

CHIMIE, RECYCLAGE ET ÉCONOMIE CIRCULAIRE

Éric Bausson

Parties des programmes de physique-chimie associées

– Programme d'enseignement scientifique de :

- ▶ Terminale générale, spécialité physique-chimie — Partie « Constitution et transformations de la matière » — 3. A et C : Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique — 4. : Élaborer des stratégies en synthèse organique
- ▶ Première STI2D et terminale STI2D, programmes de physique-chimie et mathématiques — Partie « Matière et matériaux » / Oxydo-réduction
- ▶ Terminale STL, programmes de physique-chimie et mathématiques — Partie « Constitution de la matière » / Réactions d'oxydo-réduction

Mots-clés : oxydo-réduction — électrolyse — terres rares — polymères — aluminium — verre

INTRODUCTION

Le colloque « Chimie, recyclage et économie circulaire » qui a eu lieu le 8 novembre 2023 au sein de la Fondation de la Maison de la Chimie, a mis en lumière certains enjeux du recyclage des matériaux dont les progrès à réaliser dans la collecte des déchets mais aussi les objets usagés et la nécessité de sans cesse innover pour améliorer les procédés existants.

Tout cela s'inscrit dans la transition écologique nécessaire pour évoluer vers un nouveau modèle économique et social qui apporte une solution globale et pérenne aux grands enjeux environnementaux de notre siècle et aux menaces climatiques qui pèsent sur notre planète. La chimie est bien entendu très sollicitée pour y parvenir.

Dans ce dossier, après avoir défini les contours de l'économie circulaire, nous aborderons le recyclage de quelques familles de matériaux.

QU'ENTEND-ON PAR « ÉCONOMIE CIRCULAIRE » ?

Pour des raisons environnementales et de raréfaction des ressources non renouvelables, de nouveaux produits industriels devront progressivement être pensés et créés de façon rapide par les entreprises en respectant les principes de l'économie circulaire. Les entreprises françaises ont pris en compte cet enjeu majeur et sont déjà très actives dans ce domaine.

Les principes de cette économie circulaire sont les suivants :

- ▶ une utilisation comptée des ressources naturelles ;
- ▶ une stratégie d'éco-conception : matières premières renouvelables, déchets de fabrication recyclables, produits ou objets en fin de vie réutilisables ou transformables pour un usage différent, ou encore recyclables en nouvelles matières premières ;
- ▶ se rapprocher du zéro déchet.

Seuls les déchets ultimes pourront être incinérés pour produire de l'énergie ou, en tout dernier recours, enfouis.

Si elle peut apparaître comme une contrainte supplémentaire, l'économie circulaire sera aussi source d'innovations et, à terme, d'économies.

Les chimistes sont bien placés pour participer activement à l'économie circulaire. Le principe de Lavoisier « **Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme** », énoncé au XVIII^e siècle, en est le parfait repère et une belle illustration.

Il faut donc passer, et cela a déjà commencé bien heureusement, d'une économie linéaire (on produit, on consomme puis on jette) à une économie circulaire prenant en compte l'éco-conception, l'économie des ressources et de l'énergie et la valorisation des déchets. Le plan d'investissements « France 2030 » s'inscrit pleinement dans cette démarche qui engage bon nombre d'industries et de laboratoires de recherche nationaux (quatre-vingts actuellement).



Figure 1 – Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794).

Comme le montre la figure 2, le recyclage est un des maillons de l'économie circulaire... et malgré les efforts entrepris depuis des années, il reste beaucoup de progrès à faire quand on prend connaissance des taux actuels de recyclage des éléments chimiques (Figure 3).

