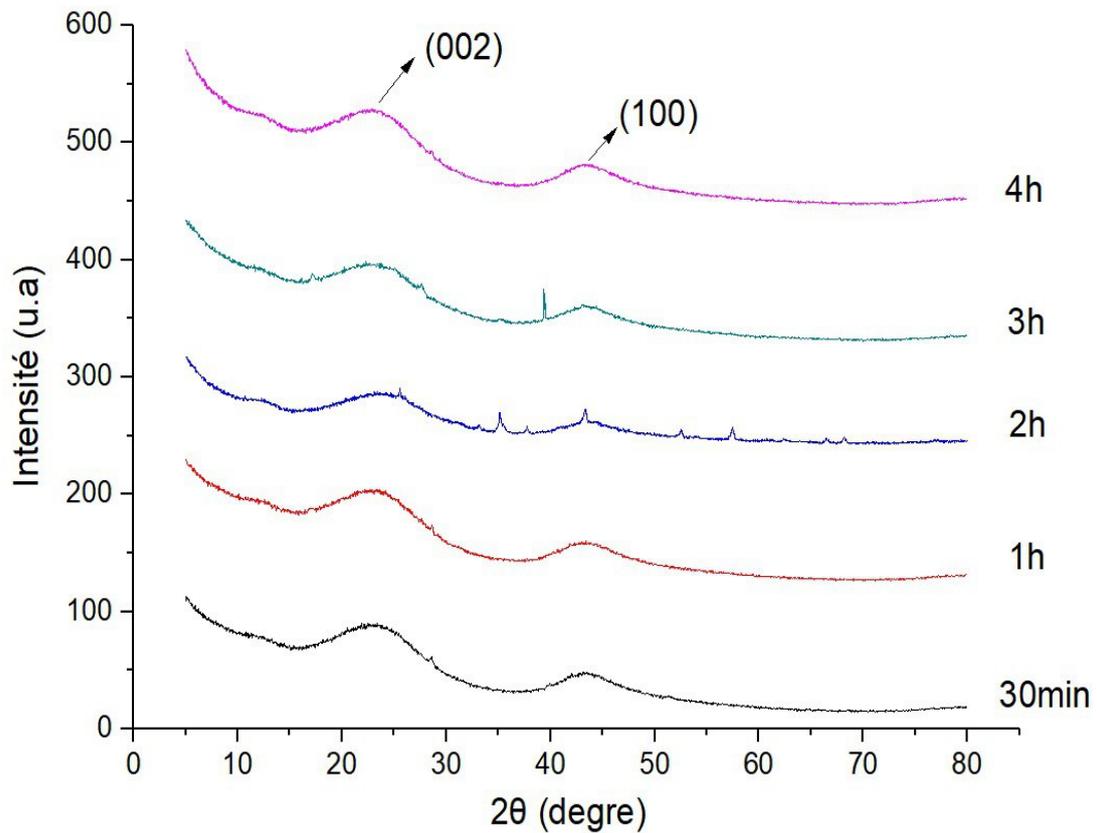


Figure III.9: Diffractogramme DRX des matériaux C700 à 30 min, 1h et 2h et 3h et 4h

Tableau III.8: Résultats cristallographiques de différents matériaux C700 à différent de la durée

Durée de réaction	2θ (°)	Intensité	d ₀₀₂ (nm)	g (%)	Lc (nm)
30 min	23,38	89,6	0,381	-430,233	0,619
1h	23,38	92,1	0,381	-430,233	0,612
2h	25,57	67,9	0,348	-46,512	0,590
3h	23,7	82,3	0,375	-360,465	0,613
4h	23	95	0,387	-500	0,609

Les tailles de cristallites Lc obtenues pour différentes durées de traitement varient légèrement, mais restent toutes inférieures à 2 nm, indiquant une structure faiblement cristallisée. À 30 minutes, Lc est de 0,619 nm, et reste relativement stable autour de cette valeur pour des durées de 1h (0,612 nm), 3h (0,613 nm) et 4h (0,609 nm), ce qui montre que l'augmentation du temps de traitement au-delà de 30 minutes n'a pas d'effet significatif sur l'empilement des feuillets. Seul l'échantillon traité pendant 2h présente une légère baisse de Lc à 0,590 nm, suggérant une perturbation temporaire dans la structuration des domaines cristallins. Globalement, ces faibles valeurs indiquent un empilement désordonné et des domaines cristallins restreints, caractéristiques d'une faible cristallinité.

III.2.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à La spectrométrie EDS

Pour le matériau C700, les structures observées sur l'image MEB correspondent à des fibres de carbone désordonnées ou à des nanotubes de carbone lors du processus de traitement de matériau C700 après 30min de réaction (Figure III.10). La morphologie en filaments torsadés et entremêlés suggère une croissance non uniforme, pouvant résulter d'une croissance non contrôlée durant la formation des structures. Ces conditions peuvent entraîner l'apparition de défauts structurels et une hétérogénéité dans la taille et la forme des fibres, caractéristiques des matériaux carbonés produits dans des conditions réactionnels de diamètre $\approx 70 - 180$ nm.

Pour le matériau traité pendant 1h, l'image MEB révèle une densité nettement accrue des structures fibreuses par rapport à l'échantillon de 30min (Figure III.10). On observe une morphologie plus développée, avec des filaments entremêlés et parfois hélicoïdaux, suggérant une croissance prolongée et potentiellement plus contrôlée. Cette évolution structurelle pourrait être le résultat d'une nucléation continue et d'une accumulation de carbone favorisée par les conditions de synthèse. La densité élevée et la complexité morphologique indiquent une amélioration de la formation des fibres, ce qui pourrait influencer positivement les propriétés. Le diamètre des tubes environs $\approx 50 - 450$ nm.

