

Contribution de la chimie au recyclage mécanique des plastiques

Par Dr. Arnaud Parenty, directeur scientifique et innovation 2ACR et maître de conférences associé à l'Université de Lille et par Claire Dadou-Willmann, Délégué général de 2ACR

Résumé

L'Europe dans le cadre de sa stratégie plastique, et la France, au travers de sa feuille de route économie circulaire ont formulé des objectifs quantitatifs très importants en termes d'intégration de matières plastiques recyclées (MPR).

Pour atteindre ces objectifs, un des freins clés identifié est le niveau de qualité des MPR, qui doit être compatible avec les cahiers des charges des transformateurs et des donneurs d'ordres.

Cet article propose un état des lieux des différentes technologies « chimiques » existantes ou à l'étude qui pourront contribuer à améliorer la qualité des matières plastiques recyclées **mécaniquement (99% aujourd'hui)**.

Après avoir détaillé les méthodes chimiques complémentaires aux tris « classiques » déjà mis en œuvre, seront explorées les différentes méthodes pour augmenter les propriétés mécaniques et sensorielles, faciliter la conformité réglementaire et intégrer des attendus du recyclage dans l'écoconception.

Même si la majorité des procédés évoqués sont encore au stade de pilote et si plusieurs années de développement seront encore nécessaires pour qu'ils atteignent le stade industriel, le nombre et la diversité des exemples proposés montrent le dynamisme des études et des réflexions en cours.

Des travaux collaboratifs entre collecteurs, régénérateurs et utilisateurs potentiels restent cependant nécessaires pour passer de projets de recherche à des pilotes, permettant de réellement prendre en compte les dimensions économique et environnementale.

Un prochain article sera consacré au potentiel des technologies de recyclage chimique.

Table des matières

Introduction	2
Méthodes complémentaires de séparation des matériaux pour augmenter l'efficacité du tri ..	3
Tri des plastiques non liés	3
Séparer les matières intimement liées grâce à la dissolution sélective	4
Augmenter les propriétés mécaniques	7
Compatibilisation des impuretés/mélanges de polymères	7
Extension des chaînes pour gérer la dégradation des polymères lors du recyclage mécanique ...	7
Améliorer les propriétés sensorielles	8
Le désencrage des plastiques	8
La désodorisation des plastiques recyclés	8
La dissolution sélective pour désodoriser et décolorer les plastiques	9
Faciliter la conformité réglementaire	9
Éliminer les substances héritées et interdites	9
Décontaminer les plastiques pour permettre le contact alimentaire	9
Eco-conception et Conception en vue du recyclage mécanique	10
Eco-conception	10
Conception en vue du recyclage mécanique	10
Tableau de synthèse	11
Conclusion	12

Introduction

L'Europe dans le cadre de sa stratégie plastique, et la France, au travers de sa feuille de route économie circulaire ont formulé des objectifs quantitatifs en termes de développement de marché de matières plastiques recyclées.¹

Y répondre nécessitera de disposer de matières plastiques recyclées, dont les propriétés répondent aux cahiers des charges des transformateurs et des donneurs d'ordres.

Cet article a pour objectif de présenter comment la chimie peut contribuer au recyclage des plastiques en facilitant le recyclage mécanique. L'objectif est d'explicitier ce qui se fait déjà et de donner un aperçu des développements explorés actuellement, **généralement encore au sein des laboratoires**.

Ce document prospectif s'adresse tout d'abord aux acteurs de la chaîne de valeur, pour avoir une vue globale et transversale des développements et des pistes de travail en cours. Il pourrait être aussi un point de départ pour une réflexion sur un outil/ process de régénération.

Enfin cette revue de technologies contributrices au recyclage mécanique est un élément important de la démarche d'acculturation que 2ACR met en place, tant pour les industriels que pour le monde de l'éducation/ formation et recherche.

Rappel sur les différents stades de la transformation d'un produit en fin de vie en des matières plastiques recyclées aptes pour la fabrication d'un produit.

Aujourd'hui, le recyclage des plastiques en Europe est réalisé à plus de 99% par voie mécanique.

Ce recyclage se fait de façon schématique en trois stades :

1. Un stade de **transformation d'un produit en fin de vie en flux de déchets de différentes natures/ différents matériaux**. Une fois séparés des éléments métalliques et autres, il reste un flux de déchets de fragments plastiques de taille plus ou moins importante.
2. Un stade de **séparation de ces flux de fragments plastiques** en flux de plastiques de même nature,
3. Un stade de **régénération de ces fragments plastiques** pour obtenir une matière plastique recyclée apte à la transformation et à l'utilisation pour la fabrication de nouveaux produits.

Tous ces stades peuvent combiner différentes techniques, mises en œuvre par les industriels impliqués successivement dans la chaîne de valeur.

1. Pour le premier stade, il s'agit généralement de techniques de démantèlement, de broyage pour réduire la taille des particules et désolidariser les différents matériaux, et aussi de tri, de lavage...

En sortie, on obtient des matières de natures différentes (métaux ferreux, métaux non ferreux, bois, plastiques...), avec des impuretés de l'ordre du « pourcent ».

