

### Le recyclage des matériaux plastiques

#### Techniques, enjeux et avenir

**Résumé** Une meilleure valorisation des plastiques qui apparaissent actuellement comme une ressource et non plus comme un déchet est un défi qu'il s'agit de relever dans les années à venir, et ce à différentes échelles. Différents procédés existent (en particulier pyrolyse, solvolysse, recyclage mécanique) et sont pour certains déjà déployés à l'échelle industrielle. Cependant, pour certaines applications, notamment dans le domaine de l'alimentaire, ces procédés ne sont pas suffisamment efficaces pour permettre un recyclage en boucle fermée de ces plastiques. Le recyclage chimique et/ou le développement de procédés de dépollution, associés à des techniques analytiques pertinentes, devraient permettre de répondre à cette problématique. D'autre part, le recyclage de structures complexes (films multicouches, composites) présente également un défi scientifique complexe qui fait l'objet de nombreuses recherches actuellement. Une meilleure prise en compte de la problématique du traitement en fin de vie des polymères et composites lors de leur phase de développement, qui relève de l'écoconception, devrait permettre de mieux valoriser ces matériaux.

**Mots-clés** Recyclage, polymères, composites, plastiques, pyrolyse, solvolysse, régénération.

**Abstract** Recycling of polymers: fact, issues and future

There is an urgent need for a better recovery of end-of-life plastics, which currently appear as a resource and no longer as waste. Different processes exist (in particular pyrolysis, solvolysis, mechanical recycling) and are for some of them already used at an industrial scale. However, for some applications, some limitations still exist and do not allow a closed loop recycling of these plastics. This is particularly the case if we consider plastic used in the food industry (in particular food contact plastic) and the problem of adsorption of contaminants by plastic during their use or waste management phases cannot be ignored. Chemical recycling and/or development of depollution processes, associated with relevant analytical techniques, should in the coming years make it possible to answer this problem. On the other hand, the recycling of complex structures such as multilayer films or composites also presents a complex scientific challenge which is the subject of a number of current research. Better consideration of the issue of end-of-life treatment of polymers and composites during their development phase, following the principle of eco-design, should lead to a better recovery of end-of-life plastics.

**Keywords** Recycling, polymers, composites, plastics, pyrolysis, solvolysis, mechanical recycling.

L'utilisation raisonnée et plus durable des ressources, et parmi elles des matières plastiques, apparaît comme un enjeu crucial dans la société actuelle qui se décline à différentes échelles (européenne, nationale, régionale) sous forme de stratégies [1] aux très fortes ambitions telles que la multiplication par 4 du marché des plastiques recyclés en Europe en 2030, ou encore l'objectif politique de la France qui est de recycler 100 % des plastiques à l'horizon 2025. En 2018, seuls 6 % de la demande plastique en Europe correspondait à des plastiques recyclés et le taux de matière plastique recyclée dépassait légèrement les 30 % (ce taux était cependant inférieur à 25 % en France) [2]. Ces chiffres permettent de visualiser le chemin qu'il reste à parcourir pour remplir ces objectifs. Le recyclage des matériaux, et donc des plastiques, se définit comme « une opération de valorisation par laquelle les déchets sont retraités en substances, matières ou produits aux fins de leur utilisation initiale ou à d'autres fins » [3]. Il se distingue de la réutilisation et du réemploi [3] dans la mesure où les produits issus du recyclage vont de nouveau pouvoir être utilisés comme ressources dans différents domaines (industrie chimique, plasturgie...). On distingue deux grandes familles de procédés de recyclage (figure 1) : le recyclage mécanique, qui concerne les procédés qui ne vont pas majoritairement modifier la chaîne du polymère, et le recyclage chimique, qui au contraire va entraîner une décomposition de la chaîne, conduisant à la formation de molécules plus courtes qui

pourront être soit utilisées pour redonner des polymères (recyclage en boucle fermée), soit valorisées dans l'industrie (en particulier en pétrochimie).

Cet article décrit les principaux procédés développés dans ces deux familles, dresse l'état des lieux des technologies actuellement disponibles, et identifie les principaux enjeux que la communauté scientifique, mais pas uniquement, devra relever dans les années à venir.

#### Le recyclage mécanique : une solution déjà bien établie avec des enjeux toujours d'actualité

Le recyclage mécanique consiste à convertir les déchets en une matière première de seconde génération, également appelée matière de seconde fusion. Ce type de recyclage peut s'appliquer aux déchets de fabrication – on parle alors de recyclage primaire – et aux déchets de post-consommation – on parle alors de recyclage secondaire (figure 1). Avant de subir l'étape de régénération, qui consiste généralement à réaliser une extrusion de la matière de manière à permettre une utilisation ultérieure sous forme de granulés, les déchets vont subir un certain nombre d'étapes ayant pour objectif de préparer la matière (opérations de broyage, lavage et tri). Ces différentes étapes vont conditionner un certain nombre de propriétés du polymère recyclé, et donc les domaines d'applications dans lesquels cette matière pourra être valorisée.