L'image MEB de l'échantillon traité thermiquement pendant 2h révèle une morphologie fibreuse enchevêtrée, caractérisée par des structures allongées, souples et encore partiellement désorganisées. Les fibres apparaissent en cours de formation, avec des débuts de repliement et de courbure qui pourraient évoluer vers des structures tubulaires plus définies à des durées de traitement plus longues. Le diamètre des tubes environs $\approx 50 - 200$ nm.

À ce stade intermédiaire, la réaction thermiquement induite semble amorcer une réorganisation morphologique, sans toutefois aboutir à une cristallisation complète ou à une

structuration nanotubulaire bien définie. La croissance reste anisotrope, avec des agencements désordonnés et des épaisseurs variables, suggérant que la nucléation des structures cylindriques commence mais que la croissance longitudinale contrôlée n'est pas encore achevée.

L'image MEB de l'échantillon traité thermiquement pendant 4h révèle une structure nanotubulaire bien définie, caractérisée par la présence de tubes formés de manière dense avec une croissance radiale et organisée. Ce changement morphologique indique une évolution significative du processus de réaction par rapport aux échantillons traités pendant des durées plus courtes. Au cours de cette période, la réaction semble avoir atteint un stade avancé de transformation structurale. Le maintien de la température pendant 4h a favorisé la cristallisation progressive et la croissance dirigée des nanotubes au détriment des structures amorphes ou désordonnées. Cette morphologie peut s'expliquer par une accumulation ordonnée des atomes sur des sites actifs, conduisant à une croissance longitudinale et à la formation de structures cylindriques creuses. Le diamètre des tubes environs $\approx 40 - 300$ nm.

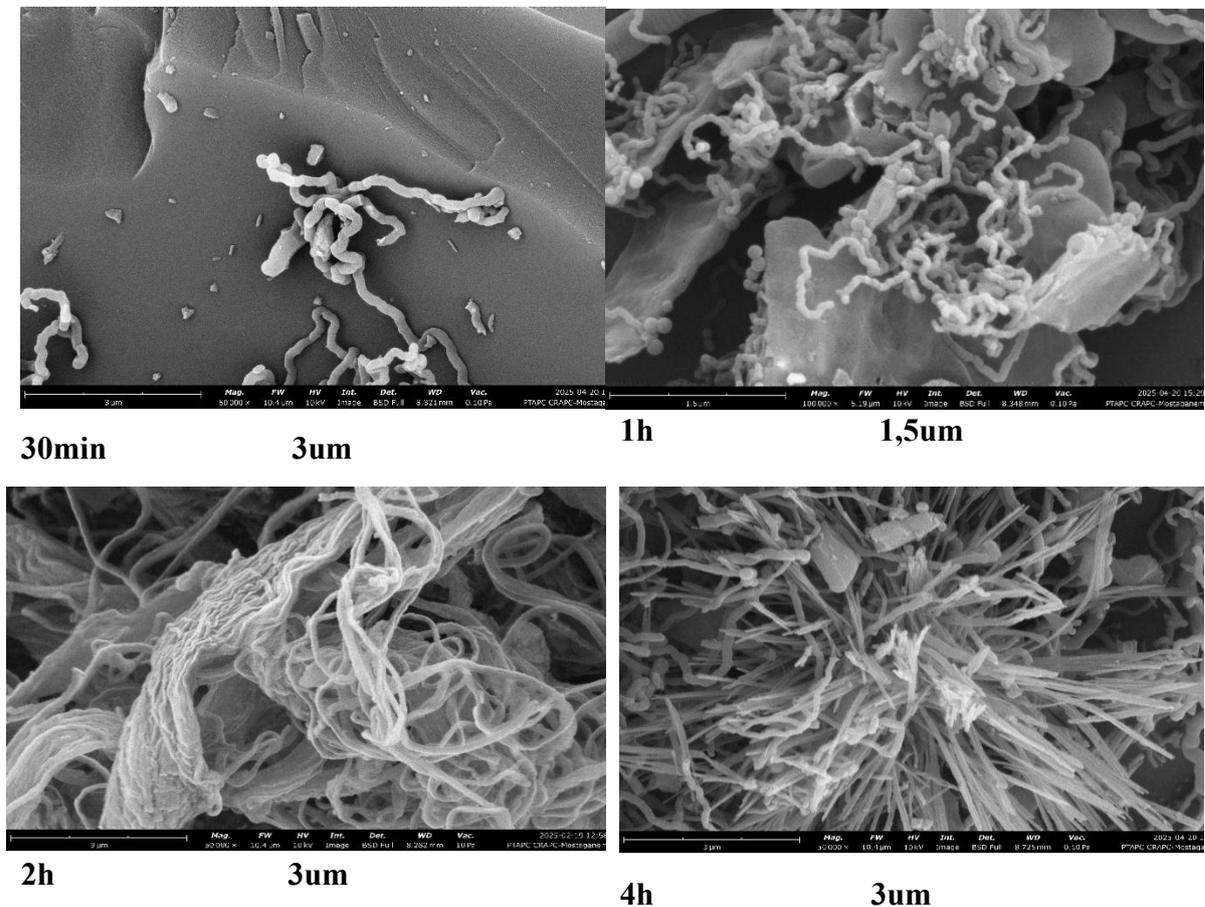


Figure III.10 : Clichés MEB du matériau C700 à 30 min, 1h, 2h, 3h et 4h

Tableau III.9: Résultats EDS des matériaux élaborés à 700°C après 30 min, 1h, 2h, 3h et 4h

Eléments	Nom	Concentration atomique (%)
30 min		
C	Carbon	92,960
O	Oxygen	5,828
Fe	Iron	1,212
1h		
C	Carbon	100,000
2h		
C	Carbon	83,983
O	Oxygen	12,458
Si	Silicon	1,656
K	Potassium	1,903
4h		
C	Carbon	100,000

Le résultat EDS confirme que le matériau analysé est un matériau carboné de haute pureté contenant une proportion modérée d'oxygène résiduel et un petit pourcentage de fer peut retourner au réacteur. L'analyse EDS confirme un matériau carboné est de haute pureté, et les résultats montrent une teneur en carbone de 100% atomique (Tableau III.9). Cette composition indiquant une décomposition parfaite et un échantillon exempt d'impuretés. La formation de ces tubes suggère des conditions favorables à la croissance de nanotubes carbonés.