2. Le deuxième stade permet d'obtenir des flux de fragments plastiques séparés par types de résines (PP, PEBD, PEHD, PS, PET, PVC...). Les méthodes de tri utilisées sont le tri densimétrique (y compris la flottaison), le tri optique (UV/visible, Infrarouge ou rayon X). Dans certains cas il peut aussi être électrostatique ...

Les produits obtenus sont encore des fragments de plastique, mais pratiquement homogènes, en termes de résine.

Ces deux premières étapes permettent, de façon schématique, de séparer les fragments de plastique des impuretés métalliques, alimentaires, papiers, autres plastiques.

3. La dernière étape, celle de régénération, permet de passer de ces fragments de plastiques usagés, pratiquement homogènes, à une nouvelle matière, généralement sous la forme de granulés.

Les impuretés sont alors de l'ordre de quelques parties par millions (PPM) !

¹ « La demande de matières plastiques recyclées a quadruplé en Europe, ce qui assure un flux de recettes stable au secteur du recyclage et la sécurité de l'emploi pour sa main-d'œuvre en expansion. » - **Vision à 2030 de la Stratégie Plastiques Européenne Janvier 2018**

La régénération associe elle-aussi plusieurs techniques, qui peuvent être de broyage, pour réduire encore la taille des fragments, le lavage/ séchage, la densification, la micronisation, la granulation, le compoundage...

Tous ces procédés et ces efforts importants permettent d'obtenir des taux de pureté matière élevés (impureté inférieure à 1%) et des matériaux de qualité. Pourtant, cela ne suffit pas toujours pour atteindre les propriétés demandées pour certaines applications. En effet, comme cela a été évoqué dans l'article « Comprendre les plastiques pour les rendre plus circulaire », les sources/origines de « dégradations » des propriétés des plastiques recyclés sont nombreuses :

- Présence d'impuretés résiduelles (traces métalliques ou d'autres résines, anciens additifs maintenant interdits...)
- Dégradation du polymère au cours de sa vie (vieillessement) et au cours de son recyclage (réduction de taille des chaînes polymères par exemple)
- Mélange de différents grades de polymères

Ces éléments vont alors impacter les propriétés mécaniques du matériau, les propriétés d'aspects (visuelles, olfactives...) ou la conformité réglementaire.

Méthodes complémentaires de séparation des matériaux pour augmenter l'efficacité du tri

L'une des premières origines de la dégradation des propriétés mécaniques des plastiques recyclés provient de la présence d'autres matériaux « contaminants », en particulier d'autres plastiques. Le développement de technologies permettant une séparation plus efficace des différents plastiques est donc essentiel.

Tri des plastiques non liés

Optimisation du tri par flottation

De manière générale, les opérations successives de broyage d'un objet permettent de libérer les différents matériaux. Ces matériaux peuvent alors ensuite être séparés par différentes technologies de tri. Pour séparer les différents types de plastiques, les technologies exploitent les différences de densité, de propriétés magnétiques, électrostatiques ou spectroscopiques (UV/visible, IR ou RX).

Dans certains cas, ces technologies ne sont pas suffisamment sélectives ou ne fonctionnent tout simplement pas pour séparer certains mélanges. A titre d'exemple, il est impossible de séparer certains plastiques noirs par les technologies classiques de tri optique. De même, certains plastiques sont difficilement séparables par flottaison, lorsque leurs densités sont trop proches (PS/ABS par exemple).

La **flottation** (froth flotation en anglais ou flottation par moussage) peut alors être utilisée pour faciliter la séparation de ces deux plastiques. Cette technique est notamment utilisée dans le domaine minier pour enrichir certains minerais ou dans le recyclage des papiers pour séparer les encres et colles des fibres.² Le principe de cette séparation repose sur le caractère hydrophile ou hydrophobe des matériaux. Lorsqu'on place un matériau hydrophobe (comme le PS qui a une densité de 1,05) dans l'eau, il coule. Si on injecte des bulles d'air à partir du fond, celles-ci se collent alors à la surface du PS pour « isoler sa surface » de l'eau puisque le PS est un composé hydrophobe, et donc qui n'aime pas l'eau. L'adhésion des bulles d'air à la surface modifie la densité apparente du PS et l'entraîne donc vers le haut. Le PS flotte alors grâce aux bulles d'air collées à sa surface.

Séparer deux plastiques de densité proche dont l'un est hydrophile et l'autre hydrophobe ne pose pas de problèmes puisque les bulles s'attachent à la surface du matériau hydrophobe et donc le font flotter. En revanche, séparer deux plastiques de densité proche comme l'ABS et le PS qui sont tous deux hydrophobes est impossible directement. Il est alors possible d'utiliser une étape de conditionnement chimique de la surface (c'est-à-dire de modification chimique de la surface) d'un des deux plastiques

² Vidéos de principes de la flottation par moussage https://www.youtube.com/watch?v=2hf7bdXOI_4

pour le rendre hydrophile. C'est ce qu'ont proposé des chercheurs chinois en traitant un flux de plastiques issus de DEEE contenant de l'ABS et du PS avec de l'eau de javel (hypochlorite de soude). Ce pré-traitement permet de modifier la surface des particules d'ABS et a donc permis une séparation des deux plastiques, l'ABS restant maintenant au fond et le PS étant entraîné vers le haut par les bulles d'air.³

De nombreux autres exemples sont disponibles dans la littérature scientifique^{4,5}. Pour en savoir plus sur la flottation, une revue de 2015 a fait le point sur l'application de cette technique aux plastiques.⁶

En synthèse, les technologies de flottation sont déjà industrialisées dans l'extraction des métaux ou dans le papier, mais sont encore au stade labo/pilote pour le tri des plastiques.