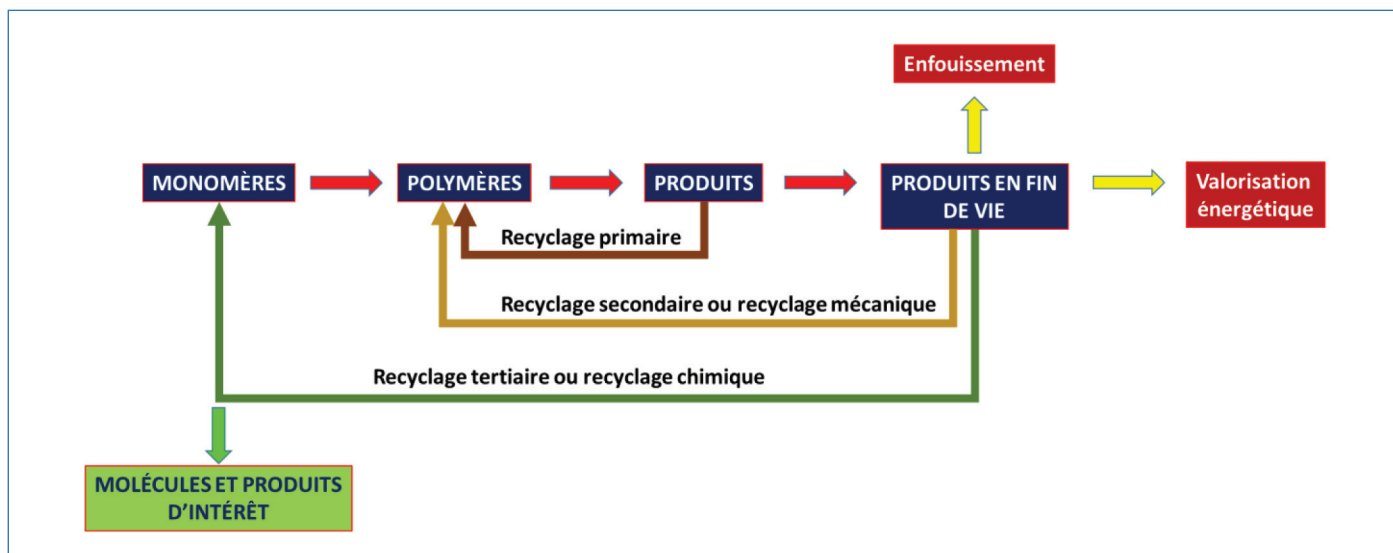


Figure 1 - Représentation schématique des différentes voies de valorisation des déchets plastiques.

Cependant, même si ces opérations sont réalisées de manière pertinente et adaptée au gisement concerné ainsi qu'à l'utilisation finale, plusieurs problèmes propres aux plastiques et à ce mode de recyclage ne peuvent être évités, ce qui explique en partie pourquoi le taux de matière plastique recyclée est faible si on le compare à d'autres matériaux tels que le verre ou les métaux.

Dans un premier temps, une dégradation des chaînes de polymère peut avoir lieu, soit au cours de la régénération de la matière, soit lors de la phase d'usage des polymères. Cette modification de la longueur des chaînes va affecter les propriétés du polymère recyclé, qui sont ainsi généralement en deçà des propriétés des polymères vierges. Pour limiter ce phénomène, plusieurs approches peuvent être suivies. Une solution consiste à ajouter, lors de l'étape de régénération, des additifs stabilisants thermiques et/ou des anti-UV et/ou des antioxydants. Une seconde approche consiste à diluer les granulés issus de polymères recyclés à de la matière vierge. Enfin, une dernière solution est d'utiliser des allongeurs de chaînes qui sont des molécules multifonctionnelles susceptibles de réagir avec les bouts de chaînes, conduisant à une augmentation de la taille de ces dernières. Cette approche a particulièrement été étudiée dans le cas des polyesters et plus particulièrement du PET (poly(éthylène téréphtalate)).

D'autre part, même si les opérations de tri des plastiques (flottaison, tri optique, triboélectricité...) basées sur différentes propriétés physico-chimiques des polymères sont de plus en plus performantes, la séparation n'est pas toujours totale, ce qui conduit à devoir traiter des polymères en mélange. L'étape de tri peut de plus représenter un coût important lorsqu'on recherche un niveau de pureté élevé, conduisant de fait à un questionnement relatif à la rentabilité économique du recyclage de matière à faible valeur ajoutée. D'autre part, certains usages amènent à la fabrication d'objets complexes (films multicouches par exemple) et la séparation des différents polymères n'est pas triviale. Ainsi, le recyclage de polymères en mélange doit être envisagé. Cependant, ce type de recyclage conduit la plupart du temps à des matériaux peu intéressants. En effet, les polymères sont pour la plupart incompatibles et l'ajout d'agents compatibilisants doit dans ce cas être envisagé pour permettre une valorisation matière de ces matériaux. Différentes voies de compatibilisation plus ou moins innovantes sont rapportées dans la

littérature : greffage de longues chaînes [4], ajout de divers agents compatibilisants (comme par exemple le polypropylène greffé anhydride maléique, PPgAM) [5], de différents comonomères (éthylène-propylène-diène, éthylène-propylène, PE-g-(2-méthyl-1,3-butadiène) [6]. Cependant, malgré une meilleure adhésion entre polymères et un affinement des morphologies lié à la compatibilisation des mélanges, les propriétés mécaniques des matières recyclées demeurent bien souvent inférieures à celles des matières vierges. De plus, cette approche conduit également à une augmentation du coût des matériaux recyclés.

Enfin, une dernière problématique associée au recyclage mécanique des polymères concerne la présence de polluants ou impuretés liés à la fois à la formulation initiale des matières plastiques et à leur usage. La présence de polluants dans les matières recyclées est indéniablement un des freins majeurs à leur utilisation dans différents secteurs tels que l'emballage alimentaire par exemple. Ces polluants peuvent être relargués au cours de leur nouvel usage, compromettant ainsi l'utilisation de la matière recyclée pour certaines applications. Dans le domaine de l'alimentaire en particulier, le PET est la seule matière recyclée réutilisée dans des emballages actuellement en France. Le premier procédé de recyclage du PET pour applications alimentaires a été validé dès 1991 aux États-Unis. Aujourd'hui, plusieurs technologies permettent de décontaminer le PET. Ces procédés reposent sur une étape de désorption thermique (entre 180 et 220 °C) sous vide ou sous gaz inerte suivie d'une polymérisation à l'état solide, sachant que la matière PET à recycler a été préalablement triée, broyée et lavée. Malheureusement, les techniques développées pour le PET ne sont pas suffisantes pour dépolluer les polyoléfines. Quelques études ont montré que l'utilisation d'un fluide (en particulier du CO<sub>2</sub> à l'état supercritique) pour l'extraction des molécules polluantes est une voie prometteuse pour dépolluer les polyoléfines « post-consommées » [7].

Ainsi, le développement de procédés de dépollution apparaît comme un défi majeur qu'il s'agira de relever dans les années à venir afin d'augmenter les domaines d'application des matériaux recyclés. Une autre problématique, associée à cette dernière, concerne le développement d'outils analytiques permettant de mieux caractériser ces polluants, souvent non maîtrisés et dont la nature peut être très variable. Différentes techniques chromatographiques sont employées

dans ce cadre. Cependant, du fait de la faible concentration de ces polluants et de leur hétérogénéité, des techniques d'extraction, de séparation et d'analyse doivent être développées [8].

Il est à noter que, en dehors du recyclage mécanique consistant à régénérer la matière par extrusion, le recyclage des polymères en solution est également une solution envisageable. Ce procédé consiste à solubiliser un polymère en particulier, puis à le récupérer par précipitation ou évaporation du solvant. La difficulté principale concerne l'utilisation de solvants qui conduit à des problèmes de sécurité (risque d'inflammation, toxicité des solvants...). Cette approche a cependant permis à la société Solvay de mettre au point un procédé de dissolution sélective du PVC, le procédé Vinyloop®, qui a atteint le stade industriel [9].