III.2.2.3 La réflectance totale atténuée (ATR)

Les résultats ATR ont montrés la présence des bandes suivantes :

2979-2981 cm⁻¹: Les vibrations d'étirement C–H dans les liaisons aliphatiques [37]. Leur présence dans tous les échantillons indique la présence de résidus hydrocarbonés.

1722 cm^{-1} : Le groupe carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) est représenté dans les esters de PET [38]. Il apparaît clairement dans l'échantillon après 2 h, ce qui indique une pyrolyse.

1565 cm^{-1} 1392–1389 cm^{-1} : Lié aux vibrations structurelles des cycles aromatiques ou des liaisons $\text{C}=\text{C}$ dans les fibres de carbone [39]. Devient plus prononcé avec le temps, ce qui indique l'évolution de la structure aromatique du carbone.

1152–1159 cm^{-1} ; 1266 cm^{-1} et 1069 cm^{-1} : Les vibrations $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{C}$ et $\text{C}-\text{H}$ dans la structure du PET ou des produits de dégradation [39,40]. Ces pics diminuent avec l'augmentation de la durée de dégradation, ce qui indique la décomposition de PET.

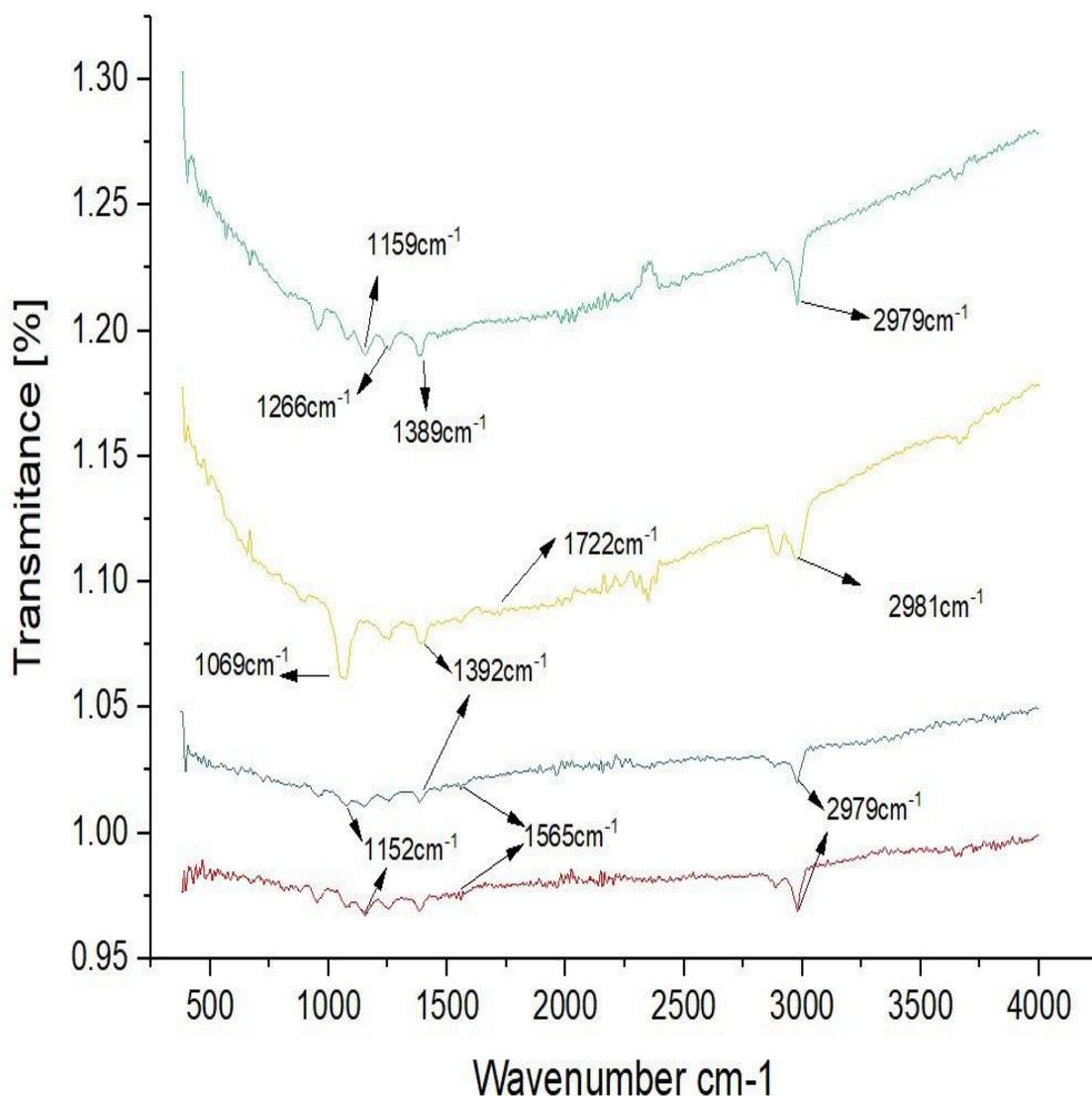


Figure III.11: La réflectance totale atténuée (ATR) du matériau du C700 à 30 min, 1h, 2h, 3h et 4h

III.2.3 Effet de débit

III.2.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La Figure III.12 regroupe les diffractogrammes du matériau C700 à différent débit de l'azote 30 ml/min, 40 ml/min et 50 ml/min. L'effet des débits de gaz azote sur la structure du matériau élaboré à une température de 700 °C a été étudié à l'aide de la technique DRX. Les diffractogrammes obtenus présentent deux pics distincts. Le premier, intense et large, est situé autour de $2\theta \approx 22-24^\circ$, correspondant au plan (002) du graphite. Ce pic est typique des structures graphitiques présentes dans les matériaux carbonés, traduisant un empilement parallèle des parois graphéniques et confirmant la structure hexagonale des couches de carbone.