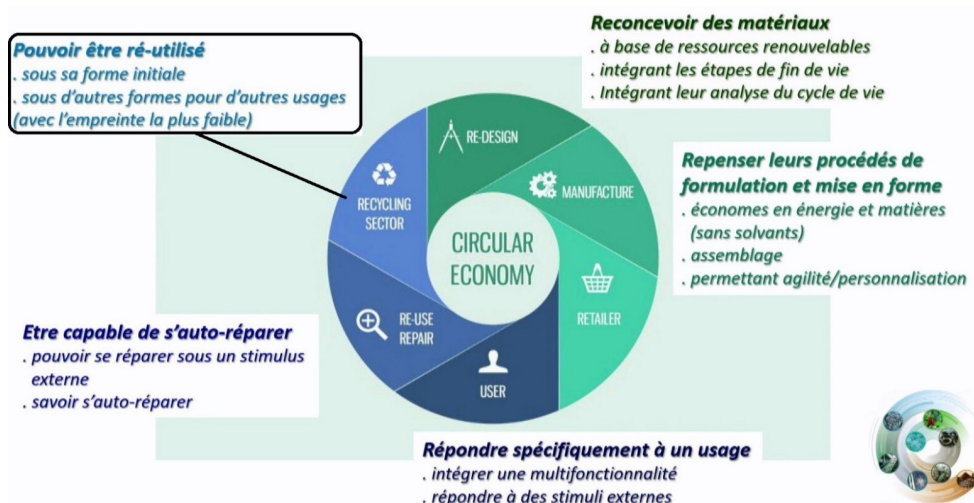


Figure 2 – Extrait de la conférence de M.J.-F. Gérard, « Recycler les matériaux, une des réponses pour une économie circulaire ».

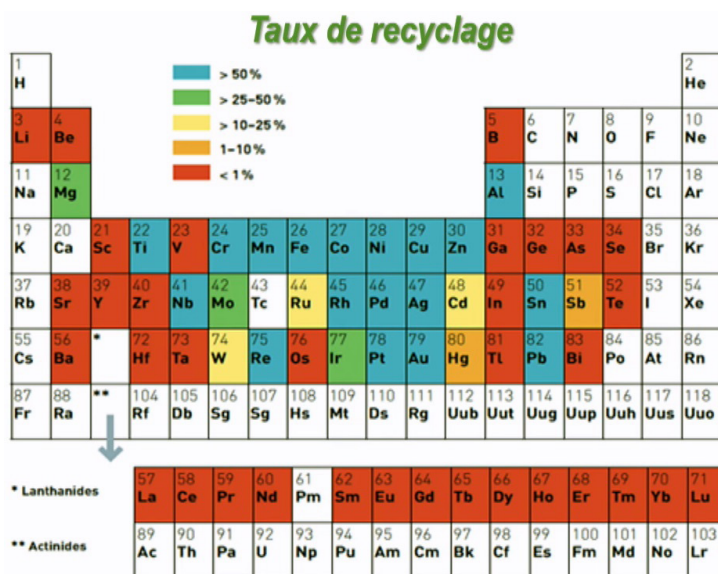


Figure 3 – Extrait de la conférence de M.J.-F. Gérard, « Recycler les matériaux, une des réponses pour une économie circulaire ».

Dans le cadre du programme « France 2030 » visant à accélérer la transformation des secteurs clés de notre économie par l'innovation, nous retrouvons cinq classes de matériaux mis en avant pour leurs recyclages :

- ▶ les métaux stratégiques et terres rares ;
- ▶ les matériaux composites ;
- ▶ les textiles ;
- ▶ les papiers et cartons ;
- ▶ les polymères.

Nous allons maintenant nous intéresser au recyclage de certaines terres rares, du PET (Poly(téréphtalate d'éthylène)), de l'aluminium et du verre plat.

Le recyclage de certaines terres rares

Les terres rares sont des éléments chimiques au nombre de dix-sept dont quinze font partie de la famille des lanthanides (voir le tableau périodique des éléments chimiques présenté en Figure 4), auxquels il faut ajouter l'yttrium et le scandium. Ils ne sont pas si rares que cela car le cérium (Ce), par exemple, est aussi abondant que le cuivre et le nickel. Mais ces terres rares sont toutes disséminées dans les minerais en faible concentration. Elles ont une orbitale électronique 4f partiellement remplie ce qui leur confère des propriétés physiques intéressantes (magnétiques, optiques et catalytiques).

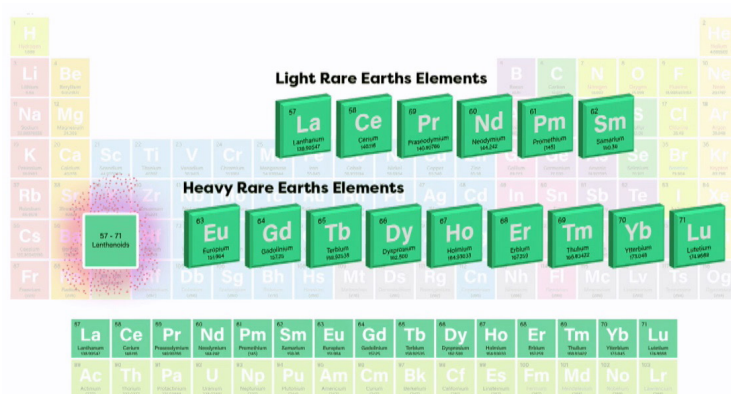


Figure 4 – Extrait de la conférence de Mme L. Itani, « Recycler les terres rares ».

