

# Recycler les matériaux, une des réponses pour une économie circulaire : illustration pour les polymères

*Jean-François Gérard, directeur adjoint scientifique CNRS Chimie, directeur programme PEPR « Recyclage, Recyclabilité & Réutilisation des Matériaux », professeur INSA Lyon – Ingénierie des Matériaux Polymères UMR 5223 CNRS*

L'objectif de ce chapitre est de montrer l'implication de la communauté scientifique et comment celle-ci travaille sur les problématiques de recyclage, de recyclabilité et de réutilisation des matières. Le rôle des scientifiques est d'apporter des connaissances scientifiques ouvrant sur des solutions technologiques

permettant de répondre à ces enjeux majeurs pour notre société. Ensuite, les politiques pourront également s'emparer de leurs travaux pour pouvoir les mettre en place dans des politiques publiques. La problématique du recyclage est très systémique, il ne faut pas en avoir une vision parcellaire. C'est l'ambition

de l'engagement de la communauté scientifique dans sa grande diversité disciplinaire, identifier des questions scientifiques originales porteuses de ruptures technologiques.

## 1 Circularité et matériaux : un chemin important à parcourir

Le programme confié au CNRS pour le recyclage, la recyclabilité et la réutilisation des matières dans le cadre du programme *France 2030* et l'une de ses stratégies nationales d'accélération (SNA), concerne cinq grandes classes de matériaux.

### 1.1. Matériaux stratégiques et terres rares

La première est celle des métaux stratégiques. On peut

les définir différemment selon le périmètre que l'on prend.

Sur le tableau périodique (*Figure 1*), issu de travaux du BRGM, le code couleur montre que peu d'éléments sont aujourd'hui recyclés et réutilisés en termes de matériaux. Un élément dont on parle beaucoup est le lithium qui a aujourd'hui un taux de recyclage extrêmement faible, alors que nous avons des gisements potentiellement très importants qui sont traditionnellement issus des domaines de l'électronique et l'électroménager (*Figure 2*). Les gisements des batteries de type Li-ion sont en constante croissance ces dernières années.

Des filières industrielles sont déjà organisées sur ces problématiques. Le recyclage des produits en fin de vie est un vrai problème, car souvent on n'a pas un objet mono-matériau mais un produit qui contient plusieurs matériaux. Il est donc nécessaire dans un premier temps de démonter le produit avant de considérer les matériaux eux-mêmes pour leur recyclage.

De nouveaux gisements apparaissent comme ceux issus des nouvelles technologies de l'énergie : l'éolien (dans les rotors et les aimants) ou le photovoltaïque (les terres rares<sup>1</sup>). Dans les piles, on utilise également des nanoparticules<sup>2</sup> de platine en faibles quantités, mais les éléments sont très importants. Il y a

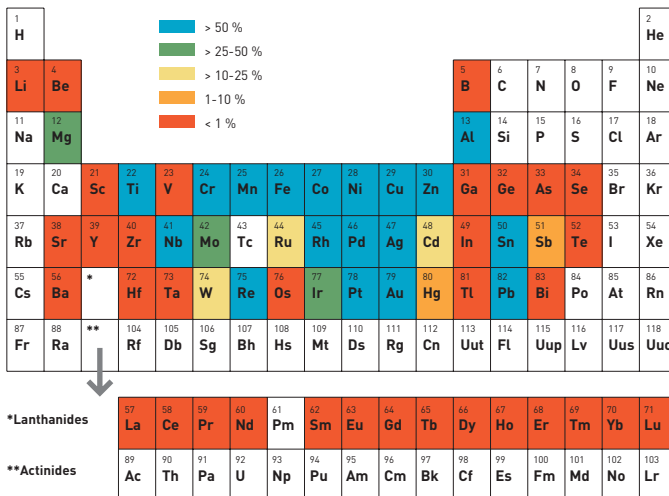


Figure 1

Taux de recyclage des métaux des produits en fin de vie. Les couleurs indiquent les éléments recyclés et ceux qui sont réutilisés directement. Les pourcentages désignent le taux de recyclabilité pratiquée.

Source : UNEP 2011

1. Un groupe de métaux aux propriétés voisines comprenant le scandium Sc, l'yttrium Y et les quinze lanthanides.

2. Des molécules dont la taille varie entre 1 et 100 nanomètres.

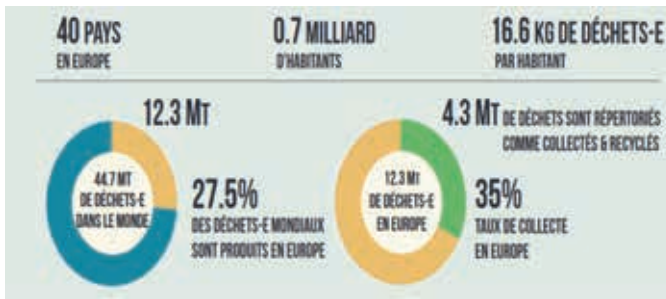


Figure 2

Part des déchets mondiaux produits en Europe en 2016.

Source : Baldé, 2017

aussi, bien entendu, le domaine des batteries. C'est un domaine extrêmement important qui est à considérer dans le futur comme une source de gisement de matériaux stratégiques très divers et en quantité.

### 1.2. Matériaux composites : des gisements croissants

Le deuxième type de matériaux sur lequel la stratégie nationale souhaite mobiliser des travaux de recherche est celui des matériaux composites<sup>3</sup>. Les matériaux composites sont typiquement des objets complexes par nature, faisant appel à l'association d'au moins deux types de matériaux : des fibres et une matrice<sup>4</sup> le plus souvent polymère. On les connaît depuis longtemps dans le domaine maritime pour les bateaux et le nautisme. On peut penser aussi à l'aéronautique ou au domaine spatial, cela représente des quantités de déchets

relativement faibles à l'échelle mondiale.

Si on analyse l'évolution de l'implantation mondiale des éoliennes (Figure 3), le recyclage devient un élément essentiel de la chaîne de valeur. Sont typiquement concernés les déchets des pales ou des mâts d'éoliennes pour lesquels très peu de solutions vertueuses sont développées à l'échelle industrielle. Celles-ci font appel à la mise en décharge, c'est-à-dire

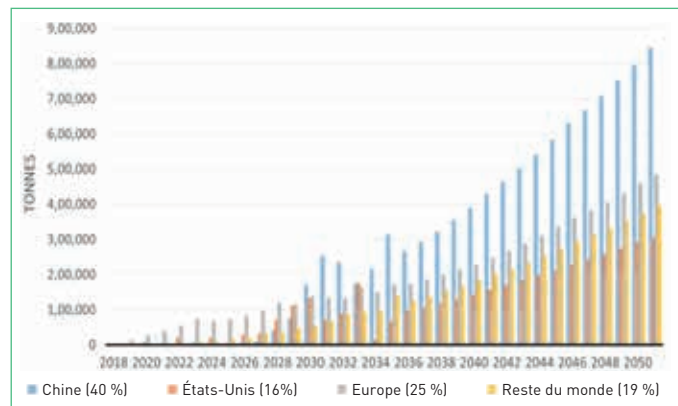


Figure 3

Prévisions d'évolution des quantités de déchets issues des éoliennes par région du monde jusqu'en 2050.