La largeur importante du pic (002) indique un faible degré de cristallinité ainsi qu'une taille réduite des domaines cristallins le long de l'axe c (perpendiculaire aux couches graphéniques), ce qui est attendu pour des matériaux carbonés désordonnés tels que les nanotubes de carbone ou les structures graphitiques incomplètes. Un second pic plus faible peut également apparaître autour de $2\theta \approx 40-45^\circ$, correspondant au plan (100), révélant l'ordre cristallin latéral dans les couches graphéniques. L'intensité réduite et l'élargissement de ce pic traduisent une certaine désorganisation latérale, caractéristique des nanomatériaux à cristallinité partielle.

Les résultats suggèrent que le matériau obtenu à un débit de 40 ml/min représente un compromis intéressant, présentant un bon équilibre entre la position du pic (002) et son intensité, ce qui pourrait refléter une organisation structurale favorable à certaines formes complexes du carbone.

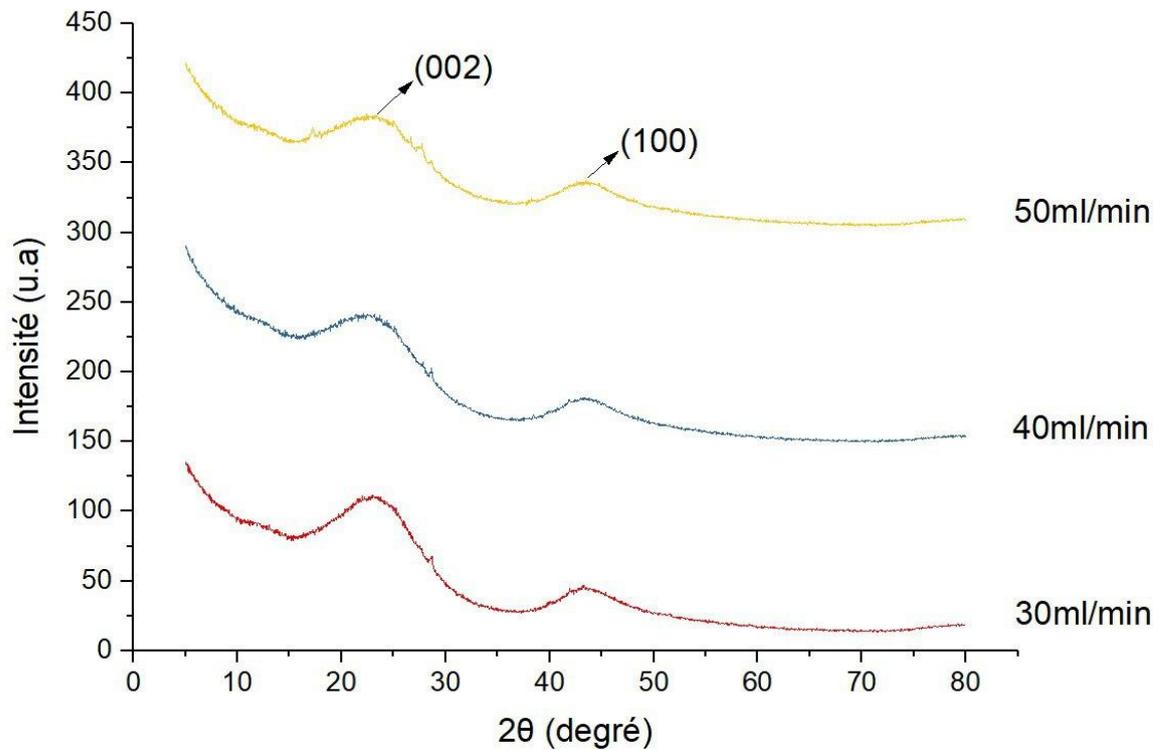


Figure III.12: Diffractogramme DRX du matériau C700 à différent débit de l'azote : 30 et 40 et 50 ml/min

Tableau III.10: Résultats cristallographie des matériaux C700 à différent débit de l'azote

Débit (ml/min)	2θ (°)	Intensité	d_{002} (nm)	g (%)	Lc (nm)
30	23	111,45	0,387	-500	0,640
40	23,24	105,78	0,383	-453,488	0,589
50	22,44	94	0,396	-604,651	0,571

L'évolution de la taille des cristallites Lc en fonction du débit de gaz révèle une légère diminution de l'ordre cristallin avec l'augmentation du débit. À 30 ml/min, la taille des cristallites atteint 0,640 nm, indiquant un empilement légèrement plus organisé. En augmentant le débit à 40 ml/min et 50 ml/min, Lc diminue progressivement à 0,589 nm puis à 0,571 nm, traduisant une réduction de la cohérence des domaines cristallins. Ces valeurs restent toutes inférieures à 2 nm, ce qui témoigne d'une structure faiblement empilée,

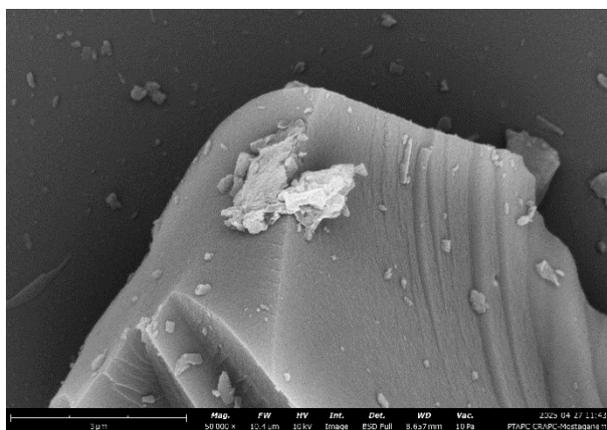
caractérisée par de petits domaines cristallins et une organisation limitée, probablement influencée par des conditions de croissance moins favorables à haut débit.