Chaque année, 160 000 tonnes de terres rares sont nécessaires pour fabriquer des aimants permanents (60 %), des poudres de polissage pour les semi-conducteurs, des catalyseurs, etc. Au lieu d'utiliser des ferrites (oxydes à base de fer et d'autres éléments chimiques), il est plus intéressant d'utiliser des alliages avec des terres rares (FeNdB), car la densité énergétique de ceux-ci est plus importante, ce qui permet d'alléger les aimants permanents utilisés dans les appareils mobiles (ordinateurs, voitures électriques, etc.). Par exemple, un aimant permanent à base

de la terre rare néodyme (Nd), de fer (Fe) et de bore (B) a une densité énergétique dix fois plus importante qu'un aimant à base de ferrites (aimant classique).

Actuellement, les mines de terres rares sont situées principalement en Chine tout comme les usines de production d'aimants permanents. Pour pallier ce problème, il faut donc tenter d'agir sur trois axes :

- ▶ recherche de gisements de terres rares et exploitations durables et responsables de nouvelles mines en France et en Europe ;
- ▶ recyclage direct ou recyclage avec traitements physico-chimiques des aimants permanents d'appareils usagés ;
- ▶ innovations pour chercher de nouvelles technologies et procédés permettant de se passer des terres rares.

Les étapes, lors de la boucle longue, comportant des traitements physico-chimiques permettant le recyclage des aimants permanents dans nos appareils en fin de vie sont présentés en figure 5.

Les chimistes interviennent principalement lors des étapes d'hydrométallurgie lorsque la poudre d'aimants est dissoute dans des solutions acides ou basiques et lors des extractions liquide-liquide pour séparer les phases liquides, précipiter puis purifier les divers constituants de la poudre d'aimant initiale. Il est ainsi possible de produire de nouveaux aimants permanents à partir des matériaux recyclés.

Mais tout ceci n'est possible que si la collecte des aimants permanents présents dans les appareils en fin de vie est amplifiée car actuellement seul 1 % d'entre eux l'est réellement !

Procédés de recyclage des aimants permanents: focus sur la boucle longue



Figure 5 – Extrait de la conférence de Mme L. Itani, « Recycler les terres rares ».

Le recyclage du polymère « PET »

Les polymères sont aujourd'hui synthétisés essentiellement à partir du pétrole (90,2 %), le reste provient du recyclage (8,3 %) ou sont biosourcés (1,5 %).

Il existe différentes voies pour le recyclage et la valorisation des polymères (Figure 6), et suivant la nature du polymère une de celles-ci est privilégiée. Les polymères les plus simples ne sont pas toujours les plus facilement recyclables !

De gauche à droite (Figure 6) :

- ▶ le recyclage mécanique, n'est possible qu'après nettoyage, broyage en paillettes puis fusion. Mais il est très difficile, voire impossible, de garantir que des molécules toxiques, présentes initialement au contact des polymères, ne soient pas présentes après ce recyclage mécanique ;
- ▶ après dissolution dans un solvant bien choisi, leurs séparation et purification permettent de récupérer le(s) polymère(s) recherché(s) ;
- ▶ le recyclage chimique a pour but de reformer les monomères qui avaient permis de synthétiser le polymère en utilisant la solvolèse (réaction d'un solvant, ou d'un ion dérivé du solvant, avec un soluté, au cours de laquelle au moins une liaison du soluté est rompue) ;
- ▶ si l'une de ces trois voies-là n'est pas possible, il est néanmoins possible de réaliser la pyrolyse, c'est-à-dire de chauffer, en l'absence de dioxygène, le(s) polymère(s) pour récupérer des hydrocarbures (dont sont issus des polymères) qui seront donc des matières premières pour d'autres synthèses, sans oublier d'utiliser l'énergie dégagée ;
- ▶ sinon, il reste bien entendu la dégradation naturelle avec des micro-organismes.