## Le recyclage chimique : la solution pour atteindre 100 % de recyclage ?

Le recyclage chimique est un type de valorisation qui consiste à convertir les déchets plastiques en molécules d'intérêt réutilisables dans l'industrie. Il peut s'agir de monomères qui pourront redonner des polymères : on parle alors de dépolymérisation. Le recyclage chimique peut également conduire à la formation de molécules d'intérêt autres que les monomères. À titre d'exemple, il est possible à partir de PVC d'obtenir de l'acide chlorhydrique qui pourra être utilisé dans l'industrie des produits chlorés. Différents procédés peuvent être mis en œuvre pour le recyclage chimique, la pyrolyse et la solvolysse étant les plus décrits dans la littérature.

### La solvolysse

La solvolysse est basée sur l'utilisation d'un solvant, jouant également le rôle de réactif. On trouve différents procédés ayant recouru à l'eau (hydrolyse), au méthanol (méthanolyse) ou encore au glycérol (glycolyse). La solvolysse s'applique principalement aux polymères issus de polycondensation et, contrairement au recyclage mécanique, elle permet d'obtenir des produits suffisamment purs pour envisager une large gamme d'applications, dont l'emballage alimentaire. Certains

de ces procédés ont atteint le stade industriel. À titre d'exemple, la société Econyl [10] commercialise un polyamide issu du recyclage chimique de déchets post-consommés. Pour ce qui concerne le PET, d'autres initiatives telles que celles des sociétés Teijin (ECOPET®) [11] ou Sabic [12] peuvent également être mentionnées.

La solvolysse du PET est étudiée depuis une vingtaine d'années environ. La réaction de polymérisation du PET étant réversible, en se plaçant dans des conditions opératoires adéquates, il est possible de réaliser une dépolymérisation du PET qui conduit, selon la solvolysse envisagée et les conditions utilisées, à différents types de molécules (monomères, oligomères...) (figure 2). Cette réaction a généralement lieu en présence d'un catalyseur et à température modérée. L'utilisation de micro-ondes permet de réduire considérablement le temps de réaction. Kržan fut le premier à étudier la glycolyse et la méthanolyse du PET assistée par micro-ondes [13]. Il a pu montrer qu'en présence d'un catalyseur basique ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  et  $\text{NaOCH}_3$ ) à des températures d'environ 200-240 °C et une pression de 100 et 160 kPa, une irradiation aux micro-ondes constante à 500 W et un temps de réaction de 5 min permettent une dépolymérisation totale du PET. La solvolysse peut aussi être réalisée en condition subcritique ou supercritique, ce qui conduit également à modifier la cinétique de réaction de dépolymérisation [14].

D'autre part, l'organocatalyse a été mise à profit dans le domaine du recyclage des matériaux polymères [16]. Cette approche permet d'éviter la problématique de séparation des catalyseurs, souvent à base métallique, avec les produits issus de la solvolysse. Elle représente donc une stratégie prometteuse qui pourrait profiter grandement à la transition d'une économie linéaire à une économie circulaire plus respectueuse de l'environnement. À titre d'exemple, l'utilisation d'acide méthylsulfonique (MSA) en mélange avec du triazabicyclodécène (TBD) a récemment été rapportée comme permettant la dépolymérisation du PET par glycolyse. Une simple opération de recristallisation en milieu aqueux permet d'obtenir du bis(hydroxyéthyl) téréphtalate (BHET) de pureté suffisante pour permettre une repolymérisation en PET [17].

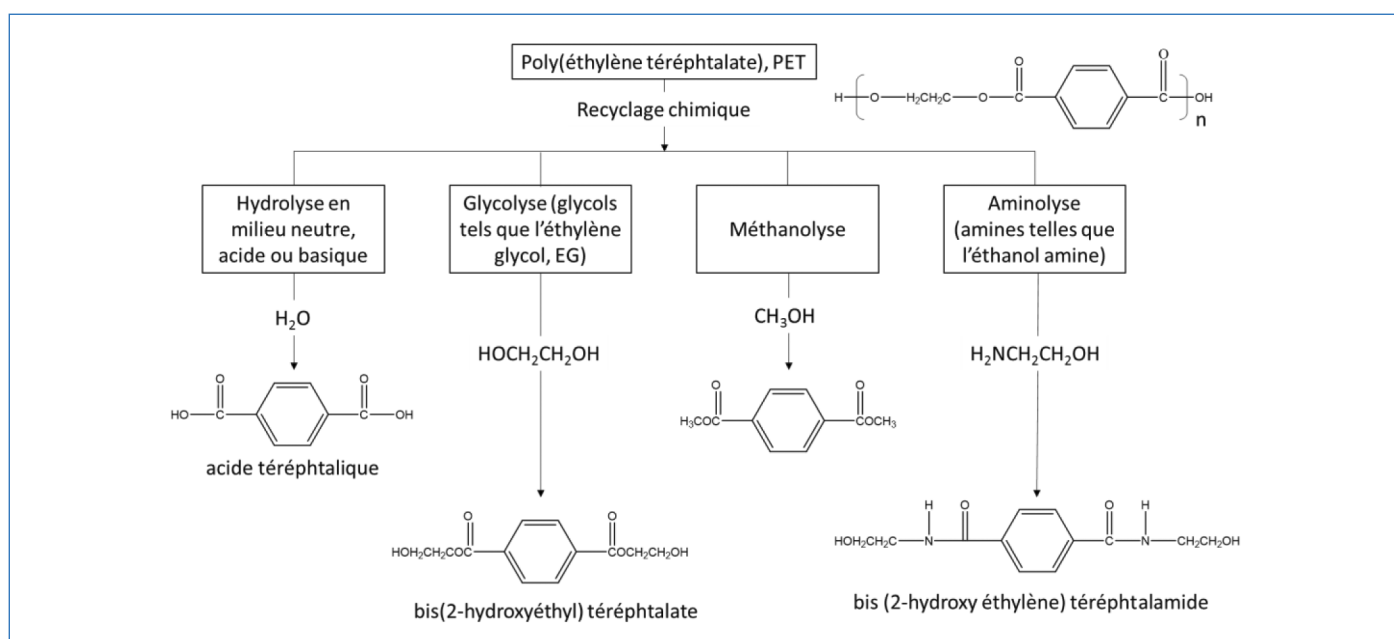


Figure 2 - Principales réactions de solvolysse du PET (adaptée de [15]).

