



HAL
open science

Plastiques biosourcés et/ou biodégradables en fin de vie - Conditions et conséquences sur leur valorisation dans les filières actuelles de valorisation des déchets

Rémy Bayard, V. Massardier-Nageotte

► To cite this version:

Rémy Bayard, V. Massardier-Nageotte. Plastiques biosourcés et/ou biodégradables en fin de vie - Conditions et conséquences sur leur valorisation dans les filières actuelles de valorisation des déchets. 18-0916/1A, RECORD. 2022. hal-03903324

HAL Id: hal-03903324

<https://hal.science/hal-03903324>

Submitted on 16 Dec 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Plastiques biosourcés et/ou biodégradables en fin de vie

Conditions et conséquences sur leur valorisation dans les filières actuelles de valorisation des déchets



C4H5O2_5	2/	9/99	THERMC	4H	50	2	OG	300.000	5000.000	1392.000	1
1.64121890E+01	1.20184883E-02	-4.40468566E-06	7.30124728E-10	-4.42784365E-14							2

**PLASTIQUES BIOSOURCES ET/OU BIODEGRADABLES
EN FIN DE VIE**

**CONDITIONS ET CONSEQUENCES SUR
LEUR VALORISATION DANS LES FILIERES ACTUELLES
DE VALORISATION DES DECHETS**

RAPPORT FINAL

novembre 2020

**R. BAYARD – DEEP – INSA Lyon
V. MASSARDIER – IMP – INSA Lyon**

INSA | INSTITUT NATIONAL
DES SCIENCES
APPLIQUÉES
LYON



Créée à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD est depuis 1989, le catalyseur d'une coopération entre industriels, institutionnels et chercheurs.

Acteur reconnu de la recherche appliquée dans le domaine des déchets, des sols pollués et de l'utilisation efficace des ressources, RECORD a comme objectif principal le financement et la réalisation d'études et de recherches dans une perspective d'économie circulaire.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et institutionnels) définissent collégialement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :

RECORD, Plastiques biosourcés et/ou biodégradables en fin de vie. Conditions et conséquences sur leur valorisation dans les filières actuelles de valorisation des déchets, 2020, 281 p, n°18-0916/1A

- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de la transition écologique)
www.ademe.fr

Comité de suivi de l'étude :

Gérard ANTONINI - RECORD, Catherine BAUMGARTNER - EDF, Bertrand CHERPIN - RENAULT-TECHNOCENTRE, Bénédicte COUFFIGNAL - RECORD, Virginie DECOTTIGNIES - CIRSEE-SUEZ ENVIRONNEMENT, Alice GUEUDET - ADEME, Doris NICKLAUS - MTES, Marie-Claire MAGNIE - SUEZ RECYCLAGE, Adeline PILLET - ADEME, Patrick PINENQ - TOTAL

© RECORD, 2020

RESUME

La demande industrielle de plastiques biosourcés et/ou biodégradables augmente au fil de la prise de conscience de la nécessité de développer une société moins dépendante des ressources fossiles. De nouveaux produits sont développés pour répondre à la demande de production de biens de consommation et d'équipement, tout en satisfaisant les exigences réglementaires et sociétales. La diversification des matières plastiques nécessite de prendre en considération leur intégration dans les filières actuelles de traitement et de valorisation des déchets solides : filières de recyclage mécanique, filières biologiques de valorisation matière et/ou énergie (compostage, méthanisation) et filières pouvant être amenées à se développer en se basant sur du recyclage chimique et biochimique. Basée sur une revue détaillée de la littérature scientifique et technique, de retours d'expériences industrielles, cette étude a pour objectif d'identifier les conséquences de la présence de plastiques biosourcés dans les filières de traitement des déchets solides citées ci-dessus. Il conviendra de cerner les enjeux de recherche et développement technologique favorisant leur intégration effective dans les filières actuelles et futures de valorisation circulaire des ressources.

MOTS CLES

Polymère, biosourcé, pétrosourcé, biodégradable, valorisation, filière de traitement, gestion des déchets, fin de vie, recyclage matière, recyclage matière, recyclage chimique, recyclage biochimique, compostage, méthanisation

SUMMARY

The industrial demand for biosourced plastics is increasing because of the need to develop a society that is less dependent on fossil resources. New products are developed to meet the demand for production of consumer goods and equipment as well as to meet regulatory and societal demands. Diversification of bioplastics requires consideration of their integration into current (and future) processes for the treatment and recovery of solid waste: mechanical recycling, chemical recycling, biological recovery of material and / or energy (composting, anaerobic digestion). Based on a detailed review of the scientific and technical literature, as well as feedback from industrial experiments, this study aims at identifying the consequences of the presence of bioplastics in the solid waste treatment sectors and to identify research and development issues favoring their effective integration into current and future value chains of circular resources.

KEY WORDS

Polymer, biobased, biodegradable, valorization, treatment process, waste management, end of life, mechanical recycling, chemical recycling, organic recycling, composting, anaerobic digestion

TABLE DES MATIERES

Table des illustrations.....	8
1 Introduction générale.....	15
2 Plastiques biosourcés et pétrosourcés, biodégradables ou non.....	17
2.1 Introduction.....	17
2.2 Production	17
2.2.1 Prix.....	19
2.2.2 Producteurs de résines biosourcées	19
2.3 Polymères pétrosourcés biodégradables.....	21
2.3.1 Polymères pétrosourcés.....	21
2.3.2 Polymères pétrosourcés ET biodégradables	22
2.3.3 Polymères biosourcés, biodégradables ou non	22
2.3.4 Polymères biosourcés produits à l'état naturel	23
2.4 Additifs	25
3 Filières de gestion des déchets plastiques	27
3.1 Plastiques et déchets.....	27
3.2 Gestion des déchets	28
3.3 Gestion des plastiques non séparés et traités avec d'autres déchets : gestion des plastiques dans les ordures ménagères résiduelles	32
3.3.1 Gestion des ordures ménagères résiduelles	32
3.3.2 Traitement mécano-(biologiques) – TM et TMB.....	33
3.4 Gestion sélective des déchets plastiques et valorisation.....	38
3.4.1 Tri des plastiques.....	38
3.4.2 Recyclage mécanique – 99% du recyclage des plastiques	39
3.4.3 Recyclage chimique (ou recyclage physico-chimique) – en développement.....	44
3.4.4 Recyclage biochimique – utilisation d'enzymes de dépolymérisation – en développement	54
3.4.5 Valorisation énergétique – (pyro-)gazéification.....	68
3.5 Gestion des plastiques dans un flux de déchets organiques fermentescibles – valorisation/recyclage organique.....	70
3.5.1 Gisements et filières.....	70
3.5.2 Compostage.....	72
3.5.3 Méthanisation	78

3.5.4	Conclusions.....	83
4	Intégration des plastiques biosourcés et/ou biodégradables dans les filières de gestion des déchets.....	84
4.1	Usages et fins de vie des plastiques biosourcés et/ou biodégradables.....	84
4.1.1	Contexte sur les plastiques biosourcés et déchets	84
4.1.2	Gisements de déchets plastiques biosourcés	85
4.1.3	Usages et fins de vie	86
4.1.4	Répartition des plastiques biosourcés et/ou biodégradables en fonction des usages	89
4.2	Scénario 1 : Plastiques biosourcés et/ou biodégradables dans un flux d’ordures ménagères résiduelles	92
4.2.1	Flux de déchets.....	92
4.2.2	Incinération des plastiques biosourcés et/ou biodégradables	93
4.2.3	Stockage ultime des plastiques biosourcés et/ou biodégradables en mélange avec les ordures ménagères résiduelles	95
4.3	Scénario 2 : Plastiques biosourcés et/ou biodégradables dans un flux issu de la collecte sélective de déchets	98
4.3.1	Filières de collecte et de tri	98
4.3.2	Tri.....	102
4.3.3	Recyclage mécanique du PLA.....	106
4.3.4	Recyclage chimique	112
4.3.5	Comparaison recyclages chimique/mécanique.....	122
4.3.6	Recyclage biochimique	123
4.4	Scénario 3 : Plastiques biosourcés et/ou biodégradables dans un flux de biodéchets	130
4.4.1	Compostage décentralisé	135
4.4.2	Compostage industriel	140
4.4.3	Digestion anaérobie (ou méthanisation).....	150
4.4.4	Autre fin de vie « contrôlée » : usage agricole, avec retour au sol.....	155
4.4.5	Facteurs influençant la biodégradation des polymères	159
5	Principales conclusions et perspectives de recherche sur les polymères biosourcés et/ou biodégradables et leur fin de vie.....	164
5.1	Recyclage mécanique	165
5.2	Recyclage chimique	166
5.3	Recyclage biochimique.....	167
5.4	Traitement biologique.....	169

5.4.1	Que signifient exactement les termes biosourcé, dégradable, biodégradable, compostable, etc. ?	169
5.4.2	Comment évaluer la biodégradabilité d'un matériau plastique ?	169
5.4.3	Comment évaluer la biodégradabilité d'un polymère en conditions réelles ?	171
5.4.4	Comment évaluer la désintégration d'un matériau plastique ?	171
5.4.5	Quelles sont les conséquences de la biodégradation des plastiques biosourcés et/ou biodégradables ?	172
5.5	Ecoconception de polymères biosourcés et/ou biodégradables	174
6	Annexes	177
6.1	Recherche d'informations	178
6.1.1	Entretiens	178
6.1.2	Recherche documentaire –rapports, thèses et articles scientifiques	180
6.1.3	Recherche de normes techniques	185
6.2	Synthèse des réglementations Européenne et Française en lien avec la gestion des déchets et les plastiques	192
6.2.1	Plastiques et réglementation	192
6.2.2	Plastiques et contexte international	192
6.2.3	Réglementation Européenne	193
6.2.4	Réglementation Française	197
6.3	Définitions	205
6.3.1	Définitions des termes généraux.....	206
6.3.2	Définitions des termes associés à la (bio)dégradation d'un polymère	209
6.3.3	Définitions des termes associés à la fin de vie des matériaux polymères	212
6.4	Focus sur les mécanismes de biodégradation des polymères	213
6.4.1	Dégradation abiotique des polymères	214
6.4.2	Dégradation biologique des polymères - biodégradation.....	215
6.5	Fiches techniques sur les principales normes associées aux polymères biosourcés et/ou biodégradables	218
6.5.1	Méthodes d'évaluation de la teneur en carbone biosourcé	218
6.5.2	Biodégradation aérobie en milieu solide - conditions de compostage industriel contrôlé 220	
6.5.3	Biodégradation aérobie en milieu solide - conditions de compostage domestique... 222	
6.5.4	Biodégradation aérobie en milieu solide - conditions d'enfouissement dans le sol... 223	
6.5.5	Biodégradation aérobie en milieu liquide – boues activées	224

6.5.6	Biodégradation anaérobie en milieu solide – boues anaérobie à teneur élevée en solides	225
6.5.7	Biodégradation anaérobie en milieu liquide – boues anaérobies à faible teneur en solide	226
6.6	Fiches techniques sur les principaux polymères biosourcés.....	227
6.6.1	Polyhydroxyalkanoates (PHAs).....	228
6.6.2	Esters de cellulose	233
6.6.3	Acide polylactique (PLA).....	237
6.6.4	Polybutyrate ou polybutylène adipate téréphtalate (PBAT).....	242
6.6.5	Polybutylène succinate (PBS)	245
6.6.6	Polycaprolactone (PCL).....	249
6.6.7	Polyéthylène biosourcé (PE).....	253
6.6.8	Polyéthylène 2,5-furandicarboxylate ou Polyethylene Fuoranate (PEF)	255
7	Références Bibliographiques.....	259

TABLE DES ILLUSTRATIONS

FIGURES

Figure 1 : Capacités de production mondiale des plastiques biosourcés d'après (European Bioplastics 2018).....	18
Figure 2 : Classification des polymères biosourcés (Avérous 2004).	22
Figure 3 : Options de TM et TMB dans la gestion intégrée des ordures ménagères résiduelles.....	34
Figure 4 : Filières de traitement des déchets plastiques, recyclage par voies chimique et mécanique et valorisation énergétique (d'après 2ACR, http://www.2acr.eu/).....	39
Figure 5 : Le down-cycling, avec la valeur du matériau en échelle verticale.	44
Figure 6 : Les différentes voies de solvolysse des PET (en vert), leurs produits (en blanc) et les différentes possibilités de reformation de polymères (en bleu) ou d'utilisation autres (en rose).....	46
Figure 7 : Solvolysse du PET en milieu aqueux alcalin (NaOH), avec à gauche la coupure des chaînes polymères (A) et, à droite, une proposition de mécanisme de la réaction d'hydrolyse (B) (d'après (Sinha, Patel, et Patel 2010).	46
Figure 8 : Réaction d'acidification d'un sel de téréphtalate de sodium en présence d'acide sulfurique (d'après (Sinha, Patel, et Patel 2010).	47
Figure 9 : Solvolysse du PET en milieu aqueux acide (H_2SO_4), avec la coupure des chaînes polymères (A) et, à droite, une proposition de mécanisme de la réaction d'hydrolyse (B) (d'après Sinha et al., 2010).	47
Figure 10 : Glycolysse du PET avec génération de BHET (Shukla et Harad 2006).....	48
Figure 11 : Alcoolyse du PET menant au BHET avec $R = CH_3$ pour une méthanolysse (cas le plus cité dans la littérature) et, $R = CH_2 - CH_3$ pour une éthanolyse (Paszun et Szychaj 1997).	49
Figure 12 : Aminolysse du PET (Shukla et Harad 2006).	50
Figure 13 : Ammonolysse du PET (Mittal et al. 2010).....	50
Figure 14 : Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse enzymatique d'un polymère.	55
Figure 15 : Proposition de mécanisme de d'oxydation enzymatique de polyéthylène prétraité (d'après (Ammala et al. 2011).	61
Figure 16 : Produits de la dépolymérisation enzymatique d'un film de PET par une polyester hydrolase (d'après (Barth et al. 2015).	63
Figure 17 : Dépolymérisation biocatalytique du PET (Ronkvist et al. 2009).	64
Figure 18 : Mécanismes de dépolymérisation enzymatique des Polyuréthanes (R. Wei et Zimmermann 2017a; 2017b).....	65
Figure 19 : Classification des déchets organiques fermentescibles et biodéchets.	70
Figure 20 : Les étapes du compostage des déchets organiques fermentescibles (Bayard et Gourdon 2010).....	73

Figure 21 : Etapes principales d'un procédé de méthanisation (Bayard et Gourdon 2010).....	79
Figure 22 : Représentation des étapes du métabolisme de biodégradation de la matière organique en condition d'anaérobiose (Bayard et Gourdon 2010).	80
Figure 23 : Capacités de production des applications principales des plastiques biosourcés selon (European Bioplastics 2018).....	87
Figure 24 : Applications principales des plastiques biosourcés et biodégradables selon European Bioplastics et nova-Institute (2019) : https://www.european-bioplastics.org/market/	87
Figure 25 : Cycle de vie des plastiques biosourcés au travers de différents scénarios de fin de vie (d'après Spierling, Röttger, et al. 2018).	91
Figure 26 : Scénario de fin de vie du PLA : mise en décharge, incinération, recyclage mécanique et compostage – Impacts positifs ou négatifs (Beigbeder et al. 2019).	99
Figure 27 : Options de recyclage pour un plastique biosourcé ou biodégradable (adaptée de Niaounakis 2019).....	101
Figure 28 : Formules chimique du PET en haut et du PLA en bas (Lee 2012).	104
Figure 29 : Schématisation des étapes du recyclage mécanique du PLA (Piemonte, Sabatini, et Gironi 2013).....	106
Figure 30 : Oligomères détectés par spectrométrie de masse dans le PLA recyclé (Badia et Ribes-Greus 2016).....	107
Figure 31 : Différentes voies de dégradation chimique du PLA (Badia et Ribes-Greus 2016).	108
Figure 32 : Structures chimiques des liquides ioniques à base de phosphonium decanoate (IL-1) et de phosphonium tetrafluoroborate (IL-2) (Park et Xanthos 2009).	110
Figure 33 : ATG du PLA brut, du PLA avec le liquide ionique IL-1 et le liquide ionique IL-2 (Park et Xanthos 2009).....	110
Figure 34 : Effet de l'ajout de E-BA-GMA dans un mélange de PLA/PET extrudé (Gere et Czigany 2020).	111
Figure 35 : Schéma simplifié du recyclage chimique des plastiques, d'après IHS Markit (2019) https://ihsmarkit.com	112
Figure 36 : Production de PLA par ouverture de cycles à partir de déchets de PLA (Hagen 2014). ...	113
Figure 37 : Schématisation des étapes de dépolymérisation thermique du PLA (Narayan, Wu, et Criddle 2013).....	114
Figure 38 : Réaction de dépolymérisation thermique du PLA (Piemonte, Sabatini, et Gironi 2013)..	114
Figure 39 : Réaction d'alcoolyse du PLA (Carné Sánchez et Collinson 2011).	115
Figure 40 : Formule chimique d'un lactide (Lamartine & Scharff, 1998).	116
Figure 41 : Schématisation de la polymérisation et de la dépolymérisation du PLLA (Motoyama et al. 2007).....	117
Figure 42 : Schématisation du mécanisme de dépolymérisation du PLLA avec du MgO (Omura et al. 2006).....	118

Figure 43 : Schéma de deux voies de recyclage chimique du PLLA/PBS (Tsuneizumi et al. 2010).	119
Figure 44 : Processus de séparation et recyclage de déchets de PLA et PET mélangés (Carné Sánchez et Collinson 2011).....	120
Figure 45 : Formule chimique du liquide ionique [MIMPS]FeCl ₄ utilisé comme catalyseur.	121
Figure 46 : Mécanisme possible de méthanolyse du PHB en présence de [MIMPS]FeCl ₄ (Song et al. 2018).....	121
Figure 47 : <i>Comparaison de différentes voies de recyclage – Méthodologie Ecoindicator99 – si indice > 0, effet négatif. 3 options de recyclage chimique testées</i> (Piemonte, Sabatini, et Gironi 2013).	122
Figure 48 : Recyclage biochimique du PLA (Takahashi et al. 2004).....	123
Figure 49 : Recyclage biochimique du PHB (Kaihara et al. 2005).....	124
Figure 50 : Recyclage biochimique du PBS (Okajima et al. 2003).	125
Figure 51 : Recyclage biochimique de la PCL (Matsumura, Ebata, et Toshima 2000).	126
Figure 52 : Structures chimiques du PET et du PEF.....	126
Figure 53 : Scénarios possibles de traitement biologique pour les polymères biodégradables (d'après Niaounakis 2019).....	132
Figure 54 : Facteurs influençant la dégradation d'un polymère (adapté de Rémy, 2014).	159
Figure 55 : Distribution des reviews par année de publication en lien avec les polymères biosourcés (Web of Science).....	183
Figure 56 : Principaux pays publiant des revues sur les polymères biosourcés (Web of Science).	183
Figure 57 : Principaux établissements publiant des revues sur les polymères biosourcés (Web of Science).	183
Figure 58 : Fin de vie de matériaux polymères et normes d'évaluation de la biodégradabilité.....	186
Figure 59 : Schéma simplifié du processus de biodégradation d'un polymère plastique, 1) Etape de fragmentation, 2) Etape d'assimilation et de minéralisation.....	213
Figure 60 : Mécanisme de biodégradation d'un matériau polymère.	214
Figure 61 : Hydrolyse d'une liaison ester.	214
Figure 62 : Proposition de mécanisme de photo-oxydation (d'après Grima, 2002).	215
Figure 63 : Voies de production de composés chimiques issus de ressources biologiques. Les flèches en rouge traduisent un procédé de synthèse chimique, les flèches bleues traduisent une voie de synthèse biologique (Lee et al., 2019).....	227
Figure 64 : Distribution des documents par année de publication sur les PHA.....	228
Figure 65 : Distribution des documents par année de publication sur les esters de cellulose.....	233
Figure 66 : Distribution des documents par année de publication sur les PLA.....	237
Figure 67 : Acide lactique et polymère PLA.....	238
Figure 68 : Voies de synthèse de la production de polymères PLA (d'après Quentin, 2014).	238

Figure 69 : Stéréo-isomères du lactide (diester cyclique de l'acide lactique) D-lactide, L-lactide, méso lactide.	239
Figure 70 : Distribution des documents par année de publication sur les PBAT.	242
Figure 71 : Formule chimique du polybutylène adipate téréphtalate (PBAT) (de Carvalho, Nascimento Filho, et Diniz 2018).....	242
Figure 72 : Distribution des documents par année de publication sur les PBS.....	245
Figure 73 : Présentation du PBS et les deux principaux monomères utilisés pour sa synthèse.	245
Figure 74 : Distribution des documents par année de publication sur les PCL.....	249
Figure 75 : Formules chimiques du monomère de ϵ - caprolactone et de la poly (ϵ - caprolactone) (Guirous, 2011).....	249
Figure 76 : Voies de synthèse de la PCL, par ouverture de cycle avec un catalyseur à partir de la ϵ - caprolactone, par ouverture de cycle avec un radical et par polycondensation (Polycaprolactone). 250	
Figure 77 : Distribution des documents par année de publication sur les PE biosourcés.	253
Figure 78 : Formule chimique du polyéthylène et de son monomère.....	254
Figure 79 : Distribution des documents par année de publication sur les PEF.....	256
Figure 80 : Formule chimique du PEF et de ses monomères.	256

TABLEAUX

Tableau 1 : Principaux producteurs de polymères biosourcés dans le monde et production annuelle (d'après (Hatti-Kaul et al. 2020).	19
Tableau 2 : Positionnement des plastiques récurrents dans le marché selon leur origine et leur capacité à la biodégradation (d'après van den Oever et al., 2017).....	20
Tableau 3 : Matières plastiques issues des ressources géologiques (Chomon 2008).....	21
Tableau 4 : Principaux additifs - et leurs caractéristiques - utilisés dans la production de matériaux plastiques (E. Rémy 2014).	25
Tableau 5 : Densités indicatives des principaux plastiques en vue de tris par flottation.	41
Tableau 6 : Synthèse des principaux procédés de tri (ADEME 2012b).	42
Tableau 7 : Description des enzymes capables de catalyser le clivage de polymères plastiques.....	56
Tableau 8 : Synthèse des réactions de dépolymérisations biocatalytiques documentées dans la littérature (non exhaustif).....	58
Tableau 9 : Conditions à respecter pour un compostage industriel, en fonction des conditions d'aération (ADEME 2015a).	77
Tableau 10 : Principaux gisements de polymères biosourcés et leur valorisation en France en 2013 (ADEME 2014c).....	85
Tableau 11 : Applications de certaines résines biosourcées et flux de déchets associés en fonction de leur usage (Hatti-Kaul et al. 2020).....	88
Tableau 12 : Principales applications des polymères biosourcés d'après European Bioplastics, 2018 et (IfBB - Institute for Bioplastics and biocomposites 2019) (NI : Non indiqué).	89
Tableau 13 : Scénarios de fin de vie associés aux principaux usages des produits à base de polymères biosourcés.	90
Tableau 14 : Données de référence sur différents polymères, biosourcés ou pétrosourcés (d'après Hermann et al. 2011).....	94
Tableau 15 : Détermination du potentiel bio-méthanogène de plastiques biosourcés – travaux couramment cités pour l'évaluation du scénario « stockage ultime ».	96
Tableau 16 : Densités et températures de fusion de différents polymères (Alaerts, Augustinus, et Van Acker 2018).	102
Tableau 17 : Bandes d'absorption (Moyen Infra-Rouge MIR) du PLA et du PET (Kassouf et al. 2014).	104
Tableau 18 : Méthodes de recyclage mécanique reportées dans différents brevets (Niaounakis 2019).	107
Tableau 19 : Dissolution de différents polymères dans le lactate d'éthyle (Bogaert 2011).	116
Tableau 20 : Produits obtenus après filtration de la solution de PLA dépolymérisé (Bogaert 2011). ..	117
Tableau 21 : Solvants reportés dans différents brevets utilisés pour solubiliser un mélange à base de PLA et récupérer d'autres polymères (Niaounakis 2019).	118