Intégrer des traceurs pour optimiser le tri optique des plastiques

Dans les technologies de tri optique, la « sélection » des matières se fait sur la base de leur spectre infrarouge, UV ou visible. Cependant, cette technologie ne permet pas, par exemple, de distinguer un PP chargé d'un PP non chargé. Il est également impossible de distinguer un plastique de grade alimentaire d'un grade non alimentaire. Dans ce cas, l'ajout de marqueurs ou de traceurs prend tout son sens. Il s'agit alors d'ajouter cet additif dans de faibles quantités (de l'ordre du ppm) au plastique que l'on souhaite reconnaître pour qu'il soit « marqué » et donc « traçable ». Ces additifs peuvent être des composés organiques ou de terres rares ayant des propriétés très spécifiques notamment en termes de fluorescence. Ils doivent, entre autres, être stables, non toxiques, compatibles avec la résine et le matériau à marquer et détectables en très faible quantité.

En France, ce type de traceurs est développé par la société Tracing Technologies. Dans le cadre du projet TRIPTIC, la société a collaboré avec le Groupe Renault, l'équipementier fabricant de tri optique Pellenc ST et plusieurs laboratoires académiques français pour étudier le marquage de certains plastiques en vue de faciliter leur recyclage. Les résultats de ces tests de marquage sont prometteurs et les applications potentielles nombreuses, mais demandent une concertation importante pour harmoniser le marquage des produits et des matières à large échelle. De nombreuses publications sont disponibles dans la littérature scientifique sur ce sujet.^{7,8,9,10,11}

En synthèse, les technologies de marquage et identification par traceurs sont déjà industrialisées pour limiter les contrefaçons, mais sont encore en réflexion pour le tri des plastiques. L'utilisation de ces traceurs s'inscrit dans un cadre plus large de reconnaissance des plastiques et des composants en combinant traceurs, « watermarks » et intelligence artificielle.

Séparer les matières intimement liées grâce à la dissolution sélective

Dans certains cas, quelle que soit la méthode de tri utilisée (optique, électrostatique, flottaison ou flottation), les différentes matières ne peuvent pas être séparées lors des étapes de broyage, car les matériaux sont collés ensemble. C'est par exemple le cas de tous les matériaux plastiques laminés c'est-à-dire multicouches, qu'ils soient plastique/plastique, plastique/métaux ou plastique/papier voire les 3 à la fois. C'est aussi le cas de certains matériaux thermoplastiques renforcés par des fibres (plastiques, de verre, de carbone ou naturelles). Enfin, dans certaines applications (automobile, EEE ou sanitaire), il n'est pas rare de trouver des plastiques qui ont été « décorés » à l'aide de vernis ou des métaux. Il est alors nécessaire de disposer d'une technique qui permette de solubiliser sélectivement l'un des matériaux.

Cette technique est appelée **dissolution sélective** et s'apparente à la réalisation d'un tri « chimique ». Il n'est pas nécessaire que les matières soient collées l'une à l'autre pour utiliser ce type de technologie,

³ <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X18306500>

⁴ <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X15300696>,

⁵ <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X18304239>

⁶ <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X15002214>

⁷ <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344911000978>

⁸ <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0892687511003633>

⁹ <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X0900498X>

¹⁰ <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492817300417>

¹¹ <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adsu.201600033> (en accès libre)

mais celle-ci trouve tout son sens lorsque les autres technologies de tri mécanique ne peuvent fonctionner.

Exemple 1 : Séparer le PVC issu des câbles électriques

L'exemple industriel le plus connue de cette technologie est le procédé VINYLOOP développé initialement par SOLVAY et Serge Ferrari pour recycler le PVC issus des câbles électriques et autres matériaux composites PVC. Ces produits sont constitués certes de PVC et de cuivre mais peuvent aussi contenir d'autres matériaux comme des polyoléfines (PE, PP...) ou des textiles.

Le procédé VINYLOOP est aujourd'hui propriété d'INOVYN (Groupe INEOS). Le PVC est dissout dans la méthyléthylecétone. Les matériaux insolubles résiduels (PE, PP, Cuivre...) peuvent alors être filtrés et éliminés. Après élimination du solvant ou précipitation, le PVC peut alors être récupéré. L'usine VINYLOOP basée à Ferrare a débuté son activité en 2001 pour produire 8 500t/an de PVC recyclés. Ce procédé a permis de recycler pendant près de vingt ans une grande quantité de PVC. Depuis 2018 l'usine a été arrêtée et liquidée ; le positionnement économique de l'usine ne semblant pas optimal. En effet, la localisation géographique à Ferrare, où le cout de l'énergie est beaucoup plus élevé que dans d'autres pays et la capacité trop importante de l'usine ont probablement constitué un frein à l'efficacité économique. Ce procédé pourrait redevenir rentable grâce à de plus petites unités spécialisées par marché dans une vision économie circulaire.

