

Recyclage et Chimie

Mardi 9 novembre 2021 de 14h30 à 17h30 Grande salle des séances de l'Institut de France

23, quai de Conti, 75006 Paris

Dans le cycle de vie des biens de consommation le recyclage transforme l'économie linéaire (fabriquer, consommer, rejeter) en économie circulaire (fabriquer, consommer, recycler, rejeter). Plus le recyclage est important plus on préserve et on diversifie les ressources naturelles tout en diminuant l'empreinte environnementale de leur exploitation et celle des rejets. Le recyclage est l'un des 17 « *United Nations Sustainable Development Goals* », c'est l'enjeu numéro 12 et il sous-tend les autres. Le recyclage est mentionné dans la législation de très nombreux pays, est entré dans la pratique de nombreuses industries et fait l'objet de grands programmes de recherches et développements. Les aspects scientifiques et techniques du recyclage sont multidisciplinaires mais la Chimie, qui par essence même concerne la transformation de la matière, y occupe une part importante.

Cette conférence débats « Recyclage et Chimie » illustre comment elle intervient dans trois domaines où industrie chimique et recherche se côtoient : le recyclage de l'eau, celui des terres rares et autres métaux critiques/stratégiques et celui des matières plastiques.

Le recyclage de l'eau, simple molécule en quantité illimitée, n'est en fait qu'une dépollution pour la rendre potable ou à la limite neutre vis-à-vis l'environnement. Cette opération est pratiquée depuis longtemps, les procédés ont été adaptés aux quantités colossales à traiter à la nature des pollutions et aux développements de la chimie. L'eau propre à la consommation est vitale

Les métaux, dont les terres rares, deviennent critiques/stratégiques, au fur et à mesure que les quantités disponibles diminuent au regard des besoins immédiats ou plus lointains de notre société. Les terres rares sont utilisées dans tous les produits technologiques, en particulier les dispositifs pour arriver à une énergie décarbonée. Il faut 180 kg de terres rares par MW pour une éolienne, 1,2 à 3,5 kg pour les batteries d'une voiture et 4,5 g pour un ordinateur. L'écran et le circuit électronique d'un smartphone renferment des terres rares certes en faibles quantités mais ils sont produits au niveau du milliard d'exemplaires chaque année. Au rythme de la croissance des besoins prévisibles, ne serait-ce que dans ces trois domaines, leur recyclage est nécessaire. Disposer de métaux critiques/stratégiques assure l'indépendance d'un pays. La France, comme d'autres pays, a des programmes pour évaluer et assurer ses besoins au niveau des réserves et des ressources.

Les objets en plastiques en fin de vie ont envahi la planète. Il s'agit de polymères, issus de ressources fossiles, dont la composition varie à l'infini et la production mondiale est en millions de tonnes. Leur recyclage pour réduire les impacts environnementaux et récupérer les monomères pour de nouveaux besoins est un grand un défi pour les chimistes.

Les organisateurs de la conférence-débat



Robert GUILLAUMONT Académie des sciences

Robert Guillaumont a été Professeur de chimie/radiochimie à l'Université de Paris XI-Orsay (aujourd'hui Paris-Saclay) et est membre de l'Académie des sciences (section chimie) et de l'Académie des technologie (membre fondateur). Robert Guillaumont est un spécialiste de la radiochimie et de la chimie des actinides. Son expertise porte sur la chimie associée au cycle du combustible nucléaire (de l'extraction de l'uranium à la gestion des déchets en passant par le retraitement du combustible usé) et sur les questions d'énergie nucléaire. Il a préparé son doctorat à l'Institut radium de Paris, Laboratoire Curie. Il a dirigé le Laboratoire de radiochimie de l'Institut de la physique nucléaire d'Orsay et le DEA national de radiochimie pendant douze ans. Il a été président ou membre de nombreux comités français et internationaux traitant du nucléaire et de l'utilisation des radionucléides pour la médecine.



Patrice SIMON
Académie des sciences

Patrice Simon est professeur en sciences des matériaux à l'université Toulouse III - Paul Sabatier de Toulouse. Il est membre de l'Académie des sciences et membre de l'Académie des technologies. Ses activités de recherche portent sur la synthèse et la caractérisation de matériaux pour le stockage électrochimique de l'énergie. Il est plus particulièrement spécialisé dans l'étude de la réactivité aux interfaces (électrode / électrolyte) et du transport ionique dans les milieux confinés (matériau poreux ou lamellaires). Il est directeur adjoint du Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E, FR CNRS 3459).