Tableau 22 : Composition des différents PHB obtenus par pyrolyse (Ariffin et al. 2010).....	121
Tableau 23 : Principaux brevets Carbios (d'après Niaounakis 2019).	127
Tableau 24 : Comportement au compostage domestique de plastiques biosourcés en conditions mésophiles simulées ou réelles.....	138
Tableau 25 : Comportement du PLA au compostage industriel en conditions réelles ou simulées...	141
Tableau 26 : Comportement en conditions de compostage industriel simulées des PHAs.....	145
Tableau 27 : Comportement en conditions de compostage industriel simulées du PBS.....	146
Tableau 28 : Comportement en conditions de compostage industriel simulées de la PCL.	147
Tableau 29 : Comportement en conditions de compostage industriel simulées du PBAT.	148
Tableau 30 : Comportement du PLA en digestion anaérobie thermophile ou mésophile.	151
Tableau 31 : Comportement du PBS en digestion anaérobie thermophile ou mésophile.	152
Tableau 32 : Comportement des PHAs en digestion anaérobie thermophile ou mésophile.....	153
Tableau 33 : Comportement des plastiques biosourcés et/ou biodégradables à usage agricole type paillage au contact ou enfoui dans un sol.....	156
Tableau 34 : Propriétés de dégradabilité de polymères biosourcés et/ou biodégradables.	162
Tableau 35 : Nombre de publications en fonction des différentes combinaisons possible sur le sujet des polymères biosourcés.	181
Tableau 36 : Nombre de publications en fonction des différentes combinaisons possible sur le sujet des polymères biosourcés.	182
Tableau 37 : Synthèse des principales normes d'évaluation de la biodégradation des matériaux polymères en milieux biologiquement actifs.	190
Tableau 38 : Labels existant sur le marché des plastiques biosourcés et/ou biodégradables et correspondance avec les normes respectées	191
Tableau 39 : Termes relatifs à la compréhension globale.....	206
Tableau 40 : Termes relatifs au processus de (bio)dégradation d'un polymère.....	209
Tableau 41 : Termes relatifs aux traitements et à la valorisation.....	212
Tableau 42 : Labels indiquant la teneur en carbone biosourcé d'un produit.	219
Tableau 43 : Fiche 1 - Biodégradation aérobie en milieu solide - conditions de compostage industriel contrôlé.	220
Tableau 44 : Fiche 2 - Biodégradation aérobie en milieu solide - conditions de compostage domestique.	222
Tableau 45 : Fiche 3 - Biodégradation aérobie en milieu solide - conditions d'enfouissement dans le sol.	223
Tableau 46 : Fiche 4 - Traitement aérobie en milieu liquide – boues activées.....	224
Tableau 47 : Fiche 5 - Biodégradation anaérobie en milieu solide – boues anaérobies à teneur élevée en solides – conditions thermophiles de température.....	225

Tableau 48 : Fiche 6 - Biodégradation anaérobie en milieu liquide – boues anaérobies à faible teneur en solide – conditions mésophiles de température.....	226
Tableau 49 : Choix des mots-clés sur le PHA.....	228
Tableau 50 : Caractéristiques structurales des polymères de la famille des PHA.	229
Tableau 51 : Propriétés physiques et chimiques de polymères de la famille des PHA.	230
Tableau 52 : Principaux producteurs mondiaux de PHA (Wertz, 2016).....	231
Tableau 53 : Choix des mots-clés sur les esters de cellulose.	233
Tableau 54 : Présentation des principales caractéristiques des celluloses actuellement disponibles sur le marché.....	235
Tableau 55 : Choix des mots clés sur le PLA.....	237
Tableau 56 : Présentation des principales caractéristiques des PLA actuellement disponibles sur le marché.....	239
Tableau 57 : Choix des mots-clés sur le PBAT.	242
Tableau 58 : Présentation des principales caractéristiques des PBAT actuellement disponibles sur le marché.....	243
Tableau 59 : Choix des mots-clés sur le PBS.....	245
Tableau 60 : Présentation des principales caractéristiques des PBS actuellement disponibles sur le marché.....	246
Tableau 61 : Producteurs de PBS et copolymères dans le monde (Adamopoulou, Papaspyrides, et Vouyiouka 2012).....	247
Tableau 62 : Choix des mots-clés sur la PCL.....	249
Tableau 63 : Présentation des principales caractéristiques des PCL actuellement disponibles sur le marché.....	251
Tableau 64 : Propriétés des polymères et copolymères d'acide lactique et de caprolactone.	252
Tableau 65 : Choix des mots-clés sur le PE biosourcé.....	253
Tableau 66 : Choix des mots-clés sur le PEF.....	255
Tableau 67 : Présentation des principales caractéristiques du PEF, et du PET.....	257

1 INTRODUCTION GENERALE

Dans un contexte soutenu de développement de la gestion circulaire des ressources exploitées et consommées dans nos systèmes économiques, l'offre et la demande industrielle croissante de plastiques biosourcés et/ou biodégradables nécessitent de prendre en considération le devenir de tels produits en fin de vie. La prise de conscience de l'épuisement des ressources naturelles, le réchauffement climatique et l'accumulation des plastiques dans l'écosystème expliquent en grande partie la demande croissante de plastiques biosourcés en Europe : le secteur de l'emballage présente près de 60% des plastiques biosourcés consommés en Europe. Ils sont également mis en œuvre dans la plupart des secteurs économiques de production de l'UE, même si la contribution des plastiques biosourcés à la diminution de ces impacts reste à évaluer : produits de consommation (7%), automobile et transport (7%), bâtiments et construction (4%), textiles (11%), agriculture (4%) (European Bioplastics 2019). Ils contribuent au développement de la bioéconomie dans l'Union Européenne, avec la création de valeurs et d'emploi.

Les plastiques biosourcés occupent en effet une proportion de plus en plus importante dans la production globale de plastiques. Bien que ne représentant que 2% de la production totale en 2018 (European Bioplastics 2019), leur pénétration progressive sur le marché les amènera à se retrouver de plus en plus fréquemment et en quantités croissantes dans les filières de gestion des déchets. Leur insertion au sein des flux de déchets classiques amène donc une remise en question de l'adaptabilité des filières de traitement et de valorisation actuelles et en développement.

Si les avantages sont bien identifiés et largement mis en valeur dans le développement commercial de l'offre, la fin de vie contrôlée des plastiques biosourcés et/ou biodégradable est une problématique encore non résolue. C'est d'autant plus nécessaire dans un contexte où les acteurs concernés sont réglementairement contraints de développer des solutions techniques de recyclages des plastiques, qu'ils soient biosourcés ou non.

La diversification de l'offre de plastiques biosourcés et/ou biodégradable nécessite en effet de prendre en considération les filières actuelles de traitements et de valorisation des déchets solides : plusieurs retours d'expériences mettent en évidence les difficultés de tri-séparation des plastiques biosourcés en minorité dans un flux d'emballage à recycler et l'absence de filière de valorisation pour les plastiques biosourcés constitués de polymères à structure innovante.

L'objectif global de cette étude est de présenter les enjeux scientifiques et techniques de la fin de vie des plastiques biosourcés en termes de traitement et de valorisation dans les filières actuelles de gestion des déchets solides : filières de recyclage mécanique, filières biologiques de valorisation matière et/ou énergie (compostage, méthanisation) et les filières en cours de recherche et développement : recyclage chimique et recyclage enzymatique. Les filières de valorisation thermique et le stockage ultime sont abordées, mais peu détaillées dans la mesure où les conditions de traitement thermique des plastiques biosourcés ne diffèrent pas de celles des plastiques conventionnels, très majoritairement pétrosourcés et non biodégradables. Basée sur une revue détaillée de la littérature scientifique et technique, cette étude permet d'identifier les conséquences de la présence de plastiques biosourcés dans les filières de traitement des déchets solides et de cerner les enjeux de recherche et développements technologiques favorables à leur intégration effective dans les filières actuelles de traitement et valorisation.

Le rapport s'organise en plusieurs parties :

La première partie du rapport présente les plastiques biosourcés et/ou dits biodégradables. Cette étude concerne à la fois les plastiques biosourcés, biodégradables ou pas, et les plastiques pétrosourcés supposés potentiellement biodégradables. Nous avons choisi de présenter également quelques plastiques pétrosourcés et biodégradables. Toutefois, leur fin de vie ne sera pas détaillée dans le cadre de cette étude, dans la mesure où leur recyclage matière ne conduit pas *a priori* à de nouveaux enjeux techniques. Notre étude permet de disposer des informations techniques sur les principaux plastiques biosourcés, biodégradables ou pas, produits pétrosourcés biodégradables actuellement disponibles sur le marché, et en cours de développement.

La seconde partie du rapport détaille les différentes filières de traitement et de valorisation impliquant des flux de matières plastiques au sens large, c'est-à-dire les plastiques pétro-sourcés ou biosourcés, biodégradables ou pas. En effet, l'intégration des plastiques biosourcés, biodégradables ou pas, nécessite de proposer une présentation claire et synthétique des différentes stratégies de gestion des plastiques en France ou en Europe. Cette synthèse sur les filières fonctionnelles ou en développement pour les plastiques permettra de bien saisir les conditions d'intégration des plastiques biosourcés dans ces filières, selon leur source (origine, usage), leurs conditions de collecte (séparée ou en mélange) et selon leur finalité (valorisation matière, valorisation énergétique, stockage ultime).

L'analyse des connaissances scientifiques et retour d'expériences sur l'intégration des plastiques biosourcés dans les filières de valorisation est présentée dans la troisième partie du rapport « Usages et fins de vie des plastiques biosourcés et/ou biodégradables ». Il s'agit de réaliser le bilan des connaissances scientifiques et, dans la mesure du possible, d'identifier les conséquences potentielles de leur présence au sein de ces filières en termes de perturbation/contamination des flux (notamment de recyclage), d'optimisation des techniques de tri, de faisabilité technique de leur recyclage, de la probabilité de leur présence dans un flux ou un autre en fonction de leur usage, etc. Cette partie se concentre sur les polymères biosourcés et/ou biodégradables les plus « prometteurs », actuellement en développement ou bien déjà disponibles sur le marché : c'est le cas du PLA et, dans une moindre mesure, du PBAT, PBS, PCL, PHAs, PEF et les mélanges à base d'amidon ou de cellulose.

La dernière partie conclusive du rapport est consacrée à la synthèse des perspectives de recherche dans le développement des plastiques biosourcés et/ou biodégradables, dans la perspective de leur intégration effective dans les filières actuelles et futures voies de valorisation circulaire des ressources.

Plusieurs annexes complètent ce rapport dont :

- La synthèse des réglementations Européenne et Française en lien avec la gestion des déchets et les plastiques ;
- Les définitions associées aux filières de gestions des déchets, à la biodégradation, et à la gestion de la fin de vie des plastiques ;
- La présentation des mécanismes de biodégradation des polymères ;
- La présentation des principales normes associées aux polymères biosourcés et/ou biodégradables ;
- Les fiches techniques sur les principaux polymères biosourcés.

2 PLASTIQUES BIOSOURCES ET PETROSOURCES, BIODEGRADABLES OU NON

2.1 INTRODUCTION

La production mondiale de matières plastiques est en constante augmentation. Estimée à 335 Mt en 2016, cette production est passée à 360 Mt en 2018, correspondant à une croissance d'environ 1%. La même tendance est observée à l'échelle Européenne, avec une production de 64,4 millions de tonnes en 2017 et de 61,8 Mt en 2018 (PlasticsEurope 2019). La majeure partie de cette production étant destinée au secteur de l'emballage, à hauteur de 39,7%. La France produit près de 4,5 Mt en 2016, soit environ 66 kg par personne.

La part de ressources fossiles accordées à la production de plastique en 2016 représentait 6% du pétrole total. Elle est estimée à 20% d'ici 2050 (PlasticsEurope 2019). Afin d'apporter une réponse à cette dépendance, les polymères biosourcés, issus de l'utilisation de ressources renouvelables, majoritairement issues de biomasse végétale ont fait leur apparition pour la synthèse des résines. Le marché des plastiques biosourcés connaît de ce fait une expansion remarquable avec des capacités de production croissantes d'années en années (PlasticsEurope, 2019). Les plastiques d'origine renouvelable trouvent aujourd'hui des applications majoritairement dans le secteur de l'usage unique : les emballages, à hauteur de 65% selon le rapport SPHERE (2019) (sacs de caisse, sacs de collecte de déchets fermentescibles, emballages cosmétiques, bouteilles...) et le secteur agricole (films de paillage). On peut également les retrouver dans des marchés différents de l'usage unique tels que la construction automobile (pièces), la téléphonie ou la bureautique (ADEME 2016b).

Plusieurs fiches produits sont disponibles dans l'annexe 6.6, « *Fiches techniques sur les principaux polymères biosourcés* », page 227.

2.2 PRODUCTION

Bien que ne représentant que 0,3% de la production mondiale de plastique en 2010 (avec 0,72 Mt produites) (ADEME 2011), les plastiques biosourcés ont doublé leur proportion sur le marché et représentent désormais 0,6% de la production mondiale, avec 2,114 Mt produites en 2019 d'après le dernier rapport de (European Bioplastics 2019). D'après cette même source, la production pourrait atteindre 2,43 Mt en 2024. Cependant, selon le périmètre des études, les tonnages de production de plastiques biosourcés peuvent varier. Ainsi, selon une étude de Nova-Institute, la production totale de plastiques biosourcés dans le monde était estimée à 8 Mt tonnes en 2018 (<http://nova-institute.eu/>), représentant ainsi 2% de la production totale mondiale. La différence observée dans les quantités de plastiques biosourcés produites réside dans la prise en compte ou non des résines époxy, des polyuréthanes et des acétates de cellulose, qui sont les principales résines biosourcées produites actuellement dans le monde (<http://nova-institute.eu/>). Cette étude indique également que le potentiel de croissance des polymères biosourcés est important mais freiné par les bas prix actuels du pétrole et le manque de politiques adaptées. Les capacités de production devraient toutefois continuer à augmenter avec un taux de croissance annuel moyen de 4% jusqu'à 2024. Cette croissance devrait être similaire pour les plastiques conventionnels, entraînant une stagnation de la proportion de plastiques biosourcés à 2% des plastiques totaux.

Les polymères biosourcés peuvent également être classés en fonction de leur similarité avec les plastiques conventionnels. L'ADEME conseille de distinguer **deux familles de plastiques biosourcés** : ceux ayant une analogie de structure stricte avec les plastiques conventionnels, aussi appelés polymères « **drop-ins** », tels que le bio-PET ou le bio-PE ; et ceux ayant une structure nouvelle comme le polyacide lactique (PLA), le polybutylène-succinate (PBS) ou les polyhydroxyalcanoates (PHAs). La Figure 1 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** présente les capacités de production de polymères biosourcés (hors époxy, polyuréthanes et acétates de cellulose) dans le monde en 2018.

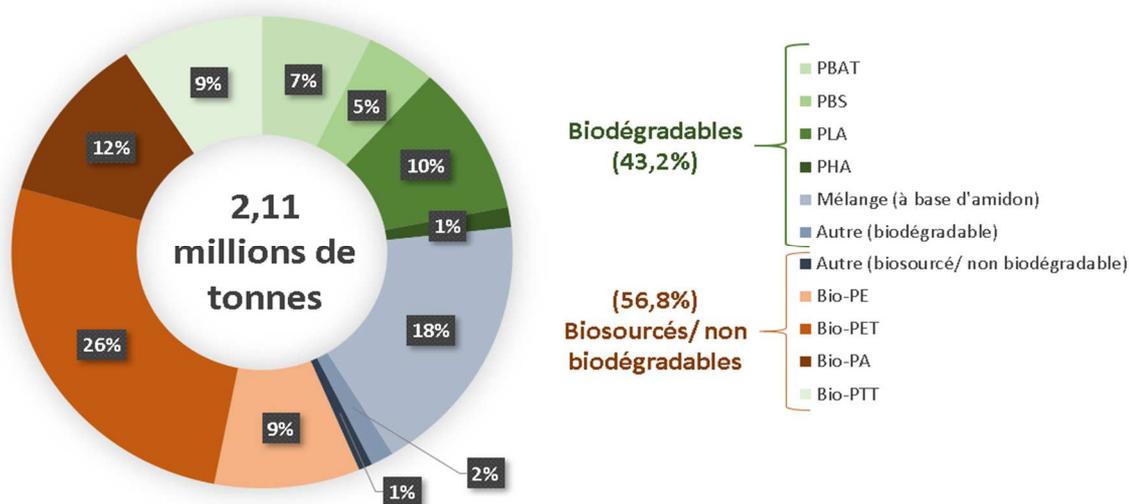


Figure 1 : Capacités de production mondiale des plastiques biosourcés d'après (European Bioplastics 2018).

En 2018, et à l'exclusion des époxy, des polyuréthanes et des acétates de cellulose, les capacités de production principales étaient majoritairement destinées aux polymères "drop-ins" et non biodégradables, tels que le Bio-PET ou le Bio-PA, plus facilement intégrables dans le marché actuel car destinés aux mêmes usages que leurs équivalents pétro-sourcés. Du côté des polymères biosourcés et biodégradables à structure nouvelle, les mélanges à base d'amidon ainsi que le PLA étaient en tête avec, respectivement, 18% et 10% des capacités mondiales de production.

La capacité de production de polymères biosourcés la plus importante en 2018 est celle dédiée aux PUR (Polyuréthanes), suivie par l'acétate de cellulose et les résines époxy, puis dans une moindre mesure, les polymères "drop-ins" : Bio-PET, Bio-PE, Bio-PA et finalement, le PLA. D'après les prévisions de Nova-Institute, les proportions devraient rester sensiblement les mêmes en 2023 avec une augmentation globale du marché.

L'application majeure de ces polymères innovants reste l'emballage alimentaire (environ 65% selon le rapport SPHERE 2019 et European Bioplastics, 2018 et 2019) suivie par les sacs à usage unique et l'agriculture, notamment au travers des films de paillage. Les capacités de production de PLA et de polymères à base d'amidon devraient augmenter de manière notable jusqu'en 2023, tout comme celles des bio-PE, bio-PP et le PBAT en raison de la demande grandissante. Le PEF, qui porte de nombreux espoirs de par ses propriétés barrières supérieures au PET et son impact moindre sur l'environnement, ne devrait faire son apparition sur le marché qu'après 2023. Dans le cas d'un scénario favorable, c'est-à-dire dans le cas d'une promotion des polymères biosourcés, et de politiques incitatives, des taux de croissance de 10 à 20% pourraient être envisagés.

2.2.1 Prix

Les plastiques biosourcés ont tendance à être plus chers au poids que les plastiques conventionnels. Ce constat peut en partie s'expliquer par leurs modes de productions encore peu développés et de fait, difficilement rentables (Ellen MacArthur Foundation 2017). A titre d'exemple, le PLA est en moyenne deux fois plus cher à produire que du PE. Néanmoins, en raison de bonnes propriétés barrières du PLA, ce dernier peut s'utiliser en couche plus fine, diminuant alors le poids utilisé et donc le prix final.

D'une manière générale, les polymères biosourcés possèdent des coûts de production 2 à 6 fois supérieurs aux polymères issus de la pétrochimie (ADEME 2014c). Le bio-PE ainsi que le bio-PP se vendent en moyenne 30% plus cher que leur équivalent pétro-sourcé, ce qui constitue un frein à leur développement (Ellen MacArthur Foundation 2017). Néanmoins, leur prix est plus stable car moins soumis aux variations du cours du pétrole. Les coûts de production des plastiques biosourcés devraient diminuer avec l'augmentation des capacités de production et de l'amélioration des techniques de transformation en produit fini, ainsi que des techniques de traitement et de valorisation en fin de vie (FBR BP Biorefinery & Sustainable Value Chains et al. 2017).

2.2.2 Producteurs de résines biosourcées

Depuis deux décennies, l'intérêt grandissant pour les polymères biosourcés a entraîné le développement d'entreprises spécialisées dans leur production. Ces producteurs sont à la fois des entreprises nouvelles et complètement dédiées à ce marché, comme Novamont ou Futuramat, ou bien des entreprises déjà existantes s'étant dotées d'une expertise dans la production et la transformation de ces nouveaux polymères, telles que Total ou Mitsubishi. Le Tableau 1 présente les principaux producteurs par type de résines biosourcées et les tonnages en 2019.

Tableau 1 : Principaux producteurs de polymères biosourcés dans le monde et production annuelle (d'après (Hatti-Kaul et al. 2020).

Polymère	Part biosourcée (%)	Origine	Capacités de production annuelle (tonnes)	Exemples de producteurs
A base d'amidon	100	Amidon (maïs, pomme de terre, etc.), farines	384 000	Novamont, Futuramat, Limagrain
PLA	100	Amidon (maïs), canne à sucre, betterave, tapioca, etc.	217 000	Total Corbion, NatureWorks, Shimadzu Corporation, Toyobo
PHA	100	Amidon (maïs), sucre (canne à sucre), betterave, biomasse	30 000	NaturePlast, BioMatera, Bio-On, Danimer Scientific, TianAn Biologic Materials, Tianjin GreenBio Materials, Yield10 Bioscience
PBS	Jusqu'à 100	Amidon (maïs), sucre (canne à sucre)	97 000	Mitsubichi Chemical, PTT MCC Biochem, SK Chemicals
PBSA	Environ 50		Pas d'information	SK Chemicals, Showa Denko K.K.

Polymère	Part biosourcée (%)	Origine	Capacité de production annuelle (tonnes)	Exemples de producteurs
PBAT	0	Glucose ou dérivés de cellulose et lignine	152 000	Novamont, BASF, Zhuhai Wango Chemical Co., JinHui ZhaoLong, Eastman
PCL	0	Sucres (glucose, fructose, maltose)	Pas d'information	Ingevity
Bio-PET	20	Canne à sucre, mélasse, huiles végétales	560 000	Coca-Cola
Bio-PE	100		200 000	Braskem
Bio-PTT	30		194 000	DuPont, Shell Chemicals
Bio-PA	Jusqu'à 100		245 000	DSM, Evonik, Arkema
PEF	100	Sucres type fructose	En développement	Total Corbion

Pour rappel, les termes de « biopolymère » ou « bioplastique » sont encore utilisés de manière très approximative pour présenter les polymères ayant, de près ou de loin, une relation avec le caractère renouvelable d'un matériau. L'ADEME conseille de distinguer trois grandes typologies de plastiques biosourcés et/ou biodégradables (ADEME 2016b) :

- Les plastiques biosourcés et biodégradables ;
- Les plastiques biosourcés et non biodégradables ;
- Les plastiques pétrosourcés et biodégradables.

Le terme « biopolymère » est ainsi source de confusions entre la ressource (biosourcé) et la fin de vie (biodégradable) et peut conduire à de mauvaises interprétations. On préférera alors distinguer convenablement ces trois grandes typologies de polymères.

Une première approche consiste à distinguer les produits polymère selon leur origine et leur capacité à se biodégrader, sans se soucier – pour le moment – des conditions de biodégradation et du niveau de biodégradation. Les différents plastiques que l'on retrouve dans les bouteilles, barquettes, emballages, films, etc. peuvent être soit d'origine pétrolière, soit d'origine biologique ou encore faits de deux résines pétrosourcée et biosourcée d'un même polymère. Par exemple, les produits en polyéthylène téréphtalate (PET) biosourcé (appelé aussi "bio-PET") ne contiennent en fait que 20% de PET biosourcé, le reste étant en PET pétrosourcé (Hatti-Kaul et al. 2020), l'existence de cette catégorie pouvant s'expliquer par des contraintes économiques ou des contraintes d'approvisionnement matière par exemple. Force est de constater que, bien qu'issus de sources distinctes, un polymère biosourcé et son homologue pétrosourcé sont un seul et même polymère et ont, en principe, les mêmes propriétés. Le Tableau 2 présente une première différenciation des polymères couramment rencontrés sur le marché, selon leur origine et leur capacité à se biodégrader.

Tableau 2 : Positionnement des plastiques récurrents dans le marché selon leur origine et leur capacité à la biodégradation (d'après van den Oever et al., 2017).