Exemple 2 : séparer les films multicouches PE/PA

Les films plastiques multicouches ou complexes utilisés notamment dans l'emballage ne peuvent être recyclés par les technologies classiques de recyclage mécanique, car ils conduiraient inévitablement à un mélange de polymères, et donc à des propriétés nettement inférieures. Plusieurs start-ups développent des projets pour traiter ce type de flux de plastiques en fin de vie. A titre d'exemples, la société Allemande APK a récemment annoncé un partenariat avec le chimiste DSM (producteur de polyamide PA6) pour le recyclage des films alimentaires PE/PA.¹²

Exemple 3 : séparer les complexes plastiques/métaux

Démétalliser les plastiques représente également un enjeu important pour le recyclage. Cette pratique de décoration peut être intéressante pour augmenter la valeur esthétique des plastiques en général. C'est aussi une option pour « gommer » certains défauts d'aspect (en particulier la couleur) des plastiques recyclés. Cependant, le recyclage de ces produits « revêtus » peut alors devenir très compliqué. Le traitement ayant lieu en surface, une dissolution sélective de la couche métallique peut permettre de récupérer le métal d'un côté et le plastique de l'autre. Deux options sont alors possibles :

- 1) La première option est la dissolution sélective du plastique. La couche métallique est alors récupérée intacte. Cette stratégie a été utilisée dans le cadre du projet Allemand ForCycle pour traiter les pièces plastiques métallisées issues de l'automobile, des équipements électriques et électroniques ainsi que du bâtiment. Ce projet est basé sur le procédé Creasolv développé par l'Institut Fraunhofer IVV.¹³ Une usine pilote basée sur cette technologie devrait également voir le jour en Indonésie pour le recyclage des sachets multicouches métallisés constitués à 60% de PE.^{14,15}
- 2) La seconde option consiste à dissoudre la couche métallique. Une publication scientifique a présenté récemment une technique pour récupérer le cuivre et le nickel de pièces automobiles en ABS.¹⁶ Cette stratégie développée par une équipe Coréenne utilise une étape de dissolution de la couche métallique à l'aide de dérivés d'ammoniaque permettant de transformer les métaux solide en ions. Dans ce cas-ci, il s'agit alors d'un procédé d'hydrométallurgie.

¹² <https://www.plasticsnews.com/article/20180725/NEWS/307259999/dsm-apk-to-work-on-recycling-multilayer-food-packaging-films>

¹³ <https://www.creacycle.de/en/projects/automotive-recycling/forcycle-2014.html>

¹⁴ <https://www.creacycle.de/en/projects/packaging/unilever-sachet-recycling-2015.html>

¹⁵ <https://www.unilever.com/news/news-and-features/Feature-article/2017/CreaSolv-a-breakthrough-waste-recycling-technology-that-we-want-to-share.html>

¹⁶ <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X18305786>

Compte tenu du développement actuel de la plastronique¹⁷, les développements de matériaux hybrides plastiques et métaux (notamment cuivre) augmentent et les technologies de recyclage devront suivre cette nouvelle tendance. Ces technologies sont donc amenées à se développer à l'avenir.

Exemple 4 : séparer les composites à matrice thermoplastique renforcée par des fibres de carbone

La recyclabilité des composites est souvent questionnée, en particulier lorsqu'il s'agit de composites à matrice thermodurcissable. Dans une optique d'éco-conception, beaucoup d'acteurs industriels cherchent à développer des composites à matrice thermoplastique théoriquement plus faciles à recycler. Cela prend d'autant plus d'intérêt lorsqu'il s'agit de composites renforcés par des fibres de carbone, au prix élevé.

De nombreuses équipes de recherche travaillent aujourd'hui au recyclage de ces nouveaux matériaux hybrides par dissolution sélective. Ce type de procédé a été appliqué en particulier aux couples PP/fibres de carbone 18 ou PA6/fibres de carbone¹⁹. Cette dernière application est basée sur le procédé Creasolv, déjà cité.

Exemple 5 : Recyclage du PS des pots de yaourts



La société TOTAL a fait part en 2017 de son projet d'intégrer du polystyrène recyclé dans ses procédés.²⁰ En juin 2018, TOTAL a ainsi annoncé, en collaboration avec l'éco-organisme CITEO en charge du recyclage des emballages ménagers, le syndicat des metteurs en marché de Yaourts SYNDIFRAIS et la société SAINT-GOBAIN, une initiative pour recycler par dissolution sélective des emballages post-consommateur en polystyrène dans l'isolation du bâtiment.²¹

Avec les objectifs et les défis actuels de recyclage des plastiques, cette technologie a retrouvé un intérêt important auprès des industriels. Hormis le cas de Vinyloop, les autres exemples n'en sont cependant encore au mieux qu'au stade de démonstrateur, voire dans certains cas à l'échelle du laboratoire. Pour aller plus loin dans le domaine de la dissolution sélective, une équipe Chinoise a publié en 2018 dans le journal Chemosphere une revue spécifique sur ce thème de la dissolution sélective des plastiques résines par résines.²² Le site de la société CreaCycl regroupe aussi beaucoup d'informations pour appréhender le grand nombre de possibilités de ces technologies de dissolution sélective basé sur CreaSolv.²³

En synthèse, la dissolution sélective est une technique qui existe industriellement depuis des années grâce au procédé Vinyloop. En revanche, son équilibre économique est encore à trouver.