III.2.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à La spectrométrie EDS

L'image MEB du matériau préparé par débit de gaz N₂ de 30 ml/min montre la présence de carbone est élevé (94,2%). Cependant, aucune formation de nanotubes ou de couches régulières n'a été enregistrée dans ces conditions. Cela signifie qu'il n'est pas adapté pour initier la formation de nanostructures de carbone.

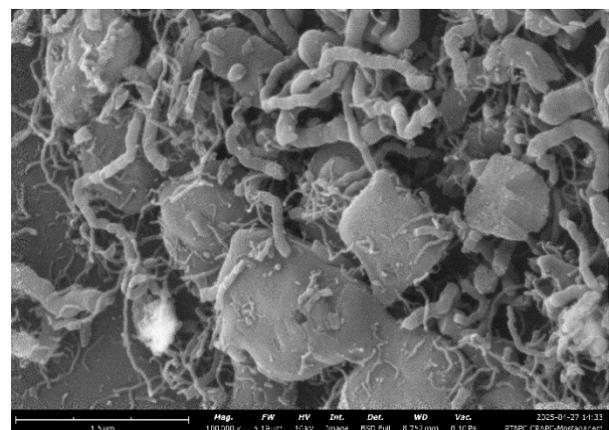
L'image jointe, obtenue grâce à la microscopie électronique à balayage (MEB) associée à la spectrométrie EDS, représente un matériau préparé par un débit de gaz N₂ à 40 ml/min. On remarque l'apparition de nanotubes nanométriques fins et uniformes sur les images obtenues. Tubes de diamètre d'environ 20 à 180 nm. Avec un pourcentage élevé de carbone (96,5 %). Cela implique que Les conditions à ce débit favorisent efficacement la formation de tubes nanométriques ainsi que de structures analogues au graphène. Le taux est jugé optimal pour le lancement et l'expansion des structures nanométriques à base de carbone.

Nous avons remarqué la présence de tubes avec des diamètres entre 50 et 70 nm, et lorsqu'on les compare à 40 ml, on remarque qu'ils sont moins nombreux, tandis que le pourcentage de carbone est élevé, à (93,8%), mais les nanostructures semblent désorganisées, ce qui indique que l'augmentation du pourcentage de flux d'azote gazeux affecte négativement la stabilité des structures.



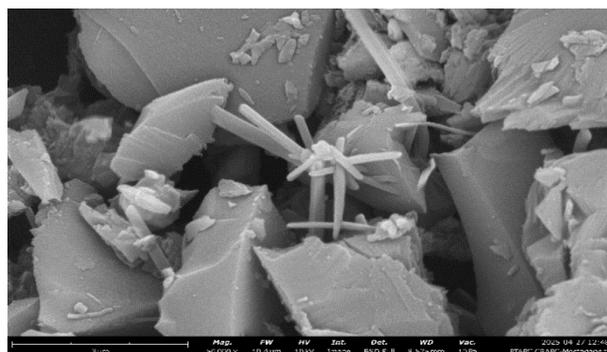
30ml/min

3μm



40ml/min

1,5μm



50ml/min

3μm

Figure III.13: Clichés MEB du matériau C700 élaborés à différent débit de l'azote

Tableau III.11: Résultats EDS des matériaux C700 à différent débit de l'azote

Eléments	Nom	Concentration atomique (%)
30 ml/min		
C	Carbon	94,185
O	Oxygen	5,815
40 ml/min		
C	Carbon	96,507
O	Oxygen	3,493
50 ml/min		
C	Carbon	93,795
O	Oxygen	6,205

III.2.3.3 Réflectance totale atténuée (ATR)

L'analyse de réflectance totale atténuée (ATR) a été réalisée sur un échantillon dérivé de la décomposition à différent débit d'azote :

- a. **30 ml/min:** la banse citée à 2978 cm^{-1} caractéristique au vibration de la liaison C–H allongées dans les chaînes aliphatiques [34], tandis que l'apparition d'un signal à 2156 cm^{-1} indique la présence possible de liaisons triples telles que $\text{C}\equiv\text{C}$ ou $\text{C}\equiv\text{N}$ [32], ce qui suggère la présence de composés insaturés. Le pic à 1066 cm^{-1} est associé aux vibrations des liaisons C–O ou C–C [33]. L'apparition de liaisons insaturées est un indicateur d'une

dégradation incomplète de la structure polymérique ou du début de la formation d'une structure carbonée plus dense et complexe.

- b. 40 ml/min:** Le pic à 2972 cm^{-1} indique la présence de vibrations de la liaison C–H [34], semblable à ce qui a été observé avec le débit de 30 ml/min. Un signal apparaît à 2328 cm^{-1} , pourrait être dû à la présence de dioxyde de carbone (CO_2) ou de composés contenant des liaisons triples de type $\text{C}\equiv\text{N}$ [35]. Le pic à 1685 cm^{-1} indique la présence de liaisons carbonyles ($\text{C}=\text{O}$) [36], tandis que le signal à 1066 cm^{-1} reflète les vibrations des liaisons C–C ou C–O [33]. Ce spectre indique généralement un équilibre entre l'élimination des groupes fonctionnels de la structure polymère et la formation d'une structure carbonée plus stable.
- c. 50 ml/min :** La bande à 2972 cm^{-1} montre la présence de vibrations dues aux liaisons C–H [34], tandis que le pic à 1686 cm^{-1} indique la présence des liaisons carbonyles ($\text{C}=\text{O}$) [36]. Un pic à 1253 cm^{-1} est également mis en évidence, attribué aux vibrations des liaisons éther (C–O–C) [37], ainsi qu'un pic à 1074 cm^{-1} associé à une liaison C–O[33]. Il est à noter que le flux élevé dans ce cas contribue à l'élimination des gaz générés plus rapidement, ce qui pourrait réduire le temps de réaction et permettre à certaines liaisons fonctionnelles, comme les liaisons éther, de rester sans décomposition complète.