	Pétrosourcé	Partiellement biosourcé	Biosourcés
Non biodégradable	PE, PP, PET, PS, PVC	PET biosourcé	PE biosourcé
Biodégradable	PBAT, PBS(A), PCL	PBAT, Composés à base d'amidon	PLA, PHA, Cellophane

2.3 POLYMERES PETROSOURCES BIODEGRADABLES

2.3.1 Polymères pétrosourcés

Les polymères pétrosourcés proviennent de ressources fossiles telles que le pétrole, charbons ou certains gaz naturels formés dans des réserves géologiques durant des millions d'années. Ces ressources sont extraites par l'Homme depuis des années maintenant pour en faire de l'énergie mais également en extraire les molécules monomères qui serviront d'éléments de base de certains polymères. Environ 6% du pétrole extrait est aujourd'hui utilisé dans la fabrication de plastiques (FBR BP Biorefinery & Sustainable Value Chains et al. 2017). Ces ressources fossiles sont d'abord distillées en hydrocarbures – de longues chaînes de carbones et d'hydrogènes – formant un liquide appelé naphta qui, par processus de chauffage, va casser ses chaînes hydrocarbures et former des produits intermédiaires. Ce sont ces produits intermédiaires qui sont utilisés pour la fabrication de monomères constitutifs des chaînes polymères (Elyse Rémy 2014). Le Tableau 3 présente les matières premières tirées de ces ressources fossiles et les polymères qui en aboutissent.

Tableau 3 : Matières plastiques issues des ressources géologiques (Chomon 2008).

Matières premières	Produits intermédiaires	Monomères	Matières plastiques
Pétrole Gaz naturel	Ethylène	Ethylène Éthylbenzène – Styrène Chlorure d'éthyle Dichlorométhane – Chlorure de vinyle Tétrafluoroéthylène Oxyde d'éthylène	Polyéthylène Polystyrène PVC PTFE Polyesters
	Propylène	Propylène Chlorure allylique Phénol Alcool iso Acrylonitrile	Polypropylène Polyester Polyamide 6 ABS – SAN
	Butane Butylène	Butadiène	Caoutchouc Styrène-butadiène
Gaz naturel Charbon (coke)	Acétylène (éthyle)	Acrylonitrile Chlorure de vinyle Dérivés vinyliques	Méthacrylate PVC Acétate de polyvinyle
Pétrole Charbon (gaz de houille)	Méthane	Méthanol : – Formaldéhyde – Acétate de vinyle	Phénol Formol Mélamine Formol Urée Formol Acétate de polyvinyle
Pétrole Charbon (goudron)	Benzène	Phénol Acide maléique Éthylbenzène-Styrène	Polycarbonate Polyamide 6 Polyesters Polystyrène
	Xylène	Anhydride phtalique	Polyester
	Toluène	Diisocyanates	Polyuréthane

2.3.2 Polymères pétrosourcés ET biodégradables

Pour qu'un polymère puisse se biodégrader, une partie de sa chaîne doit contenir des fonctions hydrolysables telles que des esters, les acétals et les amides, permettant aux micro-organismes de briser ces chaînes par l'action d'enzymes (Elyse Rémy 2014). Ainsi, les polymères constitués de grandes chaînes carbonées tels que les polyoléfines (PP, PE) et les polymères vinyliques sont très peu sujets à la biodégradation. Par opposition, les polyesters tels que PBS, PBAT et PCL le sont bien plus, les esters étant retrouvés dans de nombreuses molécules du vivant. On retrouvera également les polyamides et polysaccharides comme étant particulièrement sujets à l'hydrolyse.

La faculté à se biodégrader rapidement dépendra ensuite de la proportion de polymère en contact avec les micro-organismes. Cette proportion de polymère « accessible » par les micro-organismes dépendra notamment de la taille et de la forme du polymère, de la flexibilité de ses chaînes (grandement influencée par exemple par la présence d'un cycle aromatique), de son taux de cristallinité (les plus cristallins, les plus difficilement biodégradables), de son poids moléculaire et de sa régularité, cette dernière propriété ayant souvent un lien étroit avec le taux de cristallinité.

2.3.3 Polymères biosourcés, biodégradables ou non

La Figure 2 présente une tentative de classification des polymères biosourcés. On distingue deux catégories de polymères biosourcés, à savoir les polymères directement produits à partir de matières organiques issues du vivant (et renouvelables) – éventuellement modifiés chimiquement ou comprenant des additifs pour modifier leurs propriétés – et les polymères synthétisés à partir de molécules issues de matières organiques renouvelables telles que les sucres. Certains polymères tels que le PBAT produit par BASF peuvent être partiellement biosourcés.

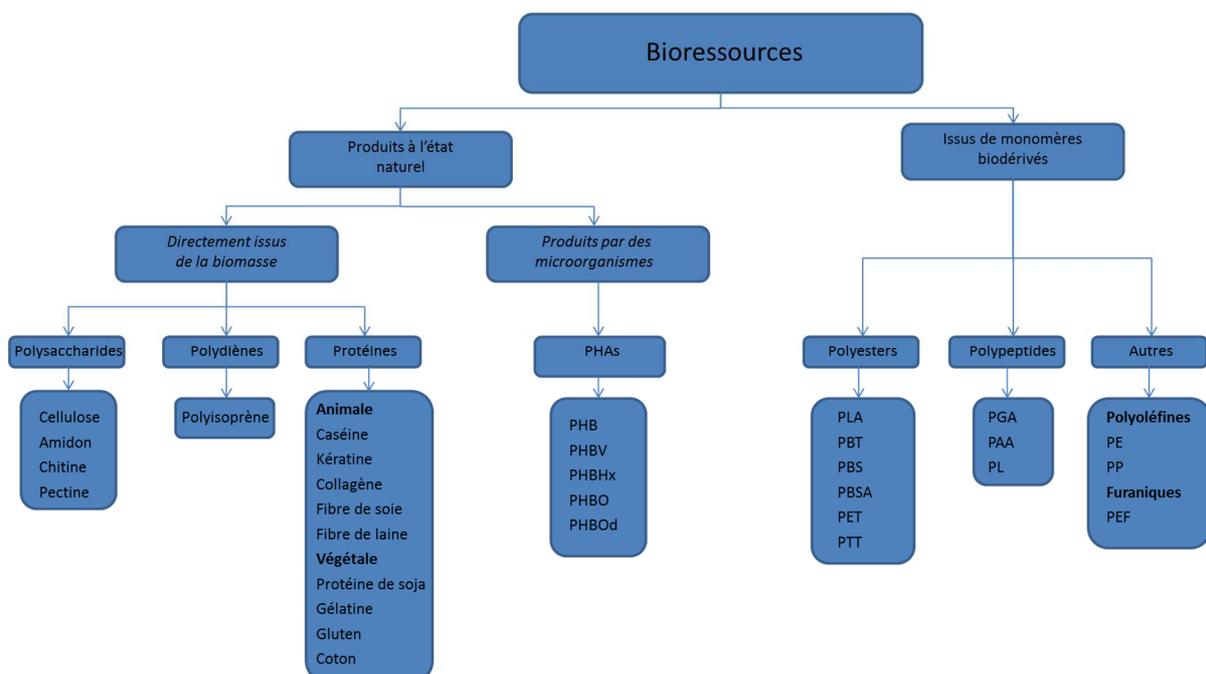


Figure 2 : Classification des polymères biosourcés (Avérous 2004).

2.3.4 Polymères biosourcés produits à l'état naturel

Les polymères produits à l'état naturel sont formés durant la croissance d'un organisme afin d'assurer un rôle structurant pour l'organisme lui-même ou pour être utilisé en tant que réserve d'énergie et de carbone organique. Ils peuvent alors être synthétisés directement au sein d'une plante lors de sa croissance, ou alors produits au sein des cellules de micro-organismes tels que des champignons ou des bactéries lors de processus biologiques (Lefaux 2005).

2.3.4.1 Polymères naturels issus de micro-organismes

Les polymères d'origine microbienne sont produits par de nombreux genres et espèces microbienne, et dans des conditions spécifiques. L'une des familles de polymères naturels les plus étudiées aujourd'hui est celle des polyhydroxyalkanoates (PHAs), polyesters aliphatiques synthétisés par des micro-organismes à partir de sucres simples. Les bactéries sont mises en situation de stress alimentaire dans un environnement (substrat) riche en sucres afin qu'elles génèrent un stock alimentaire (stock d'énergie) sous la forme de PHA (Bruzaud 2015). Les laboratoires de recherche s'intéressent surtout à la production de son homopolymère, le polyhydroxybutyrate (PHB) et de différents copolymères polyhydroxybutyrate-co-hydroxyalkanoates tels que le polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate (PHBV), le polyhydroxybutyrate-co-hydroxyhexanoate (PHBHx), le polyhydroxybutyrate-co-hydroxyoctanoate (PHBO) ou encore le polyhydroxybutyrate-co-hydroxyoctadecanoate (PHBOd) (Avérous 2004). A l'issue de la production de ces polymères, ils sont extraits des cellules en détruisant la membrane des bactéries par pression mécanique, par attaque enzymatique ou bien sous l'action de solvants (Bruzaud 2015).

2.3.4.2 Polymères naturels issus de la biomasse

2.3.4.2.1 Polysaccharides

Les polymères naturels les plus abondants dans la biosphère sont les polysaccharides, notamment la cellulose et l'amidon (Lefaux 2005). Ces polymères sont constitués de 100 à 1000 motifs de D-glucopyranose reliés entre eux par des liaisons acétal (Jarroux 2008). La cellulose étant le polysaccharide le plus abondant, c'est l'élément constitutif du bois et du maïs et composant majeur des parois cellulaires des végétaux tels que le lin et le coton (Remy, 2014). La cellulose est constituée d'unités répétées de glucose avec des liaisons osidiques de type β 1-4 qui tendent à conférer à cette molécule une structure en feuillet étiré. Elle est utilisée principalement dans la fabrication du papier et du carton (Jarroux 2008). Cependant, elle est très souvent modifiée chimiquement pour lui conférer les propriétés nécessaires à d'autres applications. On procèdera par exemple à l'estérification de certains groupes hydroxyles libres pour former l'acétate de cellulose (Lefaux 2005).

Cette famille de polymères comprend également l'amidon, constitué d'unités répétitives de glucopyranoses avec des liaisons osidiques de type α 1-4 pour le polymère linéaire d'amylose et des liaisons α 1-4 et 1-6 pour le polymère ramifié d'amylopectine. L'amidon est extrait des végétaux tels que la pomme de terre, diverses céréales et le riz (Jarroux 2008). En raison de leur caractère hydrophile, nombre de leurs propriétés sont susceptibles de varier au cours de la mise en œuvre en fonction des proportions d'eau. On ajoute très souvent de l'amidon aux polymères non biodégradables pour favoriser leur fragmentation (Lefaux 2005).

La chitine, également de la famille des polysaccharides, partiellement désacétylée sous forme de chitosan, est un polymère très étudié, notamment pour sa biocompatibilité et ses propriétés barrières à certains gaz. Elle est entre autre utilisée pour la confection de membranes sélectives.

2.3.4.2.2 Protéines

Les protéines constituent la seconde grande famille de polymères issus d'agro-ressources. Les protéines font l'objet de nombreux travaux pour la réalisation de films plastiques, de produits extrudés ou moulés (Lefaux, 2005). Constituants de matière vivante animale et végétale, ce sont des polymères d'acides aminés reliés entre eux par une liaison peptidique. On relève notamment dans cette famille la caséine (protéine du lait), la gélatine, le gluten, la protéine de soja, la kératine, le collagène et la fibre de soie ou de laine (Jarroux 2008).

Les polydiènes tels que le polyisoprène, appelé encore « caoutchouc naturel », constituent une autre catégorie de polymères d'origine biosourcée. Ils sont principalement issus de certains arbres et plantes (Lefaux, 2005).

2.3.4.3 Polymères biosourcés synthétiques

Ces polymères issus de l'agrochimie sont nombreux, et produits par fermentation, conversion microbiologique et condensation à haute température (E. Rémy 2014). La Figure 63 de l'annexe 6.6, page 227 présente les voies de fabrication d'une quantité non exhaustive de ces polymères à partir de ressources en carbone renouvelables, telles que les fructoses et glucose. Parmi les polymères biosourcés synthétiques, on trouve deux grandes familles qui caractérisent cette catégorie, à savoir les polyesters synthétiques et polypeptides synthétiques.

2.3.4.3.1 Polyesters

Certains micro-organismes peuvent synthétiser des monomères utilisables pour la synthèse de matières plastiques comme des polyesters, polyéthers et polyuréthanes. Pour leur valorisation, l'industrie a développé des procédés de production de plastiques tels que le poly(triméthylène-téréphtalate) (PTT), le poly(butylène-téréphtalate) (PBT) ou encore le poly(acide lactique) (PLA).

Le polyester entièrement biosourcé, le plus produit à ce jour est le PLA, synthétisé à partir de l'acide lactique naturellement produit (fermentation des glucides). Le PLA est souvent mélangé à de l'amidon afin de favoriser la biodégradabilité des mélanges constitués, en particulier en vue de compostage, avec généralement pour conséquence une augmentation de sa fragilité. Pour y remédier, des plastifiants, comme le glycérol ou le sorbitol, sont ajoutés (Lefaux, 2005).

Le PET est également synthétisé à partir de ressources renouvelables, la demande est cependant si élevée que les produits en PET ne contiennent qu'une fraction de PET d'origine biosourcée (Hatti-Kaul et al. 2020).

2.3.4.3.2 Polypeptides

De nombreux acides α -aminés naturellement produits par les végétaux et bactéries peuvent aboutir à des polymères polypeptides par synthèses chimiques. La polymérisation par voie chimique de ces monomères α -aminés permet notamment la formation de poly(acide glutamique) (PGA), poly(acide aspartique) (PAA), poly(lysine) (PL) et de leurs copolymères dérivés. Ils sont généralement utilisés pour des revêtements multicouches (Lefaux 2005).

2.3.4.3.3 Autres polymères

Plusieurs autres monomères sont aujourd’hui créés via l’extraction et le traitement chimique de sources de carbone renouvelables telles que le glucose. On est ainsi capable, par exemple de synthétiser l’éthylène, monomère de base du polyéthylène et jouant un rôle dans la formation de bien d’autres polymères, par déshydratation de l’éthanol lui-même issu de la fermentation et distillation du sucre (Gélinas 2013). Certaines compagnies se sont également intéressées à la synthèse de polyamides à partir de sources de carbones renouvelables (Hatti-Kaul et al. 2020). Récemment, des études se concentrent sur les composés furaniques et notamment le polyéthylène furanoate (PEF) dont les propriétés remarquables pourraient l’amener à remplacer le PET pour certains usages type emballage.

2.4 ADDITIFS

Nombre de ces polymères contiennent des additifs afin d’améliorer leur performance mais également leur durée de vie et leur sécurité d’utilisation. On utilisera, par exemple, des retardateurs de flammes pour limiter leur ignition et la propagation des flammes, des plastifiants pour les rendre plus souples et faciliter leur mise en œuvre ou encore des stabilisants thermiques ou UV pour des applications à haute température ou pour la tenue aux UV. Certains de ces additifs sont susceptibles de constituer un danger pour la santé et/ou l’environnement.

Qu’ils soient biosourcés ou non, les polymères sont très rarement formulés seuls, les résines sont souvent mélangées avec d’autres composés chimiques afin d’en modifier les performances selon l’utilisation désirée, Le Tableau 4 présente brièvement différents additifs régulièrement employés dans la formulation de matériaux plastiques.

Tableau 4 : Principaux additifs - et leurs caractéristiques - utilisés dans la production de matériaux plastiques (E. Rémy 2014).

Type d’additif	Caractéristiques
Lubrifiant	Facilite le transport dans les machines de transformation
Antioxydant	Protection contre l’oxydation pendant la transformation et l’usage
Accélérateur	Accélération des réactions
Agent gonflant	Production de mousses
Composant inorganique (fibres de carbone ou de silice)	Renforcement mécanique
Stabilisant thermique	Protection lors de la mise en œuvre à l’état fondu
Plastifiant	Améliore souplesse et flexibilité
Retardateur de flammes	Réduction du risque d’incendie
Stabilisant UV	Prévention de la photodégradation
Antimicrobien	Prévention des dégradations par les bactéries
Additif esthétique	Action comme colorant, matifiant, opacifiant ou lustrant

Il existe également des additifs utilisés pour favoriser la fragmentation des polymères dans l'environnement. Ils sont généralement basés sur des catalyseurs métalliques (cobalt, manganèse, fer) permettant la fragmentation sous l'effet des UV ou de la chaleur.

Certains de ces additifs peuvent comporter un risque toxicologique pour le monde du vivant, la principale difficulté étant d'identifier quels types d'additifs posent un réel danger et en quelle quantité. C'est visiblement le cas pour certains plastifiants (phtalates à chaînes courtes : DEHP, DBP, DIBP, BBP, bisphénol A (BPA)), certains retardateurs de flamme (polybromodiphényléthers, PBDE) et certains agents antimicrobiens. Les plastifiants peuvent représenter jusqu'à 40% du poids des plastiques flexibles. La diversité des additifs et leurs concentrations dans les matières plastiques commercialisées font qu'il est très difficile, voire impossible, de mener une enquête généralisée sur les dangers qu'ils peuvent causer. Dans la plupart des pays, l'utilisation d'additifs est sérieusement contrôlée, particulièrement pour les produits en contact avec des aliments, produits pharmaceutiques et jouets, afin d'assurer au mieux la sécurité du consommateur.

3 FILIERES DE GESTION DES DECHETS PLASTIQUES

3.1 PLASTIQUES ET DECHETS

L'usage massif des plastiques dans le monde depuis le milieu du XXème siècle a conduit au développement de filières pour leur traitement avec, si possible, valorisation. Ainsi, près de 359 Mt sont produites annuellement à l'échelle mondiale (2018) dont 61 Mt en Europe (17%) et 4,5 Mt pour la France (PlasticsEurope, 2019). Actuellement, un faible pourcentage de ces plastiques est valorisé à l'échelle mondiale, et une forte proportion de ceux-ci ne sont pas collectés et se retrouvent *de facto* dans l'environnement. Le taux de recyclage des plastiques au sens large serait d'environ 8 % (Fondation Ellen MacArthur, 2018). Ce pourcentage est plus bas que le taux estimé de recyclage des emballages plastiques (de l'ordre de 15 %) et bien en deçà des taux de recyclage mondiaux pour le papier (58 %), le fer (70 %) ou l'acier (90 %).

Pour l'Europe, le stockage ultime et l'incinération avec récupération d'énergie représentaient respectivement 27% et 42% de la fin de vie des plastiques. Seulement 31 % seraient recyclés, essentiellement par recyclage mécanique (2ACR 2018). Depuis 2006, le stockage ultime est en net recul (-43% en une dizaine d'année) au bénéfice des autres filières actuelles : +79 % pour le recyclage, et +61% pour les filières thermiques avec valorisation énergétique, par rapport à 2006 (PlasticsEurope, 2019).

Les emballages plastiques représentent près de 40% des quantités produites annuellement pour l'Europe des 28 + Norvège et Suisse, soit environ 26 Mt de plastiques (« Plastics – The Facts 2018 - An analysis of European plastics production, demand and waste data » 2018). Le pourcentage de déchets d'emballages plastiques serait de 59% pour l'UE en 2015, d'après les données de EUNOMIA, citées dans le rapport de la commission européenne « *Une stratégie européenne sur les matières plastiques dans une économie circulaire* » (2018). A l'échelle mondiale, seulement 14% des emballages plastiques seraient recyclés, dont 8% en boucle ouverte et 2% en boucle fermée (données de 2013, Fondation Ellen MacArthur, 2018), comme c'est le cas pour certains plastiques constitutifs des bouteilles plastiques comme le PET et le PEHD. Sur les 17,8 Mt d'emballages plastiques collectés annuellement en Europe sur l'année 2018, 39,5% sont traités thermiquement avec récupération d'énergie, 42 % recyclés et environ 18,5 % orientés vers le stockage ultime (PlasticsEurope, 2019). Selon la Fondation Ellen MacArthur (2018), près de 40% des emballages plastiques utilisés en Europe seraient mis en décharge et 32% ne seraient donc pas valorisés.

Pour la France, la consommation de plastiques était estimée à près de 5,4 Mt en 2007, à 4,5 Mt en 2010 (ADEME 2012b). Le tonnage des déchets plastiques collectés sur le territoire serait de 3,4 Mt de déchets plastiques sur l'année 2016 (PlasticsEurope, 2018). Selon l'ADEME, la répartition des déchets plastiques en 2010 était la suivante : 36% de déchets d'emballages ménagers en plastique, 29% de déchets d'autres emballages en plastiques, et 35% de déchets plastiques, hors emballages.

Le taux de recyclage des emballages plastiques se situerait pour la France autour de 26% (pour une moyenne européenne de 41%), soit de l'ordre du million de tonnes de plastiques : 1 049 000 tonnes de déchets plastiques transitent par la filière de recyclage Française, dont 940 000 tonnes de déchets plastiques collectés en France en 2010, 624 000 tonnes exportés, d'après l'enquête de l'ADEME sur le recyclage des emballages industriels, commerciaux et ménagers – données de 2012 (ADEME 2014a). Le taux de recyclage est variable selon la typologie d'emballage (produit matière et usage) avec un taux de 55% pour les bouteilles plastiques (PET et PEHD) contre 1% pour les barquettes et pots de

yaourt. Le taux de recyclage des déchets plastiques collectés est de 23%. Le traitement thermique avec récupération d'énergie représente 44,2 %. Et 32,5 % des plastiques finissent, sans valorisation, en stockage ultime. L'extension progressive des consignes de tri d'ici 2022 pour tous les emballages et les films plastiques nécessitera de relever de nouveaux défis techniques.

3.2 GESTION DES DECHETS

L'Europe affiche des objectifs ambitieux sur la gestion des déchets. C'est également le cas pour la France, en ce qui concerne les déchets plastiques dans le cadre de la nouvelle Loi « anti-gaspillage » de février 2020 (voir annexe 6.2.4.) : 100% des plastiques recyclés à l'horizon 2025. Le bilan actualisé de l'ADEME sur les déchets (données *partielles* de 2017) souligne la nécessité de développer les filières de gestion et de traitement des déchets municipaux (DM) et des déchets des activités économiques (DEA) pour atteindre de tels objectifs en 2025 (ADEME 2019e). Pour rappel en 2014, la production annuelle de plastiques en France est estimée à 4,6 Mt (ADEME 2017). Les plastiques sont présents en effet dans deux flux majeurs : déchets municipaux et déchets des entreprises et des administrations.

Déchets municipaux (DM)

Les déchets municipaux sont les déchets collectés par ou pour les collectivités : les déchets des ménages (encombrants inclus), les déchets produits par les petites entreprises (ou administrations) collectés dans le même flux par les collectivités (et nommés « assimilés au DM ») et les déchets des communes (entretien des espaces verts, nettoyage de la voirie, déchets des marchés). La production est actuellement de 543 kg/hab./an (511 kg/hab./an en 2007, soit une baisse de 6 % de la production) dont 437 kg/hab./an pour les ménages seuls, soit -3 % par rapport à 2015. La baisse est principalement liée à la stagnation de la consommation des ménages, mais la tendance d'une production à la baisse semblerait se confirmer pour les années à venir.

Des données de caractérisation des déchets datant de 2007 ont été prises en considération dans le rapport ADEME, « les chiffres-clés de 2018 » (ADEME 2019) concernant les déchets ménagers, c'est-à-dire les ordures ménagères résiduelles (OMR), plus les déchets issus des collectes sélectives réalisées par les ménages et issues des activités économiques.

- La production de déchets ménagers est de 391 kg/hab./an, soit 25 Mt/an en France ;
- Les déchets ménagers sont constitués de (ADEME 2009) – données exprimées en pourcentage de matière sèche (%_{MS}) :
 - 25 %_{MS} de déchets organiques putrescibles (principalement de déchets alimentaires) ;
 - 11 %_{MS} de **matériaux plastiques** > 20 mm ;
 - 12 %_{MS} d'éléments fins (< 20 mm) constitué de 60 %_{MS} de matière organiques putrescibles, 13 %_{MS} de verre et 19 %_{MS} d'incombustibles, soit une teneur en **matière organique synthétique** qui est estimée à environ 8 %_{MS} .

43% de matériaux présents dans les déchets ménagers étaient recyclés en France en 2017 selon les dernières données disponibles sur EUROSTAT (<https://ec.europa.eu/eurostat>). 33 % des déchets sont des emballages, les emballages correspondant à 70% à des emballages collectés séparément c'est à dire dans la poubelle de tri sélectif (type « poubelle jaune »), soit dans le conteneur à verre. Ainsi, 30% des emballages consommés seraient encore collectés dans la poubelle grise et sont donc présents dans les Ordures Ménagères Résiduelles (OMR).