¹⁷ <http://www.plastiques-caoutchoucs.com/Plastronique-la-plasturgie-monte.html>

¹⁸ <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135983681830186>

¹⁹ <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X1830758X>

²⁰ <https://www.usinenouvelle.com/article/total-s-engage-dans-le-recyclage-du-polystyrene.N629183>

²¹ <http://www.plastiques-caoutchoucs.com/Des-engagements-pour-le-recyclage.html>

²² <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653518311706>

²³ <https://www.creacycle.de/en/>

Augmenter les propriétés mécaniques

Compatibilisation des impuretés/mélanges de polymères

Concernant ce dernier point, certaines résines ne sont pas miscibles entre elles et en mélange vont alors se comporter comme un mélange d'huile et d'eau. C'est par exemple le cas du couple PP/PET. Lorsqu'ils sont mélangés, on observe la formation de nodules de l'un dans l'autre créant des points de fragilité du matériau (Figure 1 image de gauche). Pour résoudre ce problème, les industriels de la chimie ont proposé des additifs compatibilisants dont le rôle est de limiter la taille de ces nodules en dispersant les nodules comme le montre l'image de droite de la Figure 1 : Impact des compatibilisants sur la morphologie des mélanges PP/PET.²⁴ Dans le cas de l'huile et de l'eau, ce serait le rôle du produit vaisselle qui permet de disperser le gras dans l'eau.

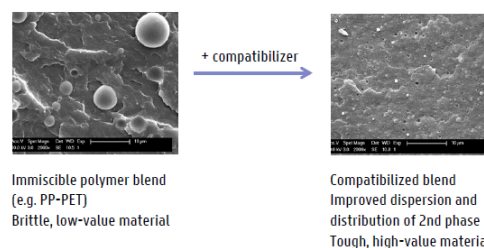


Figure 1 : Impact des compatibilisants sur la morphologie des mélanges PP/PET

Ces compatibilisants sont souvent spécifiques pour chaque couple de polymères à compatibiliser. Il s'agit souvent d'oligomères/polymères greffés qui vont interagir physiquement (par des liaisons hydrogènes par exemple) ou chimiquement (par le développement de liaisons covalente) avec les deux polymères à compatibiliser.

Ce type d'approche par compatibilisation est par exemple développé par le chimiste Dow qui propose toute une gamme de compatibilisants.²⁵ De nombreuses autres équipes de recherche et start-up travaillent au développement de systèmes compatibilisants ou additifs boosters pour les matières plastiques recyclées. C'est par exemple le cas d'une équipe américaine de l'université de Cornell qui développe des co-polymères à bloc pour compatibiliser les PP/PE.²⁶ Cycl-add, une start-up Française propose d'utiliser d'autres déchets comme des additifs pour augmenter les propriétés mécaniques des plastiques. La société propose ainsi actuellement 3 différents additifs.²⁷

Une autre approche est actuellement développée par TOTAL. Plutôt que de travailler sur des compatibilisants, le chimiste Français a développé des résines polymères aux propriétés boostées. Ces résines, lorsqu'elles sont mélangées avec des résines recyclées permettent d'atteindre les propriétés attendues par les marchés. Des grades de PEHD contenant jusqu'à 50% de plastiques recyclés post-consommation sont aujourd'hui commercialisés sous l'appellation CIRCULAR COMPOUNDS®.²⁸



Extension des chaînes pour gérer la dégradation des polymères lors du recyclage mécanique

Au cours des opérations de recyclage mécanique, les polymères ont tendance à légèrement se dégrader principalement lors des opérations de broyage entraînant une réduction de la masse molaire du polymère et une augmentation de la polydispersité.

Différentes techniques peuvent être utilisées pour compenser cette dégradation. Dans le cas du PET, il est possible par exemple d'ajouter des extenseurs de chaînes comme le Joncryl développé par BASF qui permet de remonter la masse moléculaire.

Il est aussi possible de réaliser une étape de condensation à l'état solide permettant de faire réagir certaines chaînes courtes de PET et de « remonter les propriétés ».²⁹

²⁴ Van Bruggen, Picken, Koster & Ragaert. *Influence of Processing Parameters and Chemical Functionality on the Effective Compatibilization of Polypropylene - Poly(ethylene terephthalate) blends*. *International Polymer Processing*, 2016

²⁵ <https://www.dow.com/en-us/insights-and-innovation/product-news/polymer-compatibilizer-for-recycling>

²⁶ <http://science.sciencemag.org/content/355/6327/814>

²⁷ <https://cycl-add.com/additifs-cycl-add/>

²⁸ <https://www.pressreleasefinder.com/Total/TOTALPR021/fr/>

²⁹ <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X17305354>

Améliorer les propriétés sensorielles

Pour améliorer la qualité perçue des plastiques recyclés au-delà des simples propriétés mécaniques, il est essentiel d'améliorer la qualité visuelle (notamment la couleur) ou olfactive.