Source : P. Liu et al., 2017

3. Un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles donnant des propriétés améliorées.

4. Un matériau permettant d'assurer la tenue chimique et la cohésion du matériau tout en donnant la forme souhaitée au produit final.

l'enfouissement. Un gros travail est donc nécessaire sur ce sujet.

### 1.3. Les textiles : encore très peu de valorisation matière

Le troisième type de gisement important à recycler est celui des textiles, en particulier les textiles de l'habillement. Leur recyclage « matière » est encore très faible car aujourd'hui la plupart des textiles (73 %) sont mis en décharge ou sont incinérés.

Généralement dans nos pays européens, les déchets textiles sont exportés. Extrêmement peu des matériaux qui constituent le textile sont réutilisés en tant que matériaux pour faire de nouveaux textiles ou pour une autre application. C'est un défi très important, comme pour les autres précédents matériaux, où des méthodologies de chimie doivent être travaillées pour permettre une extraction, la décoloration et

une purification, de ces matériaux comme le polyester, le polyamide ou le polyuréthane mais aussi les substances naturelles (*Figure 4*).

### 1.4. Les papiers/cartons : un recyclage important

Le quatrième type de matériaux auxquels sont destinées les actions de la stratégie nationale est celui des papiers et cartons. C'est un domaine où le recyclage est déjà important. On recycle en effet près de 80 % des papiers et cartons mais on conduit ce qu'on appelle du *downcycling*<sup>5</sup>, c'est-à-dire que la réutilisation du papier et du carton est faite dans des utilisations qui sont de moindre valeur que celles des produits de départ. Il y a là un vrai challenge car le papier est un matériau complexe avec une industrie et des procédés qui sont

5. Décyclage, « infrarecyclage ».

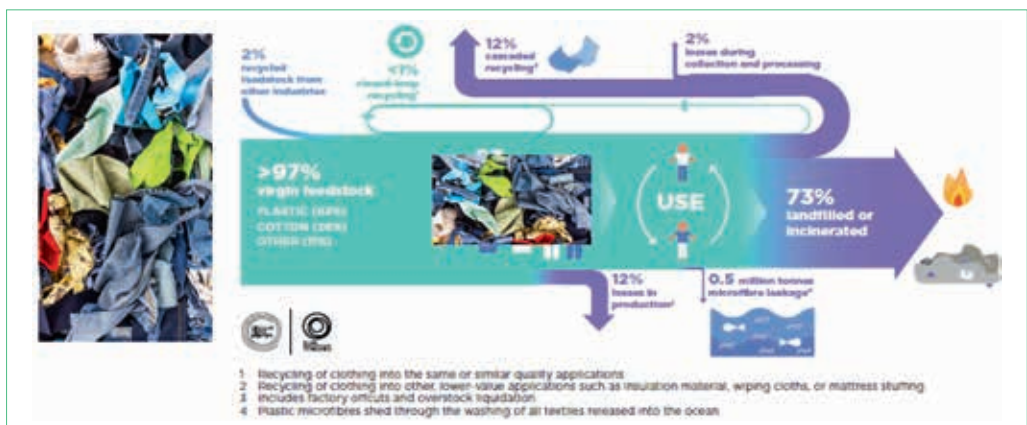


Figure 4

Taux de recyclage des déchets textiles en 2015 pour le monde.

Source : A New Textile Economy, E. McArthur Foundation, 2017

extrêmement impactants aux étapes de production mais aussi de recyclage, avec les processus de blanchiment, de désencrage, etc.

Ce sont des procédés sur lesquels il faut travailler pour réduire leur impact environnemental, en particulier au niveau de l'utilisation d'eau et de composés chimiques. De plus, les investissements industriels sont très importants, à la fois les investissements initiaux, ce qu'on appelle les CAPEX (c'est-à-dire la mobilisation de fonds au départ pour construire des usines), puis les coûts opérationnels (OPEX) qui sont également très élevés car les installations industrielles sont très lourdes en termes de maintenance. Il faut donc travailler sur la réutilisation du papier pour que l'on puisse faire autre chose que ce fameux downcycling en étant capables de générer des matériaux de haute valeur ajoutée et/ou de concevoir des produits de valeur au moins égale à ceux des matières dont ils sont issus.

### 1.5. Les polymères

Enfin le dernier type de matériaux à recycler apparaît comme le plus important : ce sont les plastiques, ou plus exactement les polymères<sup>6</sup>. On commence aujourd'hui pour certains à les recycler mais encore trop se retrouvent dans l'environnement sous forme de nano et micro plastiques, et on en met encore trop en décharge. C'est une problématique très

importante puisque les polymères sont partout tout autour de nous : dans les objets de notre quotidien comme les emballages ou l'électroménager, l'habillement, l'automobile, le bâtiment...

Une courbe intéressante issue de *Plastics Europe* qui, chaque année, produit des statistiques sur les polymères, leur production, leurs usages et leurs fins de vie, est présentée (*Figure 5*). Aujourd'hui en Europe, on recycle environ 30 à 40 % des plastiques, on en brûle environ 40 % et le reste est mis en décharge. La France est au milieu des pays européens, avec un taux de recyclage trop faible encore par rapport à la mise en décharge. On pourrait envisager de les incinérer pour produire de l'énergie, comme le font les pays du Nord qui

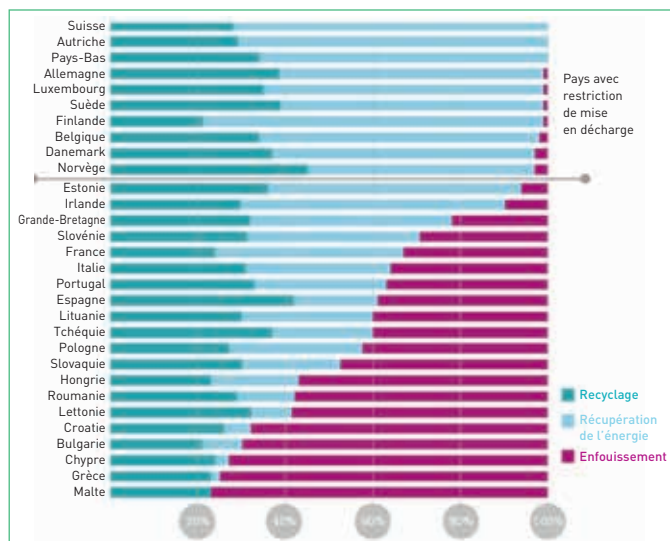


Figure 5

Le devenir des plastiques en fin de vie (recyclage, incinération, mise en décharge) dans les pays de l'Union européenne en 2018.

Source : Plastics Europe. Plastics the Facts, 2019

6. Des molécules de masse molaire élevée constituée d'une chaîne de motifs semblables et répétitifs appelés unités monomères.

sont vertueux au sens où ils mettent moins de plastiques en décharge que les pays du Sud. C'est une question importante mais difficile parce que l'incinération est un sujet de débats difficiles en France.

En plus de ces cinq classes de matériaux, il faudrait bien entendu aussi parler du verre, des déchets inertes du bâtiment et plus largement du BTP, etc. mais la stratégie nationale d'accélération « Recyclage, Recyclabilité & Ré-Utilisation des Matières » se focalise sur les matériaux évoqués ci-dessus.