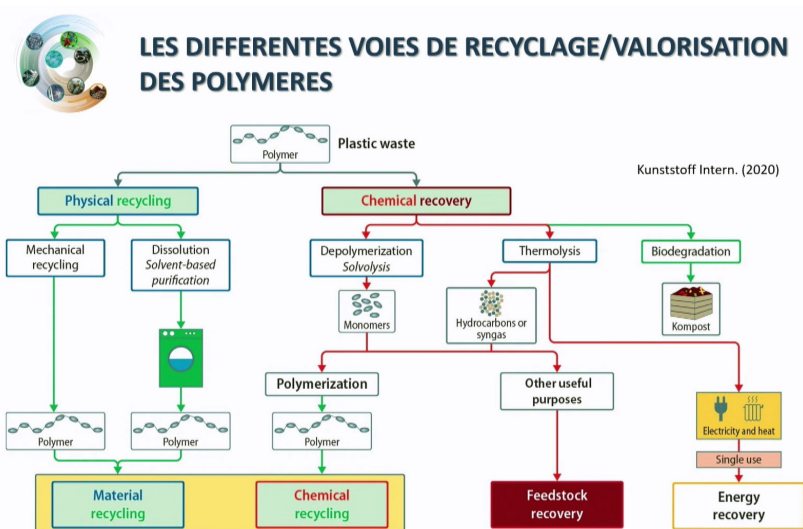
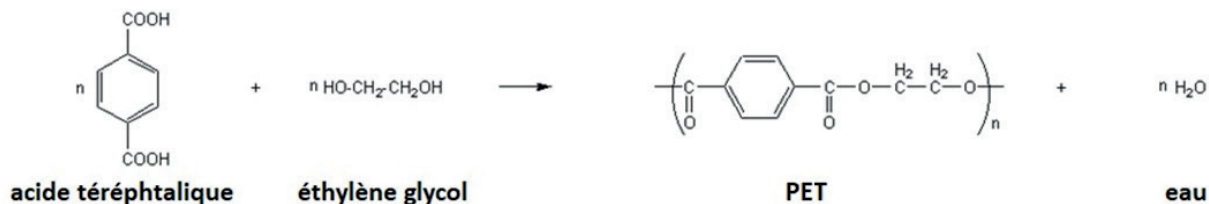


Figure 6 – Extrait de la conférence de M.J.-F. Gérard, « Recycler les matériaux, une des réponses pour une économie circulaire ».

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est l'un des plus importants polymères au niveau mondial avec 18 % de la production totale des polymères, après le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP). Les applications principales du PET sont les fibres textiles (65 % de la production de PET) dont le tergal® et les résines de PET pour les bouteilles en plastique transparent (environ 30 % du marché).



Le PET est produit à partir d'éthylène glycol très pur et d'acide téréphtalique, suivant l'équation :



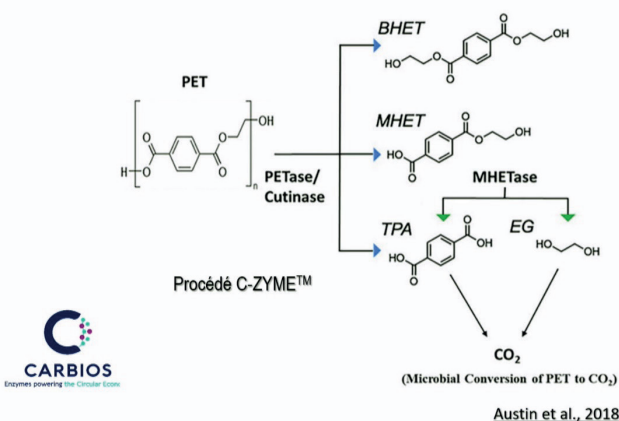
Depuis plusieurs années, nous avons pris l'habitude de placer nos bouteilles en PET vides dans nos poubelles dédiées au recyclage des matériaux. La filière du recyclage est très active et innovante dans le cas des PET et différentes voies sont possibles.

S'agissant d'un thermoplastique, il est tout d'abord possible de fondre les bouteilles plastiques. Il faut bien entendu ne pas trop les chauffer au risque de dégrader irrémédiablement le PET. Une fois refondu, le

PET recyclé ne peut plus être au contact de produits alimentaires, mais nous pouvons en porter sur nous car il est recyclé, entre autres, dans les vêtements polaires après avoir filé le PET fondu pour fabriquer des fibres textiles.