Programme

14:30	Ouverture de la séance			
	Patrick FLANDRIN, Président de l'Académie des sciences			
	Pascale COSSART, Secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences			
14:35	Introduction de la séance			
	Patrice SIMON, Académie des sciences			
14:40	Recyclage et traitement des eaux			
	Jean-François NOGRETTE, Veolia			
15:10	L'extraction raisonnée : une opportunité pour un recyclage local des métaux			
	stratégiques			
	Thomas ZEMB, ICSM, Marcoule			
	Jean-Christophe GABRIEL, CEA, Saclay			
15:40	Les promesses d'un recyclage chimique des plastiques			
	Daniel TATON, LCPO, Université de Bordeaux			
16:10	Exemples de recyclage industriel de polymères			
	Denis BORTZMEYER, Arkema			
16h40	Discussion générale			
16h50	Conclusion			
	Robert GUILLAUMONT, Académie des sciences			

Résumés et biographies



Jean-François NOGRETTE Veolia

Jean-François Nogrette a une formation d'Ingénieur Agronome et de biologie moléculaire. Il a commencé sa carrière chez Veolia en 1995 pour travailler dans le secteur de l'assainissement des sols et des eaux souterraines. Dirigeant des activités traitement et recyclage des déchets dangereux (SARPI), puis de celles dédiées aux technologies de

traitement des eaux (Veolia Water technologies), Jean-François Nogrette, est membre du COMEX de Veolia depuis octobre 2018, en tant que Directeur de la branche technologique du groupe environnemental (Veolia Technologies & Contracting) ayant la responsabilité des activités d'assainissement nucléaire, des technologies de traitement d'eau et de la construction des réseaux d'eaux dans le monde ainsi que du traitement des déchets dangereux et de la valorisation des boues et biodéchets en Europe.

Recyclage et traitement des eaux

Alors que la perception de la chimie est souvent négative dans la population, la contribution de la chimie à l'amélioration de la qualité de l'eau est pourtant considérable. Le lien ambivalent entre la chimie et le traitement de l'eau - à la fois pollution et solution - met en évidence deux types de défis pour ces disciplines.

La micropollution : on estime que 20% des eaux usées sont traitées convenablement à l'échelle mondiale. Dans ce contexte, la "capacité épuratoire" des écosystèmes aquatiques est souvent saturée et les molécules les plus stables sont largement dispersées dans les masses d'eau. Or même à de faibles concentrations (de l'ordre de quelques microgrammes/litre), l'accumulation ou l'exposition combinée à plusieurs molécules (effet cocktail) fait craindre des impacts durables sur les organismes vivants. Pour la recherche comme pour l'industrie chimique, anticiper "la fin de vie" des molécules de synthèse est un défi grandissant. Pour les spécialistes du traitement d'eau, le traitement des micropolluants est en voie de s'imposer sur l'ensemble des installations d'épuration.

Les technologies de la gestion durable de l'eau : de tout temps, les spécialistes du traitement de l'eau se sont appuyés sur les développements de la chimie. Ainsi, la chloration désinfectante des réseaux de distribution d'eau a eu impact considérable en matière de santé publique en mettant un terme à la diffusion de nombreuses maladies telles que le choléra ou la dysenterie. Plus récemment, la chimie des polymères a contribué à l'émergence des membranes d'osmose inverse permettant de dessaler l'eau de mer au prix d'une consommation énergétique de l'ordre de 4 à 5 kWh/m3. Aujourd'hui encore, on attend de ces membranes des performances encore supérieures grâce à l'oxyde de graphène ou aux canaux artificiels inspirés des aquaporines des membranes biologiques. Ces développements représentent un grand espoir pour réduire encore l'empreinte carbone et environnementale de ces technologies incontournables pour le dessalement

et le recyclage des eaux usées.

À l'évidence, il existe une collaboration gagnant-gagnant entre industriels du traitement de l'eau et chimistes, car si les attendent premiers chercheurs le développement de procédés plus « verts », plus inspirés du vivant, ils se posent partenaires aussi en l'industrie chimique pour l'aider en retour à minimiser son impact environnemental.





Thomas ZEMB ICSM, Marcoule

Thomas Zemb est ingénieur-chercheur depuis 1979, professeur en chimie colloïdale à l'INSTN depuis 1992 et Professeur invité à Canberra, Bethesda, Université de Potsdam, de Ratisbonne et de Berlin.