L'objectif de la stratégie nationale d'accélération, et plus précisément du programme d'équipements et de projets de recherche (PEPR) qui lui est attaché, est réellement de travailler sur la circularité des matières, afin d'avoir un minimum de prélèvement de matières premières sur les ressources naturelles qu'elles soient fossiles ou renouvelables, issues de la

biomasse avec des impacts environnemental et énergétique minimaux.

## 2 Économie circulaire et matériaux

Pour les problématiques d'économie circulaire, le recyclage est une des solutions mais ne peut pas être la seule mobilisée (Figure 6).

La première solution est de reconcevoir les matériaux. La chimie a alors un rôle très important pour travailler sur les ressources utilisées comme dans le cas des polymères ou des matériaux composites (ressources fossiles ou renouvelables). Il faut bien entendu aussi intégrer tout le cycle de vie et s'intéresser aux étapes de fin de vie dans la conception même des matières.

La deuxième solution est de repenser les procédés de formulation et de mise en forme des matériaux pour qu'ils soient plus économes en énergie dans toutes les étapes de leur synthèse, formulation, mise en forme, usages, etc., et que certaines étapes par exemple n'utilisent pas de solvants. Là aussi le chimiste a beaucoup à faire. Il faut travailler sur l'éco-conception car, comme on l'a dit, les objets que nous utilisons sont souvent multi-matériaux. Une simple brique d'eau par exemple est un produit complexe : un bouchon, probablement en polypropylène<sup>7</sup> ou en



Figure 6

Les contributions à l'économie circulaire et à des matériaux responsables. En bleu, figurent des matériaux directement réutilisés ; en vert, les matériaux recyclés, c'est-à-dire réutilisés après traitement industriel.

Source : GoLocal, 2018

7. Un polymère thermoplastique (modelable à haute température) issu de la polymérisation du propylène, un hydrocarbure simple ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ ).

polyéthylène<sup>8</sup>, un corps fait de polyéthylène, de papier/carton et d'aluminium, afin que tout soit étanche. Donc ce n'est pas une problématique d'un matériau proprement dit mais une problématique « produit ».

Le troisième aspect à travailler pour avoir une meilleure circularité est de repenser aussi les usages, c'est-à-dire d'intégrer des fonctionnalités multiples aux matériaux pour ne pas les multiplier dans un produit donné. Par exemple, dans un objet tel que la brique d'eau, où l'on utilise du papier/carton avec un polymère pour garantir l'étanchéité et de l'aluminium pour garantir l'imperméabilité, on peut essayer de travailler sur un mono-matériau qui intégrera ces trois fonctions plutôt que d'associer trois matériaux qui seront difficiles à séparer par la suite en démantelant le produit complexe.

Le quatrième point est de travailler sur la durabilité, c'est-à-dire la capacité des matériaux et des objets à durer, c'est-à-dire à s'autoréparer ou à se réparer sous un stimulus extérieur comme un changement de température ou sous l'action de la lumière. Beaucoup de travaux sont actuellement en cours sur ce point.

Enfin, le dernier aspect, et c'est là que le recyclage intervient, c'est de pouvoir garantir la circularité et de pouvoir réutiliser les matériaux, soit sous leur forme initiale, soit sous une autre forme. Pour le textile typiquement, on récupérera

le polymère, le polyester et/ou le coton pour en refaire un textile, une chaise ou un autre objet.

### 3 La mobilisation de la recherche académique au sein d'un PEPR : Recyclage, recyclabilité et ré-utilisation des matières de France 2030

Un projet national lancé pour les six années à venir par *France 2030* a été confié au CNRS pour mobiliser la communauté scientifique autour du recyclage, de la recyclabilité, de la réutilisation des matières. Beaucoup de travaux ont été faits ou sont en cours, mais cette implication des scientifiques français manque de coordination pour apporter des réponses pertinentes aux questions technologiques posées et leur donner une visibilité européenne.

Le CNRS est chargé de coordonner ces travaux dans le cadre d'une stratégie d'accélération (**Figure 7**). D'autres stratégies d'accélération de ce type ont également été lancées : sur l'hydrogène décarboné, sur les batteries, sur la décarbonisation de l'industrie, sur le calcul ou les technologies quantiques<sup>9</sup>... Le programme PEPR « Recyclage, recyclabilité et ré-utilisation des matières » est donc un programme qui mobilise un budget de l'ordre de quelques dizaines de millions dans cette stratégie qui mobilisera environ un milliard d'euros.

8. Un des polymères thermoplastiques les plus répandus synthétisé à partir d'éthylène ( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ).

9. Des calculs s'appuyant sur les lois de la physique quantique.





Figure 7  
Stratégies nationales d'accélération lancées par le gouvernement (PEPR/Stratégie).

Ce programme de recherche est couplé avec d'autres actions (Figure 8), comme celle consacrée aux formations nécessaires à mettre en place pour développer les métiers nécessaires au déploiement de la stratégie, et celles liées à la

montée en termes de maturité industrielle (TRL) pour aller jusqu'au déploiement industriel.

Le travail des scientifiques est de produire la science et les connaissances qui sont nécessaires pour passer à

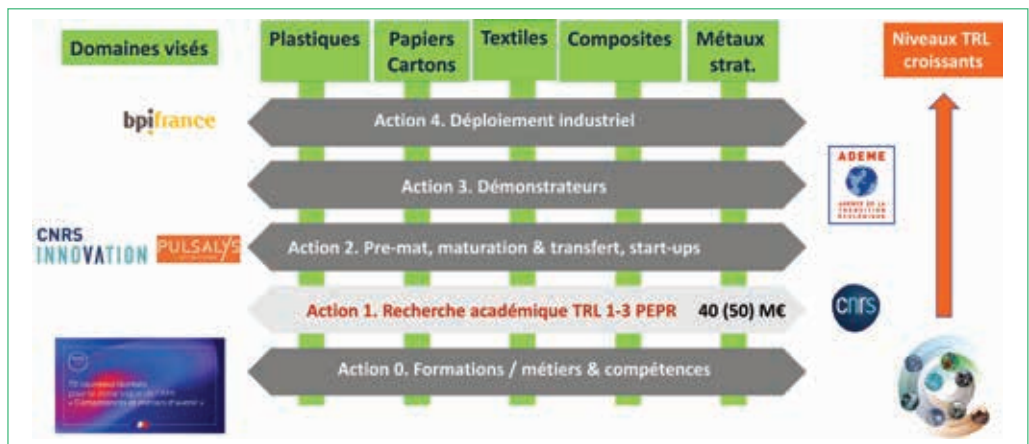


Figure 8  
Stratégie d'accélération : recyclabilité, recyclage et réincorporation des matières recyclées. Opérations de formations pour la mise en œuvre de la stratégie de développement du recyclage ou de l'incorporation des matières premières recyclées.



l'innovation et au déploiement industriel. C'est un bel exemple pour ne pas opposer la recherche fondamentale à la recherche dite appliquée et montrer que des vraies questions de recherche peuvent être issues de problématiques technologiques.

Le programme PEPR mobilise aujourd'hui environ 80 laboratoires et, à terme, peut-être le double, autour des cinq grandes classes de matériaux, en mobilisant les sciences de la matière, de la chimie, de la physique, de l'ingénierie, etc. Par exemple, recycler des plastiques fera appel à des procédés chimiques différents de ceux de l'hydrométallurgie<sup>10</sup> déployée pour les métaux stratégiques, de la chimie ou de la physico-chimie mobilisables pour les papiers et cartons. Le programme est ainsi basé sur cinq axes correspondant aux matières précédemment évoquées.