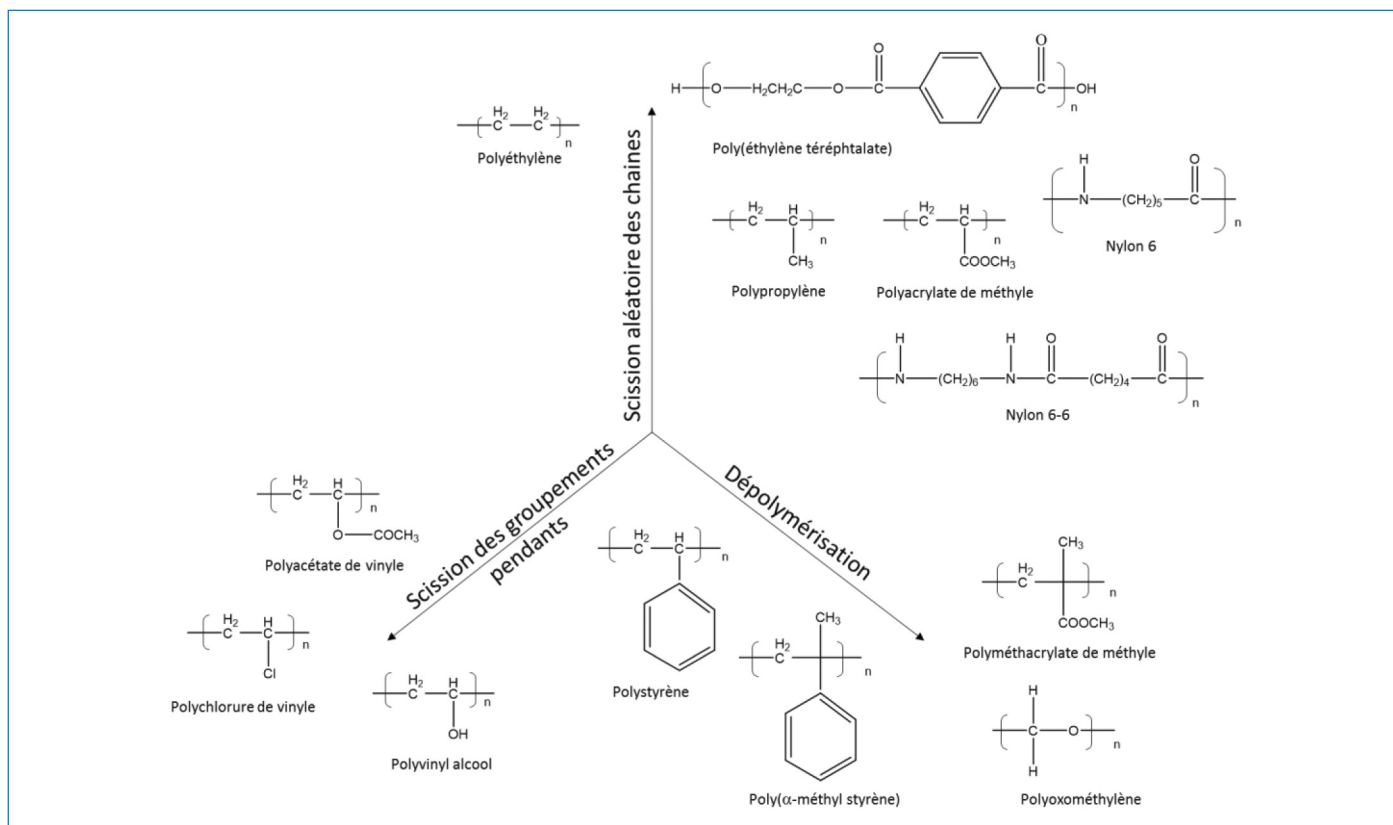


Figure 3 - Principaux modes de décomposition thermique des polymères.

Enfin, plus récemment, la dépolymérisation enzymatique du PET a fait l'objet d'une attention particulière. À titre d'exemple, Tournier *et coll.* ont rapporté qu'une enzyme obtenue à partir de *Ideonella sakaiensis strain 201-F6* permet en 10 h d'obtenir une dépolymérisation du PET pouvant atteindre 90 %, présentant ainsi une productivité multipliée par 100 par rapport aux données actuelles de la littérature du domaine [18]. La faisabilité d'un recyclage en boucle fermée grâce à ce procédé a pu être démontrée puisqu'une collaboration entre Carbios, Toulouse Biotechnology Institute (TBI) de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse et le Critt Bio-Industries a permis de produire de nouvelles bouteilles à partir de déchets de PET selon ce protocole [15, 19].

### La pyrolyse

La pyrolyse, quant à elle, consiste à craquer les molécules en l'absence d'oxygène à une température généralement comprise entre 300 et 900 °C. Étymologiquement, le terme « pyrolysis » vient de « pyro », le feu, et « lysis », la séparation. Le terme thermolyse est également employé comme synonyme. La pyrolyse de matériaux conduit à trois fractions principales :

- une phase gazeuse composée d'hydrocarbures légers ;
- une phase condensable contenant des chaînes plus longues (des cires sont parfois également obtenues, notamment dans le cas de la pyrolyse du polyéthylène) ;
- et enfin un résidu solide (également appelé « char ») contenant une grande quantité de carbone.

Au cours de ce procédé, le polymère subit une augmentation de température, ce qui va, en fonction de sa nature, pouvoir conduire à différentes réactions. En effet, le polymère peut subir une réaction de dépolymérisation, de scission aléatoire de chaînes, ou encore de scission des groupements pendants (figure 3). Selon le type de réaction qui aura lieu, la pyrolyse pourra donc être employée pour recycler le polymère en

boucle fermée (par exemple dans le cas du PMMA ou du PS) ou conduira à des molécules d'intérêt qui trouveront une application dans le domaine de l'industrie chimique (HCl provenant par exemple de la pyrolyse du PVC). La pyrolyse thermique des polyoléfines conduit à la formation d'un mélange complexe de molécules, actuellement principalement valorisé sous forme d'une huile de pyrolyse pouvant être retraitée et raffinée afin d'obtenir une base pétrochimique du type naphta ou plus généralement des polyoléfines à chaînes C5-C10. La pyrolyse thermique présente cependant certains inconvénients limitant souvent le développement de ce procédé : une température élevée et donc un coût énergétique élevé, une production de phase liquide impure, d'où la nécessité d'une étape de purification, et également la production d'une grande quantité de coke [20].