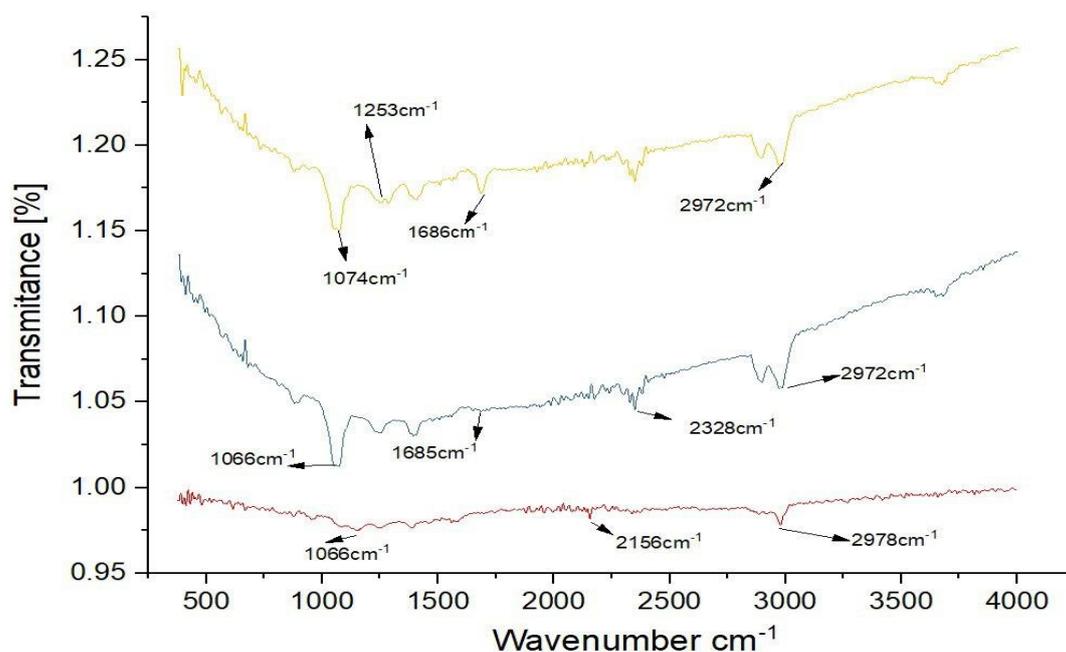


Figure III.14: La réflectance totale atténuée (ATR) du matériau C70 à différents débits de

N_2

III.3 La mesure de surface spécifique BET

Une analyse d'adsorption d'azote (adsorption N₂) a été réalisée à basse température (environ -195,9 °C) pour étudier les propriétés de surface et de porosité des fibres de graphène préparées. Les résultats ont montré que la surface spécifique calculée par BET était de 4,5 m²/g [41], ce qui est une valeur moyenne par rapport aux valeurs typiques des fibres de graphène non activées, indiquant que l'échantillon n'a pas subi de forte activation pour augmenter sa surface.

La surface externe calculée par la méthode t-Plot était de 7,9 m²/g [41], ce qui indique une contribution importante de la surface externe, qui pourrait être liée à une structure relativement ouverte.

Le volume total des pores de l'échantillon par point était de 0,006496 cm³/g [41], ce qui est relativement faible, indiquant que la structure est plutôt dense ou contient un nombre limité de pores accessibles [41]. La méthode t-Plot a également montré une valeur négative pour le volume des micropores (-0,002108 cm³/g) [41], indiquant une absence claire de micropores ou que le modèle utilisé n'est pas adapté à l'échantillon.

En ce qui concerne la distribution du diamètre des pores, le diamètre moyen selon BET était d'environ 57,06 Å, tandis que selon BJH, il était de 72,97 Å (adsorption) et de 95,68 Å (désorption) [41]. Cela indique que les fibres de graphène contiennent essentiellement une structure mésoporeuse, qui est une caractéristique des fibres de graphène non fonctionnalisées.

III.4 Analyse de gaz produits lors de pyrolyse

Nous avons mené une expérience de pyrolyse sur du polyéthylène téréphtalate (PET) à l'aide d'un GC-MS pour analyser les produits gazeux. L'échantillon a été chauffé sous atmosphère inerte d'azote (N₂) afin d'étudier les composés obtenus sans oxydation externe.

III.4.1 Conditions Opératoires de l'analyse par GC/MS

a. Injecteur :

Température : 150°C

Mode d'injection : splitless

Volume injecté : 100 µl

b. Colonne :

Type : HP-5MS

Dimensions : long 30 m * D int 0,25 mm * épaisseur film 0,25 μm

Phase stationnaire : 5% Phenyl 95% dimethylpolysiloxane

c. FOUR :

Température du four : 40°C pendant 5 minutes, rampe : 20°C/min jusqu'à 200°C, 2 min à 200°C

Gaz vecteur : Hélium pure

Débit GV : 0,5 ml/min

d. Détecteur de masse :

Mode d'analyse : Scan (de 10 à 450)