RECYCLAGE CHIMIQUE DES POLYMERES PAR ENZYMOLYSE



Depuis peu, il existe une autre voie de recyclage permettant de revenir aux réactifs de départ, les monomères (acide téréphtalique et éthylène glycol), en utilisant des enzymes spécifiques, avec un nom finissant par « ase ». Cela permet de produire à nouveau du PET sans consommer d'atomes de carbone supplémentaires (Figure 7).

Figure 7 – Extrait de la conférence de M.J.-F. Gérard, « Recycler les matériaux, une des réponses pour une économie circulaire ».

La première usine de la société Carbios® s'établira à Longlaville en Meurthe-et-Moselle (région Grand Est). Cette installation, à 150 millions d'euros, sera située près du site du plus gros producteur mondial de PET, celui du thaïlandais Indorama®. Il pourra ainsi utiliser les monomères issus du recyclage du PET. De plus, 50 000 tonnes de déchets seront traitées à compter de 2025, soit l'équivalent de 2 milliards de bouteilles en PET par an. Il faut 24 heures aux enzymes sélectionnées pour dépolymériser le polyéthylène téréphtalate (PET) usagé, et ainsi obtenir une matière première aux propriétés identiques au PET vierge et recyclable quasi à l'infini. La boucle est bouclée pour le PET.

Le recyclage de l'aluminium

L'aluminium est un bel exemple de l'intérêt écologique du recyclage de matières premières, et plus particulièrement en ce qui concerne l'émission de dioxyde de carbone.

- L'aluminium primaire issu successivement de l'extraction de la bauxite (riche en alumine Al_2O_3), du raffinage de l'alumine et de son électrolyse très énergivore, émet en moyenne 17 tonnes de CO_2 par tonne d'aluminium produite. Comme le montre la figure 8, si la source d'énergie est le charbon, cela atteint 20 tonnes de CO_2 par tonne d'aluminium !

- ▶ Le recyclage de l'aluminium ne nécessite que 5 % de l'énergie consommée pour produire de l'aluminium primaire et les émissions de CO₂ sont réduites de 95 %. L'intérêt de recycler de l'aluminium est donc double !

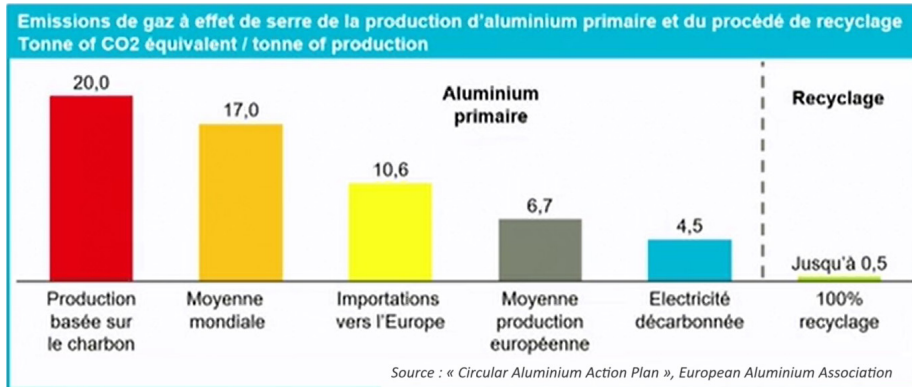


Figure 8 – Extrait de la conférence de Mme F. Mas, « Le recyclage de l'aluminium ».

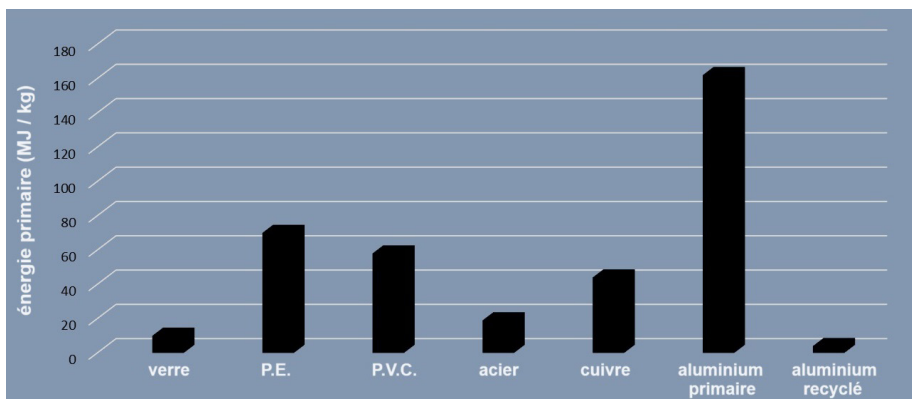


Figure 9 – Extrait de la conférence de Mme F. Mas, « Le recyclage de l'aluminium ».