Les données EUROSTAT sur les emballages (tout type : papier et carton, bois, plastique, métal, verre) mettent en évidence une nette augmentation de leur recyclage (matière et énergie) et de leur valorisation : en 2017 68 % de recyclage et 78 % de valorisation, contre 57 et 67 % en 2007. Malheureusement, aucune donnée spécifique sur les emballages plastiques n'est apparemment disponible sur EUROSTAT.

Deux typologies de « collecte + filières de traitement » sont distinguées :

1- Collecte séparée des déchets recyclables :

- Soit collecte « à la source » : 20 % dont 7 % des déchets collectés directement auprès des ménages (poubelle jaune) et 13 % dans les Points d'Apport Volontaire (PAV) ;
- Soit par apport volontaire dans les déchèteries : 29 % des déchets dont 77 % des déchets collectés dans les déchèteries sont envoyés en centre de tri ou recyclage, et 17% en valorisation organique.

La collecte séparée est souvent source d'erreur de tri, conduisant à des refus de tri dans les usines de recyclage, fractions pour lesquelles le recyclage n'est pas possible.

2- Collecte « à la source » des ordures ménagères résiduelles (« poubelle grise ») :

51 % des déchets dont 62 % vont en valorisation énergétique, 29 % en décharge et 7 % en traitement biologique (compostage ou méthanisation). Considérées au sens large (déchets des activités économiques collectés avec les OMR strictement ménagères), les OMR correspondant à 20,1 Mt par an (316 kg/hab./an) en 2007 :

- 66,4 % de fraction fermentescible dans les OMR (FFOM), si on considère les matières organiques fermentescibles au sens large : Déchets organiques putrescibles 30,9 % + Papiers-Cartons 16 % + Textiles Sanitaires 10,5% + Fines organiques (< 20 mm) 8,9% (ADEME 2009), soit 13,3 Mt/an (210 kg/hab./an) ;
- 39,6 % de FFOM selon la définition des biodéchets de la Directive-cadre 2008/98/CE (Déchets Putrescibles 30,9 + Putrescibles fins 8,6) : 8 Mt/an (125 kg/hab./an) ;
- **12 % de plastiques en 2007, et 14% en 2017** (ADEME 2019e).

Dans les cas des ordures ménagères résiduelles, l'ADEME considère qu'il n'y a pas de solution de recyclage pour tous les déchets, notamment pour les emballages qui s'y trouvent encore (ADEME 2019b). Les objectifs élevés de recyclage justifient l'extension des consignes de tri afin de **minimiser le pourcentage de déchets plastiques collectés en mélange dans la poubelle grise.**

Trois actions majeures devraient favoriser le taux de collecte et de valorisation des plastiques :

- **Le développement des REP** : Le principe de la responsabilité élargie du producteur (REP) existe dans la loi Française depuis 1975. Il prévoit que les entreprises qui mettent sur le marché des produits qui deviennent ensuite des déchets, doivent prendre en charge leur gestion en fin de vie. La première REP a été créée en 1992 pour les emballages, correspondant à un gisement annuel de 3 Mt en France ;
- **L'Extension des consignes de tri à tous les emballages ménagers** : elle concerne le tri de tous les emballages en plastiques, y compris les pots de yaourt, films plastiques alimentaires, barquettes alimentaires, etc.... Le quart de la population française est actuellement concerné ? Cette extension sera généralisée à tout le territoire à partir de 2022 ;
- **La collecte séparée des biodéchets** : La loi de Transition énergétique pour la croissance verte prévoit la généralisation du tri et de la collecte séparée des biodéchets à tout le territoire à l'horizon 2025. La

séparation à la source des biodéchets réduit le risque de pollution des matériaux potentiellement valorisables dans les gisements de DM de DAE, et devrait permettre de faciliter la valorisation matière, y compris des plastiques.

Déchets des activités économiques (DAE)

Les déchets des activités économiques regroupent les déchets des entreprises industrielles et artisanales, du tertiaire (services, hôtels et restaurants, administrations et services publics, commerces), de l'agriculture et de la pêche, des services de collecte et traitement des déchets, de l'assainissement (ADEME 2019b). Les déchets du BTP et déchets de la production agricole sont exclus.

La production annuelle de déchets des activités économiques est estimée à environ 70 Mt pour l'année 2014, dont 25,7 Mt pour le secteur industriel et 19,6 Mt pour le secteur tertiaire en 2014 selon l'ADEME. Les collectivités sont libres de prendre en charge, ou non, la collecte des déchets des entreprises. Un seuil existe (1,1 m³ de déchets produits par semaine) mais n'a pas de valeur réglementaire. « *Toute entreprise se doit de faire valoriser ses déchets d'emballages sauf si elle en produit moins de 1 100 l par semaine et qu'elle est collectée par une collectivité* » (articles R.543-67 et R.543-68 du Code de l'Environnement). Par ailleurs, depuis le 1^{er} juillet 2016, les entreprises, commerces, collectivités et administrations ont l'obligation de trier à la source et de valoriser 5 flux de déchets : papier/carton, métaux, **plastiques**, verre et bois, selon le Code de l'Environnement (articles D.543-278 à 287). Si on considère les déchets issus des industries ou du commerce, plus de 90% sont orientés vers des filières de valorisation. Entre 60% et 70% des déchets sont orientés vers le recyclage matière (ADEME, 2018a), la différence correspondant à une valorisation énergétique.

Le cas des biodéchets : depuis le 1^{er} janvier 2012, les entreprises qui produisent ou détiennent une quantité importante de biodéchets ont l'obligation de les trier et de les faire valoriser dans des filières adaptées de compostage ou de méthanisation. Sont concernés principalement les entreprises d'espaces verts, de la grande distribution, des industries agroalimentaires, des cantines et restaurants, des marchés. Les seuils ont progressivement été abaissés. Depuis le 1^{er} janvier 2016, ce sont les professionnels produisant plus de 10 tonnes par an de biodéchets, et plus de 60 litres par an pour les huiles, qui sont concernés. Cela correspond par exemple aux marchés de gros, aux restaurateurs, aux petites surfaces de distribution alimentaire (MTES – 2019 - <https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/biodechets>).

Déchets plastiques et filières de traitement

Qu'ils soient présents dans les déchets ménagers ou bien dans les déchets des entreprises et administrations, les déchets plastiques pétro-sourcés et biosourcés, biodégradables ou pas, seront présents dans ces deux principaux flux de déchets : déchets collectés par les municipalités et déchets collectés auprès des entreprises et des administrations (déchets d'emballages plastiques, déchets plastiques hors emballages). Les 3,3 Mt de déchets plastiques générés en post-consommation (dont les deux tiers sont des emballages) sont, ou seront à traiter selon **trois situations distinctes**, selon leur genèse (production, usage et conditions de collecte) :

Situation 1- Gestion des plastiques en mélange avec d'autres déchets : c'est le cas des plastiques présents dans les Ordures Ménagères Résiduelles (OMR). Cela concerne actuellement les déchets plastiques qui ne sont pas collectés à la source auprès des ménages et PME, c'est-à-dire les pots, barquettes, films et sacs en plastiques concernés par l'extension des consignes de tri et correspondant à 60% du gisement. C'est la gestion des OMR (51% des déchets collectés par les municipalités),

correspondant à de multiples options techniques qui sont décrites de manière synthétique dans la partie 3.3 « *Gestion des plastiques non séparés et traités avec d'autres déchets : gestion des plastiques dans les ordures ménagères résiduelles* », page 32.

Situation 2- Gestion des plastiques issus d'opérations de collectes sélectives : cela concerne les déchets plastiques ayant bénéficié d'une collecte spécifique des fractions recyclables auprès des particuliers : déchets municipaux avec tri à la source concernant les bouteilles et flacons en plastique : collecte en porte-à-porte – poubelle jaune - 20% ; collecte en point d'apport volontaire – déchèteries - 29% des DM produits) ; et déchets collectés auprès des entreprises et des administrations. C'est la gestion des plastiques « post-collecte sélective », plastiques dédiés au recyclage matière, filières actuelles comme le recyclage mécanique, ou en développement. Les filières de recyclage matière sont décrites dans la partie 3.4 sur la « *Gestion sélective des déchets plastiques et valorisation* », page 38.

Situation 3- Gestion des plastiques dans un flux de déchets organiques collectés à la source : cette situation correspond au cas où les plastiques sont involontairement présents (plastiques conventionnels) ou volontairement collectés (plastiques potentiellement biodégradables) dans un gisement de déchets organiques fermentescibles dédiés à une **filière de valorisation/recyclage organique**. Les biodéchets se définissent réglementairement comme les « déchets biodégradables de jardins ou de parcs, déchets alimentaires ou de cuisine issus des ménages, des restaurants, des traiteurs ou des magasins de vente au détail, déchets comparables provenant des usines de transformation de denrées alimentaires ». Cette situation concerne principalement des biodéchets collectés en porte-à-porte ou collectés en point d'apport volontaire, les biodéchets traités en gestion décentralisée (gestion domestique, gestion de quartier). La gestion des plastiques dans un flux de déchets organiques peut également concerner les déchets verts des collectivités et certains gisements de déchets agricoles tels que les films de paillage. Les filières de recyclage organique sont associées à des opérations de traitements biologiques telles que le compostage (domestique et industriel) et la méthanisation des déchets, associés généralement à un retour au sol des résidus en tant qu'amendement organique. Ces filières sont présentées dans la partie 3.5 sur la « *Gestion des plastiques dans un flux de déchets organiques fermentescibles – valorisation/recyclage organique* », page 70.

3.3 GESTION DES PLASTIQUES NON SEPARES ET TRAITES AVEC D'AUTRES DECHETS : GESTION DES PLASTIQUES DANS LES ORDURES MENAGERES RESIDUELLES

3.3.1 Gestion des ordures ménagères résiduelles

3.3.1.1 *Les principes*

La gestion des Ordures Ménagères Résiduelle (OMR) est directement liée à la gestion des déchets ménagers et assimilés. En effet, les OMR sont constituées d'un mélange complexe des déchets qui n'ont pas pu être triés (ou mal triés ...) à la source par les particuliers. Leur composition en plastiques varie selon les modalités de collectes mises en œuvre par les collectivités : tri à la source des biodéchets, tri à la source des déchets recyclables avec ou sans extension de la consigne de tri sur les plastiques types pots, barquettes, films plastiques... Si nous considérons la récente campagne d'analyse MODECOM réalisée en 2017 sur les déchets ménagers et assimilés (ADEME 2019e), les OMR sont issues à 80% des ménages et 20% des activités économiques. Elles sont constituées de 27% (23% hors élément fins < 20 mm) de déchets putrescibles et de 14% de plastiques (en considérant ou pas les éléments fins – pas de différence significative sur ce pourcentage). Le tonnage d'OMR collectées sur 2017 en France était de 17,4 Mt, contre 20,5 Mt en 2005, soit une baisse significative de 15%.

Les quantités d'OMR produits en 1993 et 2007 étaient respectivement de 365 et 316 kg/hab./an (ADEME 2019b) et seraient de 261 kg/hab./an en 2017 en première estimation (ADEME 2019e), soit en moyenne nationale près de 36 kg de matières plastiques par habitants et par an non triés et collectés en mélange dans les OMR. Il n'existe pas encore de solution technique permettant le tri des plastiques dans les OMR permettant leur valorisation matière, les opérations de tri-mécanique étant essentiellement développées sur des flux de déchets issus de collectes sélectives. Par ailleurs, la production de compost à partir des OMR est interdite dans les pays de l'Europe du Nord comme l'Allemagne : la plupart des usines de traitement mécano-biologique des OMR sont orientées vers la production de combustibles solides de récupération ou bien vers la stabilisation des déchets avant stockage ultime. Par conséquent, les déchets plastiques présents dans les produits issus des opérations de prétraitement mécano-biologique des OMR sont de fait principalement valorisés par voie énergétique, ou bien stockés en décharge de classe II.

3.3.1.1 *Valorisation énergétique*

Pour rappel, à l'échelle européenne (Eu28 + Norvège et Suisse), près de 42,6% des plastiques sont valorisés en 2018 par voie énergétique de combustion, correspondant à une progression de +60% en une dizaine d'années (PlasticsEurope 2019). Pour la France, cette filière progresse mais seulement de 30% sur cette même période, soit une augmentation deux fois plus faible que la moyenne européenne. Le PCI des plastiques varie en fonction des polymères considérés, ci-après quelques exemples de PCI de polymères purs : PP et PE (44 KJ/g) ; PS (40 KJ/g), PET (22 KJ/g) ; PVC (17 KJ/g) (d'après le CEN TC 261/SC 4/WG 4 – 1998 cité par CNC, 1999). Le PCI des plastiques sous forme de déchets résiduels est généralement plus faible que le celui des résines vierges, et a été estimé en moyenne à 35 KJ/g à l'issue de la campagne MODECOM de 2007 (ADEME 2009). Le PCI moyen sur sec des OMR est estimé sur sec à 16 KJ/g en 2007, contre 13 KJ/g en 1993, hausse principalement associée à la baisse des catégories de déchets inorganiques (Verres, Métaux et Incombustibles Non Classés) liée au développement de la

collecte sélective. La valorisation énergétique des OMR (et des plastiques qu'elles contiennent) se résume à deux options industrielles :

- **Incinération des OMR dans les Usines d'Incinération des Ordures Ménagères (IUOM) :** 127 installations en 2012 sur le territoire français, correspondant à une capacité max de 15,4 Mt par an et 14,1 Mt de déchets traités en 2010 dans les IUOM françaises. 97% des déchets sont incinérés avec valorisation énergétique. L'énergie produite en 2012 était estimée à environ 1,2 Mt équivalent pétrole (TEP) dont 3,6 GWh d'électricité et 7,6 GWh de chaleur. Les OMR représentent environ 83% des déchets incinérés dans les IUOM. En 2017, 32% des déchets ménagers et assimilés ont été incinérés (incinération d'OMR), correspondant à un pourcentage stable depuis 2007.
- **Production de Combustible Solide de Récupération (CSR) :** Les CSR, ou Refuse Derived Fuels (RDF), sont des combustibles produits à partir de déchets non dangereux. Ils sont généralement préparés à partir des OMR, déchets des activités économiques (DAE) ou bien à partir de déchets de construction et de démolition. La loi de transition énergétique pour la croissance verte (LTECV) et le plan déchets 2014-2025 poussent à la valorisation énergétique des déchets sous la forme de CSR, avec un objectif quantifié de l'ordre de 2,5 Mt par an. En 2015, la production de CSR en France est estimée à 0,8 Mt dont près 0,28 Mt valorisés en cimenteries selon l'ATILH (Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques). A l'heure actuelle, cette filière peine à se développer en France, et plus particulièrement sur le déploiement des installations dédiées à la combustion de CSR.

3.3.1.1 Stockage ultime

C'est le stockage des déchets ultimes en Installations de Stockage de Déchets non Dangereux (ISDND - classe II) et installations de stockage de déchets inertes (ISDI – classe III). Le stockage constitue l'ultime option de la gestion des OMR en tant que récepteur final des déchets résiduels issus des opérations de valorisation matière et énergie et, le cas échéant, de déchets non traités car économiquement non traitables. En 2017, 25% de déchets ménagers et assimilés étaient orientés vers le stockage ultime en classe II, contre 32% en 2007. Les déchets orientés vers le stockage ultime ne comprennent pas uniquement les OMR mais également les refus sur les chaînes de tri des déchets potentiellement recyclables, et une fraction non négligeable des déchets réceptionnés en déchèteries (30%). La fraction de déchets plastiques stockés en décharges était en moyenne de 30% en 2016 pour l'Europe des 28 plus Norvège et Suisse, soit une baisse 44% en une dizaine d'années pour l'Europe. Cette baisse concerne également la France, qui se distingue par une diminution du recours au stockage ultime des plastiques de 24% seulement (PlasticsEurope, 2019).

3.3.2 Traitement mécano-(biologiques) – TM et TMB

3.3.2.1 Options de traitement mécano-biologiques des OMR

Les Etats Membres de la Communauté Européenne sont réglementairement encouragés à mettre en place une politique de gestion des déchets permettant de limiter leur production à la source, de les valoriser (valorisation matière et énergie) et de réduire leur stockage en ISDND. La Directive Cadre Européenne 99/31/CE du 26 avril 1999 sur le stockage des déchets solides a fixé les objectifs jusqu'en 2016 de réduction progressive de la quantité de déchets municipaux biodégradables admis en ISDND, sur la base de la production de déchets de 1995 : 25% en 5 ans, 50% en 8 ans et 65% en 15 ans. Cette

directive a d'ailleurs largement contribué au développement des unités de traitement mécano-biologique (TMB) en Europe (Bayard et Gourdon, 2018).

Le TMB est l'association d'opérations mécaniques, d'opérations de tri (TM si seules des opérations mécaniques et de tri sont réalisées) et d'opérations de traitements biologiques, pouvant conduire à la valorisation – recyclage de certaines fractions extraites des OMR traitées. Ces opérations visent également à réduire la masse de matière organique fermentescible présente dans les OMR et à stabiliser la matière organique putrescible résiduelle. Le traitement mécano-biologique regroupe plusieurs options possibles de valorisation, illustrées dans la Figure 3 ci-dessous. Globalement, les techniques mises en œuvre permettent de réduire le recours au stockage des OMR et à réduire les nuisances et risques potentiels du stockage à long terme, liés à la biodégradation anaérobie des déchets : production de lixiviats, émissions de gaz à effet de serre dans les centres de stockage des déchets ultimes. Ces options doivent être intégrées dans la gestion globale des déchets ménagers et assimilés, et non pas considérées comme une alternative à l'incinération ou au stockage ultime.

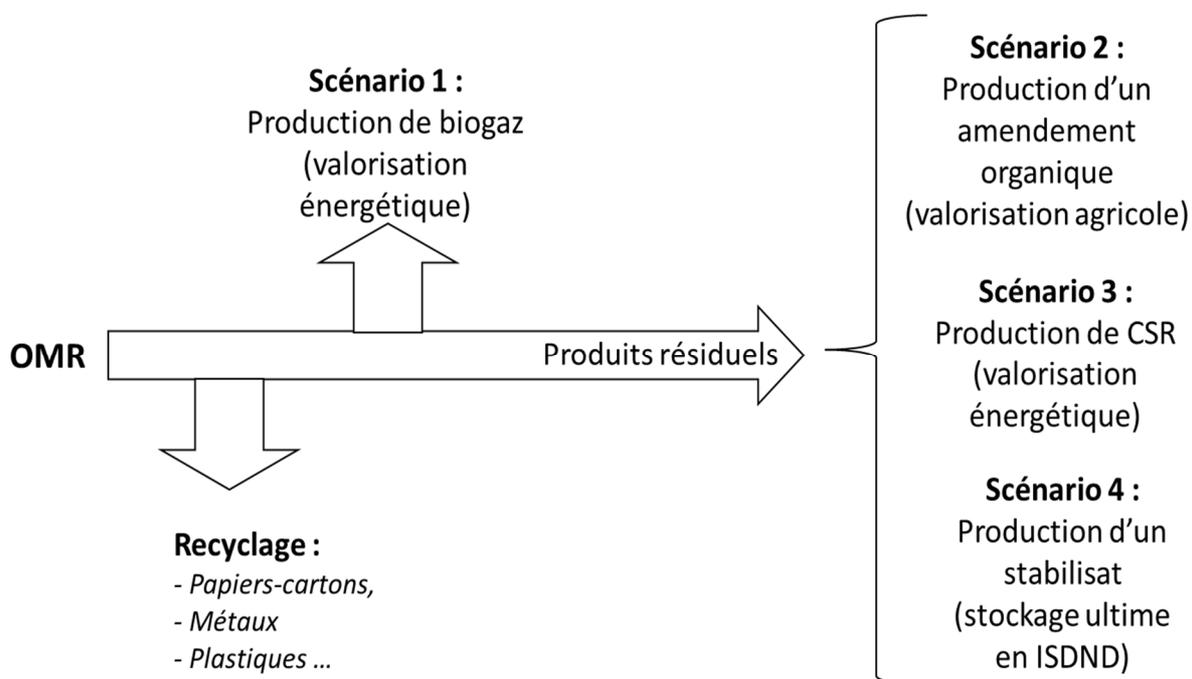


Figure 3 : Options de TM et TMB dans la gestion intégrée des ordures ménagères résiduelles.

- **Scénario 1 :** TMB avec traitement biologique anaérobie de la fraction fermentescible pour une valorisation énergétique sous la forme de biogaz ;
- **Scénario 2 :** TMB avec traitement biologique aérobie de la fraction fermentescible pour une valorisation matière « agricole » du compost urbain produit en tant qu'amendement organique des sols : en Europe c'est le cas essentiellement de la France et de l'Espagne qui produisent la quasi-totalité des composts urbains ;
- **Scénario 3 :** TMB avec traitement biologique aérobie de la fraction fermentescible pour une valorisation énergétique du résidu considéré comme un combustible solide de récupération ;
- **Scénario 4 :** TMB avec traitement biologique aérobie de la fraction fermentescible pour sa stabilisation biologique avant stockage ultime afin de réduire le potentiel polluant de l'ISDND.

Les installations de traitement mécano-biologique des OMR combinent ainsi diverses opérations de préparation. Les opérations mécaniques (broyage, dilacération et tri) permettent de séparer les fractions recyclables, d'homogénéiser et de réduire la taille des particules des fractions résiduelles. Les opérations biologiques permettent de biodégrader, en conditions aérobies, anaérobies ou mixtes, la matière organique putrescible en produits simples (CO₂, CH₄ et H₂O) et en substances organiques biologiquement plus stables. Les objectifs sont donc multiples, avec plusieurs finalités possibles (Bayard et Gourdon, 2018), qui seront abordées dans les paragraphes suivants au regard de la présence de plastiques dans le flux d'OMR.

3.3.2.2 TMB et recyclage

Le TMB peut conduire à améliorer le taux de recyclage des déchets en isolant les fractions valorisables dans les OMR, et contribuer ainsi à atteindre les objectifs de recyclage fixés par les législations européenne et française. Toutefois, la séparation des matériaux valorisables reste complexe dans un tel flux, et ne pourra conduire qu'à un taux de recyclage matière faible qui ne peut justifier à lui seul le choix du développement de TMB dans une filière de gestion des déchets ménagers et assimilés (ADEME 2014d). C'est en particulier le cas des déchets plastiques présents dans les ordures ménagères résiduelles : souillés au contact des biodéchets présents dans ce flux, le recyclage matière des plastiques est considéré difficile et coûteux. En effet, la présence de biodéchets complexifie la séparation des plastiques et implique de nombreuses étapes de tri : opérations mécaniques de criblage, de lavage et d'identification pour obtenir la qualité et la pureté nécessaires des matières extraites pour optimiser leur recyclage.

3.3.2.3 TMB et opérations de traitement biologique

Les procédés biologiques intégrés dans les opérations de TMB sont associés à deux conditions opératoires bien distinctes (Bayard et Gourdon 2010) :

- **Conditions anaérobies** où les déchets sont traités par digestion anaérobie pour convertir la matière organique fermentescible partiellement en méthane en vue d'une valorisation énergétique (**scénario 1**, cf. Figure 3) et valorisation des digestats en tant qu'amendement organique (**scénario 2**) après d'éventuels post-traitements ;
- **Conditions aérobies** où les déchets sont aérés pour une biodégradation partielle de la matière organique fermentescible. C'est le cas pour :
 - les procédés de compostage (*fermentation chaude + maturation*) dans un objectif de produire un amendement organique (**scénario 2**) ;
 - les procédés de bioséchage ou « *biodrying* » pour la production d'un CSR (**scénario 3**) ;
 - les procédés de stabilisation aérobie avant stockage en ISDND (**scénario 4**).

Les procédés biologiques associés sont les mêmes que ceux mis en œuvre sur les déchets organiques fermentescibles décrits dans la partie dédiée à la gestion des plastiques dans les flux de déchets organiques fermentescibles (voir partie 3.5. « *Gestion des plastiques dans un flux de déchets organiques fermentescibles – valorisation/recyclage organique* », page 70).