Thomas Zemb a conçu et construit les premières caméras de rayons X permettant de caractériser en laboratoire les agrégats dynamiques responsables de l'extraction (1991), découvert les matériaux catanioniques cristallisés (1998) et développe depuis 2014 les modèles prédictifs de la séparation liquide-liquide, ainsi que les techniques expérimentales

associées permettant de mesurer les masses et la dynamique des agrégats d'extractant. Fondateur puis Directeur (2007-2015) de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule, il a reçu de nombreuses récompenses pour ses travaux dont la médaille Paul Pascal de l'académie des sciences Humbolt-Gay-Lussac (2009), une bourse ERC *Advanced Grant Recycle* (2012-2017) et la médaille d'or Overbeek ECIS (2017).



Jean-Christophe GABRIEL CEA, Saclay

Jean-Christophe Gabriel est professeur invité à l'Université Technologique de Nanyang de Singapour où il co-dirige actuellement le premier laboratoire commun du CEA à l'international (SCARCE), dédié au recyclage des déchets électroniques. Ancien élève de l'ENS, il a obtenu son doctorat de l'Université d'Orsay.

Depuis 2007, il a rejoint le CEA d'abord comme responsable programme « *Beyond CMOS* » à l'institut CEA/LETI qui a conduit à la création de la *Startup Apix Technology* (apixanalytics.com) ; puis de 2009 à 2016, il est directeur adjoint du programme

Nanosciences du CEA. Il a publié plus de 70 articles et est co-inventeur de plus de 50 brevets et demandes de brevets, portant sur des nanomatériaux, leur physicochimie et leur intégration dans des nanocapteurs et enfin, sur le recyclage des déchets électroniques.

L'extraction raisonnée : une opportunité pour un recyclage local des métaux stratégiques

L'économie circulaire n'est un objectif réaliste en France et en Europe qu'associé à un recyclage efficace, acceptable sur le plan économique et environnemental. C'est le cas des matériaux géo-stratégiques, présents en quantités limitée dans le monde et de plus extraits et purifiés avec des quantités gigantesques d'acides forts minéraux, de surfactants, d'extractants et de solvant issus du pétrole.

Le recyclage des terres rares dans un territoire aux normes environnementales strictes est sous la dépendance de trois facteurs : des prix à l'import tenant compte des pollutions et consommations d'énergie hors d'Europe, des normes réglementaires concernant réactifs et effluents, des techniques de recyclage par extraction liquide-liquide en cycle fermé sobres en matières et en énergie. Ce recyclage ne deviendra possible que si une bonne combinaison de ces facteurs apparaît. Par exemple les normes environnementales dans la recyclabilité des aimants permanents d'éoliennes se durcissent mais les avancées scientifiques et techniques en hydrométallurgie ont fait d'énormes progrès au cours des dernières cinquante années grâce au traitement du combustible usé des réacteurs nucléaires pour séparer uranium et plutonium (métal stratégique de l'avenir) des terres rares de autres produits de fission couvrant les deux tiers du tableau périodique.

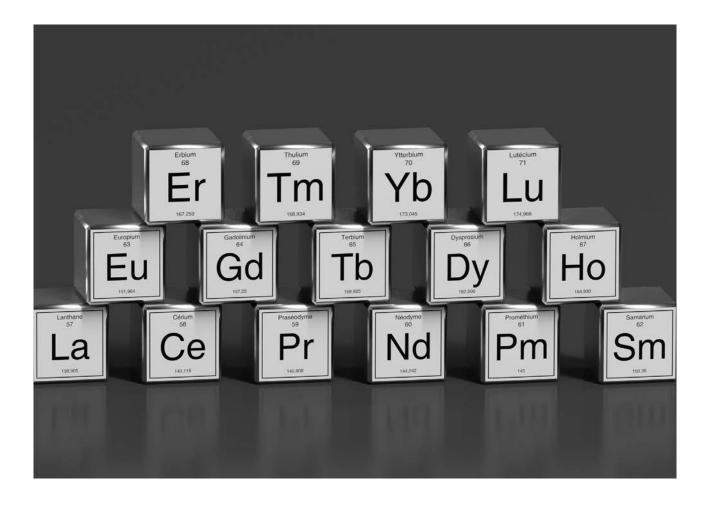
Nous décrivons dans l'exposé trois avancées majeures récentes qui permettront de concevoir - et nous l'espérons de mettre en oeuvre en France - des procédés d'extraction raisonnée éco-compatibles.