Focus sur l'électrolyse de l'alumine pour former de l'aluminium

Le procédé, découvert indépendamment en 1886 par l'américain Charles Martin Hall et le français Paul Héroult, est presque¹ le seul utilisé dans le monde avec bien entendu des améliorations qualitatives et quantitatives.

La matière première, la bauxite (nom issu de la ville « les Baux de Provence » dans les Bouches du Rhône), est riche en alumine Al₂O₃. Après broyage et séparation, l'électrolyse de l'alumine dissoute dans un bain de cryolithe (AlNa₃F₆ + CaF) fondue à environ 950 °C est effectuée, dans une cuve traversée par un courant électrique de haute intensité, de l'ordre de 250 kA.



Au niveau de l'anode, lieu de l'oxydation, les ions O²⁻ sont oxydés en dioxygène O₂, qui au contact du carbone produit du dioxyde de carbone CO₂.

Au niveau de la cathode, lieu de la réduction, l'alumine Al₂O₃ est réduite en aluminium Al qui demeure en fusion pour être siphonné en vue d'être coulé en lingots.

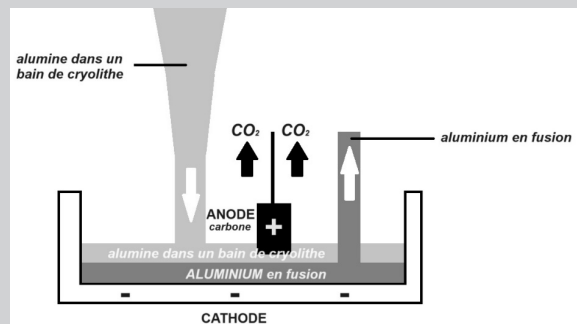


Schéma de l'installation d'électrolyse.

1. Des avancées récentes permettent de se passer des électrodes en graphite, permettant de réduire sensiblement l'émission de CO₂. Voir paragraphe « aluminium vert » de l'article sur le site mediachimie en cliquant ici.

De tous les produits listés ci-dessous, l'aluminium primaire est celui pour lequel la production est la plus énergivore. Le fait de ne plus avoir à effectuer de fusion de l'aluminium recyclé avant de nouvelles utilisations réduit nettement l'énergie nécessaire, comme nous le constatons aussi sur l'histogramme de la [figure 9](#).

Le taux de collecte des canettes en aluminium est de 80 % en Europe (seulement 60 % en France). Après dé-laquage pour enlever peintures et vernis, il reste très souvent des problèmes d'impuretés, dont le fer présent en faible quantité.

Le secteur de l'automobile consomme beaucoup d'aluminium recyclé (voir [Figure 10](#)), métal très intéressant en raison de ses propriétés physicochimiques (léger, malléable, résiste à l'oxydation de l'air, etc.).