3.3.2.4 TMB et valorisation matière organique

Les prétraitements mécano-biologiques peuvent avoir comme finalité de générer une matière valorisable comme amendement organique si le produit final répond aux exigences de la norme compost NFU 44-051 (AFNOR 2006, voir encadré ci-dessous). Cette norme est rendue d'application obligatoire par l'Arrêté du 21 août 2007. La qualité du produit final dépendra étroitement des conditions de genèse des OMR et des performances des opérations du TMB en termes de ségrégation des éléments « indésirables », opérations qui peuvent être réalisées soit en amont, soit en aval du traitement biologique. Les éléments indésirables sont les particules en verre, **plastiques**, éléments métalliques. De nombreux polluants présents dans le flux d'OMR peuvent conduire à contaminer la matière organique en éléments traces métalliques (ETM : As, Hg, Cr, Se, Ni, Cu, Zn, Pb, ...) et composés traces organiques CTO ; hydrocarbures HC, hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP, pesticides, organochlorés dont polychlorobiphényles PCB, ...). Comme le mentionne l'ADEME dans sa note technique sur les TMB (ADEME 2014d), « les exigences techniques pour se donner tous les moyens de produire un compost conforme à la norme NFU 44-051 sont très élevées, et elles le seront encore d'avantage, les critères de la norme étant appelés à se renforcer ».

Norme compost : La commercialisation des composts urbains issus de n'importe quel type d'installations nécessite le respect de la norme NF U 44-051 "Amendement organiques" (AFNOR NFU 44-51, 2006). Elle définit les différentes catégories d'amendements organiques issus du compostage de biodéchets dont les déchets verts et déchets alimentaires, et issus du compostage de déchets ménagers. Elle comporte des spécifications en termes de seuils d'ETM et CTO, de présence d'éléments inertes solides (plastiques et morceaux de verre), de présence d'agents biologiques pathogènes, et en termes de qualité agronomique. La norme est en cours de révision et il est très vraisemblable que les seuils seront plus sévères en termes de polluants admissibles, et plus en accord avec ses voisins européens très réticents sur l'usage de composts issus d'OMR ou d'OM, ce qui pourrait donc avoir des conséquences importantes pour les installations de TMB où l'un des objectifs opérationnels est de produire un compost urbain.

Présence de plastiques : Les valeurs limites en inertes et impuretés dans les amendements organiques doivent être inférieures aux valeurs limites en % de matière sèche suivantes : **films + PSE >5 mm : < 0,3%_{MS} ; Autres plastiques : < 0,8%_{MS}**

3.3.2.5 TMB et valorisation énergétique : production de combustibles solides de récupération

Selon la norme européenne EN 15359, développée par le CEN/TC 343 Spécifications et classes (AFNOR, NF EN 15359, 2011), les combustibles solides de récupération (CSR) sont définis comme des « déchets solides, non constitués de biomasse uniquement, issus de déchets non dangereux et destinés à être utilisés en incinération ou co-incinération ». C'est la définition réglementaire française précisée dans le Décret n° 2016-630 du 19 mai 2016. Ils sont préparés à partir de différents déchets susceptibles de contenir **une part non négligeable de plastiques** : déchets ménagers et assimilés dont les OMR, refus d'installations de TMB sur OMR, ou refus de collectes sélectives : TM utilisant une source spécifique de déchets DIB, déchets d'activités économiques ou déchets de construction-démolition. La préparation des CSR consiste à éliminer les éléments indésirables (matériaux inertes dont métaux et

sables, cailloux, gravats de construction, morceaux de verre cassé, ...) conduisant à augmenter le PCI, et à baisser le taux d'humidité. En France, la réglementation introduit des exigences complémentaires en lien avec le principe de la hiérarchie des déchets tels le Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) sur la matière brute > 12 KJ/g et la nécessité de caractérisation de certaines propriétés chimiques, qui ne sont pas obligatoires dans la norme EN 15359 et qui concernent directement les plastiques (Hg, Cl, Br et total halogénés).

Les opérations de préparation de CSR sont généralement intégrées dans les installations de TMB, comme en Allemagne, pays précurseur de ce type d'installations initialement dédiées au prétraitement des OMR avant stockage ultime. Toutefois, les CSR outre-Rhin restent majoritairement produits à partir de déchets industriels banals. Le développement de la filière CSR en Allemagne s'explique par la surcapacité d'incinération, les besoins énergétiques de ce pays et également par la mise en place de mesures réglementaires contraignant la mise en décharge. C'est également le cas de l'Italie avec l'interdiction de l'enfouissement des déchets ayant un PCI > 1313 MJ/h, ou bien le cas de l'Allemagne où l'enfouissement des déchets est interdit si leur $C_{\text{Organique}} > 3\%_{\text{MS}}$ et $C_{\text{Total}} > 5\%_{\text{MS}}$ (ADEME 2012a).

D'après l'étude ADEME sur la « faisabilité pour l'utilisation des refus des unités de tri-compostage des ordures ménagères comme combustible solides de récupération » (ADEME 2014b), les refus d'installations de tri-compostage représentent un potentiel de production de combustibles de substitution des combustibles fossiles. Plusieurs axes d'amélioration sont envisagés pour améliorer la qualité des CSR tels l'abaissement du taux d'humidité, et limitation de la présence d'incombustibles et de PVC, **en faveur de la présence de plastiques produisant moins de cendres, de chlore, et à haut PCI.**

Les opérations de prétraitement conduisent à la production d'un combustible homogène avec un PCI amélioré de qualité suffisante permettant de faire l'objet d'échanges commerciaux entre les producteurs et les utilisateurs. Avec l'incinération classique en IUOM plutôt dédiée aux OMR sans opération supplémentaire de prétraitement avant combustion, il existe deux typologies d'installations de valorisation énergétique : Installations dédiées aux CSR ou installations de co-incinération telles que les fours de cimenterie, les centrales électriques à charbon, les fours à chaux ou les chaudières à charbon. Le PCI peut varier entre 11 et 22 KJ/g (moyenne de 18 KJ/g) suivant les unités de traitement type TMB produisant des CSR à partir d'OMR ou bien les installations type TM à partir de DIB. Ces écarts significatifs sont non seulement liés aux conditions de préparation des CSR, mais aussi évidemment liés aux caractéristiques des flux entrants, en particulier les taux de matières à haut PCI dont les plastiques. Il y a une grande variabilité des CSR produits : de 10% à 70% de plastiques, et de 20% à plus de 70% de papier/carton.

Norme CSR

La norme européenne EN 15 359 existe depuis 2011 (AFNOR NF EN 15 359, 2011) et concerne uniquement les CSR produits à partir de déchets non dangereux prétraités, excluant les DMA non traités. Cette norme définit les différents critères en termes de pouvoir calorifique, de taux de chlore et de mercure, pour lesquels cinq seuils ont été définis pour chacun de ces critères. La norme implique de préciser également d'autres caractéristiques essentielles telles que la granulométrie, le taux d'humidité, le taux de cendres, etc... pour assurer la compatibilité entre le CSR et l'installation de traitement thermique en vue de maîtriser les risques pour l'Homme et son environnement.

3.4 GESTION SELECTIVE DES DECHETS PLASTIQUES ET VALORISATION

3.4.1 Tri des plastiques

En France, la gestion de la fin de vie des emballages plastiques est accompagnée par des éco-organismes tels que CITEO. Ces éco-organismes ont la mission d'intérêt général de prendre en charge, dans le cadre de la Responsabilité Elargie des Producteurs (REP), la fin de vie des emballages, en échange d'une éco-contribution. En 2012, le recyclage (valorisation organique incluse) global des emballages ménagers s'élevait à 67% (d'après CITEO-Eco-Emballages et Adelphe). Sur un total de 4,8 Mt de déchets d'emballages, la place des emballages plastiques ménagers représentait près de 1,1 Mt (22,9%), réparties de la manière suivante :

- 489 000 tonnes de bouteilles et flacons : recyclés à hauteur de 49% en 2012 ;
- 602 000 tonnes d'autres emballages plastiques : (hors consignes de tri) recyclés à hauteur de 1%.

La majorité des utilisations de plastiques biosourcés dans l'emballage concerne des applications en tant qu'emballages ménagers. Ces matériaux sont à l'heure actuelle des polymères « *drop-in* » : ils ont la même structure et les mêmes propriétés que leurs homologues pétro-sourcés. La fin de vie de ces matières est à l'heure actuelle la même que celle des emballages pétrosourcés et est davantage liée à l'usage qu'à leur caractère biosourcé (ADEME 2014c). Ils sont répartis ici, selon leurs usages :

- *Corps creux pour les bio-PET et bio-PE (bouteilles, flacons) ;*
- *Films et sacherie pour le bio-PE et les polymères à base amidon ;*
- *Emballages rigides en bio-PET et PLA (barquettes, pots de yaourt...).*

Les procédés actuels de traitement des déchets plastiques issus d'une collecte sélective sont la valorisation énergétique, et également le recyclage mécanique, illustrés dans la Figure 4. Dans le premier cas, la matière est incinérée et fournit de l'énergie. Ce n'est pas un recyclage à proprement parler : une grande valeur est perdue au cours de ce processus. Le recyclage mécanique consiste en un retour au matériau (après tri, lavage, ...). Il offre donc la possibilité de réutiliser la matière. Il présente toutefois l'inconvénient de dégrader les matériaux polymères : sensibles au vieillissement thermomécanique, mais aussi à l'hydrolyse, les matériaux tendent à voir leurs propriétés amoindries. L'ajout d'additifs ou encore la dilution dans un flux de matière vierge peut permettre de passer outre ces pertes. Il existe également la possibilité de changer d'application, pour aller vers une utilisation qui demande moins de performances.

Des procédés de traitement sont actuellement en développement, dans l'objectif de diminuer la perte de valeur des matières plastiques, qui peut être observée avec les procédés actuels de recyclage. Des technologies de solvolysse et de dépolymérisation ont pour objectif de permettre un retour aux monomères constitutifs de la matière. On parle alors de recyclage chimique. Enfin, la pyro-gazéification a pour objectif l'obtention d'un combustible, transportable. Ce procédé de valorisation permettrait une valorisation thermique plus efficace que l'incinération actuelle. La Figure 4 schématise les différentes voies de valorisation des plastiques, recyclages mécanique, chimique et thermique.

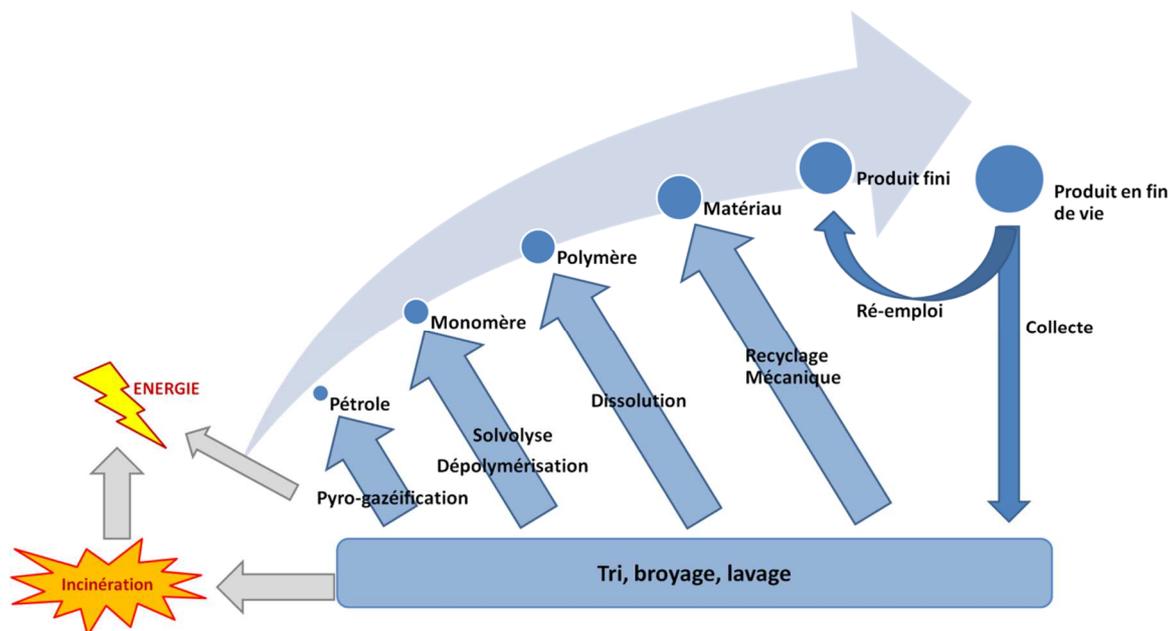


Figure 4 : Filières de traitement des déchets plastiques, recyclage par voies chimique et mécanique et valorisation énergétique (d'après 2ACR, <http://www.2acr.eu/>).

Une autre voie de traitement est également en développement : le recyclage biochimique. *Via* l'action d'enzymes adaptées, ce processus permet un retour aux monomères constitutifs de la matière traitée. Avec les mêmes avantages que le recyclage chimique, ce type de traitement peut s'avérer toutefois plus « doux », s'il permet d'éviter le recours à l'usage de solvants chimiques, ou d'éviter des conditions de pressions et températures élevées.

3.4.2 Recyclage mécanique – 99% du recyclage des plastiques

3.4.2.1 Tri

Le tri est l'étape clé du processus de recyclage des plastiques : il permet de séparer, nettoyer et préparer les matières destinées à être revalorisées. Les plastiques recyclables pouvant être de nature très variables, cela implique une diversité des procédés de tri, destinée à englober la majorité de ces matières et à en assurer un recyclage performant. On distingue majoritairement trois typologies de tri : le tri manuel, le tri mécanique et le tri automatique.

En 2013, environ 2815 kt de déchets ont été triés dans les centres de tri hexagonaux, dont 26% en centres de tri manuels, 34% en centres de tri mécaniques et 40% en centres de tri automatisé. Le tri manuel est toujours utilisé de manière complémentaire aux tris mécaniques et automatisés afin de contrôler la qualité de la séparation, intervenant soit en entrée des plateformes de traitement, ou en fin de tri automatisé (ADEME 2014c).

Le tri automatisé possède deux significations différentes qu'il convient de préciser : il peut à la fois représenter toutes les techniques de remplacement du tri manuel, n'apportant pas de perspectives de séparation supplémentaire mais permettant un gain de temps et des économies. Dans ce cas, l'appellation « tri automatique » fait référence à des procédés de tris manuels automatisés. Ce terme peut également être utilisé pour faire référence aux procédés de tri ne pouvant pas être effectués par des opérateurs, tels que les tris basés sur la densité, les caractéristiques optiques des déchets, etc.

Dans ce cas, le terme de « tri automatique » fait référence à des procédés plus performants que des moyens humains et permettant une meilleure valorisation des flux triés. Au sens de cette définition, le tri mécanique est donc considéré comme faisant partie du tri automatique.

A l'échelle de la France, on note une nette diminution du nombre de centre de tri exclusivement manuel. De l'autre côté, une diversification des procédés au sein de chaque centre (mécanisation ou automatisation) est observée (ADEME 2017). Cette diversification amène à augmenter et à régulariser les flux, et à optimiser la qualité des matières recyclées tout en diminuant la quantité de refus non valorisés. Elle permet aussi de faire face à l'extension des consignes de tri qui permet à certaines collectivités de collecter des déchets d'emballages type barquettes et films plastiques, nécessitant une identification et une séparation particulière.

Pour arriver à faire la distinction entre ces flux de plus en plus spécifiques, les procédés existants de tri doivent s'adapter et de nouvelles méthodes doivent voir le jour. La description des méthodes actuelles et en développement fera l'objet de cette partie.

3.4.2.1.1 Procédés actuels

3.4.2.1.1.1 Tri manuel

Le tri manuel est effectué par un opérateur formé. Il peut intervenir à la fois en début de *process* en vue d'affiner le flux destiné au tri mécanique ou automatique, ou en fin de séparation automatique dans le but de corriger les potentielles erreurs des machines. La présence de ces opérateurs peut être coûteuse mais très efficace.

Les produits collectés sont placés sur un tapis et séparés manuellement par les opérateurs. Ces derniers réalisent un tri basé sur la forme, la couleur et la texture des déchets. Ils interviennent principalement dans le cas d'un mélange de produits en plastique dur (Ragaert, Delva, et Van Geem 2017) et peuvent par exemple trier les bouteilles de lait (PEHD) ou encore les bouteilles de soda en fonction de leurs couleurs (vert, bleu, blanc, rouge...).

3.4.2.1.1.2 Tri automatique

Les procédés de tri automatique sont en fort développement depuis ces dernières années. Ils permettent une séparation plus précise et plus efficace que les procédés manuels classiques. Le tri automatique tire parti des caractéristiques mécaniques et physico-chimiques des déchets à séparer. Au sein de cette partie, une distinction sera faite entre les procédés basés sur les caractéristiques mécaniques des déchets (taille, densité, volume, masse) et ceux basés sur les caractéristiques optiques et magnétiques des déchets tels que leurs spectres de réflexion infrarouge (IR, et MIR, NIR) ou X.

3.4.2.1.1.1 Tri mécanique

Les procédés de tri mécanique utilisent les propriétés physiques des déchets (forme, taille, volume, masse...) pour permettre la séparation de matériaux valorisables à partir d'un mélange de déchets, généralement à la suite d'un premier tri manuel.

Le tri mécanique fait surtout référence au tri granulométrique, basé sur l'usage de cribles ou tamis. Les déchets passent ainsi sur un tamis plan ou sur un trommel (crible cylindrique et rotatif) dans le but d'effectuer une séparation physique basée sur la forme et la taille des déchets. Une table inclinée peut également être utilisée, impliquant une séparation des déchets en fonction de leur masse, de leur capacité à rouler et de leur résistance au frottement. Les ferrailles et plastiques sont séparés des autres matières qui sont dirigées vers la valorisation énergétique ou l'enfouissement. D'autres types de

procédés mécaniques peuvent être mis en place, de manière complémentaire ou en substitution au criblage :

- *Le tri balistique : les objets sont projetés dans les airs suivant une trajectoire qui leur est propre, dépendant de leur masse et de leur volume ;*
- *La séparation aéraulique (faible capacité, coût plus élevé) : séparation en fonction de la masse, par propulsion des déchets avec un jet d'air. Les déchets sont projetés plus ou moins loin selon leur masse ;*
- *La séparation par flottaison (ou flottation) : elle peut être considérée comme une étape de lavage. Les déchets broyés sont immergés dans une cuve et séparés par leur différence de masse volumique. Les densités des plastiques les plus courants sont présentées dans le Tableau 5.*

Tableau 5 : Densités indicatives des principaux plastiques en vue de tris par flottation.

Polymère	PP	PEBD	PEHD	PS	PLA	PET	PVC
Densité	0,9	0,92	0,94	1,05	1,24	1,34	1,34-1,4

3.4.2.1.1.1 Tris optiques et magnétiques

Les techniques de séparation des déchets les plus pointues à l'heure actuelle sont basées sur l'évaluation des caractéristiques électromagnétiques des déchets au travers de l'application de stimulus de différentes natures. Ces techniques font principalement usage d'outils spectrométriques afin de mesurer la réponse à des stimulus et d'effectuer la séparation nécessaire en fonction des caractéristiques de chaque déchet. Les principaux types de stimulus pouvant être appliqués sont (ADEME 2012b) :

- *Les rayons X : Des rayons X sont envoyés sur les déchets à analyser. Ces rayons X « primaires » vont exciter les atomes, qui en retour émettront un rayonnement X « secondaire ». C'est ce rayonnement secondaire qui sera analysé par un spectromètre. Ces techniques de séparation regroupent les technologies de rayons X par transmission (XRT) et de rayons X par fluorescence (XRF) ;*
- *Les infra-rouges : Des rayons infra-rouges proches (NIR) ou moyens (MIR), sont envoyés sur les déchets à séparer. Cette étape est suivie par l'analyse du spectre de réflexion à l'aide d'un spectromètre dans le cas des NIR, ou de l'analyse de la dispersion de chaleur au sein du déchet à l'aide d'un capteur thermique dans le cas des MIR ;*
- *L'induction d'un champ magnétique : Ces méthodes consistent à créer un champ magnétique à l'aide de bobines, et à faire passer les déchets au travers de ce champ. Ces méthodes permettent ainsi de séparer les métaux des autres matériaux et de trier les ferreux et les non ferreux. Parmi ces procédés on retrouve les séparateurs à courant de Foucault, l'induction « pilotée » et l'induction magnétique tomographie planaire (PMIT).*

3.4.2.1.2 Techniques de tri en développement

Dans la perspective d'optimiser la qualité des flux de déchets destinés à un recyclage mécanique, et pour s'adapter à l'émergence de nouveaux types de déchets sur ces filières (notamment de type « plastique ») due à l'extension des consignes de tri, de nouvelles techniques de séparation sont

nécessaires et actuellement en développement (ADEME 2012b). Les principales méthodes en développement sont résumées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Synthèse des principaux procédés de tri (ADEME 2012b).

Procédés en développement	Principe général	Déchets concernés
Spectroscopie de plasma induit par laser	Cette technique est basée sur l'utilisation d'un laser de courte impulsion pour créer un microplasma à la surface d'un échantillon. Ce gaz ionisé, composé d'éléments qui vont rayonner de manière spécifique, sera ensuite analysé par spectroscopie optique.	Métaux, semi-conducteurs, verres, tissus biologiques, matériaux isolants, plastiques, terres, plantes, couche de peinture.
Incorporation de traceurs dans les polymères	Cette technique consiste à incorporer une molécule facilement reconnaissable par tri optique dans un polymère au cours de sa fabrication. Ainsi, cette molécule pourra être facilement détectée lors du tri du futur déchet et pourra faciliter sa séparation et valorisation.	Plutôt destinée aux matériaux polymères tels que les DEEE et les emballages.
Ultra-sons	Actuellement utilisés dans l'industrie alimentaire, cette technique fait l'objet de recherches dans le but de l'étendre au tri des déchets.	Cette technologie pourrait être appliquée à la détection des corps sombres, mais également dans la perspective de produire des polyoléfinés de haute pureté à partir de déchets.

3.4.2.1 Recyclage mécanique

Au cours de leur usage, les matériaux plastiques sont soumis à diverses conditions environnementales (chaleur, oxygène, rayonnement, humidité et contraintes mécaniques). Le vieillissement qui en résulte (principalement de la photo-oxydation) induit divers changements structurels des matériaux polymères. Le matériau en entrée du procédé de recyclage n'est donc plus tout à fait le même que celui produit à l'origine. A cette première dégradation, il faut ajouter l'effet du processus de recyclage mécanique : le vieillissement thermomécanique est induit par la chauffe et le cisaillement mécanique à l'état fondu lors de l'extrusion par exemple.

Bien qu'induit par des conditions environnementales différentes, ces deux types de vieillissement ont des effets assez similaires : ils induisent soit une scission des chaînes de polymères, soit leur ramification. La prédominance de l'un des deux mécanismes dépend à la fois du matériau (longueur

des chaînes, groupes fonctionnels, présence de radicaux libres...) et des conditions opératoires (température, contrainte mécanique, oxygène, eau...). La rupture des chaînes entraîne une diminution du poids moléculaire (cas des polypropylènes), tandis que la ramification (cas des polyéthylènes) a tendance à l'augmenter, mais, dans les deux cas, les propriétés du matériau se voient modifiées, et très généralement dégradées (abaissement de la température de transition vitreuse, perte de résistance mécanique et de tenue aux chocs, rhéologie, propriétés de surface, couleur, ...) (Ragaert, Delva, et Van Geem 2017).

De plus, ces deux processus de dégradation conduisent à la libération de composés volatils (légers) qui se voient piégés dans le polymère à l'état solide. Pendant le traitement, ces espèces peuvent diffuser à travers la matière fondue. En plus de compromettre les propriétés du produit, ces composés peuvent corroder l'équipement (notamment les composés chlorés). Une étape de dégazage est donc nécessaire pour réduire cet effet en se débarrassant des fragments du polymère initial.