Les techniques actuelles reposent sur des plans d'expérience exhaustifs, qui sont ensuite calculés avec un grand nombre de paramètres permettant de reproduire numériquement les valeurs observées par ajustements successifs. La théorie prédictive globale « ienaïque » des variations de potentiel chimique

associés au transfert de métaux entre liquides permet maintenant d'affiner par modélisation des procédés résilients envers la variation des intrants. Une innovation radicale est l'utilisation de la synergie d'origine entropique pour diviser typiquement par dix les effluents et quantités d'acide et/ou temps de séjour, réduisant ainsi le cout et l'impact environnemental de la séparation.

Ces nouvelles approches sont dues à deux avancées majeures. D'une part les progrès en nanosciences qui depuis trente ans qui ont permis la caractérisation de l'organisation des phases solvant en micelles et microémulsion par fluorescence X et la mesure directe des énergies libres de transfert, responsables de l'extraction et de la de-extraction. D'autre part les progrès de mise en œuvre des procédés : centrifugation, extraction sans extractant, extraction par synergie de solvants verts, le tout avec une teneur réduite en acides forts.

Nous donnerons quelques exemples issus des travaux menés à l'ICSM depuis 2009 et de l'ERC « REE-CYCLE » depuis 2014 et obtenus plus récemment à SCARCE CEA-NTU localisé à Singapour et sur les perspectives qu'ils ouvrent vers 2030.





Daniel TATON LCPO, Université de Bordeaux

Daniel Taton est professeur à l'Université de Bordeaux. Il a obtenu son doctorat en chimie des polymères en 1994 à l'Université Pierre & Marie Curie (Paris 6). Il développe ses activités de recherche au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) dont il est le directeur adjoint depuis 2018. Celles-ci portent à la fois sur la "catalyse de la polymérisation" et sur "l'ingénierie macromoléculaire pour la catalyse". Il s'intéresse -principalement, mais pas exclusivement- aux

carbènes N-hétérocycliques (NHCs) pour des polymérisations organocatalysées et pour accéder à une variété de polymères sans métaux. Son équipe a aussi mis au point des supports polymères recyclables et faciles à manipuler. La génération in situ de carbènes confinés dans ces polymères supports conçus à façon permet de procurer une activité catalytique unique dans des réactions de référence de catalyse organométallique (couplages de Heck et de Suzuki) ou d'organocatalyse (condensation de benzoïne, transestérification), y compris en milieu aqueux, ce qui représente un défi majeur, compte tenu de la grande sensibilité des carbènes.

Les promesses d'un recyclage chimique des plastiques

La production de plastiques est estimée à près de 380 millions de tonnes par an et les prévisions indiquent que les chiffres continueront de croitre. Cependant, la majorité des polymères constituant la base des plastiques sont le plus souvent conçus pour leurs performances, sans suffisamment se soucier de leur fin de vie après usage. Seulement 20 % des plastiques sont recyclés, les 80 % restants finissant dans les décharges ou dans le milieu naturel. Voir tous ces déchets dans l'environnement donne une perception très négative des plastiques. Cela ne doit pourtant pas occulter les multiples avantages qu'ils procurent ; ils ont révolutionné nos sociétés modernes en répondant à nos besoins en énergie, en nouvelles technologies, mais aussi pour nous déplacer, nous habiller, nous divertir, nous soigner, manger sans gaspiller et, plus généralement, pour notre bien-être au quotidien.

Les technologies actuelles de recyclage mécanique conduisent à des plastiques recyclés en général de qualité inférieure par rapport aux plastiques « vierges ». Un autre obstacle est lié au fait que les déchets à recycler sont le plus souvent des mélanges entre une matrice polymère et divers additifs permettant d'optimiser leurs performances. Des méthodes de recyclage mieux appropriées et plus sélectives des déchets s'avèrent donc indispensables. La voie du recyclage chimique, bien que naissante, apparaît comme une alternative prometteuse pour répondre aux exigences des nouvelles réglementations. Le recyclage chimique consiste à rompre les liaisons des squelettes macromoléculaires, pour les transformer en molécules plus petites et à valeur ajoutée : cires, lubrifiants, solvants, voire même monomères de base pour reformer le plastique de départ. Mais le recyclage chimique s'avère encore difficile, car trop énergivore, et son industrialisation n'est pas encore d'actualité. L'énergie à fournir pour rompre les liaisons (carbone-carbone) de certains squelettes nécessite en effet des températures élevées (> 300 °C). Des travaux sont actuellement menés dans les laboratoires académiques et industriels pour minimiser les

couts énergétiques associés au recyclage chimique des plastiques, notamment à travers le développement de catalyseurs permettant d'opérer à des températures plus modérées.