Délai du solvant : 0 minutes

Température de l'interface : 220 °C

Type d'ionisation : Impact électronique

Intensité du filament : 70 év

Type de l'analyseur de masse : Quadropole

Température de l'analyseur de masse : 150 °C

Température de la source : 230 °C

e. Equipement

Chromatographe : Hewlett Packard Agilent 6890 plus

Spectromètre de masse : Hewlett Packard Agilent 5973



Figure III.15: Hewlett Packard Agilent 6890 plus

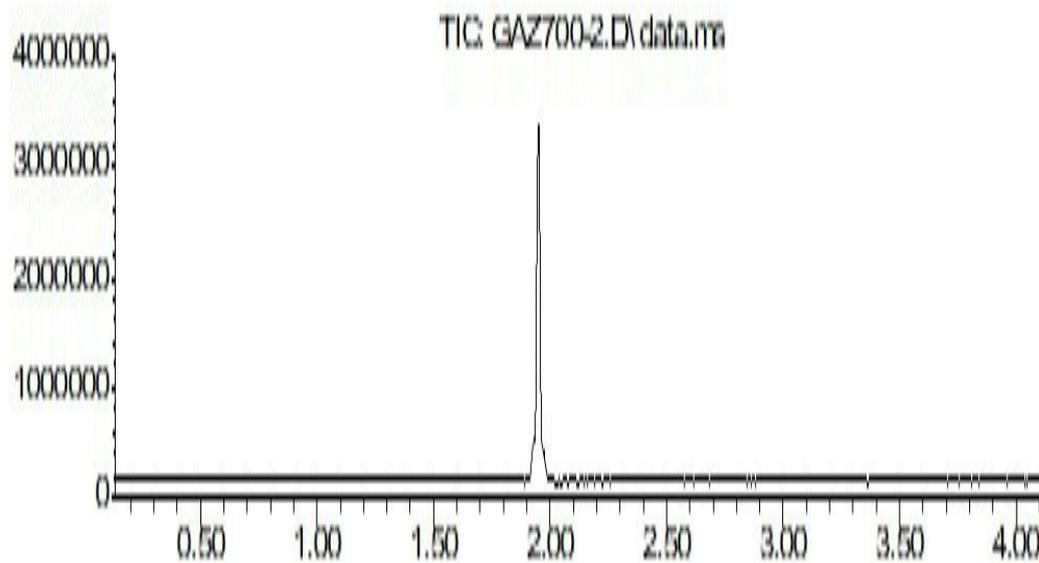


Figure III.16: Analyse de produits gazeux à l'aide d'un appareil GC-MS

Les résultats ont montré un pic majeur dans le chromatogramme à un temps de rétention d'environ 2,0 min, attribué au dioxyde de carbone (CO_2), résultant de la dissociation des groupes carboxyles au sein des chaînes polymères. Autre le CO_2 , une partie du matériau devrait également rester sous forme de résidus carbonés.

La décomposition sous atmosphère de N_2 était caractérisée par l'absence de produits d'oxydation (tels que H_2O), généralement présents dans une atmosphère oxydante.

Équation chimique de la pyrolyse du PET sous atmosphère d'azote (N_2)



Conclusion Général

Conclusion générale

La pyrolyse thermique du PET, réalisée dans une atmosphère inerte à différentes températures, débits de gaz et durées, a permis de synthétiser des matériaux carbonés nanostructurés, dont certains présentent des caractéristiques proches du graphène ou des nanotubes de carbone.

À partir de 500 °C, des structures distinctes commencent à apparaître, incluant des nanosphères et des nanotubes de carbone. Les résultats les plus marquées de structures graphéniques ont été observées à 700, 800 et 900 °C, bien que la présence résiduelle d'oxygène indique que la réaction n'est pas totalement aboutie vers la formation de graphène pur. La décomposition thermique à ces températures est cependant suffisante pour induire une restructuration du carbone en réseaux aromatiques stables.

Concernant l'influence du débit de gaz inerte (N₂), un débit de 40 mL/min s'est révélé optimal pour la formation de nanotubes de carbone bien définis et de haute qualité. Un débit plus faible (30 mL/min) se traduit par une décomposition incomplète, tandis qu'un débit plus élevé (50 mL/min) limite les réactions secondaires bénéfiques en raison du temps de résidence réduit, produisant des structures de moindre qualité.

L'étude de la durée de pyrolyse montre que 2 heures constituent la durée optimale pour obtenir un nanomatériau de haute pureté, avec une structure carbonée bien développée. Est 4 heures montrent de bons résultats avec une structure carbonée bien développée. Une pyrolyse trop courte (30 min) est insuffisante pour initier la formation de nanostructures, tandis que la durée 1 heure ça commence la formation de nanotubes.

Les données spectroscopiques enregistrées tout au long de l'étude confirment une dégradation progressive de la structure polymérique du PET. Aux basses températures, les spectres montrent la présence de groupes fonctionnels organiques (C–H, C=O), qui disparaissent graduellement au fur et à mesure que la température augmente. En parallèle, apparaissent des signatures spectrales typiques des structures aromatiques, caractéristiques des matériaux carbonés de type graphène ou amorphe.

Enfin, l'étude démontre que la vitesse d'écoulement du gaz a un impact significatif sur le mécanisme de décomposition et la nature du produit final. Un débit élevé diminue la

Conclusion générale

carbonisation profonde. À l'inverse, un faible débit favorise une réaction plus poussée, mais peut induire la formation de groupes fonctionnels indésirables comme les liaisons $C\equiv N$.

Les conditions optimales pour la synthèse de nanomatériaux carbonés de haute qualité à partir de déchets PET sont une température de 700 à 900 °C, un débit d'azote de 40 mL/min, et une durée de pyrolyse de 2 heure. Ces paramètres favorisent la formation de structures carbonées bien organisées, ouvrant la voie à une valorisation durable des déchets plastiques en matériaux avancés.