A ces problèmes de vieillissement de la matière s'ajoute celui des mélanges de matière : la différence entre les points de fusion des polymères dans les plastiques mélangés, impose une température de traitement correspondant au point de fusion le plus haut des composants. Si cela n'a pas d'influence sur ledit composant (en comparaison d'un recyclage mécanique sur ce composé pur), ceux à plus bas point de fusion se voient nettement plus dégradés sous l'effet de cette surchauffe, ce qui peut avoir pour conséquence de diminuer les qualités du produit. Par exemple, les mélanges contenant à la fois du PET et du PVC (même à une concentration de 0,005% massiques) sont traités à de hautes températures pour faire fondre le PET, accélérant la déshydrochloration du PVC (dégagement d'acide chlorhydrique, coloration du PET...) ((Ragaert, Delva, et Van Geem 2017; Alaerts, Augustinus, et Van Acker 2018)).

Les processus de tri et de recyclage en cascade peuvent conduire à la rupture des chaînes des polymères et à la diminution des masses molaires, provoquant une diminution des performances de la matière; c'est pourquoi la proportion de matériau recyclé par traitement thermomécanique dans un produit ne dépasse généralement pas 30%.

3.4.3 Recyclage chimique (ou recyclage physico-chimique) – en développement

3.4.3.1 Principes

Sans procédé performant de régénération et dépollution, il est possible que les plastiques recyclés par voie mécanique voient leurs propriétés dégradées, comparativement aux produits “vierges”. Il existe aussi un risque de contamination par des produits alimentaires ou chimiques durant leur première vie. Pour ces raisons, les polymères recyclés peuvent être exclus des applications répondant à certaines exigences physico-chimiques et/ou sanitaires, qu’ils satisfaisaient pourtant durant leur première vie. Ces matières plastiques sont donc généralement utilisées pour générer des produits aux exigences moindres, tels que des vêtements ou encore des pièces pour l’automobile. On parle de “*Down-Cycling*”, illustré par la Figure 5. Pour compenser cet effet, il est courant d’injecter de la matière vierge dans le procédé de recyclage, afin de garantir certaines propriétés des matériaux (mécaniques ou physico-chimiques). Après un certain nombre de cycles, le matériau devra être orienté en valorisation énergétique, voire en stockage ultime.

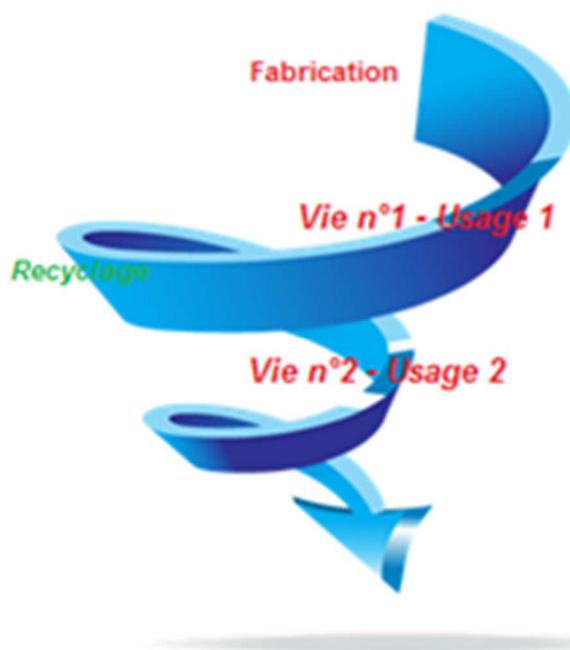


Figure 5 : Le down-cycling, avec la valeur du matériau en échelle verticale.

Aujourd’hui, de nouveaux procédés de recyclage sont en cours de développement, permettant potentiellement de régénérer des résines présentant les mêmes propriétés que les résines vierges et exemptes de toute contamination, et garantissant ainsi un usage de matière recyclée dans l’alimentaire. Le recyclage chimique semble être une voie prometteuse dans cette optique. Ce procédé consiste globalement en la dépolymérisation d’une matière plastique et en la récupération de ses monomères constitutifs. Les monomères en solution sont alors filtrés et lavés de tout additif introduit dans le produit original et/ou impuretés accumulés au cours de son usage. Enfin, les monomères régénérés sont à nouveau polymérisés pour obtenir des résines “neuves”, lesquelles seraient alors éligibles à des applications à fortes exigences. Certaines voies de recyclage chimique permettraient également de recycler des produits de qualité moindre en produits de qualité supérieure. On parle alors de “*Up-cycling*”.

Actuellement, les innovations portant sur le recyclage chimique se concentrent en majorité sur le recyclage du polyéthylène téréphtalate (PET). Les Polyuréthanes (PUR) et les nylons sont également susceptibles d'être recyclés par voie chimique. La légèreté du PET et la possibilité d'ajuster ses propriétés physiques et chimiques (amorphe ou semi-cristallin) font de ce dernier le polymère le plus utilisé pour de nombreuses applications de produits "jetables" et à courte durée de vie. C'est également le polymère partiellement biosourcé le plus utilisé actuellement, notamment sous forme de bouteilles (Lackner 2015).

Non biodégradable, le PET est aujourd'hui l'un des plastiques les plus recyclés en filière de tri mécanique. Quelques centres de recherche et start-up s'intéressent au recyclage chimique d'autres plastiques. A l'instar des projets menés sur le PET, la quasi-totalité de l'activité autour du recyclage chimique est encore à l'état de pilotes de démonstration.

Par ailleurs, les polymères recyclés par voie chimique sont actuellement plus chers que les matériaux fabriqués à partir de matière vierge, du fait du coût de la matière première, du faible volume existant, mais aussi de l'investissement que ces technologies nécessitent (Ragaert, Delva, et Van Geem 2017).

Il faut différencier les procédés de recyclage chimique des techniques de valorisation thermique comme la gazéification, qui consistent en la destruction thermique des matériaux polymères pour obtenir des mélanges gazeux (syngaz majoritairement constitué de monoxyde de carbone et de dihydrogène, etc.) et du carbone solide (coke).

Les processus de dépolymérisation participent au recyclage chimique puisqu'ils permettent soit de revenir au monomère initial, soit de produire un mélange de polymères de plus faibles masses molaires. Dans le premier cas, les monomères pourront être utilisés dans la synthèse de plastiques vierges, tandis que les produits obtenus dans le cas de la gazéification seront utilisés généralement comme combustibles liquide ou solide.

3.4.3.2 Solvolyse

Le terme « solvolyse » désigne toute réaction chimique aboutissant à la dissolution d'un polymère, mis au contact d'un solvant. Des étapes de séparation et/ou repolymérisation permettent par la suite de produire le monomère de départ ou bien de générer des oligomères. Les différents procédés de solvolyse sont ici décrits dans le cas du PET, et plus généralement des polyesters (comme le PLA, polymère biosourcé).

Les polyesters sont parmi les polymères les plus faciles à recycler par solvolyse. En effet, ces polymères contiennent des fonctions esters qui peuvent aisément être sectionnées par des réactifs ou solvants tels que l'eau (hydrolyse), des alcools (alcoolyse), des acides (acidolyse), des glycols (glycolyse) ou encore des amines (aminolyse).

On distingue les solvolyses dites douces et celles réalisées sous pression et en température. Les premières nécessitent des temps longs et l'utilisation de solvants souvent toxiques, tandis que les suivantes sont pratiquées avec des solvants moins nocifs tels que le CO₂ et l'eau dans des temps plus courts. La Figure 6 de la page suivante illustre les différentes voies de solvolyses mises en œuvre sur le polyéthylène téréphtalate.

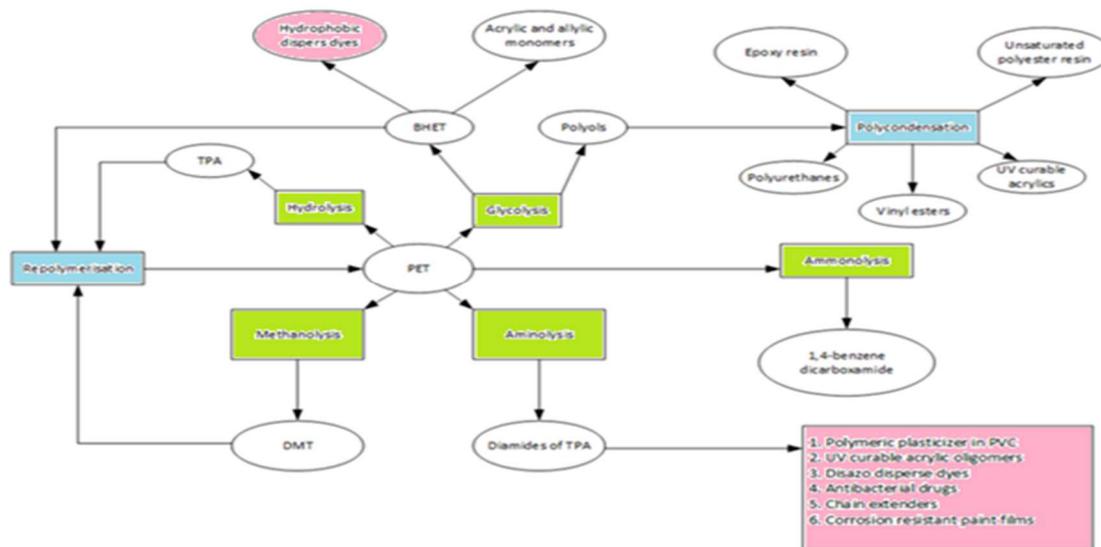


Figure 6 : Les différentes voies de solvolyse des PET (en vert), leurs produits (en blanc) et les différentes possibilités de reformation de polymères (en bleu) ou d'utilisation autres (en rose).

3.4.3.2.1 Hydrolyse

L'hydrolyse s'apparente à un hydrocraquage. C'est l'unique méthode de solvolyse qui mène directement à la production d'acide téréphtalique (TPA) et d'éthylène glycol (EG), par dépolymérisation du PET. Cette voie est alors la plus rapide et le PET peut être directement reconstitué à partir de ces espèces, sans étape supplémentaire. Toutefois, l'obtention d'une dépolymérisation totale nécessite l'application de hautes températures (115 à 420°C) et hautes pressions (10 à 480 bar), durant des temps longs (jusqu'à 7h), du fait de la faible réactivité de l'eau (faible nucléophilie). En outre, le TPA obtenu est de faible pureté (Ragaert, Delva, et Van Geem 2017). Cette méthode s'accompagne d'un coût relativement élevé, sans compter le coût non négligeable nécessaire à la purification du TPA. L'hydrolyse peut se faire en milieu alcalin, en milieu acide ou bien en milieu neutre (Paszun et Spychaj 1997).

3.4.3.2.1.1 Hydrolyse alcaline

Ce procédé d'hydrolyse est effectué en solution aqueuse de soude (NaOH) ou de potasse (KOH) dont la concentration massique peut varier de 4 à 20% (Paszun et Spychaj 1997). L'hydrolyse s'amorce peut durer entre 3 et 5h. La solution obtenue contient alors téréphtalate de sodium (ou de potassium) et de l'éthylène glycol. La réaction d'hydrolyse est détaillée dans la Figure 7.

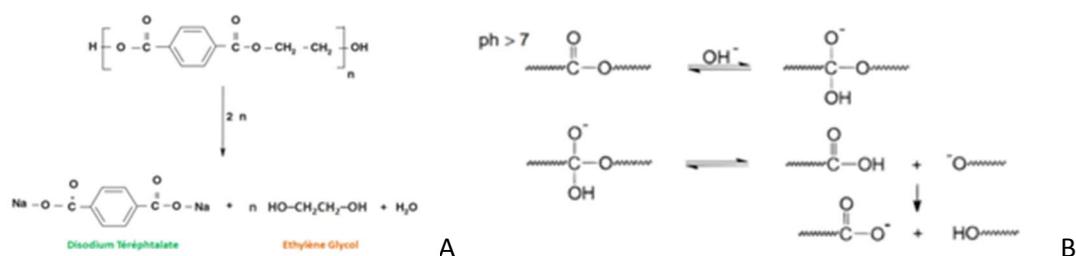


Figure 7 : Solvolyse du PET en milieu aqueux alcalin (NaOH), avec à gauche la coupure des chaînes polymères (A) et, à droite, une proposition de mécanisme de la réaction d'hydrolyse (B) (d'après (Sinha, Patel, et Patel 2010).

Une température de 340°C permet ensuite de distiller l'éthylène glycol (EG) et de l'isoler. Les sels de téréphtalate de sodium sont filtrés et mis au contact d'un acide fort (par exemple l'acide sulfurique, H₂SO₄) pour former du TPA, comme l'illustre la Figure 8.

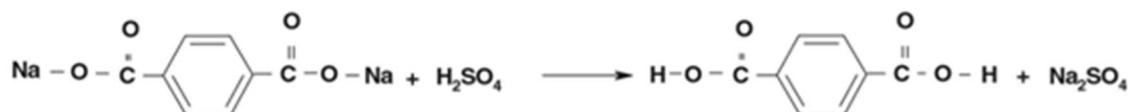


Figure 8 : Réaction d'acidification d'un sel de téréphtalate de sodium en présence d'acide sulfurique (d'après (Sinha, Patel, et Patel 2010)).

Ce processus permet de recycler de la matière très contaminée telle que des films magnétiques, photographiques et métallisés. Les facteurs de pression, de température et de concentration en alcalins influent sur la cinétique de dépolymérisation. Le choix du solvant participe aussi grandement à la dépolymérisation. (Sinha, Patel, et Patel 2010) d'après plusieurs expériences menées par différentes équipes de recherches à ce sujet (Paszun et Spychaj 1997).

3.4.3.2.1.2 Hydrolyse acide

Ce procédé s'effectue en présence d'un acide fort en grande concentration (généralement de l'acide sulfurique bien que les acides nitrique et phosphorique soient également employés). *Sinha* recense plusieurs méthodes d'hydrolyse acides dans la littérature (Sinha, Patel, et Patel 2010). Comme le décrit la Figure 9, l'acide permet de dépolymériser le PET directement en Acide Téréphtalique (TPA) et Ethylène Glycol (EG).



Figure 9 : Solvolyse du PET en milieu aqueux acide (H₂SO₄), avec la coupure des chaînes polymères (A) et, à droite, une proposition de mécanisme de la réaction d'hydrolyse (B) (d'après Sinha et al., 2010).

On peut alors atteindre une décomposition complète seulement avec un taux d'acide très élevé (plus de 80%), à une température de 80 à 100°C. Ce procédé s'avère cependant coûteux car il nécessite l'utilisation d'acide fort en grandes quantités ainsi que du matériel approprié résistant aux acides et à la corrosion. L'étape suivante consiste à incorporer de l'acide afin de faire précipiter le TPA, avant de l'extraire à l'eau et le sécher. L'EG est extrait à l'aide d'un solvant organique (Paszun et Spychaj 1997).

3.4.3.2.1.3 Hydrolyse neutre

L'hydrolyse neutre s'effectue dans de l'eau liquide ou gazeuse à des températures allant de 200 à 300°C, pour des pressions allant de 1 à 4 MPa. D'après Paszun et Spychaj (1997), c'est le procédé d'hydrolyse le plus écologique bien que l'on puisse optimiser ce procédé à l'aide de différents catalyseurs, ou par traitement plasma ou encore sous irradiations micro-ondes, qui sont de potentielles sources de pollution et consommatrices d'énergie (Geyer, Lorenz, et Kandelbauer 2016). L'hydrolyse entraîne la formation de mono-ester glycol qui, en redescendant à température comprise entre 95 et 100°C, est parfaitement soluble dans l'eau. Reste alors un précipité solide, comprenant le TPA. On peut alors récupérer l'EG du filtrat par distillation. Le corps solide est ensuite réintroduit dans

de l'eau, chauffé à plus de 300°C et refroidi pour isoler et récupérer aisément le TPA solide du mélange. Ce procédé a néanmoins le défaut de conserver dans le TPA les impuretés présentes initialement dans le polymère. Il faut alors considérer des étapes supplémentaires de purification du TPA, par dissolution dans du caprolactame ou une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (Paszun et Szychaj 1997).

3.4.3.2.2 Glycolyse

La glycolyse consiste en la dégradation induite par des glycols, elle s'effectue en présence de catalyseurs (en majorité des acétates métalliques). Il s'agit de casser des liaisons esters et de les remplacer par des terminaisons hydroxyles. Les glycols employés sont généralement l'éthylène glycol (EG), le diéthylène glycol, le propylène glycol, le dipropylène glycol, etc. Le PET peut ainsi être dépolymérisé par glycolyse pour obtenir des diols et polyols oligomères ainsi que le monomère bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) (Sinha, Patel, et Patel 2010). Cette réaction est présentée dans la Figure 10.

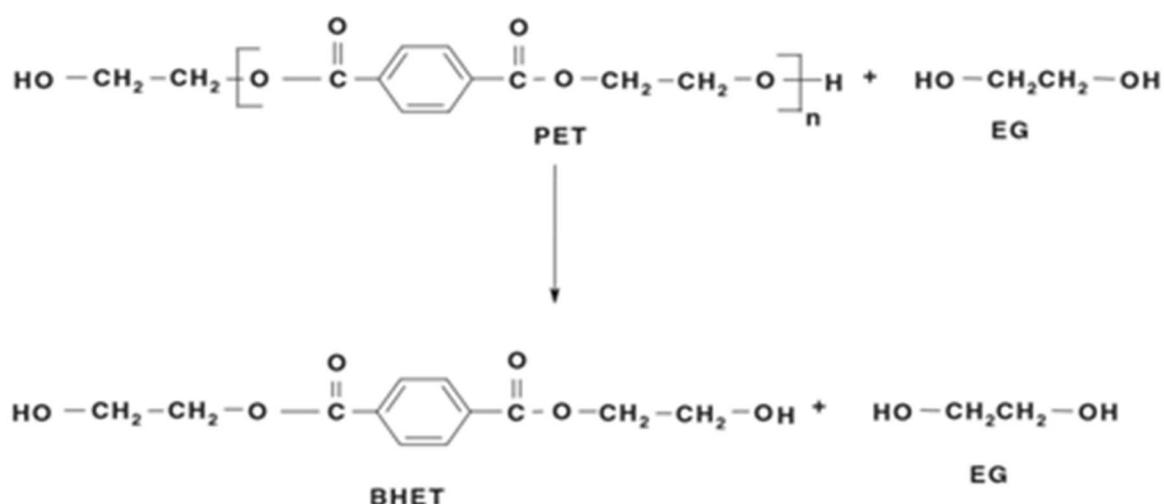


Figure 10 : Glycolyse du PET avec génération de BHET (Shukla et Harad 2006).

Le BHET peut alors reformer du PET par polycondensation en phase fondue (Scheirs, 1998). Les polyols peuvent être ensuite utilisés pour la synthèse de polyesters, polyuréthanes, esters vinyliques, résines époxy, etc. La glycolyse est recommandée pour recycler le PET de haute qualité, mais déconseillée pour l'extraction de copolymères ou de colorants.

Les procédés de glycolyse des polyuréthanes permettent d'obtenir des oligomères réagissant par la suite avec des diisocyanates pour former des polymères comparables à ceux traités. Cette matière recyclée est mélangée (à hauteur maximale de 30%) avec de la matière vierge pour former par exemple de nouvelles mousses PUR (BAYER, Institut Technique de Aachen, Huntsman/DuVergier, etc.). Ces procédés sont encore au stade de développement en laboratoire ou de pilotes de démonstration pour les plus avancés.

3.4.3.2.3 Alcoololyse et méthanolyse

La méthanolyse consiste à dégrader le PET dans du méthanol sous de très hautes conditions de pression et de température afin de le convertir en diméthyltéréphthalate (DMT) et éthylène glycol (EG) comme illustré par la Figure 11. Le DMT est obtenu sous la forme d'un précipité au refroidissement, il est ensuite centrifugé et cristallisé (Paszun et Szychaj 1997).

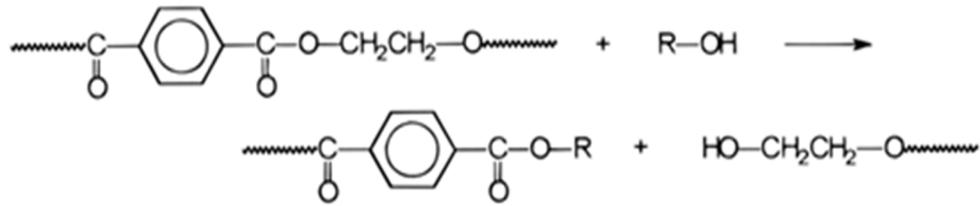


Figure 11 : Alcoolyse du PET menant au BHET avec $R = CH_3$ pour une méthanolyse (cas le plus cité dans la littérature) et, $R = CH_2 - CH_3$ pour une éthanolyse (Paszun et Spychaj 1997).

L'alcoolyse permet un retour à un ester d'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol en utilisant un excès d'éthanol supercritique à très haute température. L'éthylène glycol produit semble quant à lui être de très faible pureté et donc inutilisable directement pour une repolymérisation (Geyer, Lorenz, et Kandelbauer 2016).

3.4.3.2.4 Aminolyse

L'aminolyse est un processus de dégradation du PET (principalement sous forme de poudre ou fibres) par des amines primaires en phase liquide ou, plus rarement, en phase gazeuse (*cf.* Figure 12). A l'instar de l'ammonolyse, cette méthode s'est développée car la réactivité des groupes amines est supérieure aux groupes hydroxyles dans les environnements glycols et alcools utilisés en glycolyse ou alcoolyse (Geyer, Lorenz, et Kandelbauer 2016). Les amines les plus fréquemment employées pour cette réaction sont la méthylamine, l'éthylamine, la butylamine et parfois l'éthanolamine et la triéthylentetramine (Paszun *et al.*, 1997). Le produit de cette réaction donne lieu à la N,N' DiméthylTéréphtalamide (Mittal *et al.*, 2010) ou, selon certaines conditions, au bis(2-hydroxyethyl) terephthalamide (BHETA). Ce dernier aboutit, après réaction avec de l'acide heptanoïque, à un produit pouvant servir de plastifiant au PVC.

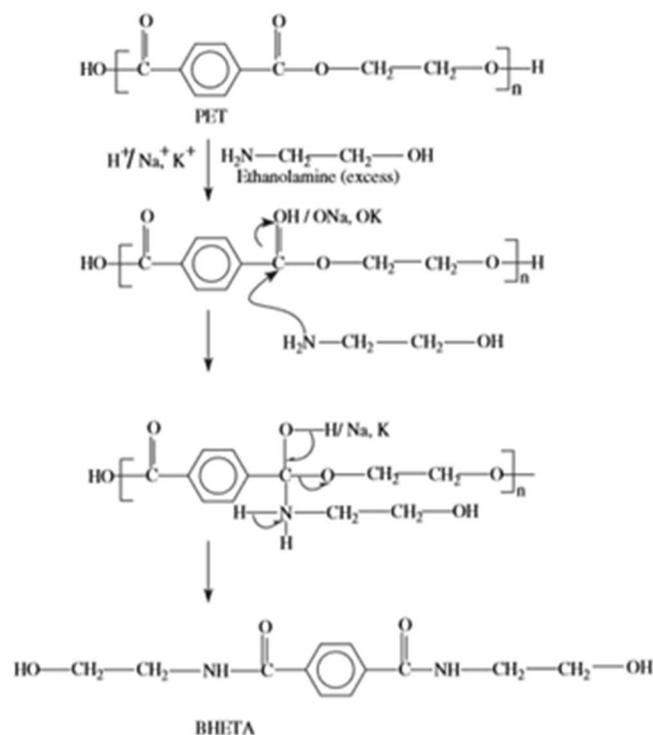


Figure 12 : Aminolyse du PET (Shukla et Harad 2006).

3.4.3.2.5 Ammonolyse

L'ammonolyse correspond à l'action d'ammoniac anhydre sur un polyester [GV15], dans un environnement glycol (Paszun et Spychaj 1997). Cette réaction (cf. Figure 13) permet la conversion du PET en éthylène glycol et en téréphtalamide (motif constitutif du Poly-para-phénylènetéréphtalamide ou Kevlar).

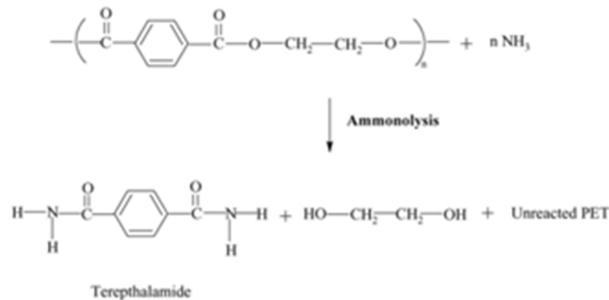


Figure 13 : Ammonolyse du PET (Mittal et al. 2010).