La problématique du recyclage est toutefois une problématique transdisciplinaire qui nécessite une attention particulière pour son animation scientifique, mais aussi de considérer une approche systémique qui implique plus encore d'expertises scientifiques. Il faut alors considérer les problèmes posés dans un système global et avoir une vision qu'on appelle holistique<sup>11</sup> de la problématique du recyclage. Il sera donc important de considérer toutes les étapes comme celle où il faudra savoir comment identifier

les matériaux sur une chaîne de tri, comment les séparer. Ce seront alors des problématiques de spectroscopie, de robotique ou encore de numérique qui devront être déployées. Mais il sera essentiel de prendre en compte les volets de toxicologie : quels sont les polluants présents sur les déchets que l'on collecte ? Quels sont les polluants ou les produits que l'on va former pendant les étapes de recyclage ?

Il est aussi important de s'intéresser à l'ensemble du cycle de vie du produit. Chaque objet a en effet une histoire différente et des moyens potentiellement spécifiques développés en fin de vie.

Ce sont aussi des problématiques économiques : il faut identifier les flux, les gisements de ressources à récupérer, leur localisation et les quantités disponibles à différentes échelles (locale, nationale, européenne). Il est ainsi très important d'avoir l'ensemble de ces outils d'analyse pour justifier le déploiement de filières industrielles. Ce sont aussi des problématiques de normalisation et avoir la capacité de s'interroger sur les lois ou des normes en cours aujourd'hui ou qui pourraient être mises en place. Les questions sont nombreuses : quels matériaux pour quels usages ? Quelles sont les capacités et les moyens nécessaires pour organiser le recyclage ? y compris les problématiques de sociologie et de perception et d'acceptabilité du citoyen. En effet, il paraît essentiel d'avoir l'ensemble de ces réponses avant de mettre en place une politique publique

10. Procédé de purification des métaux.

11. Qui s'intéresse à une problématique dans sa globalité.

afin d'anticiper et de mesurer ses effets.

Les problématiques qui intéressent les chercheurs impliqués dans le programme PEPR sont donc globales et mobilisent des chimistes, des physiciens, des ingénieurs, des économistes, des sociologues, des spécialistes du droit, etc.

Ce n'est pas une démarche impliquant strictement les matériaux, mais, comme on l'a dit, les produits, c'est-à-dire les matériaux au sein des objets. Pour cela, on s'intéressera à travers des projets dits transverses à des filières « produits », comme les

batteries, les nouvelles technologies de l'énergie, les DEEE (équipements électriques et électroniques) ou encore des déchets ménagers.

## 4 Le recyclage : contribution à la circularité des matériaux polymères

### 4.1. Polymères et recyclage

Si l'on s'intéresse aux prévisions mondiales de croissance de la production des polymères (*Figure 9*), aujourd'hui ce sont 400 millions de tonnes de polymères environ qui

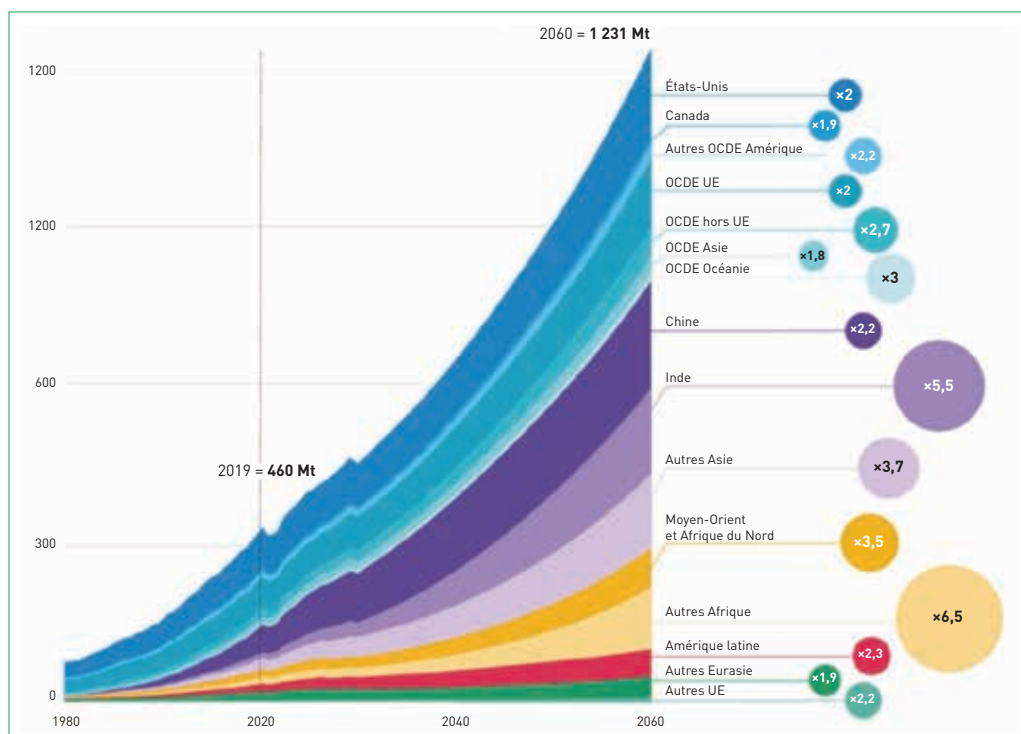


Figure 9

Prévisions mondiales de croissance de production des polymères de 1990 à 2060.

Source : Global Plastics Outlook OCDE – Policy scenarios to 2060, 2020

sont produites chaque année. Aujourd'hui, on utilise environ 6 à 7 % des ressources pétrolières pour synthétiser des plastiques, le reste de ces ressources est destiné à la génération d'énergie et au transport. L'Europe n'est pas en forte croissance pour la production et l'utilisation de plastiques alors que des pays comme la Chine sont dans des dynamiques d'expansion très importante.

De nombreux types de plastiques sont aujourd'hui utilisés car on a réussi, au fil du temps, à les concevoir pour chaque usage grâce à la recherche en chimie et matériaux. Toutefois, quand on observe les types de polymère produits et utilisés, le nombre de familles est en fait limité (Figure 10).

La plupart des polymères utilisés sont des polyoléfines<sup>12</sup> (polyéthylènes et polypropylènes). Le polystyrène<sup>13</sup>, le PVC<sup>14</sup> et le PET<sup>15</sup> (poly éthylène téréphtalate) comptent aussi parmi les polymères les plus rencontrés. Quand on s'intéresse alors à leurs applications, les emballages, la construction et l'automobile sont les principaux marchés des polymères cités ci-dessus, chacun étant plus spécifiquement utilisé dans un domaine

d'application donné. Par exemple, aujourd'hui le PVC n'est plus utilisé pour l'emballage car les bouteilles alors incinérées avec les ordures ménagères contribuaient à la formation de fumées acides, mais ce polymère est largement utilisé pour le bâtiment : fenêtres, tubes de canalisations, goulottes électriques...

Il faut noter que ces polymères, polymères à priori les plus simples dans leur composition chimique, sont les plus difficiles à recycler et qu'ils n'ont pas été conçus en intégrant leur recyclabilité.