L'utilisation de la pyrolyse catalytique permet d'éviter un certain nombre de ces inconvénients. En effet, l'utilisation d'un catalyseur permet de réduire la température de pyrolyse, d'économiser de l'énergie et permet la conversion des déchets plastiques en liquide de meilleure qualité. De plus, en fonction du catalyseur choisi, il est possible de favoriser la production d'une distribution plus restreinte de composés, ce qui peut ainsi favoriser la production d'un produit d'intérêt spécifique tel que les oléfines ou les aromatiques. Plusieurs types de catalyseurs peuvent être utilisés pour améliorer la performance de la pyrolyse comme les zéolithes (ZSM-5, LA H-Y, FCC catalysts), la boue rouge, les silices ou encore des mélanges  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La présence de sites acides dans ces catalyseurs et en particulier dans les zéolithes va favoriser le craquage des oléfines comme illustré en figure 4.

Plusieurs entreprises chimiques majeures (BASF, Braskem, Clariant, Dow, Ineos ou encore Sabic) ont investi dans le recyclage chimique et dans la pyrolyse en particulier [21]. À titre d'exemple, on peut citer l'initiative d'Ineos qui

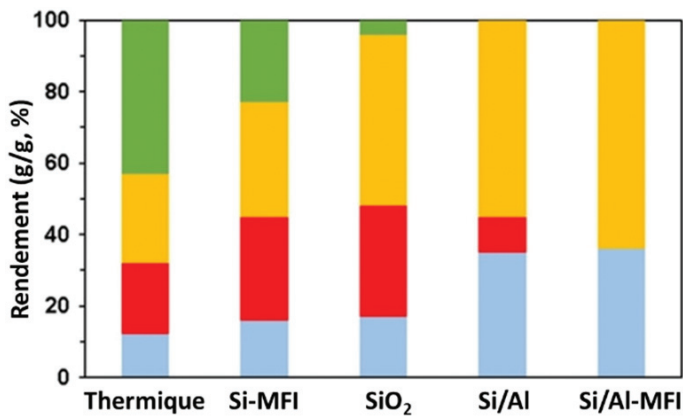


Figure 4 - Distribution des différentes fractions (bleu : condensable ; rouge : cire ; jaune : gaz ; vert : solide) obtenues lors de la pyrolyse thermique et catalytique du PE en présence de différents catalyseurs (SiO<sub>2</sub> : silice amorphe ; Si/Al : aluminosilicate amorphe ; Si-MFI : silicalite de structure MFI ; Si/Al-MFI : zéolithe de type ZSM-5) (adapté de [22]).

s'intéresse à la pyrolyse du polystyrène de manière à permettre un recyclage en boucle fermée.

### Et les composites dans tout cela ?

Les matériaux composites représentent une famille croissante de matière plastique, avec pour certains d'entre eux des niveaux de performance et un coût particulièrement élevés. Le recyclage de ces matériaux complexes jusqu'à présent très peu développé devient économiquement rentable lorsque l'on s'intéresse aux composites à base de fibres de carbone. Ainsi, le recyclage de ce type de matériaux attire de plus en plus l'attention.

Le recyclage des composites et en particulier des composites à base de matrices thermodures est très complexe (figure 5). En effet, du fait de sa structure tridimensionnelle et de son comportement vis-à-vis d'une augmentation de température, le recyclage mécanique de ce type de polymère n'est pas envisageable, que ce soit par voie physique (extrusion) ou par dissolution. Le simple broyage des composites est possible mais conduit à un produit de faible valeur (poudres ou matériaux fibreux). Le recyclage des matériaux composites à matrice thermodure se limite ainsi à des réactions de décomposition chimique des chaînes, que ce soit par solvolyse ou par pyrolyse.

En ce qui concerne les procédés de solvolyse, ces derniers ont principalement été développés dans l'objectif de récupérer les fibres. Les conditions opératoires étant relativement sévères (haute pression, haute température, acidité du milieu...), elles ont pour conséquence la décomposition de la matrice en un mélange complexe de produits chimiques difficilement valorisable. De manière similaire à la solvolyse des thermoplastiques, la solvolyse des composites peut être conduite en présence de catalyseurs. Les alcools (méthanol, éthanol, propanol), l'acétone et l'eau supercritique sont des solvants décrits dans la littérature pour la solvolyse des composites [23]. Les alcools présentent des températures et pressions au point critique inférieures à celles de l'eau (P<sub>c</sub> variant de 4 à 6 Mpa et T<sub>c</sub> de 300 à 450 °C contre P<sub>c</sub> = 22,1 Mpa et T<sub>c</sub> = 374 °C pour l'eau pure), réduisant de ce fait le coût du procédé. La solvolyse conduit à récupérer des fibres très peu dégradées et présentant par conséquent de très bonnes propriétés.

Les déchets de composites à base de fibres de carbone et de fibres de verre ont également fait l'objet d'études considérant la pyrolyse comme moyen pour décomposer thermiquement la matrice et ainsi régénérer les fibres. La température est généralement comprise entre 450 et 700 °C et différents procédés ont atteint un développement industriel – par exemple ELG Carbon Fibre Ltd (R.-U.), Materials Innovation Technologies (E.-U.) ou CFK Valley Stade Recycling GmbH & Co (All.) [24]. Cependant, les performances des fibres obtenues par ce type de procédé sont souvent en deçà de celles obtenues pour des fibres issues de procédés de solvolyse.

Sanchez *et coll.* ont comparé les procédés de recyclage par pyrolyse et par solvolyse (en présence d'acide peracétique) de composites à base de matrice époxy renforcés par des fibres de carbone [25]. Ils ont pu montrer que la pyrolyse est un moyen efficace de valorisation des fibres même si après pyrolyse, les fibres présentent quelques défauts et que de la résine reste en partie présente sur les fibres. Dans le cas de la solvolyse, il n'a pas été possible de fabriquer de nouveau un composite en utilisant les fibres régénérées. L'hypothèse d'une action négative du catalyseur empêchant la réticulation totale de la résine lors de l'étape de fabrication du composite à partir de fibres recyclées a été proposée.