3.4.3.2.6 Solvolysse sub- et supercritique

Le solvant principal de ce type de solvolysse est l'eau qui provoque l'hydrolyse des polymères. CO₂, alcools et acétone peuvent également être utilisés, en conditions sub- ou supercritiques. La durée de ces réactions s'avère courte (de l'ordre de 30 minutes). Toutefois, ces réactions nécessitent des températures allant jusqu'à 400°C, pour des pressions de plus de 200 bars (RECORD 2015). Ces conditions critiques permettent la décomposition des polymères formés par addition ou par condensation à partir d'esters, d'éthers ou d'amides d'acide (Ragaert, Delva, et Van Geem 2017).

3.4.3.3 Dépolymérisation thermique (Pyrolyse Flash)

La dépolymérisation thermique ou pyrolyse flash est réalisée à hautes températures (350 à 600°C) et sous atmosphère réductrice contrôlée (absence d'oxygène, etc.). Ces conditions opératoires de pression et température permettent de dépolymériser les structures macromoléculaires des thermoplastiques en de plus petites molécules. La scission des chaînes macromoléculaires est donc le fait de la température et non de la réaction avec une autre entité chimique.

Les réactions sont complexes, multiples et susceptibles de donner un large spectre de sous-produits, selon la voie de dépolymérisation préférentielle de chaque type de polymère et potentiellement selon l'historique du polymère. Les produits de pyrolyse peuvent se trouver sous forme de gaz, liquide ou résidus solides. Le résultat de ce craquage est donc soit une dépolymérisation, soit une plus simple fragmentation des chaînes de polymère. Les polyéthylènes (PE) et polypropylènes (PP) ont par exemple tendance à se fragmenter alors que les polytétrafluoroéthylènes (PTFE), les polyamides (PA), les polystyrènes (PS) et autres polyméthacrylates de méthyle (PMMA) aboutiront à un mix contenant une grande quantité de leur(s) monomère(s) constitutif(s) (Achilias 2008; Ragaert, Delva, et Van Geem 2017).

Les produits de pyrolyses sont catégorisés comme suit (RECORD 2015 ; Achilias 2008; Ragaert, Delva, et Van Geem 2017) :

- **L'huile de pyrolyse** : Contenant les fragments de chaînes des polymères craqués, c'est le sous-produit dont on veut maximiser la production. Elle peut être valorisée énergétiquement sur le site même de

production ou ailleurs, pour un autre procédé. On parle alors de Combustible Liquide de Récupération (CLR), brûlable en chaudière ou en moteur thermique, correspondant donc à une valorisation énergétique. Cette huile peut également être raffinée pour obtenir une base pétrochimique ou des polyoléfines (C5-C10), correspondant à une valorisation matière ;

- **Le mélange gazeux (pauvre)** : Le mélange gazeux est le plus souvent brûlé directement sur site, pour fournir l'énergie nécessaire à la pyrolyse ou bien l'énergie nécessaire au séchage de la matière plastique. Il peut également être craqué thermiquement et ainsi débarrassé de sa fraction condensable. Il est ensuite valorisable énergétiquement dans des moteurs de combustion ou turbines à gaz ;

- **le coke de pyrolyse** : Sous-produit solide, contenant du carbone fixe (et la part incombustible) des plastiques traités. Les polluants des déchets restent majoritairement dans le coke du fait des basses températures appliquées. Le lavage et le déchargement sont donc généralement nécessaires avant toute utilisation de ce solide, qui peut être valorisé énergétiquement comme combustible secondaire, ou gazéifié par un autre processus ou bien encore brûlé pour fournir l'énergie nécessaire à la pyrolyse.

La température de pyrolyse a une grande influence sur la répartition de la matière dans ces trois catégories, mais ça n'est pas le seul paramètre à prendre en compte dans ce procédé :

- Composition de la matière traitée ;
- Macrostructure des polymères ;
- Niveau de broyage, etc. ;

Ce type de traitements thermiques présente l'avantage de pouvoir traiter les plastiques en mélange et est donc une voie plus facile de traitement des polymères, quelles que soit leur origine et leur composition, comparativement au recyclage chimique par solvolysse ou recyclage mécanique. Cependant, dans le cas de traitement de plastiques en mélange, on obtient principalement une huile de pyrolyse, tandis que le traitement de déchets plastiques propres et triés donne la possibilité de revenir directement aux monomères initiaux (RECORD 2015).

Dans le cas du traitement de mélanges de polymères, seul le raffinage par distillation permet actuellement de séparer les différents composants de l'huile obtenue. Cette séparation très complexe et énergivore fait que seuls les polymères présents dans les plus grandes proportions dans les déchets plastiques (à savoir, PET, PE, PP, PS et PVC) peuvent être traités par pyrolyse flash. Il est toutefois nécessaire de limiter la teneur en PVC et en métaux lourds : dans le cas contraire, l'activité des catalyseurs, et donc le rendement du procédé, se voit diminuée du fait des vapeurs de soufre et d'acides dont HCl : malgré les différentes étapes de tri, il restera toujours un peu de PVC dans les mélanges de polymères et, lors de la chauffe, des vapeurs contenant de l'acide chlorhydrique sont dégagées ; vapeurs qui ont un effet des plus néfastes sur l'installation. Une étude a permis de mettre en évidence que de très petites quantités de chlore suffisent (de l'ordre de 10 ppm) à rendre le procédé nocif (Okuwaki 2004). Pour éviter ces effets causés par la présence de PVC, une pyrolyse à plus faible température (300°C) peut être effectuée : cette étape de pré-pyrolyse permet la fonte des plastiques en même temps qu'une dégradation du PVC (élimination du chlore jusqu'à 98% massiques).

Plusieurs procédés ont aujourd'hui atteint le stade industriel de développement et permettent le traitement de Nylon 6, de PET, de PBT et de PS (RECORD 2015; Ragaert, Delva, et Van Geem 2017). On distingue différents types de pyrolyse flash, selon les conditions réactionnelles :

- La dépolymérisation thermique catalytique (DTC) ;
- La dépolymérisation thermique non-catalytique (DTNC) ;

- La dépolymérisation en présence de vapeur d'eau ou, vapocraquage (DVC) ;
- La dépolymérisation catalytique par hydrocraquage, en présence d'hydrogène (DCHC).

3.4.3.3.1 Dépolymérisation thermique catalytique

L'emploi d'un catalyseur permet d'éviter une trop grande montée en température et donc une diminution de l'énergie nécessaire à la chauffe du four : autour de 450°C pour une pyrolyse non catalysée, la température peut être abaissée aux environs de 300°C Le catalyseur permet également de rendre plus sélectif le mécanisme de rupture des chaînes macromoléculaires et donc de réduire la dispersion des produits. Le choix du catalyseur permet donc, avec le réglage des paramètres du procédé, d'orienter les produits et leur usage en fin de traitement : carburant, espèces pour la chimie industrielle (Achilias 2008; Ragaert, Delva, et Van Geem 2017).

Le craquage catalytique peut avoir lieu en phase liquide ou solide. Dans le premier cas, le catalyseur est en contact direct avec le polymère fondu tandis que, dans le second cas, ce sont les vapeurs formées qui entrent en contact avec le catalyseur gazeux. La conversion des oligomères en monomères est donc plus importante dans le premier cas. D'une façon générale, la présence du catalyseur favorise la production d'oligomères ayant des chaînes contenant entre 5 et 10 atomes de carbones (composés de carburants comme le diesel ou l'essence). L'effet du catalyseur est toutefois rapidement diminué par la présence de chlore et azote dans les résidus carbonés. Le craquage catalytique peut donc nécessiter des étapes de pré-traitement comme des pré-pyrolyses (Ragaert, Delva, et Van Geem 2017).

3.4.3.3.2 Dépolymérisation catalytique par hydrocraquage (en présence d'hydrogène)

La différence entre cet hydrocraquage et le craquage catalytique est liée à la présence d'hydrogène : la réaction a lieu à des températures d'environ 400°C, des pressions de l'ordre de 70 bars. La présence d'hydrogène permet une meilleure qualité des produits avec la diminution des longueurs des chaînes. Avec un tel procédé les mélanges de polymères peuvent être traités, mais le coût que représente ce traitement est élevé : les hautes pressions nécessitent de coûteux investissements et H₂ est un consommable onéreux et dangereux (Ragaert, Delva, et Van Geem 2017).

3.4.3.3.3 Procédé KVD

Ce processus de dépolymérisation catalytique sans pression a été développé par la société allemande AlphakatGmbH qui propose un procédé pour la conversion catalytique de biomasse et de déchets plastiques en combustibles liquides, à une pression proche de la pression atmosphérique. Avec l'élimination des atomes d'oxygène, ce procédé produit des carburants utilisables par les moteurs thermiques communs (diesel, kérosène, ...), à partir de substrats tels que le PET ou le PP par exemple. Une première étape de traitement consiste en une déshydratation (réduction de la teneur en eau à 5% du poids). La matière est ensuite chauffée à 180°C, en présence de catalyseur (silicate d'aluminium). L'huile obtenue est ensuite chauffée à 250°C et centrifugée pour séparer les résidus d'hydrocarbures au fur et à mesure que les hydrocarbures sont dépolymérisés. Les oligomères obtenus sont proches des carburants diesel, soit des chaînes carbonées de C10 à C20. Les problèmes liés à la formation d'acide chlorhydrique sont évités puisque les hydrocarbures sont déchlorés et déhalogénés par neutralisation catalytique, neutralisation effectuée avant le craquage thermique (Ragaert, Delva, et Van Geem 2017).

3.4.3.3.4 Conclusion

Les procédés de dépolymérisation thermique sont coûteux, et ne peuvent d'être rentables qu'avec le traitement de grands volumes de déchets. Le recyclage mécanique reste encore la filière technique la plus simple à mettre en œuvre.

Il ne faut pas négliger la potentielle toxicité des produits de pyrolyse : les mélanges gazeux générés par la décomposition thermique des matériaux plastiques peuvent contenir du monoxyde de carbone et du cyanure d'hydrogène pour les mousses de polyuréthanes, de l'acide chlorhydrique et du benzène pour le PVC, *etc.* L'absence d'oxygène dans l'atmosphère pendant la pyrolyse tend à limiter la production de ces espèces, mais leur présence nécessite des étapes supplémentaires soit pour éviter leur apparition (avec l'extraction du PVC de la matière avant pyrolyse), soit pour les traiter (Ragaert, Delva, et Van Geem 2017). Le processus nécessite en outre des plastiques déchlorés et débarrassés de leurs fractions non distillables, étapes qui rajoutent un coût opérationnel (Ragaert, Delva, et Van Geem 2017; RECORD 2015).

3.4.4 Recyclage biochimique – utilisation d’enzymes de dépolymérisation – en développement

3.4.4.1 Principes

Les méthodes chimiques classiques utilisées pour le recyclage des plastiques impliquent une consommation d’énergie importante, requièrent des étapes complexes de séparation des catalyseurs et additifs utilisés pour la dépolymérisation et aboutissent à un faible rendement de monomères (Tsuji, Daimon, et Fujie 2003).

Parmi les solutions émergentes de recyclage matière des plastiques, le recyclage par voie “biochimique” est une offre technologique prometteuse et très étudiée actuellement. Le recyclage biochimique fait usage de bio-catalyseurs, c’est-à-dire des enzymes, principalement issues de micro-organismes, dans la perspective de produire des monomères, voire d’autres synthons. Il s’agit donc d’une dépolymérisation bio-catalytique des polymères pouvant également être appelée « biorecyclage ».

L’objectif du recyclage biochimique (ou recyclage enzymatique) des polymères consiste en la récupération de leurs éléments constitutifs : les monomères ou les oligomères, dans le but de synthétiser de nouveaux matériaux, tout en s’affranchissant des contraintes précédemment citées. Tout comme le recyclage chimique, le recyclage biochimique permet de générer une résine aux mêmes propriétés qu’une résine pure et permet de concevoir une boucle de production sans perte de valeur par rapport à son usage passé.

Le recyclage biochimique fait appel à des biocatalyseurs, les enzymes, dont le rôle est d’accélérer une réaction biochimique en abaissant le niveau d’énergie requis pour qu’elle puisse avoir lieu. La réaction catalysée ici est la dépolymérisation hydrolytique, c’est-à-dire la rupture de liaisons chimiques d’un polymère par fixation d’une molécule d’eau suivant la réaction générale :



La dépolymérisation hydrolytique est un processus autocatalytique dans lequel les acides carboxyliques produits catalysent à leur tour l’hydrolyse.

L’hydrolyse enzymatique est catalysée par des enzymes de la classe des hydrolases et affecte les liaisons glycosidiques, peptidiques et esters (Göpferich 1996). Elle se déroule généralement en plusieurs étapes, illustrées par la Figure 14 :

- 1) diffusion de l’enzyme de la solution jusqu’à la surface du polymère ;
- 2) adsorption de l’enzyme sur la surface du substrat, entraînant la formation d’un complexe enzyme-substrat ;
- 3) catalyse de la réaction d’hydrolyse ;
- 4) diffusion des produits de dégradation solubles du substrat solide vers la solution.

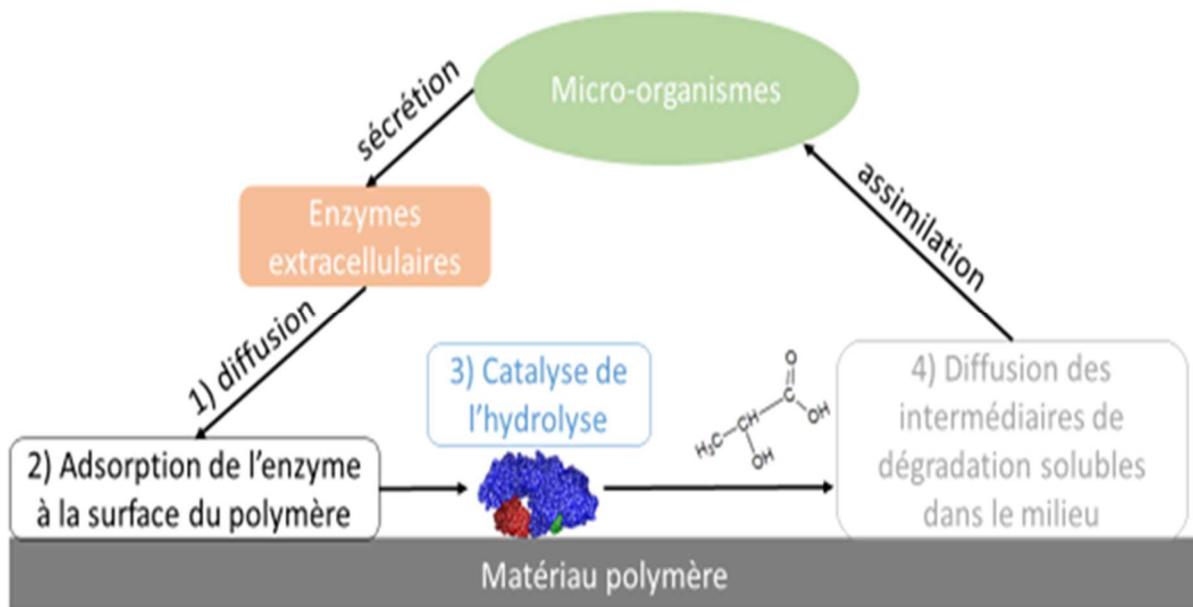


Figure 14 : Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse enzymatique d'un polymère.

Deux mécanismes distincts peuvent se dérouler lors de l'hydrolyse des polyesters :

- Des **endo-enzymes** provoquent la rupture des liaisons esters au hasard de la chaîne carbonée, libérant ainsi des oligomères de masses molaires plus faibles. Cette réaction entraîne une diminution significative de la masse molaire moyenne du polymère résiduel (Lenz 1993; Kyrikou et Briassoulis 2007) ;
- Des **exo-enzymes** hydrolysent spécifiquement les liaisons esters situées en bout de chaîne et libèrent des monomères. Cette réaction a peu d'effet sur la masse molaire moyenne du polymère mais une perte de masse globale est observée (Kyrikou et Briassoulis 2007).

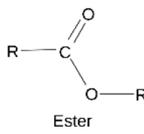
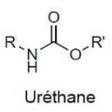
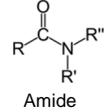
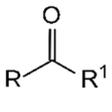
Les enzymes sélectionnées pour catalyser des réactions de dépolymérisation par hydrolyse sont principalement représentées par la famille des **cutinases** et celle des **lipases**, dégradant respectivement la cutine et les acides gras. Ces dernières peuvent être directement isolées à partir des micro-organismes qui les produisent (bactéries ou champignons) ou bien être exprimées de manière recombinante au sein d'un micro-organisme tel que *E. coli*, pour faciliter leur production de masse (Masaki et al. 2005; Ribitsch, Herrero Acero, et al. 2012; Ribitsch, Acero, et al. 2012; Herrero Acero et al. 2013).

Ces enzymes subissent généralement des modifications génétiques destinées à améliorer leurs performances. Ces changements permettent de modifier leur structure 3D afin d'introduire une adaptation de leur site actif, d'augmenter leur adsorption à la surface du polymère ou d'augmenter leur stabilité à des températures proches de la Tg des polymères (A. Pellis et al. 2016; Weinberger et al. 2017). Des modifications génétiques effectuées sur une cutinase de *Fusarium solani pisi* dans le but d'agrandir son site actif ont ainsi permis de multiplier par cinq l'activité de l'enzyme sur des fibres PET par rapport à l'enzyme non modifiée (Araújo et al. 2007). Son et al. (2019) ont récemment modifié avec succès une cutinase afin d'améliorer sa thermostabilité, entraînant une augmentation de sa température de fusion (Tm) de 8,81 °C et une multiplication par 14 de son activité à 40°C comparée à l'enzyme originale.

Le recyclage biochimique permet de régénérer des monomères à partir de polymères afin de les réinjecter dans la boucle de production de nouveaux polymères, en s'affranchissant des contraintes que peuvent apporter un recyclage mécanique : perte de valeur de la matière, du fait du vieillissement thermo-mécanique et de la séparation imparfaite des déchets polymères ; ou un recyclage chimique : production de sous-produits non valorisables, usage de produits toxiques, consommation énergétique importante. La dépolymérisation bio-catalytique des plastiques peut s'effectuer en conditions "douces", c'est-à-dire dans des gammes de pH et de températures moyennes (R. Wei et Zimmermann 2017b; 2017b), limitant ainsi l'impact environnemental et le coût énergétique global de l'opération.

Toutefois, la spécificité des enzymes hydrolytiques peut rendre difficile un passage à grand échelle de cette technologie, encore majoritairement au stade de recherche. En effet, les enzymes possèdent une fonction biologique bien précise et, de fait, une activité régio-spécifique. Dépendant des groupes fonctionnels présents sur la molécule à dégrader, seuls certains types d'enzymes pourront avoir une action catalytique. Les principales familles enzymes ayant un potentiel de dégradation des polymères sont les hydrolases, également dénommées dépolymérase, et les oxydo-réductases du fait de leur capacité à cliver des liaisons moléculaires (Banerjee, Chatterjee, et Madras 2014). Ces familles sont présentées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Description des enzymes capables de catalyser le clivage de polymères plastiques.

Famille d'enzymes	Réaction catalysée	Enzymes	Polymères ciblés	Liaisons clivées
Hydrolases (dépolymérase)	Catalysent les réactions d'hydrolyse de molécules suivant la réaction générale : $R-R' + H_2O \rightleftharpoons R-OH + R'-H$	Estérases, Lipases, Cutinases, Protéases, Uréases	Polyesters (PET, PLA...), Polyuréthanes (PURs), Polyamides (PA)	 Ester
				 Uréthane
Oxydoréductases	Catalysent les réactions d'oxydoréduction en transférant les ions H+ et des électrons suivant la réaction générale : $A- + B \rightarrow A + B-$	Laccases, Manganèse- Peroxydases, Lignine- Peroxydases, Déshydrogénases	Polyoléfines (PE, PP...) Polyamides (PA)	 Amide
				 Cétone (alcène oxydé)

3.4.4.2 Facteurs d'influence

3.4.4.2.1 Facteurs intrinsèques au polymère considéré

La dépolymérisation bio-catalytique, au même titre que le recyclage chimique, est dépendante des propriétés physico-chimiques du polymère et non de son origine (fossile ou biosourcée). Elle est particulièrement dépendante de l'hydrolysabilité des liaisons chimiques constituant le polymère. La dépolymérisation est principalement étudiée sur les polyesters. Globalement, les polyesters aliphatiques présentent un fort potentiel pour la dépolymérisation enzymatique. Les polyesters aromatiques sont généralement plus récalcitrants à la dépolymérisation, en raison du phénomène d'encombrement stérique qui limite l'accessibilité aux enzymes (Müller et al. 2005). Les co-polyesters aliphatiques-aromatiques comme le PET ou le PEF possèdent quant à eux une accessibilité structurelle suffisante pour permettre aux enzymes de cliver leurs liaisons esters (Papadopoulou, Hecht, et Buller 2019).

Lié à la structure du polymère, le taux de cristallinité influence la dépolymérisation enzymatique des polyesters (Gamerith et al. 2017). En effet, le degré d'organisation élevé des chaînes de polymères dans les parties cristallines du matériau limite leur accessibilité aux enzymes susceptibles de rompre les liaisons. La pénétration de l'eau dans le matériau est également meilleure dans les parties amorphes, ce qui a tendance à favoriser les réactions d'hydrolyses (Hodge, Edward, et Simon 1996).

Le site actif des hydrolases étant souvent localisé dans une cavité peu accessible, la mobilité des chaînes polymères est également un facteur essentiel pour que la dépolymérisation enzymatique puisse avoir lieu (Mueller 2006). Cette mobilité est influencée par la différence entre la température de réaction et la température de fusion (T_m) du polymère (Marten, Müller, et Deckwer 2003). Plus cette différence est faible, plus les chaînes polymères sont mobiles, la température de réaction et la T_m du polymère conditionnent donc la vitesse de dépolymérisation (Marten, Müller, et Deckwer 2005).

Il a également été montré que les polymères avec des masses molaires élevées mettaient plus de temps à être dépolymérisés (Bernhard et al. 2008; Husárová et al. 2014), et que la nature hydrophobe d'un polymère pouvait induire une forte diminution de l'efficacité de dépolymérisation hydrolytique (Höglund, Hakkarainen, et Albertsson 2010). Il y a cependant débat sur ce point, l'hydrophobie des polymères pouvant, peut-être dans certains cas particuliers, être bénéfique à l'adsorption des enzymes à leur surface grâce aux interactions hydrophobes (Herrero Acero et al. 2013).

La présence d'additifs tels que surfactants, plastifiants, la nature de la solution tampon influence également l'hydrolyse enzymatique des polymères. Il a, par exemple, été montré que le surfactant Triton X-100 améliorerait les changements de conformation d'une lipase, multipliant par 7 la quantité de produits de dégradation obtenus (Weinberger et al. 2017). Les plastifiants réduisent quant à eux les interactions inter-chaînes des polymères, améliorent la mobilité de la chaîne et, par conséquent, l'exposition des couches externes du polymère aux enzymes (Eberl et al. 2009).

Enfin, la forme physique sous laquelle se trouve le polymère (poudre, film...) joue un rôle important dans la réaction de dépolymérisation enzymatique, car elle conditionne la surface spécifique accessible aux enzymes. Un échantillon broyé sera en principe plus rapidement dépolymérisé qu'un échantillon compact car la surface accessible aux enzymes sera plus grande. Dans la même logique, la porosité d'un matériau affectera sa vitesse de dépolymérisation, en modifiant la surface disponible pour une attaque enzymatique (Odelius et al. 2011).

3.4.4.2.2 Facteurs liés aux conditions expérimentales de la bio-catalyse

Un pH trop acide ou trop basique peut inhiber le fonctionnement de certaines enzymes. Il est donc nécessaire de choisir un pH adéquat en fonction des propriétés intrinsèques de l'enzyme utilisée. La température d'incubation est également un facteur clé lors de réactions enzymatiques : il peut y avoir inhibition de l'enzyme si la température est mal choisie ou, au contraire, une augmentation significative de la cinétique de la réaction.