Il existe une très grande variété de bouteilles en PEHD alimentaire et non alimentaire comme le montre la figure 3. Lorsque ces bouteilles multicolores sont recyclées ensemble, la couleur du plastique recyclé obtenu est alors foncée et ne permet plus beaucoup de choix de couleurs, ce qui limite souvent les applications à des produits noirs, des pièces cachées ou à basse valeur ajoutée comme les pots de fleur.

La grande diversité des couleurs rend le tri sur cette base assez complexe à mettre en place principalement pour des raisons de coût.³⁰



Figure 2 : diversité des coloris de bouteilles en PEHD

Le désencrage des plastiques

Certains acteurs commencent cependant à se positionner sur le désencrage des plastiques. En effet, lorsque les plastiques sont colorés en surface plutôt que dans la masse, il est nettement plus facile de les décolorer.

La société Espagnol Cadel De-inking travaille sur ce problème de couleur en surface du matériau en proposant un procédé de désencrage.³¹ Contrairement à ce qui a été vu dans les procédés de dissolution sélective, il s'agit ici non pas de dissoudre le polymère, mais de dissoudre l'encre. Le procédé développé par Cadel De-inking promet de désencrer les plastiques imprimés en surface comme les PEBD, PEHD et PP et donc d'en augmenter potentiellement la valeur, dans la mesure où les films de couleurs claires permettent d'obtenir n'importe quelle couleur. En revanche, les films recyclés foncés terminent souvent en sacs poubelles ou en films noirs à très faible valeur ajoutée.

La technologie développée par Cadel De-inking ne permet malheureusement pas de traiter les plastiques colorés dans la masse ou ceux des films, dont l'impression est réalisée entre deux couches, ce qui représente une grande partie du marché des films imprimés.

La désodorisation des plastiques recyclés

Certains plastiques comme les polyoléfinés ont tendance à absorber les impuretés. Pour ce matériau en particulier, certains résidus alimentaires ou chimiques se transforment sous l'effet du vieillissement et génèrent des odeurs très désagréables. Très souvent, il suffit de quelques traces pour générer une sensation désagréable.

Ce problème est un véritable enjeu tant pour la production et la mise en œuvre de plastiques recyclés, que pour certaines applications comme les pièces intérieures automobiles. Beaucoup de travaux actuels essaient d'identifier les molécules concernées et leurs origines.

Pour l'instant, comme pour la décoloration, peu de technologies sont disponibles sur le marché limitant de fait les applications à plus haute valeur ajoutée. En général, la désodorisation est réalisée en chauffant les plastiques sous vide notamment lors des étapes de granulation, mais ces systèmes ne sont pas toujours suffisants.

Les technologies chimiques peuvent aussi proposer des solutions. Par exemple la société Suisse Zeochem propose des additifs à base de zéolites pour capter les odeurs.³² Les procédés d'extraction chimique comme ceux utilisant le CO₂ supercritique pourraient être utilisés pour « extraire » les odeurs absorbées dans le plastique.

³⁰ Pour rappel, cela a été réalisé sur le PET en séparant les bouteilles claires des bouteilles colorées.

³¹ <http://cadeldeinking.com/en/>

³² https://www.zeochem.ch/dev/pdf/flyer_plastics.pdf

La dissolution sélective pour désodoriser et décolorer les plastiques

Les technologies de dissolution sélective développées par les Québécois de Polystyvert³³, d'un côté et par l'Américain PureCycle Technologies³⁴ de l'autre sembleraient efficaces pour éliminer à la fois les odeurs et décolorer les plastiques colorés dans la masse. Dans les deux cas, au-delà de l'étape de dissolution sélective, toute l'efficacité du procédé va se jouer dans les étapes de purification après dissolution.

Faciliter la conformité réglementaire

Éliminer les substances héritées et interdites

Certains additifs sont maintenant interdits par les réglementations Substances ou Produits, comme REACH, RoHS ou POP. C'est par exemple le cas des retardateurs de flamme bromés (HBCDD, PBB ou PBDE)³⁵ ou des plastifiants comme certains phtalates (DEHP...).

La société Néerlandaise Polystyrene Loop développe un procédé de recyclage des isolants en polystyrène expansé (PSE) contenant de l'HBCDD. Ce procédé est basé sur la technologie de dissolution sélective CREASOLV dont nous avons parlé précédemment.³⁶ La première usine de démonstration est en cours de construction avec le soutien de l'Union Européenne via un projet Life+.³⁷ La société POLYSTYVERT, qui développe un procédé proche, présente les mêmes résultats.³⁶

Décontaminer les plastiques pour permettre le contact alimentaire

Sans parler de la problématique des additifs, l'un des problèmes majeurs du recyclage des emballages est la conformité des matières plastiques recyclées au contact alimentaire.