Ainsi, le recyclage des composites, et en particulier des composites à matrices thermodures, reste à l'heure actuelle encore très peu développé à l'échelle industrielle et des

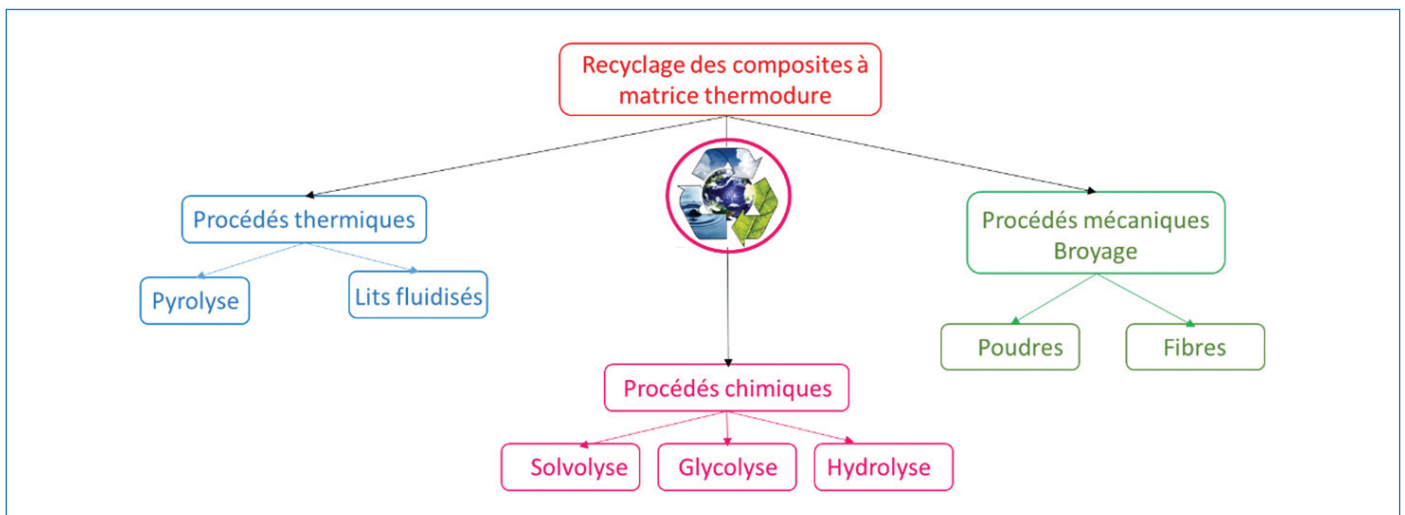


Figure 5 - Représentation schématique des différentes voies de valorisation des composites.

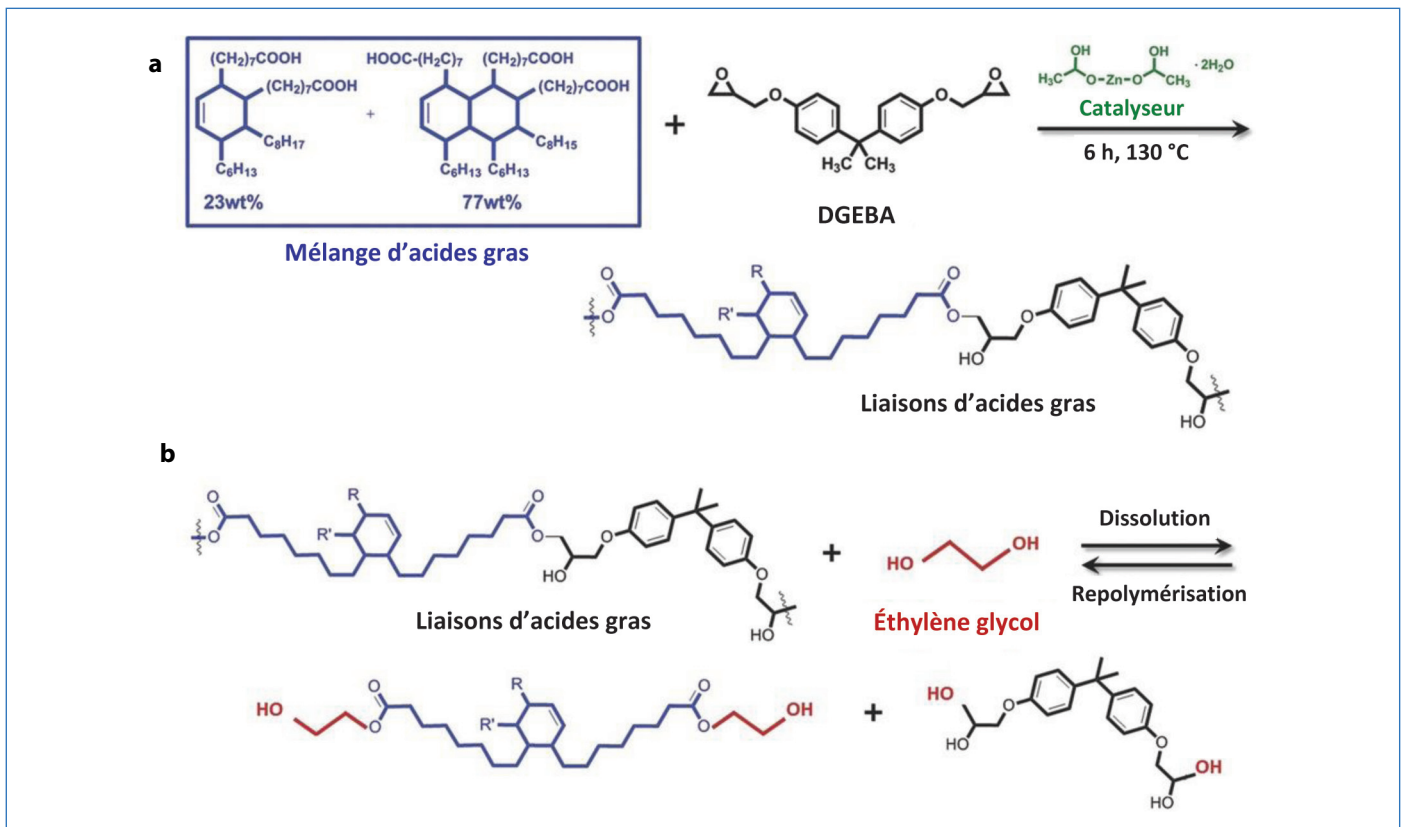


Figure 6 - a) Réaction de formation du réseau époxy et b) réaction de dissolution et de repolymérisation de la résine époxy. DGEBA : (diglycidyl éther de bisphénol A) (d'après [26]).

innovations dans ce domaine sont nécessaires du fait de l'utilisation croissante de ces matériaux.

### L'écoconception des plastiques : la solution de demain ?

Comme cela a été décrit ci-dessus, le recyclage des polymères et composites est complexe et un certain nombre de problématiques permet en partie d'expliquer pourquoi le taux de recyclage de cette famille de matériaux reste faible. Même si les développements réalisés ces dernières années dans ce domaine permettent de mettre en place industriellement des procédés de recyclage, il s'agira à l'avenir de concevoir des polymères en prenant en compte le fait que ce matériau va devenir un déchet en fin de vie. Cette approche que l'on peut qualifier d'écoconception fait partie intégrale de l'économie circulaire, tout comme le recyclage. Ainsi, comme une batterie se charge et se décharge théoriquement à l'infini, les chimistes des polymères devraient concevoir dans le futur des plastiques qui pourraient être polymérisés, dépolymérisés, puis repolymérisés avec des changements minimes dans leur quantité ou leurs propriétés finales.