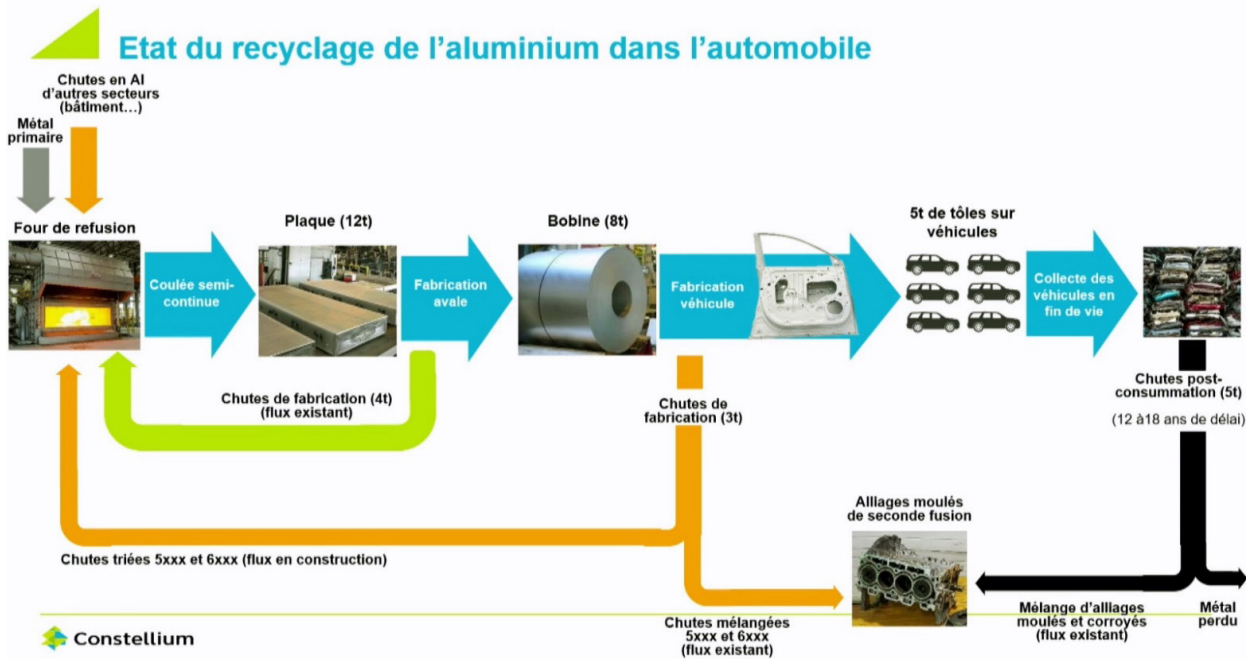


Figure 10 – Extrait de la conférence de Mme F. Mas, « Le recyclage de l'aluminium ».

Le recyclage du verre plat

Le verre classique, d'usage courant, est du verre sodocalcique dont voici la composition en matières premières :

- ▶ 60 à 75 % de silice SiO_2 présent dans le sable ;
- ▶ 1 % d'alumine Al_2O_3
- ▶ 5 à 12 % d'oxyde de calcium CaO ;
- ▶ 4 % d'oxyde de magnésium MgO ;
- ▶ 12 à 18 % d'oxyde de sodium Na_2O .

Sur la tranche du verre, on peut remarquer la couleur du verre qui est due à la présence en très faibles quantités (quelques parties par million : ppm) d'oxydes de fer (vert / bleu / jaune), d'oxydes de cobalt (bleu) ou d'oxydes de sélénium (rouge).

Pour le verre plat ([Figure 11](#)), principalement utilisé pour la fabrication de vitres et miroirs, on peut exploiter des matières premières listées ci-dessous ou utiliser du calcin (chutes de verre ou du verre cassé).

La collecte du calcin est encore balbutiante car seules 5 % des chutes de verre plat sont recyclées.

De plus, le tri doit être très sélectif car si le calcin est accompagné de chutes de minéraux (céramique, porcelaine, etc.), de matières organiques (bois, caoutchouc, etc.), de métaux (cuivre, aluminium, fer, etc.) ou de verres de nature différente (verres armés, verres feuilletés, verres vitrocéramiques, etc.), la fusion du verre recyclé sera accompagné d'impuretés pouvant rendre ce verre inutilisable. Par exemple, un mélange de verres vitrocéramiques avec des chutes de verre plat est impossible car les températures de fusion sont différentes (1 700 °C pour les premiers contre 1 500 °C pour les seconds).