Aujourd'hui, cette production voisine de 400 millions de tonnes (Figure 11) est issue de ressources fossiles et encore très peu de polymères sont issus du recyclage et encore moins de bioressources (Figure 12). Aujourd'hui, une part des objectifs est dédiée à la substitution des polymères pétro-sourcés par des polymères issus de bioressources qui doivent posséder

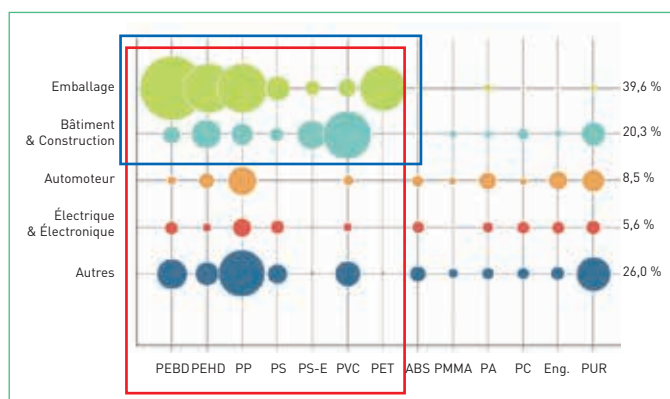


Figure 10

Demande européenne en plastiques par domaine d'activité et type de polymère.

Source : Plastics Europe, 2020

12. Des polymères issus de la polymérisation d'alcènes ( $C_nH_{2n}$ ).

13. Polymère dont le monomère est le styrène formé d'un cycle benzénique substitué par la fonction  $CH=CH_2$ .

14. Le polychlorure de vinyle est un polymère thermoplastique semi-cristallin.

15. Un polyester saturé thermoplastique est obtenu par exemple par condensation de l'acide téréphtalique avec l'éthylène glycol.

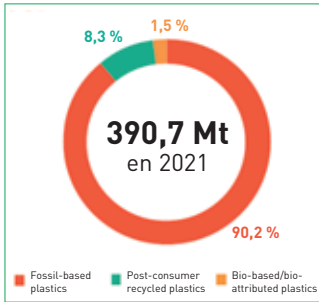


Figure 11

Origine des polymères utilisés par l'industrie mondiale en 2021.  
Source : Plastics Europe, 2022

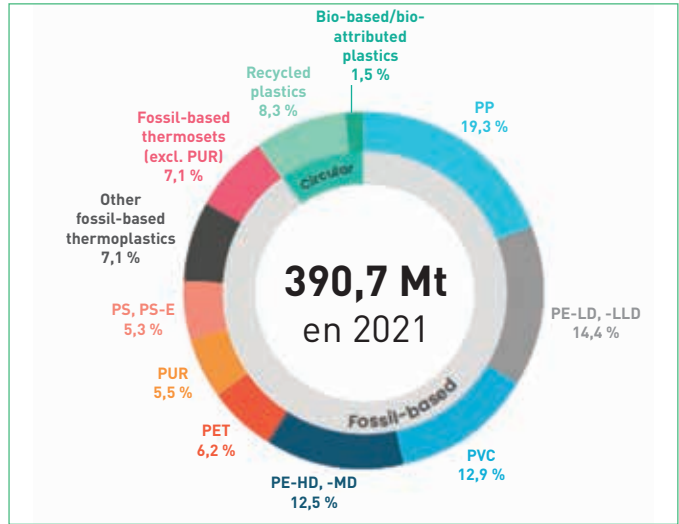


Figure 12

Types de polymères rencontrés par l'industrie mondiale en 2021.  
Source : plastics Europe, 2022

les mêmes propriétés que les précédents avec des coûts compatibles avec les diverses utilisations.

Le recyclage vient alors remettre en cause la vision linéaire que l'on avait de l'économie des matières jusqu'alors pratiquée (Figure 13) depuis leur production jusqu'à leur fin de vie, étapes accompagnées d'émissions de CO<sub>2</sub>. Contrairement à cette économie linéaire, une démarche d'économie circulaire se pense justement en développant une boucle fermée pour les matières, en réutilisant celles-ci avec un minimum de ressources entrantes et de sorties de cette circularité, comme une mise en décharge ou une incinération (Figure 14).

Selon la nature chimique des polymères, plusieurs procédés de recyclage sont possibles (Figure 15).

**Le premier est le recyclage mécanique pouvant être pratiqué avec des polymères thermoplastiques.** Par exemple, le polyéthylène ou le polypropylène qui sont des polymères de ce type, vont être capables à haute température de s'écouler puisque les chaînes ne sont pas liées chimiquement (réticulées). On a donc la capacité de les reformer par remise en forme en température : c'est ce qu'on appelle le recyclage mécanique. N'étant pas réticulés<sup>16</sup>, on peut aussi les dissoudre dans un solvant pour ensuite les purifier comme pour le polychlorure de vinyle ou le polystyrène. Cette dernière méthode est souvent classée comme un recyclage chimique mais le polymère

16. Existence de liaisons covalentes interchaînes (intermoléculaires) empêchant l'écoulement des chaînes individuellement.

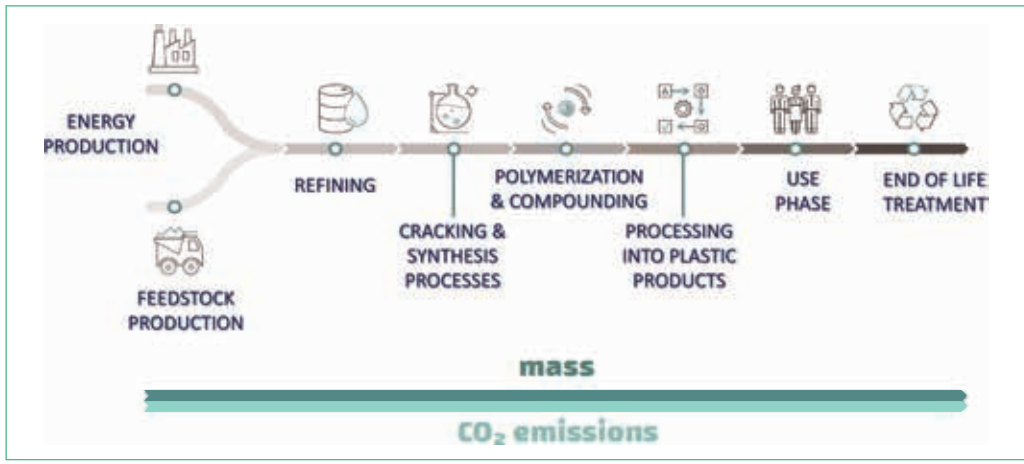


Figure 13

Économie linéaire pour les polymères.