À titre d'exemple, une approche originale d'écoconception de matériaux composites renforcés par des fibres de carbone a récemment été proposée par Yu *et coll.* [26]. La méthode repose sur la dissolution et la repolymérisation d'une matrice époxy dans l'éthylène glycol (EG) par réaction de transestérification se produisant à haute température (figure 6).

Lorsque le composite est immergé dans l'éthylène glycol (EG), ses groupements hydroxyle participent aux réactions de transestérification, ce qui conduit à la rupture des longues chaînes de polymère. La réaction inverse (c'est-à-dire la repolymérisation) peut également se produire, mais lorsque l'EG est en excès, la réaction de dissolution domine. Par

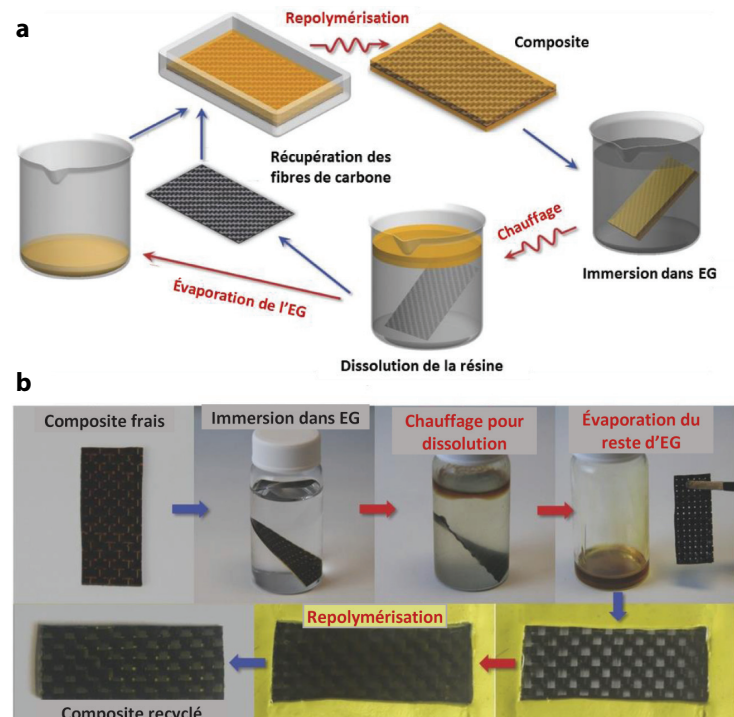


Figure 7 - Présentation schématique du procédé de recyclage des composites (a) et illustrations des matériaux et solutions (b) (d'après [26]).

conséquent, lorsqu'une quantité suffisante d'EG est présente, la dépolymérisation a principalement lieu et le réseau époxy peut être complètement dissous (figure 7a). Il est alors possible de récupérer les fibres de carbone et, après avoir éliminé l'EG en excès, les monomères permettant la réaction de repolymérisation. On obtient alors un composite 100 % recyclé (figure 7b).

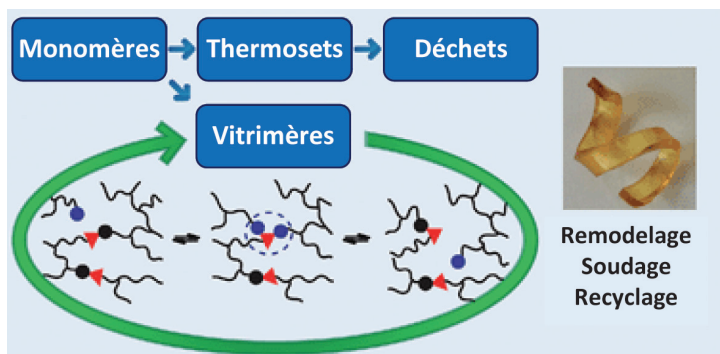


Figure 8 - Réseaux covalents adaptables basés sur un mécanisme d'échange associatif (d'après [27]).

D'autre part, dans le domaine des matrices thermodures, une approche consiste à inclure dans le réseau tridimensionnel des liaisons covalentes réversibles permettant un recyclage mécanique de ces matrices réticulées. Ces matériaux, appelés vitrimères, possèdent en effet un réseau chimique permanent, mais dont la topologie peut se réarranger grâce à des réactions d'échanges qui ne modifient pas le nombre de liaisons (figure 8). Différents types de liaisons échangeables ont été envisagés tels que, à titre d'exemple, des réactions de Diels-Alder, des réactions de transestérification ou encore des échanges de ponts disulfure [27]. Cette approche apparaît très pertinente mais le coût de ces matrices et le manque de connaissances sur ces systèmes développés très récemment font que ces matériaux restent encore peu utilisés industriellement à ce jour.

### En conclusion, une problématique complexe à relever

Cette revue non exhaustive des différents procédés de recyclage des polymères met clairement en évidence la complexité de la problématique. Un certain nombre de verrous scientifiques devront être levés dans les années à venir afin d'augmenter à la fois le taux de plastiques recyclés et le taux de recyclés dans la demande en matière plastique. En ce qui concerne le recyclage mécanique, répondre à la problématique des polluants apparaît crucial. Les initiatives dans ce domaine sont nombreuses et les enjeux concernent à la fois le domaine des procédés mais également le développement d'outils analytiques permettant de mieux appréhender cette problématique. Le recyclage chimique est quant à lui très peu développé au stade industriel. Les nombreuses études menées à l'échelle du laboratoire devront dans les années à venir démontrer leur faisabilité à plus grande échelle ainsi que leur rentabilité économique, tout en validant leur faible empreinte sur l'environnement. Dans ce cadre, les procédés utilisant les micro-ondes, les fluides supercritiques ou encore les biotechnologies apparaissent prometteurs et des réalisations concrètes arrivent actuellement sur le marché (telles que par exemple l'initiative entre Carbios, le CRITT Bio-Technologies et Toulouse Biotechnology Institute portant sur le recyclage par catalyse enzymatique du PET, ou encore Pyrowave, initiative portant sur l'utilisation des micro-ondes pour le recyclage par pyrolyse du PS). Les objectifs européens visant un taux de plastique recyclé en 2030 de 50 % et l'ambition française d'un taux de plastique recyclé de 100 % en 2025 peuvent paraître très difficilement atteignables, mais ces objectifs permettent de susciter un certain nombre d'initiatives qui, dans tous les cas, devraient contribuer dans les années à venir à une meilleure valorisation des matières plastiques en fin de vie.