En effet, si l'EFSA³⁸ a donné plusieurs opinions positives pour l'utilisation du PET recyclé issu des bouteilles pour le contact alimentaire³⁹, les autres matériaux plastiques utilisés dans les emballages alimentaires comme les polyoléfinés (PEHD, PEBD et PP) ainsi que le polystyrène n'ont pas obtenu d'avis positif de manière large⁴⁰ (à quelques rares exceptions et dans des conditions très spécifiques⁴¹). Le problème réside dans la difficulté à décontaminer ces résines hydrophobes, sur lesquelles beaucoup de substances chimiques (de poids moléculaire élevé) peuvent s'adsorber.⁴²

La chimie peut à nouveau être utilisée pour augmenter la valeur d'usage du produit grâce à des procédés de décontamination plus efficaces.

L'une des pistes explorées est l'utilisation du CO₂ super critique pour décontaminer les PE, PP et PS. Cette technologie investiguée dans le cadre des projets REPALI 1 et 2 devrait permettre une décontamination plus efficace des polyoléfinés et des polystyrènes. Les résultats semblent prometteurs, mais des études supplémentaires restent nécessaires pour industrialiser cette technologie.⁴³

Une autre piste évoquée est la dissolution sélective et les sociétés qui développent ce type de technologie comme Polystyvert pour le polystyrène ou Purecycle pour le polypropylène pensent que leurs stratégies pourraient être aussi efficaces.^{35, 36} À date, les autorités sanitaires (EFSA en Europe et FDA aux États-Unis) ne semblent pas s'être prononcées.

³³ <https://purecycletech.com/2017/07/purecycle-technologies-pg-introduce-technology-enables-recycled-plastic-nearly-new-quality/>

³⁴ <http://www.polystyvert.com/fr/technologie/>

³⁵ HBCD = HexaBromoCycloDodecane ; PBB = PolyBromoBiphenyl ; PBDE = PolyBromoDiphenylEther

³⁶ <https://polystyreneloop.org/technology>

³⁷ http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=search.dspPage&n_proj_id=6263

³⁸ EFSA = European Food Safety Agency <https://www.efsa.europa.eu/fr/aboutefsa>

³⁹ <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2017.5015>

⁴⁰ <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2016.4583>

⁴¹ <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2014.3780>

⁴² <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924224415002885>

⁴³ <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844614004331>

Eco-conception et Conception en vue du recyclage mécanique

Eco-conception

L'un des éléments-clé à l'avenir pour le recyclage des produits, quels qu'ils soient, est l'éco-conception. Jusqu'à présent, les actions d'éco-conception étaient essentiellement focalisées sur les étapes de fabrication et d'utilisation et avaient tendance à oublier la fin de vie. Certains choix réalisés en termes d'éco-conception ont ainsi, parfois, eu des effets néfastes sur la fin de vie. L'exemple le plus connu est probablement le développement rapide du PET opaque dont les gains environnementaux lors des premières étapes du cycle de vie sont réels. Cependant le développement du PET opaque a eu un effet très important sur la filière du recyclage du PET coloré (vers laquelle il a été orienté), dans la mesure où ce matériau, au-delà d'un pourcentage faible (8 à 10%) dégrade significativement les propriétés mécaniques du PET recyclé. Il est considéré comme un perturbateur du recyclage du PET coloré.

Dans le cadre de l'éco-conception, la contribution de la chimie est actuellement très importante en particulier autour du développement de nouveaux plastiques potentiellement plus durables. Les développements des plastiques issus de la biomasse et des plastiques compostables et/ou biodégradables se positionnent dans cette logique, même si les avis restent partagés. Ces plastiques ne représentent cependant aujourd'hui qu'environ 1% de la production mondiale de plastiques.

Conception en vue du recyclage mécanique

En parallèle du développement de nouvelles matières plastiques et du travail sur le réemploi et la réutilisation, de nombreux travaux sont réalisés autour du concept de **conception en vue du recyclage** (Design for recyclability) et les industriels de la chimie y contribuent à plusieurs niveaux.

La fondation Ellen Mc Arthur dans son rapport « New Plastic Economy : catalysing actions » de juin 2017 estimait qu'une meilleure conception des produits pourraient épargnés de 77 à 120€/t (\$90 à \$140 per tonne) de déchets plastiques collectés.⁴⁴ Cette étude met en évidence 4 points d'amélioration :

- Le format du produit (\$50-\$70 par tonne)
- La matière plastique (\$25-\$40 par tonne)
- Les colorants (\$15-\$20 par tonne)
- Les additifs (au moins \$5 par tonne)

Figure 3 : Gain économique potentiel lié à une meilleure éco-conception



Exemple 1 : nouveaux colorants noirs

En ce qui concerne les colorants des plastiques, les pigments noirs actuellement utilisés (noir de carbone) empêchent le tri optique des plastiques noirs par les technologies courantes. De nouveaux pigments noirs permettant un tri optique ont été récemment développés par plusieurs industriels comme Colour Tone Masterbatch, BASF and Colour Matrix Group et. Ils ont montré, à l'étape « industrielle », la possibilité de tri.⁴⁵

Les industriels de l'emballage aujourd'hui commencent à utiliser ces pigments pour faciliter le recyclage de leur produit en fin de vie. C'est par exemple le cas de la marque anglaise « The Collective » qui commercialise des yaourts.⁴⁶