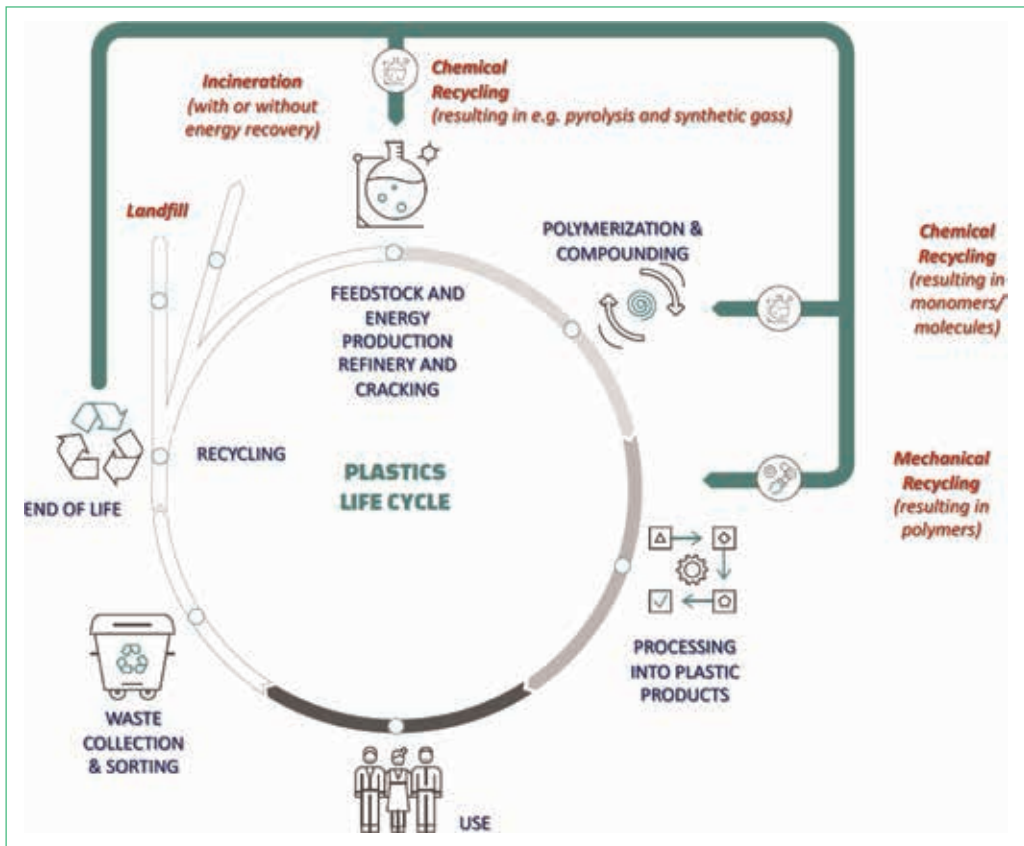


Figure 14

Économie circulaire pour les polymères.

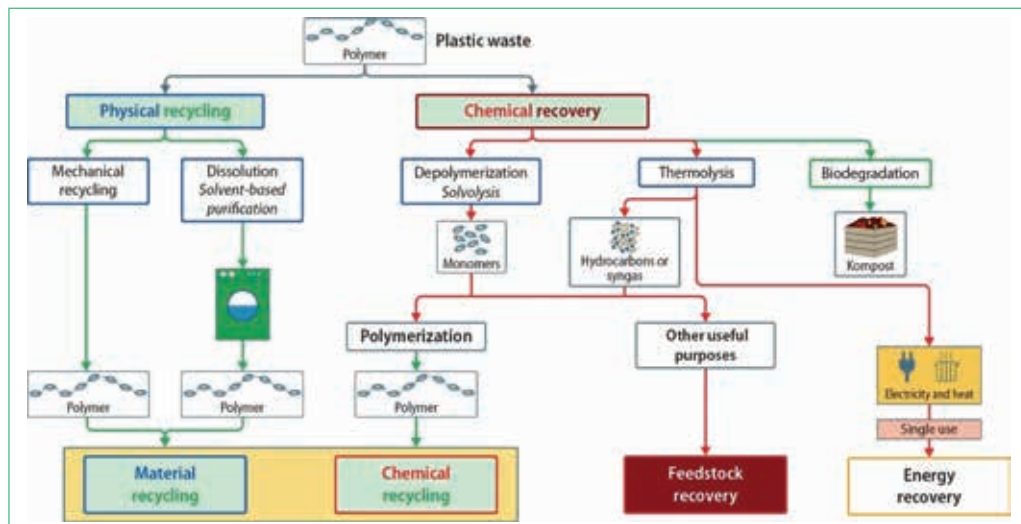


Figure 15

Matériaux polymères, circularité et méthodes de recyclage.

Source : G. Altnau, 2020

dans ce cas n'est pas dépolymérisé avant ré-utilisation.

**Le recyclage chimique** est une solution en développement industriel, bien que largement connue pour certains polymères, pour récupérer des polymères avec une pureté qui garantit leur réutilisation quand celle-ci est requise. Par exemple, dans l'emballage et le contact avec les aliments, on va être contraint de déconstruire le polymère (on parlera de dépolymérisation) pour obtenir des composants de base (monomères ou oligomères) qui vont permettre éventuellement de refaire le même polymère ou d'autres polymères (si on n'est pas capable de le faire, les produits obtenus pour re-entrer dans le circuit de l'énergie).

#### 4.2. Les différentes voies de recyclage et de valorisation des polymères

Beaucoup de voies possibles sont ouvertes pour le recyclage et celles-ci sont souvent en compétition (Figure 16). Il faut

alors prendre en compte une approche plus systémique intégrant les contraintes économiques, techniques, la réalité des gisements et bien entendu la nature des polymères.

##### A. Recyclage par pyrolyse

Une des solutions de recyclage est également la pyrolyse. La pyrolyse permet de traiter en température les polymères de façon à décomposer la matière et, quand c'est possible, retrouver les monomères de départ afin de reconstruire un polymère similaire ou voisin. La pyrolyse peut aussi être utilisée pour obtenir des huiles ou des gaz qui peuvent servir à produire de l'énergie. C'est le plus souvent le cas avec des polymères comme le polyéthylène ou le polypropylène parce que le retour aux monomères est extrêmement difficile (Figure 17).

Prenons l'exemple du PMMA (polyméthylméthacrylate) que l'on trouve dans le Plexiglas™ (même si ce n'est pas seulement du PMMA). C'est un



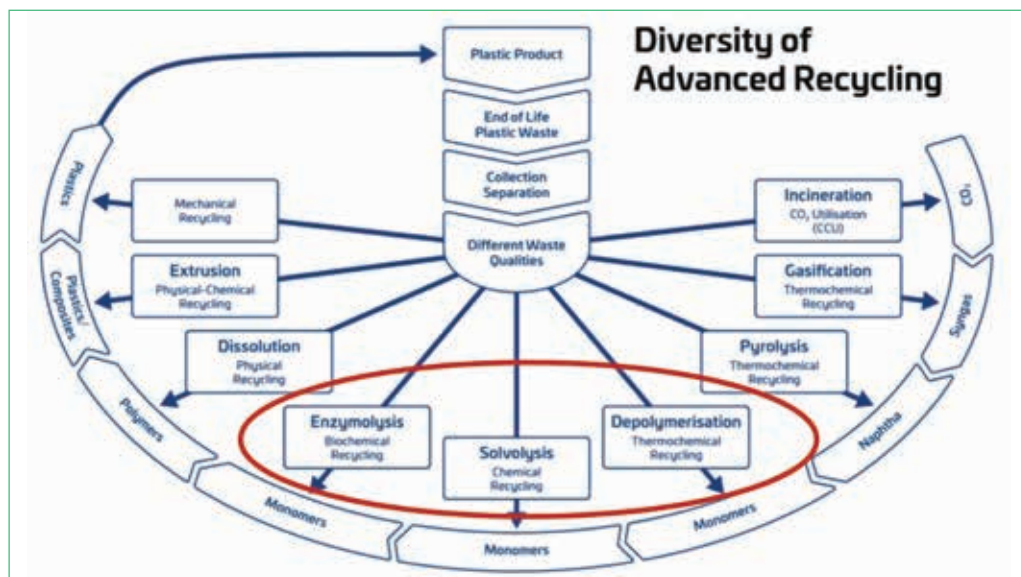


Figure 16

Les cadres encadrés de rouge illustrent la diversité des méthodes de recyclage des polymères.