Les sites Internet ont été consultés le 25 septembre 2020.

- [1] [https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/fr/IP\\_18\\_5](https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/fr/IP_18_5); [https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal\\_fr](https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_fr)
- [2] [www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics\\_the\\_facts\\_2018\\_AF\\_web.pdf](http://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf)
- [3] Glossaire des termes usuels du recyclage et de la valorisation à l'usage des industriels et de leurs interlocuteurs « réglementaires », 2<sup>e</sup> éd., Association Alliance Chimie Recyclage, **2014**, [www.fnade.org/ressources/\\_pdf/11/305,GLOSSAIRE-2ACR-du-recyclage-et-de-la.pdf](http://www.fnade.org/ressources/_pdf/11/305,GLOSSAIRE-2ACR-du-recyclage-et-de-la.pdf)
- [4] F. Kamleitner *et al.*, Upcycling of polypropylene: the influence of polyethylene impurities, *Polym. Eng. Sci.*, **2017**, *57*, p. 1374-1381, <https://doi.org/10.1002/pen.24522>.
- [5] K.B. Adhikary, S. Pang, M.P. Staiger, Dimensional stability and mechanical behaviour of wood-plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE), *Compos. Part B: Eng.*, **2008**, *39*, p. 807-815, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2007.10.005>.
- [6] S. Bertin, J.-J. Robin, Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends, *Eur. Polym. J.*, **2002**, *38*, p. 2255-64, [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00111-8](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00111-8).
- [7] A. Ben Said *et al.*, Modeling of supercritical CO<sub>2</sub> extraction of contaminants from post-consumer polypropylene: solubilities and diffusion coefficients in swollen polymer at varying pressure and temperature conditions, *Chem. Eng. Res. Des.*, **2017**, *117*, p. 95-109, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.10.020>; A. Ben Said *et al.*, Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of contaminants from polypropylene intended for food contact: effects of contaminant molecular structure and processing parameters, *J. Supercrit. Fluids*, **2016**, *110*, p. 22-31, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.12.010>.
- [8] R. Demets *et al.*, Development and application of an analytical method to quantify odour removal in plastic waste recycling processes, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2020**, *161*, 104907, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104907>.
- [9] A. Scott, Solvay rolls out PVC technology, *Chemical Week*, **2002**, *164*, p. 121-122.
- [10] [www.econyl.com](http://www.econyl.com)
- [11] <https://ecopet.info/en>
- [12] [www.plasticstoday.com/materials/sabics-depolymerization-technology-said-extend-useful-life-pet-bottles](http://www.plasticstoday.com/materials/sabics-depolymerization-technology-said-extend-useful-life-pet-bottles)
- [13] A. Kržan, Poly(ethylene terephthalate) glycolysis under microwave irradiation, *Polym. Adv. Technol.*, **1999**, *10*, p. 603-606, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1581\(199910\)10:10<603::AID-PAT914>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1581(199910)10:10<603::AID-PAT914>3.0.CO;2-V).
- [14] B.-K. Kim *et al.*, Depolymerization of polyethyleneterephthalate in supercritical methanol, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, *81*, p. 2102-08, <https://doi.org/10.1002/app.1645>.
- [15] D.S. Achilias, Polymer degradation under microwave irradiation, in *Microwave-assisted Polymer Synthesis, Advances in Polymer Science*, R. Hoogenboom, U. Schubert, F. Wiesbrock (eds), vol. 274, Springer, **2014**, p. 309-346.
- [16] C. Jehanno *et al.*, Organocatalysis for depolymerisation, *Polym. Chem.*, **2019**, *10*, p. 172-186, <https://doi.org/10.1039/C8PY01284A>.
- [17] C. Jehanno *et al.*, Organocatalysed depolymerisation of PET in a fully sustainable cycle using thermally stable protic ionic salt, *Green Chem.*, **2018**, *20*, p. 1205-12, <https://doi.org/10.1039/C7GC03396F>.
- [18] V. Tournier *et al.*, An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles, *Nature*, **2020**, *580*, p. 216-219, <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2149-4>.
- [19] [www.insa-toulouse.fr/fr/actualites/publication-dans-nature-developpement-d-une-nouvelle-enzyme-pour-recycler-les-dechets-plastiques-pet-en-de-nouvelles-bouteilles.html](http://www.insa-toulouse.fr/fr/actualites/publication-dans-nature-developpement-d-une-nouvelle-enzyme-pour-recycler-les-dechets-plastiques-pet-en-de-nouvelles-bouteilles.html)
- [20] R. Miandad *et al.*, Catalytic pyrolysis of plastic waste: a review, *Process Saf. Environ. Prot.*, **2016**, *102*, p. 822-838, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.022>.
- [21] Chemical recycling: staying in the loop, *Film and Sheet Extrusion*, avril **2020**, p. 37-45.
- [22] S. Klaimy *et al.*, Flash catalytic pyrolysis of polyethylene over (alumino)silicate materials, *ChemCatChem*, **2020**, *12*, p. 1109-16, <https://doi.org/10.1002/cctc.201901819>.
- [23] S. Kumar, S. Krishnan, Recycling of carbon fiber with epoxy composites by chemical recycling for future perspective: a review, *Chem. Pap.*, **2020**, *74*, p. 3785-3807, <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01198-y>.
- [24] C. Delavelle, B. de Caever, Recyclage chimique des déchets plastiques : état de l'art et avis d'experts, Étude RECORD 13-0242/1A, **2015**, [www.record-net.org/storage/etudes/13-0242-1A/Rapport/Rapport\\_record13-0242\\_1A.pdf](http://www.record-net.org/storage/etudes/13-0242-1A/Rapport/Rapport_record13-0242_1A.pdf)
- [25] Q. Sanchez *et al.*, Evaluation of methodology for the carbon fibre recycling, *Proceedings of the 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus*, **2020**, 9039382, p. 2178-83.
- [26] K. Yu *et al.*, Carbon fiber reinforced thermoset composite with near 100% recyclability, *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, *26*, p. 6098-6106, <https://doi.org/10.1002/adfm.201602056>.
- [27] W. Dimesse, J.M. Winne, F.E. Du Prez, Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, p. 30-38, <https://doi.org/10.1039/C5CC02223A>.

**Sophie DUQUESNE,**

Professeure à l'Université de Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, UMR 8207 - UMET (Unité Matériaux et Transformations), Lille.

\*sophie.duquesne@univ-lille.fr