**Recherches
Bibliographiques**

Références bibliographiques

- [1] Plastics Europe. (2024). Plastics – the Fast Facts 2024. Consulté à l'adresse : https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2024/11/PE_TheFacts_24_digital-1pager.pdf.
- [2] Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films; Science, Vol. 306, pp. 666-669.
- [3] Novoselov et al., 2004 — l'article fondateur : Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Science, 306(5696), 666-669.
- [4] Ellen MacArthur Foundation & World Economic Forum. (2016). The New Plastics Economy: Rethinking the Future of Plastics (p.17). Consulté à l'adresse : <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics>.
- [5] Programme des Nations Unies pour l'environnement. (2018). Recyclage des plastiques : un secteur inefficace prêt pour le changement. Consulté à l'adresse : <https://www.unep.org/fr/actualites-et-recits/recit/recyclage-des-plastiques-un-secteur-inefficace-pret-pour-le-changement>.
- [6] الوكالة الوطنية للنفايات (AND) <https://and.dz>.
- [7] CHAOUI, S., (2017) : La gestion des résidus solides urbains en Algérie : Quelles méthodes de traitement, Cas de la ville d'Annaba, Nature et Technology Journal, vol. A: Fundamental and engineering sciences, 1 8(2018), .48, U RL (<http://www.univ-chlef.dz/revenante>).
- [8] PEOPLE'S DEMOCRATIC REPUBLIC OF ALGERIA , Caractérisation des déchets , ménagers et assimilés Caractérisation des déchets PEOPLE'S DEMOCRATIC REPUBLIC OF ALGERIA campagne nationale 2018 / 2019 ; P17.
- [9] S. ETIENNE et L. DAVID, Introduction à la physique des polymères. Paris, Dunod, (2002).
- [10] A.S.Benosman, H.Taibi, M.Mouli, M.Belbachir, << Durabilité des matériaux polyphasés : attaques chimiques par différents milieux agressifs >, Colloque Méditerranéen sur les Matériaux CMEDIMAT, 6-7 Déc. 2005.
- [11] Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., & Stormer, H. L. (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. Solid State Communications, 146(9-10), 351-355.

Références bibliographiques

- [12] P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542(1927).
- [13] F.Z. Arrakhiz, M. El Achaby, R. Bouhfid, S. Vaudreuil, M. Essassi, A. Qaiss. «Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with Alfa fiber under different chemical treatment ». Materials and Design, 35, (2012), 318–322.
- [14] M. El Achaby, A. Qaiss. « Injection Molding of PP/CaCO₃ Hybrid Composites Toughened with SEBS-g-MA Elastomer: Morphological and Tensile Properties; Key Engineering Materials (Accepted, 2013).
- [15] M. El Achaby, E. Essassi, A. Qaiss. «Melt Processing of PolyVinylidene Fluoride Based Composites Containing Mineral Microparticles; Key Engineering Materials (Accepted, 2013).
- [16] M. El Achaby, E. Essassi, A. Qaiss. « Melt Extrusion and Injection Molding of Natural Argan Nut Shell Particles Filled Polyethylene composites ». (In preparation, 2013).
- [17] Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). Graphene: Status and prospects. Science, 324(5934), 1530–1534.
- [18] Dinh, T. N., Phan, H. P., Dao, D. V., et al. (2019). Graphene-based materials for flexible and wearable electronics. Advanced Materials, 31(48), 1806606.
- [19] Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors ScienceDirect201 .
- [20] Zhang, Q., Hou, Q., Huang, G., & Fan, Q. (2020). Removal of heavy metals in aquatic environment by graphene oxide composites: a review. Environmental Science and Pollution Research, 27(2), 190–209.
- [21] Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., & Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. Nature, 490(7419), 192–200.
- [22] Nanografi Nano Technology. (n.d.). Harnessing the power of graphene as radar absorbing material. Retrieved April 29, 2025.
- [23] M. D. a. M. B. a. ., H. A. a. ., I. N. E. Rahmani a, On the mechanical properties of concrete containing waste PET particles.
- [24] Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001). Elements of X-ray Diffraction (3rd ed.). Prentice Hall.

Références bibliographiques

- [25] DO THỊ, Vi Vi. Matériaux composites à fibres naturelles polymère biodegradables ou non. Alimentation et Nutrition [Thèse de doctorat]. Grenoble Université de Grenoble, Matériaux Polymères et Composites: 2011.
- [26] BOUHANK, Salim. Elaboration de matériaux composites PVC/fibres de Genêt d'Espagne Formulations et caractérisations [Thèse de Doctorat]. Sétif 1: Université Ferhat Abbas Faculté de Technologie 2017.
- [27] DALLEL, Mohamed. Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (*Stipa Tenacissima* L.): Caractérisation physico-chimique de la fibre au fil [Thèse doctorat]. Mulhouse: Université de Haute Alsace: 2012.
- [28] ACHOUR, Abderraouf. Etude des performances des mortiers renforcés de fibres naturelles: Valorisation des plantes locales [Thèse De Doctorat] Tlemcen: Université Aboubakr Belkaid, Faculté de Technologie: 2017.
- [29] BinSabt, M.; Shaban, M.; Gamal, A. Nanocomposite Electrode of Titanium Dioxide Nanoribbons and Multiwalled Carbon Nanotubes for Energy Storage. *Materials* 2023, 16, 595. <https://doi.org/10.3390/ma16020595>].
- [30] J.-L. Liu, J.-Q. Gao, J.-K. Cheng, J.-F. Yang and G.-J. Qiao, *Diamond Relat. Mater.*, 2006, 15, 117–120.
- [31] A. Kaniyoor and S. Ramaprabhu, *AIP Adv.* 2, 032183 (2012).
- [32] Socrates, G. (2001). *Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts* (3rd ed.). John Wiley & Sons.
- [33] Pavia, D. L., Lampman, G. M., & Kriz, G. S. (2009). *Introduction to spectroscopy* (4th ed.). Brooks/Cole, Cengage Learning.
- [34] Coates, J. (2000). Interpretation of infrared spectra, a practical approach. In R. A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (pp. 10815–10837). John Wiley & Sons.
- [35] Colthup, N. B., Daly, L. H., & Wiberley, S. E. (1990). *Introduction to infrared and Raman spectroscopy* (3rd ed.). Academic Press.
- [36] Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2005). *Spectrometric identification of organic compounds* (7th ed.). John Wiley & Sons.

Références bibliographiques

- [37] Stuart, B. (2004). *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- [38] Yang, J., et al. (2012). "Polymer Degradation and Stability", 97(3), 458–465.
- [39] Kim, Y. A., et al. (2005). "Carbon Letters", 6(3), 179–182.
- [40] Smith, B. C. (2011). "Fundamentals of FTIR". CRC Press.
- [41] Dreyer, DR, Park, S., Bielawski, CW et Ruoff, RS (2010). « La chimie de l'oxyde de graphène ». « Revues de la Société chimique », 39(1), 228–240.