Source : Nova-Institute's report, « Mapping of advanced plastic waste recycling technologies and their global capacities », 2024

Resin	Mode of thermal decomposition	Low temperature products	High temperature products
Polyethylene	Random chain rupture (involves random fragmentation of polymer along polymer length, results in both monomers and oligomers)	Waxes, paraffin oil, $\alpha$ -olefins	Gases and light oils
Polypropylene	Random chain rupture	Vaseline, olefins	Gases and light oils
Polyvinyl chloride	Chain-stripping (Side chain reactions involving substituents on the polymer chain i.e. elimination of reactive substituents or side groups (HCl) on the polymer chain, chain dehydrogenation and cyclization)	HCl (<300 °C), Benzene	Toluene (>300 °C)
Polystyrene	Combination of unzipping and chain rupture, forming oligomers	Styrene and its oligomers	Styrene and its oligomers
Polymethyl methacrylate	Unzipping (Cracking is targeted at chain ends first, and then successively proceeds down the polymeric length, results in monomer formation)	Monomer Methyl methacrylate	Less Methyl methacrylate, More decomposition <b>97% MMA</b>
Polytetrafluoro ethylene	Unzipping	Monomer tetrafluoro ethylene	
Polyethylene terephthalate	$\beta$ -Hydrogen transfer, rearrangement and decarboxylation	Benzoic acid and vinyl terephthalate	
Polyamide 6	Unzipping	Caprolactam	

Figure 17

Valorisation par décomposition thermique. Recyclage par pyrolyse en MMA.

Source : A.K. Panda et al., 2010

polymère qui se décompose assez facilement par pyrolyse en MMA (méthylméthacrylate), le monomère de départ avec des rendements très bons (Figure 17).

Aussi pour ce polymère, si on sait le trier et le séparer des autres polymères, il est possible

de considérer une complète circularité avec la possibilité de revenir au monomère.

Le polystyrène est un peu dans la même famille puisqu'on peut aller jusqu'à 65 % ou plus de rendement de récupération du monomère (Figure 18) en utilisant des solutions alternatives.

PS (pyrolyse sèche) et EPS (pyrolyse sèche expansée) → Styrène monomère		
Rendement faible pyrolyse sèche 470-600 °C (haut taux carbonisation)		
* par pré-dissolution dans huiles	Marsh <i>et al.</i> , Chem. Engng. Comm. (1994)	
PS complètement décomposé à 400°C		
Monomère styrène	52 %	(en pds) jusqu'à 65 %
Méthyl-styrène	19,5 %	
Toluène	13,6 %	
Ethyl-benzène	11,7 %	
Cumène	3,3 %	
* par utilisation catalyseurs acides ou basiques (350 °C)	Zhang <i>et al.</i> , Ind. Eng. Chem. Res. (1995)	
base comme BaO : dépolymérisation 90 % monomères et dimères du styrène		
⇒ Dispersion BaO dans PS pour faciliter futur recyclage chimique		

Figure 18

Rendement de récupération monomères après dépolymérisation du polystyrène.

### B. Recyclage chimique

Aujourd'hui, beaucoup de travaux sont faits pour développer le recyclage chimique. Voyons quelques exemples, notamment celui du polyéthylène téréphtalate largement utilisé dans les domaines de l'emballage, des fibres textiles, etc.

#### Cas du polyéthylène téréphtalate (PET)

Prenons donc le polyéthylène téréphtalate (PET). Ce polymère permet d'utiliser différentes voies de recyclage : (i) la voie mécanique par refonte pour remettre en forme un objet et (ii) la voie chimique où l'on dépolymérise le PET. Le recyclage de ce polymère a atteint une grande maturité, car des circuits de collecte des bouteilles ont été mis en place pour avoir un gisement suffisamment important pour être économiquement pertinent. Le PET est aujourd'hui le plus souvent recyclé par une voie mécanique même si son recyclage chimique, y compris enzymatique, fait l'objet de développements industriels importants.

Chimistes, vous serez sensibles au fait que cette voie de recyclage mécanique implique des processus chimiques essentiels pour recouvrer de bonnes propriétés au PET recyclé (Figure 19).

Plusieurs méthodes de recyclage chimique peuvent être déployées pour dépolymériser et revenir à des monomères qui permettent une repolymérisation pour retourner au PET ou d'autres types de polyesters (Figure 20). Ce recyclage chimique par solvolysse se développe avec des implantations industrielles qui existent déjà. Tous ces procédés font appel à des milieux solvants : méthanol, amines et autres ainsi que des catalyseurs spécifiques.

On peut aussi travailler sans solvant et pratiquer l'**hydrolyse du PET par extrusion réactive**, c'est-à-dire en milieu de haute viscosité à haute pression et haute température (vapeur d'eau, 300 °C) en extrudeuse. C'est un procédé continu alors vertueux qui est toutefois encore peu pratiqué industriellement.

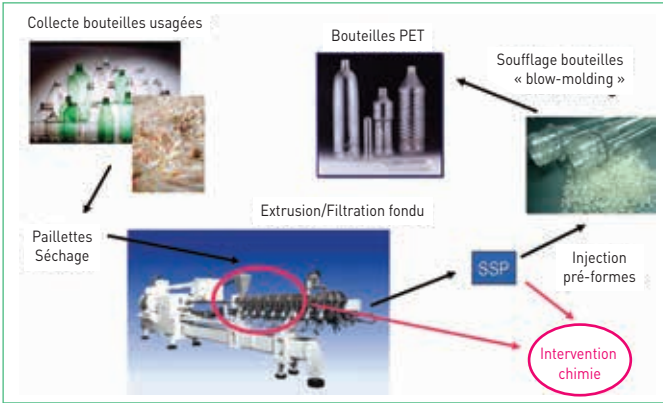


Figure 19

Diverses étapes du recyclage mécanique du PET incluant l'intervention de processus chimiques.

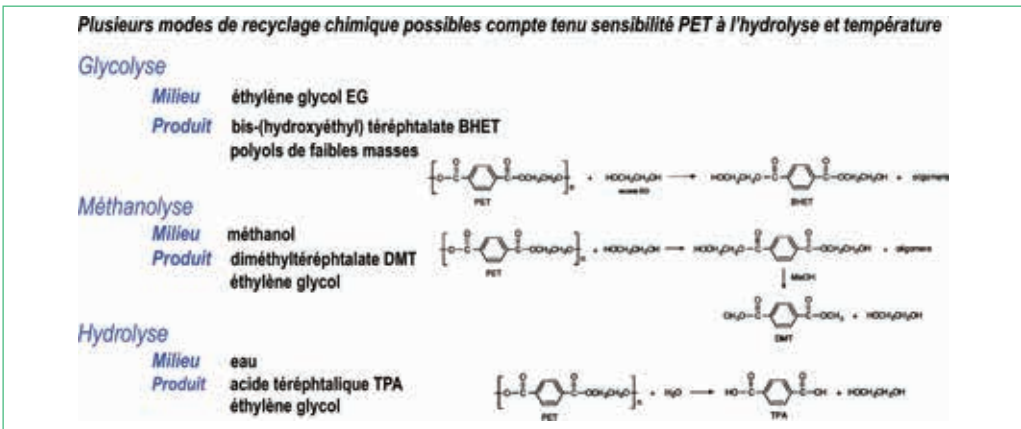


Figure 20

Méthodes de recyclage chimique possibles pour le PET.