Exemple 2 : les traceurs

Les traceurs mentionnés précédemment entrent aussi dans cette idée de conception en vue du recyclage. Dans la mesure où ces additifs sont ajoutés dès la conception du matériau pour en faciliter le tri, ils contribuent au « design for recycling »

Exemple 3 : plastiques de substitution

D'autres travaux sont également en cours pour faciliter le recyclage des produits multicouches, voire pour obtenir les mêmes propriétés qu'un produit multicouches avec un produit monocouche. Par

⁴⁴ http://www3.weforum.org/docs/WEF_NEWPLASTICSECONOMY_2017.pdf

⁴⁵ <http://www.colourtone-masterbatch.co.uk/pages/lib/innovative.html>

⁴⁶ <https://resource-recycling.com/plastics/2018/11/02/uk-brand-adopts-sortable-black-pigment/>

exemple le chimiste Dow a présenté en 2016 un film PE/EVOH intégrant un compatibilisant. Ce produit peut alors être directement recyclé dans un flux de PE classique.⁴⁷ Un groupe de chercheurs de Pittsburgh a été lauréat en janvier 2018 du Circular Materials Challenge de la fondation Ellen Mc Arthur pour le développement d'un film PE nano-structuré permettant d'obtenir les mêmes propriétés que des films multicouches.⁴⁸

Les industriels de la chimie travaillent aussi à la substitution de certains matériaux réputés non recyclables comme les polymères thermodurcissables. Ainsi, Arkema propose maintenant une résine thermoplastique acrylique appelée Elium en substitution des résines classiques thermodurcissables (polyester ou époxy) pour la fabrication de composites. Le caractère thermoplastique de cette résine favoriserait le recyclage de certains produits, comme à terme les bateaux de plaisance en fin de vie ou les pales d'éoliennes.⁴⁹ En développant dans le même temps le recyclage de ces résines acryliques, Arkema s'assure d'une meilleure circularité de ses produits.



La R&D dans le champ de l'écoconception, en particulier des emballages, est actuellement très importante. De nombreuses autres innovations sont proposées par les fabricants de résines ou d'additifs. Parmi ces innovations, on peut par exemple citer le travail des coloristes qui ont réussi à diviser par deux le taux de TiO2 utilisé dans le PET opaque.

Tableau de synthèse

Le tableau ci-dessous synthétise l'état d'avancement des procédés ou la disponibilité des produits. Il est bien sûr évolutif et donné à titre indicatif.

			Stade de développement		Produits existants	Stade industriel	
			laboratoire	Pilote		industriel	Déjà disponible industriellement avec d'autres secteurs
Méthodes complémentaires de séparation des matériaux pour augmenter l'efficacité du tri	Tri des plastiques non liés	Optimisation du tri par flottation					
		Intégrer des traceurs pour optimiser le tri optique des plastiques					
	Séparer les matières intimement liées grâce à la dissolution sélective	Exemple 1 : Séparer le PVC des câbles avec le procédé Vinyloop					
		Exemple 2 : séparer les films multicouches PE/PA					
		Exemple 3 : séparer les complexes plastiques/métaux					
	Exemple 4 : séparer les composites à matrice thermoplastique renforcée par des fibres de carbone						
	Exemple 5 : recyclage du PS des pots de yaourts						
Augmenter les propriétés mécaniques	Compatibilisation des impuretés						
	Extension de chaînes pour Gérer la dégradation des polymères lors du recyclage mécanique						
Améliorer les propriétés sensorielles	Le désencrage des plastiques						
	La désodorisation						
Faciliter la conformité réglementaire	Décoloration et désodorisation par dissolution sélective						
	Eliminer les substances héritées et interdites						
Conception en vue du recyclage mécanique	Décontaminer les plastiques pour permettre le contact alimentaire						
	Exemple 1 : nouveaux colorants noirs						
	Exemple 2 : les traceurs						
	Exemple 3 : remplacement des résines thermodurcissable pas des thermoplastiques (Elium)						

La majorité des procédés évoqués dans ce document sont aujourd'hui au stade de pilote et plusieurs années de développement seront encore nécessaires pour qu'ils atteignent le stade industriel.

⁴⁷ <https://resource-recycling.com/plastics/2016/06/30/how-a-multi-polymer-pouch-was-engineered-for-recyclability/>

⁴⁸ <http://www.engineering.pitt.edu/News/2018/Pitt-Circular-Materials-Challenge-Award/>

⁴⁹ <https://www.arkema.fr/fr/produits/product-finder/range/Resines-Elium/>

Conclusion

Cet article a donné un premier aperçu des technologies liées à la chimie, tant en termes de procédés que de produits, pour améliorer la qualité des plastiques recyclés mécaniquement. Le nombre et la diversité des exemples proposés montrent le dynamisme des études et des réflexions en cours.

Des travaux collaboratifs entre collecteurs, régénérateurs et utilisateurs potentiels restent cependant nécessaires pour passer de projets de recherche à des pilotes, permettant de réellement prendre en compte les dimensions économique et environnementale.

Un prochain article sera consacré au potentiel des technologies de recyclage chimique.