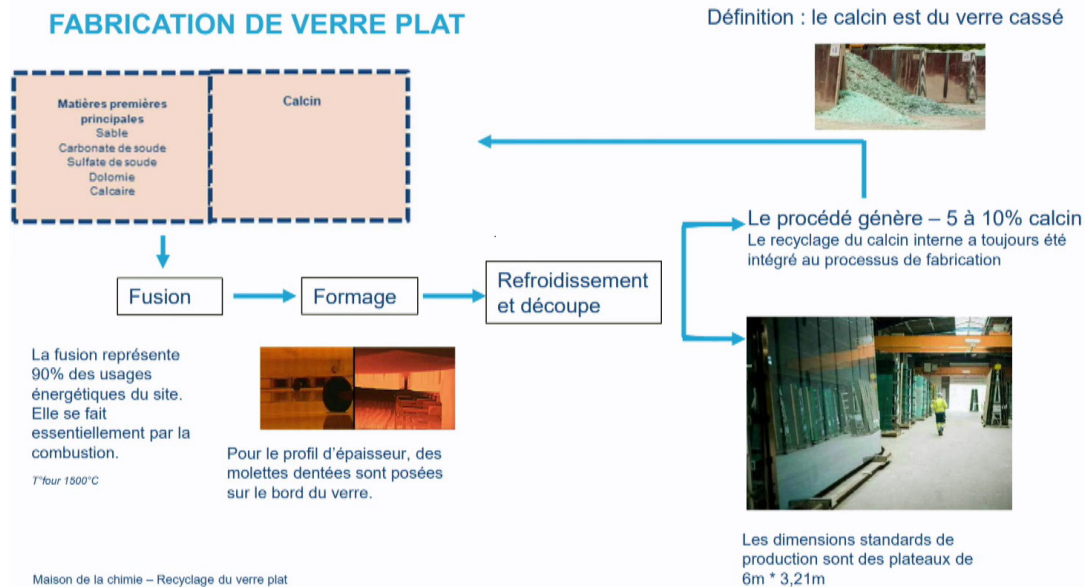


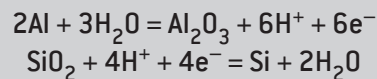
Figure 11 – Extrait de la conférence de M.J.-C. Arnal, « Le recyclage du verre plat ».

Focus sur la pollution du verre par l'aluminium

Lors de la collecte des déchets de verre plat, il est indispensable d'enlever toute trace de métaux, comme l'aluminium.

S'il reste des traces d'aluminium lors de la fusion du calcin, l'aluminium Al présent s'oxyde en alumine Al_2O_3 et provoque la réduction de la silice SiO_2 en silicium Si.

Les demi-équations électroniques, équilibrées en milieu acide (présence de protons H^+), sont :



L'équation globale de cette transformation chimique est donc : $4Al + 3SiO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Si$.

Après solidification, il apparaît donc des grains de silicium dans le verre plat, ce qui le fragilise et le rend impropre à sa commercialisation car ils provoquent une plus grande casse à l'embouteillage et un risque pour le consommateur lors de son utilisation.

CONCLUSION

Recycler est un enjeu majeur pour de multiples raisons liées aux pollutions, et plus précisément celles liées au dégagement de dioxyde de carbone rejeté lors des transformations chimiques propres à la production en matériaux divers et variés et lors de la production d'énergie primaire nécessaire. Les chimistes en prennent leur parti en innovant sans cesse afin d'établir un cycle de vie plus vertueux pour les produits, de leur conception à leur fin de vie.

Les exemples ne manquent pas, il suffit de regarder le contenu de nos poubelles de tri (verres, plastiques, papiers, cartons, etc.) pour voir les tonnes de matières premières disponibles.

Mais le travail à accomplir est encore très vaste pour réussir à concilier la demande, la production et réduire au maximum les pollutions engendrées. La recherche demeure très active pour relever autant de défis !

Le colloque « Chimie, recyclage et économie circulaire » a permis de faire un état des lieux des pratiques actuelles et des enjeux du recyclage. Il n'a pas été possible d'aborder ici tous les sujets des conférences, donc nous vous invitons à voir l'ensemble des vidéos disponibles.

SOURCES PRINCIPALES

Conférences du colloque « Chimie, recyclage et économie circulaire » du 8 novembre 2023

<https://www.mediachimie.org/ressource/chimie-recyclage-et-economie-circulaire-colloque-novembre-2023>

Pour en savoir plus

Le recyclage de certaines terres rares

[Vidéo] Des terres rares dans les aimants : recycler pour faire face à une demande exponentielle — Le Blob

Le recyclage du polymère « PET »

[Vidéo] Déchets plastiques : les enzymes font le ménage – François Demerliac

Le recyclage des plastiques, un nouveau mirage ? – Jean Claude Bernier

[Vidéo] Polymères stratégiques sensibles pour l'industrie : bioressources, recyclage, quelles stratégies ?

– Denis Bortzmeyer

L'électrolyse de l'alumine pour former de l'aluminium

Comment faire des casseroles avec de la bauxite ? – J.-C. Bernier

Éric Bausson est professeur de physique-chimie

Comité éditorial : Danièle Olivier, Jean-Claude Bernier, Grégory Syoen