### C. Recyclage enzymatique

On peut utiliser les enzymes<sup>17</sup> pour dépolymériser les polymères. Le PET est un bel exemple de réussite française puisque la technologie

de dépolymérisation enzymatique est issue de la recherche publique (laboratoire INRAE, CNRS et INSA de Toulouse) et a conduit à la création de la société Carbios. C'est une société qui, désormais à l'échelle industrielle, pratique la dépolymérisation du PET issu de textiles et de bouteilles en utilisant des

17. Substances organiques produites par des cellules vivantes dont le rôle est ici la catalyse des réactions.

souches enzymatiques spécifiques. Beaucoup de travaux aujourd'hui sont entrepris pour développer des souches enzymatiques capables de dépolymériser d'autres polymères que le PET, en particulier pour des polymères « difficiles » comme le polyéthylène ou le polypropylène.

#### D. Recyclage mécanique

Le recyclage mécanique du PET se fait assez aisément, ce qui explique son déploiement industriel depuis plus d'une dizaine d'années (Figure 19). Les bouteilles issues du tri entrent généralement dans un processus de recyclage mécanique avec un nettoyage à l'eau (qui est essentiel), puis une transformation en paillettes fondues en extrudeuse. Comme on l'a dit, on parle de recyclage mécanique mais comme pour tous les polymères retransformés en voie fondu, des réactions chimiques interviennent. Les polymères sont des macromolécules « sensibles » et, par exemple, pour le PET, la fonction ester<sup>18</sup> constitue « un maillon faible » quand on élève la température. Au départ, le polymère par sa masse molaire importante (et sa capacité pour le PET de cristalliser) possède les propriétés physiques nécessaires à ses applications. Le recyclage en milieu fondu conduit à des coupures de chaînes et, en conséquence, des masses molaires beaucoup plus faibles qui ne permettent plus une utilisation directe. Il faut, par exemple pour le PET, refaire de la chimie : pour cela, le PET revenu à l'état solide

(sous forme de granulés) est chauffé dans un réacteur sous vide pendant un temps relativement long pour réaugmenter les masses molaires (on parlera de post-polymérisation à l'état solide). Le PET, à l'issue de cette étape, est alors utilisable pour mettre en œuvre des fibres textiles ou des préformes de futures bouteilles.

Il faut remarquer que ce traitement mécanique à chaud, puis le traitement thermique sous vide, permettent d'extraire des molécules de faibles masses molaires qui peuvent être considérées comme des polluants. En effet, on ne peut pas garantir que le déchet polymère de départ ne contient plus des polluants et qu'ils ont tous été éliminés. De plus, lors de ce type de recyclage, il peut se former ce qu'on appelle des NIAS (*Non-Intentionally Added Substances*), c'est-à-dire des substances non ajoutées intentionnellement dans le polymère au départ qui peuvent être potentiellement toxiques, substances formées pour la plupart de la décomposition en température d'additifs ou de polluants non désorbés.

C'est à ce niveau que les spectroscopies, et notamment la spectroscopie de masse<sup>19</sup>, sont extrêmement utiles pour analyser ces molécules résiduelles de faibles masses molaires pouvant être préoccupantes pour les toxicologues.

Cette problématique est extrêmement importante et,

19. Technique d'identification de produits chimiques consistant à les séparer selon leur masse et leur charge électrique.

18. La fonction chimique  $-(C=O)-O-R$ .

encore une fois, il faut insister sur l'aspect systémique. Par exemple, la loi AGEC (Anti-gaspillage pour une économie circulaire) va nécessiter de réutiliser les polymères de l'emballage pour l'emballage. Ainsi, il faut garantir, en tant qu'acteurs de la chaîne, que ces emballages seront innocents vis-à-vis de leur contenu. **Et ce n'est pas possible de garantir l'innocuité au contact des aliments d'un polymère recyclé**

**par recyclage mécanique et cela amène à s'intéresser plus encore au recyclage chimique.**

Si c'est une excellente idée que de promouvoir la réutilisation des polymères de l'emballage pour refaire des emballages à travers une telle réglementation, on voit que cette problématique technique génère des questions scientifiques très importantes à travers lesquelles on perçoit toute la complexité du recyclage.

## Conclusion : économie circulaire et polymères : le recyclage, une des solutions

En conclusion, si nous regardons les solutions pouvant contribuer à une économie circulaire (voir paragraphe 2), le recyclage n'est qu'un

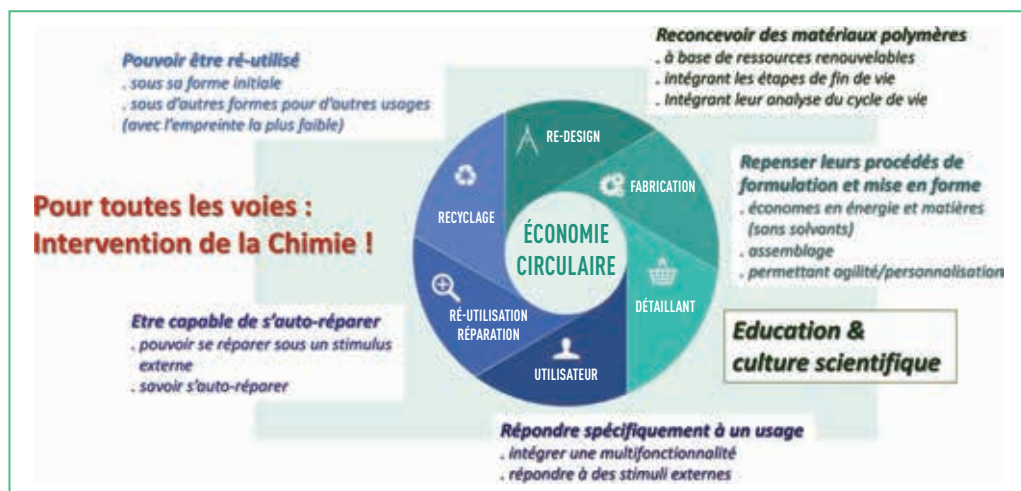


Figure 21

Les éléments de la circularité et les solutions pour y parvenir pour les matériaux (d'après GoLocal, 2018).

élément de la circularité et si ce chapitre a eu pour objectif de l'illustrer pour les polymères, cette problématique est similaire pour les autres types de matériaux.

Il faut aussi noter que dans toutes les solutions pouvant contribuer à la circularité, il faut faire appel à la chimie et que, pour élaborer et diffuser les solutions, l'éducation et la culture scientifique sont des facteurs fondamentaux.