Dans cet exposé, seront présentés des exemples de chimies sélectives pouvant servir au recyclage de polymères de grande diffusion. L'accent sera aussi mis sur les mécanismes de réaction intervenant au cours de ces processus chimiques de « dégradation contrôlée » des chaines polymères. La connaissance de ces mécanismes permet en effet de guider les efforts en amont et de mieux appréhender les conditions à mettre en œuvre pour accompagner la transition des plastiques vers une économie circulaire.





Denis BORTZMEYER

Arkema

Denis Bortzmeyer est Directeur Adjoint de la R&D d'Arkema, Groupe de Matériaux de Spécialités. Après un doctorat à l'Ecole des Mines de Paris (1990) et une habilitation à diriger les recherches dans le domaine des matériaux granulaires (1996), il a suivi une carrière mêlant la recherche industrielle et l'expertise scientifique. En particulier, de 2012 à 2020, il a travaillé en Chine à la mise en place de la structure R&D Arkema en Asie. Depuis 2020 il conduit en France la politique

d'Open Innovation d'Arkema.

Exemples de recyclage industriel de polymères

Les matières plastiques représentent une production mondiale de l'ordre de 250 à 300 millions de tonnes par an, et leur dégradation dans le milieu naturel est très lente. On voit donc bien à quel point le développement du recyclage des plastiques est nécessaire, non seulement pour l'environnement mais aussi pour gérer, sur le long terme, la disponibilité des matières premières.

Tant que l'on parle des grandes polyoléfines (PE, PP, PS qui comptent pour 200 millions de tonnes par an environ), le gisement de plastiques usés est très important. La faible densité de ces plastiques permet l'emploi d'un tri gravimétrique efficace. Pour le PET, l'existence de gisement très « purs » (les bouteilles plastiques) et de techniques de recyclage innovantes permettent la mise en place de filières industrielles efficaces.

Mais s'il s'agit de polymères plus complexes, la situation peut être plus compliquée. Par exemple les « thermodurs » (plastiques réticulés à chaud de façon irréversible), utilisés dans les composites, ne peuvent être ré-utilisés car ils ne sont plus fusibles. Dans un autre ordre d'idée, les polymères utilisés en mélanges avec des charges, pigments, additifs, ou en assemblages sous forme de multicouche ou de co-injectés, sont très difficiles à trier et séparer, et donc à ré-utiliser.

Les stratégies de recyclage doivent alors devenir plus innovantes ; nous traiterons trois cas : le développement d'un produit qui se sépare facilement même dans un gisement complexe ; l'utilisation des déchets de production ; un cracking thermique des mélanges de plastiques.

Pour le premier cas, nous détaillerons le cas des matériaux composites, qui se développent désormais vigoureusement dans l'éolien ou les transports. Les composites actuels sont formés à partir de résine époxy thermodurcissables, donc par essence non recyclables. En développant une résine qui peut se dépolymériser thermiquement, il est possible de recycler un déchet même assez complexe : un traitement thermique approprié conduit à une dépolymérisation contrôlée, du polymère auquel on s'intéresse et qui peut donc être récupéré avec une bonne pureté.

Pour comprendre le contexte du second cas, il faut rappeler que les polymères de performance sont souvent utilisés en petites quantités dans des assemblages complexes. Le déchet ultime est donc très difficile à séparer et trier. Un premier pas dans le bon sens consiste à s'attaquer aux déchets de production. Cela offre un gisement dont la pureté est en général acceptable. Ces plastiques « à moitié usés » peuvent être ré-utilisés assez simplement mais il ne faut pas sous-estimer les difficultés techniques. La transformation par injection, extrusion, impression 3D, etc, conduit à une dégradation des chaînes moléculaires. Il y a donc une technologie à développer pour – suivant le cas – « repolymériser » ou «dépolymériser » le déchet, et en refaire un matériau original.

Quand ces options ne conviennent plus et que le déchet est un mélange complexe de différents plastiques, charges et pigments, il reste la possibilité d'un craquage thermique, appelé « recyclage chimique ». Sous l'effet de ce craquage thermique ou thermo-catalytique, les différents plastiques se décomposent sous forme d'un mélange d'hydrocarbones complexe, mais que l'on peut traiter et valoriser comme une sorte de pétrole. Le bénéfice environnemental de cette technologie dépendra de façon cruciale, à la fois de la maîtrise du craquage, mais aussi de la façon de valoriser les produits finaux.

NOTES





Inscriptions ouvertes au public dans la limite des places disponibles. www.academie-sciences.fr

(rubrique «prochains évènements»)