La concentration de l'enzyme doit être adaptée en fonction de son activité, la vitesse initiale d'une réaction enzymatique étant généralement proportionnelle à cette concentration. D'autres facteurs doivent également être contrôlés comme le temps d'incubation, les composants de la solution et l'utilisation de cofacteurs. En général, plus le temps d'incubation d'un test enzymatique est long, plus la dépolymérisation est importante. Cependant, l'enzyme perd de son efficacité au cours de la réaction et nécessite d'être renouvelée. Les composés en solution (tampon, produit bactériostatique, ...) doivent être soigneusement choisis et ne pas inhiber l'activité des enzymes utilisées.

Le milieu de réaction choisi influence également la réaction de dépolymérisation. L'utilisation d'un solvant organique favorise en effet l'obtention d'oligomères cycliques facilement repolymérisables, contrairement à un milieu de réaction riche en eau qui mènera plutôt à la formation de monomères linéaires (Kondo, Toshima, et Matsumura 2002; Kaihara et al. 2005). L'utilisation de fluides supercritiques, notamment le scCO₂, obtenu en maintenant du CO₂ au-dessus de sa température et de sa pression critiques (respectivement 304,25 K et 72,9 atm), a été étudiée dans le but de substituer les solvants organiques et de permettre également une dépolymérisation enzymatique avec obtention d'oligomères cycliques (Matsumura, Ebata, et Toshima 2000; Matsumura et al. 2001).

Enfin, les conditions dans lesquelles l'enzyme est mise en contact avec le polymère peut avoir une influence sur l'efficacité de la dépolymérisation. En solution, même si l'activité de l'enzyme est suffisante, sa récupération après utilisation nécessite un processus long et coûteux de purification. Par conséquent, les enzymes sont perdues une fois la réaction effectuée : elles ne sont pas réutilisables pour d'autres cycles de dépolymérisation. L'immobilisation des enzymes dans des matrices solides et poreuses, comme la silice hydrophile (Kaihara et al. 2005), permet d'augmenter leur stabilité et même leur activité (Tischer et Wedekind 1999), et rend possible l'utilisation de réacteurs en flux continu avec recyclage des enzymes.

Le recyclage biochimique des polyesters est donc dépendant d'un grand nombre de facteurs qu'il convient de contrôler pour obtenir une dépolymérisation satisfaisante. Le Tableau 8 résume les conditions mises en place pour évaluer la dépolymérisation biocatalytique de différents polyesters, d'après analyse de la bibliographie.

Tableau 8 : Synthèse des réactions de dépolymérisations biocatalytiques documentées dans la littérature (non exhaustif).

Voir pages suivantes

Référence	Polymères	Forme physique du polymère	Enzymes	Etat de l'enzyme	Origine de l'enzyme	Conditions de la réaction	Résultats
Funabashi 2007	PCL	Poudre	Amano lipase PS	En solution	<i>Pseudomonas cepacia</i>	37 °C Tampon pH 7	Dégradation rapide
Gan 1997	PCL	Films	Lipase	En solution	<i>Pseudomonas, pancreas porcin, et de candida cylindracea</i>	37 °C Tampon PBS	Lipase de Pseudomonas dégrade le PCL de manière effective
Gan 2001	P(BS-co-ES)	Films	PHB depolymerase	En solution	<i>Pseudomonas stutzeri</i>	1 goutte sur échantillon	Zones amorphes dégradées facilement
Iwata et al. 1997	PHB	Poudre	PHB dépolymérase	En solution	<i>Pseudomonas stutzeri YM1006</i>	37 °C Tampon Tris-HCl (pH 7)	OK
Jbilou et al., 2015	PBS	Granule	Lipase B	Extrudée avec le polymère	<i>Candida antarctica</i>	Extrusion à 120°C	Libération d'acide succinique après une extrusion de 30 minutes en présence de 10 % en poids de lipase. Diminution drastique de la masse moléculaire moyenne du PBS après l'hydrolyse enzymatique et diminution de la température de fusion de 10°C
Ju et al., 2015	PLLA et P(3HB-co-4HB) en mélange	Films 10x10 mm ² , 0.1mm d'épaisseur	Proteinase K Lipase	En solution	<i>Pseudomonas mendocina</i> (lipase)	30°C Tampon phosphate, pH7 (P(3HB-co-4HB)) 45 °C, tampon Tris-HCl pH 8 (proteinase K)	La lipase dépolymérise préférentiellement le P(3HB-co-4HB) dans les mélanges. La protéinase K dépolymérise le PLLA, mais pas le P(3HB-co-4HB)
Kaihara et al., 2005	PHB	/	Lipase et PHB dépolymérase (PHBDP)	Immobilisée (lipase) et en solution (PHBDP)	<i>Candida antarctica</i> (lipase) <i>Pseudomonas stutzeri, Alcaligenes faecalis</i> (PHBDP)	70°C Solvant organique dilué (lipase) ou 37°C dans un tampon phosphate (PHBDP)	Lipase à 70°C dans un solvant organique libère des monomères cycliques facilement re polymérisables par la même enzyme. A 37°C avec PHBDP, obtention de monomères linéaires.
Khan 1999	PBS	Films	Lipase AK	En solution	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	70 °C Tampon pH de 7,4	OK
Li 2000	PLA	Films	Proteinase K	En solution	?	37 °C Tampon Tris/HCl pH 8,6	Protéinase K dégrade essentiellement les liaisons L-L plutôt que D-D
Maeda 2005	PBS, PBSA	Films	Cutinase	En solution	<i>Aspergillus oryzae</i>	35-55 °C, Tampon Tris/HCl pH 8	PBS et PBSA décomposés
Marten et al., 2005	Polyesters aliphatiques et co-polyesters aliphatiques-aromatiques	Films de 0.9 cm de diamètre et 100 mm épaisseur	Lipase	En solution	<i>Pseudomonas sp.</i>	37°C et 50°C pH 7.0 dans une solution de NaCl à 0.9% (w/w)	La dégradation hydrolytique des polyesters, catalysée par des enzymes de type lipase, est principalement contrôlée par les propriétés thermiques globales du matériau
Masaki 2005	PBS, PLA, PCL	Echantillons émulsifié	"Cutinase-like enzyme"	En solution	<i>Cryptococcus sp. Strain S-2 (champ.)</i>	30 °C, Tampon Tris/HCl pH 8	PBS, PLA et PCL dégradés
Masaki 2005	PCL, PLA, PBS	Echantillons émulsifié	Lipase A et AY	En solution	<i>Rhizopus oryzae et burkholderia sp.</i>	30 °C, Tampon Tris/HCl pH 8	PCL dégradé, pas les autres
Masaki 2005	PLA, PBS, PCL	Echantillons émulsifié	Proteinase K (=Serine protease)	En solution	<i>Trichirachium album</i>	30 °C, Tampon Tris/HCl pH 8	PLA dégradé, pas les autres

Matsumura et al., 2001	PCL	Granules de 50mg	Lipase	Immobilisée	<i>Candida Antarctica</i>	40°C dans du scCO ₂ pendant 15h en présence d'eau	Formation de monomères et oligomères avec une masse molaire moyenne <500
Muller et al. 2005	PET et PBT	Films (diamètre de 12mm et 20-25mg)	Hydrolase, Lipases	En solution	<i>Thermomonospora fusca DSM43793, Pseudomonas sp., Candida antarctica</i>	55 °C (et aussi 40 °C dans le cas de la lipase Ps. S) Tampon PBS pH 7	Hydrolase dépolymérise, mais lipases peu efficaces
Ohkita 2006	PLA/amidon	Films 10 x 20 x 0.4 mm ³	Proteinase K	En solution	<i>Trichirachium album</i>	37 °C Tampon Tris/HCl pH 8,6	OK, plutôt érosion en surface
Okajima et al., 2003	PBA, PBS/A	PBS, /	Lipase	Immobilisée	<i>Candida Antarctica, Rhizomucor miehei</i>	50°C Solvant organique dilué (acétonitrile ou toluène)	PBA a été complètement dépolymérisé en 1j dans ces conditions. L'ajout d'eau améliore la réaction mais conduit à la formation de monomères linéaires
Pellis et al., 2016	PEF	Poudre	Cutinase (Thc_Cut1)	En solution	<i>Thermobifida cellulositytica</i>	50°C, pH7, tampon phosphate	Dépolymérisation effective du PEF en 72 h à 50°C, obtention du monomère FDCA
Ribitsch et al. 2012	PET	Films (10mg)	Cutinase (Tha_Cut1)	En solution	<i>Thermobifida alba DSM 43185</i>	50°C, pH 7 Tampon phosphate	Libère principalement du MHET et du HEB (monomères du PET)
Rizzarelli et al. 2004	Polyesters variés	Films 2 x0.75 cm, 20-30 mg	Lipase	En solution	<i>Mucor miehei et Rhizopus arrhizus</i>	37°C, tampon PBS pH 7,4	Chaîne cassées aléatoirement PBS pur : pas de dégradation, PBS + copolymères comme PBSA : dégradation
Ronkvist et al., 2009	PET	Films 15 x1 5 mm ² et 250 µm	Cutinases	En solution	<i>Humicola insolens (HiC), Pseudomonas mendocina (PmC), Fusarium solani</i>	30-90°C Tampon Tris-HCl (pH 8.0) avec 10% de glycerol	Cutinase HiC à 70°C provoque perte de masse de 97± 3% en 96h. Dégradation préférentielle des régions amorphes. Obtention d'acide téréphthalique et d'éthylène glycol.
Rosa 2005	PCL/amidon	Films	Protéinase K	En solution	<i>Rhizopus sp.</i>	37 °C Tampon Tris/HCl pH 8,6	Digestion enzymatique affecte surtout l'amidon
Tsutsumi 2003	PBS, PBS/PCL, PBAT	Films	Lipases	En solution	<i>Aspergillus niger, pseudomas sp., candida rugosa, rhizopus delemar, rhizopus sp, mucor javanicus, rhizopus niveus, C. cylindracea, rhizopus arrizus</i>	37 °C Tampon (pH 4 ou 7)	Lipase PS efficace pour PBS et PBS/PCL
Weinberger et al., 2017	PEF	Films amorphes	Cutinases (Thc_Cut1 et HiC)	En solution	<i>Thermobifida cellulositytica et Humicola insolens</i>	50°C et 65°C Tampon Tris-HCl pH8 et tampon phosphate pH7	Une hydrolyse à 100% des films PEF a été obtenue après seulement 72 h d'incubation avec la cutinase HiC dans 1 M KPO pH 8 à 65°C.
Zenkiewicz et al. 2013	PLA, PHB/PLA,	PCL, Films 15x15 x0.4 mm, 15-21mg	Proteinase K, protease, esterase, lipase	En solution	<i>Trichirachium album, bacillus licheniformis, bacillus subtilis, candida rugosa</i>	37 °C Tampon Tris/HCl pH 8	Protéinase K (PLA>>PCL>PHB) Protéase (PLA>PCL>PHB) Estérase (PLA>PCL>PHB) Lipase (PLA>PCL, PHB non dégradé)

3.4.4.3 Dépolymérisation enzymatique des polyoléfines

3.4.4.3.1 Principe général

Les polyoléfines (PP, HDPE, LDPE, LLDPE) sont des polymères synthétiques issus de la polymérisation d'oléfines (alcènes). Contrairement à d'autres familles de polymères comme les polyesters, les polyoléfines sont des polymères aliphatiques saturés, synthétiques et hydrophobes. Cette spécificité rend leur recyclage par voie chimique ou biochimique plus complexe à cause du manque de fonctions hydrolysables ou oxydables (Arkatkar et al. 2009). Ainsi, un prétraitement abiotique est généralement nécessaire afin d'induire des réactions d'oxydations *via* l'utilisation d'oxydants chimiques, de rayons UV, de faisceaux d'électrons ou de plasma froid menant à la création de radicaux ; permettant de créer ainsi des sites polaires susceptibles d'être attaqués par des enzymes ciblées (Arkatkar et al. 2009; W. Wei et al. 2019)

En effet, la formation de groupes carbonyles par irradiations UV ou par ajout d'agents oxydants permet une augmentation de l'accessibilité pour une attaque enzymatique ultérieure : au niveau moléculaire, l'oxydation abiotique entraîne une fragmentation de la chaîne polymère, une réduction remarquable du poids moléculaire, l'introduction de groupes polaires ainsi qu'une augmentation de l'hydrophilie du polymère (Fontanella et al. 2010).

Différentes méthodes permettent d'améliorer la catalyse enzymatique des polyoléfines :

- *Le mélange avec des pro-oxydants (souvent des métaux de transition) ;*
- *Le prétraitement thermique, UV, micro-ondes, ou rayonnement à haute énergie ou traitements chimiques (Ammala et al. 2011) ;*
- *L'amélioration du contact des enzymes à la surface du polymère via l'utilisation d'agents tensioactifs (R. Wei et Zimmermann 2017a).*

La catalyse enzymatique est alors mise en place sur les substrats pré-oxydés. Cette attaque enzymatique peut être soit directe après extraction et purification des enzymes, soit indirecte par contact avec les micro-organismes produisant ces enzymes. Les enzymes oxydantes telles que les peroxydases, les monooxygénases, les manganèse peroxydases, les oxydases et les déshydrogénases sont responsables de l'oxydation des groupes éthyléniques présents sur les polyoléfines (Arkatkar et al. 2009). Les enzymes vont agir sur les polyoléfines préalablement oxydées et aboutir à la formation d'acides gras comme illustré en

Figure 15 (Ammala et al. 2011).

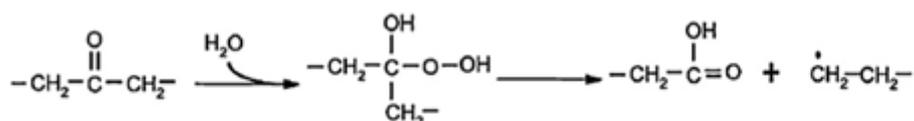


Figure 15 : Proposition de mécanisme de d'oxydation enzymatique de polyéthylène prétraité (d'après (Ammala et al. 2011).

L'analyse des produits de la catalyse enzymatique telle que proposée par Ammala *et coll.* (2011) indique la formation d'acide gras et d'un composé identique au monomère du polyéthylène, sous sa forme radicalaire. Une perspective de recyclage biochimique, après séparation des deux produits formés semble donc possible, bien que compliquée à mettre en œuvre.

3.4.4.3.2 Perspectives

Les recherches portant sur le potentiel de dégradation enzymatique des polyoléfines font surtout état de techniques impliquant l'ajout d'additifs pro-oxydants destinés à induire une fragmentation du matériau aussi appelée oxo-dégradation ; ou de l'usage de prétraitements oxydants, suivis d'une attaque enzymatique (Arkatkar et al. 2009; Fontanella et al. 2010; Ammala et al. 2011). Toutefois, les perspectives de recyclage biochimique à proprement parler sont peu documentées : la catalyse enzymatique du polymère oxydé permettrait de générer à la fois des acides gras et un monomère sous forme radicalaire (

Figure 15) mais aucune recherche parmi les sources consultées ne fait état d'une repolymérisation ultérieure. Il convient également de rappeler que les prétraitements tels que l'utilisation d'oxydants chimiques apportent une dimension négative au procédé sur le plan environnemental. Par conséquent, le recyclage biochimique des polyoléfines semble difficilement envisageable, cette filière étant plutôt à considérer pour des polymères plus facilement accessibles aux attaques enzymatiques de par le caractère hydrolysable ou oxydable de leurs liaisons comme les polyesters, les polyamides ou les polyuréthanes.

3.4.4.4 Dépolymérisation enzymatique des polyesters

3.4.4.4.1 Principe général

Les polyesters sont une grande famille de polymères dont la principale application est le marché des fibres synthétiques. Ces polymères sont constitués de monomères reliés par des liaisons esters de type R-COO-R'. Le principal représentant de cette famille est le Polyéthylène Téréphtalate (PET), d'origine principalement fossile. Plusieurs polyesters déjà disponibles sur le marché sont d'origine biosourcée : le Polybutylène succinate (PBS), le Polyacide lactique (PLA), les Polyhydroxyalcanoates (PHA), le Poly- β -hydroxybutyrate (PHB), la Polycaprolactone (PCL) et le Polybutylène adipate téréphtalate (PBAT). Bien que la plupart des polyesters soient potentiellement biodégradables (Müller et al. 2005), le PET est considéré comme récalcitrant à la biodégradation (Wei et Zimmermann 2017b). Les polyesters sont classés en trois groupes (aliphatique, aliphatique-co-aromatique et aromatique). Les polyesters, et notamment le PET peuvent être dégradés par certaines enzymes de la famille des hydrolases. Parmi elles, la cutinase et ses dérivées ont démontré un très fort potentiel dans la dégradation du PET (Wei *et al.*, 2017b). Les polyesters aliphatiques (naturels et synthétiques) sont hydrolysés à température ambiante par diverses hydrolases tandis que les polyesters aliphatiques-co-aromatiques tels que le PBAT peuvent être dégradés par des hydrolases comme des carboxylesterases, des cutinases ou même des lipases (Kawai, Kawabata, et Oda 2019). Les polyesters aromatiques ont également pu être dépolymérisés par des lipases (Marten, Müller, et Deckwer 2003; 2005).

3.4.4.4.2 Dépolymérisation bio-catalytique du PET

Malgré son caractère récalcitrant à la biodégradation, le PET est l'un des polymères les plus fréquemment étudié dans la littérature s'intéressant au recyclage biochimique (R. Wei et Zimmermann 2017a; Austin et al. 2018).

La catalyse enzymatique du PET par les hydrolases permet de régénérer ses monomères constitutifs : l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol d'après l'analyse des produits de dégradation en solution (Ronkvist et al. 2009; Barth et al. 2015). Ce retour aux monomères initiaux offre l'opportunité de leur recyclage par réinjection dans le cycle de production des polyesters. La Figure 16 présente les différents produits obtenus suite à la dépolymérisation d'un film de PET par une polyester hydrolase (Barth *et al.*, 2015).

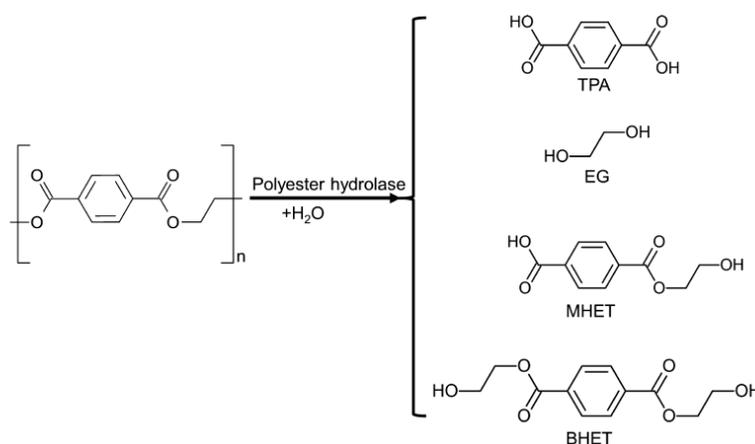


Figure 16 : Produits de la dépolymérisation enzymatique d'un film de PET par une polyester hydrolase (d'après (Barth *et al.* 2015)).

Il existe en effet un certain nombre d'enzymes capables d'hydrolyser les molécules de PET, principalement des cutinases et leurs homologues, généralement issues de micro-organismes thermophiles. Cette particularité est liée au fait que l'activité optimale de ces enzymes est atteinte à des températures élevées (entre 55°C et 80°C selon les sources), qui se rapprochent de la température de transition vitreuse (T_g) des polymères et facilite leur accessibilité aux enzymes, le matériau acquérant une plus grande capacité de déformation à l'approche de cette température. Les enzymes attaquant préférentiellement les zones amorphes, cette particularité est particulièrement avantageuse dans le cas du PET utilisé dans la fabrication de corps creux, tels que les bouteilles de boissons, où une faible cristallinité est préférée afin d'obtenir la transparence du polymère (Müller et al. 2005). Ce type d'usage se prête donc bien au recyclage biochimique.

Müller et al. (2005) sont parvenus à dépolymériser du PET issu de bouteilles de grande consommation à l'aide d'une hydrolase isolée à partir d'un actinomycète thermophile. Cette dépolymérisation permet de régénérer des oligomères et/ou des monomères solubles dans l'eau pouvant être réutilisés pour la synthèse d'une nouvelle résine aux propriétés satisfaisantes. Ronkvist et al. (2009) ont également réussi à régénérer par biocatalyse les monomères constitutifs du PET : l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol (Figure 17) à l'aide de différentes cutinases.

Les monomères formés peuvent à la fois être réutilisés dans une perspective de recyclage aboutissant au produit initial (exemple : bouteille) ou pour d'autres applications comme la production de PHA en utilisant l'éthylène glycol comme substrat pour la fermentation bactérienne (Zanzig et Scholz 2003) ou la création de metal-organic frameworks (structures poreuses pouvant servir à absorber/épurer certains gaz) à partir de l'acide téréphtalique (R. Wei et Zimmermann 2017a).

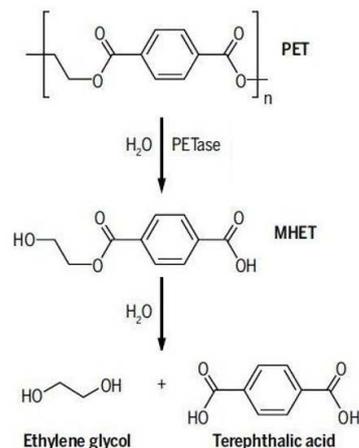


Figure 17 : Dépolymérisation biocatalytique du PET (Ronkvist et al. 2009).

Comparé au recyclage chimique du PET, le recyclage biochimique est moins énergivore (températures de réactions plus basses) et permettrait de générer moins de produits secondaires et donc des monomères d'une pureté supérieure, pouvant être plus facilement repolymérisés (Mueller 2006). Le recyclage biochimique du PET est donc une technique prometteuse en plein développement, notamment grâce à la société française Carbios (<https://carbios.fr/>) qui affirme pouvoir dépolymériser 97% des bouteilles en PET en 16 h avec des enzymes bactériennes, optimisées en modifiant leur structure tridimensionnelle. Carbios a d'ailleurs annoncé la construction d'un démonstrateur industriel de recyclage enzymatique du PET à l'automne 2019.

3.4.4.4.3 Perspectives

Le recyclage enzymatique des polyesters est un procédé susceptible d'être développé à l'échelle industrielle en France par Carbios (Papadopoulou, Hecht, et Buller 2019; Tournier et al. 2020). Créée en 2011, la société Carbios développe son expertise principalement sur la dépolymérisation enzymatique des polyesters, avec le développement d'une technologie de recyclage biochimique du PET. Ce procédé a pu voir le jour grâce à l'identification et l'isolement des gènes codant pour les enzymes dégradant les polyesters et leur insertion dans des bactéries *E. coli*, permettant de produire directement l'enzyme d'intérêt. Ce recyclage permet de régénérer les monomères constitutifs du PET et de les réinjecter dans une boucle de production, sans perte de valeur du polymère au fur et à mesure des recyclages. Le premier prototype industriel, annoncé en février 2019, permettrait de recycler 200 kg de PET en 16 heures.

Carbios pourrait s'intéresser à l'incorporation directe d'enzymes dans les polymères pendant leur mise en œuvre. Cette entreprise est fortement impliquée dans des projets collaboratifs, notamment le projet Thanaplast qui vise à produire des polymères biosourcés ou bio-recyclés, compétitifs pour l'industrie de la plasturgie. Ce programme de R&D de cinq ans a permis de faire émerger deux voies de valorisation pour la fin de vie des plastiques : la dégradation pour les plastiques à base de PLA et le recyclage biochimique du PET.

3.4.4.5 Dépolymérisation enzymatique des polyuréthanes

3.4.4.5.1 Principe général

Les polyuréthanes représentent une large classe de polymères synthétiques que l'on retrouve dans de nombreux secteurs d'application comme les adhésifs, les mousses souples, les revêtements et les fibres. La caractéristique commune de ces polymères est la présence du groupe uréthane (R1-NHCOO-R2) plus rigoureusement appelé groupe éthyle carbamate (Loredó-Treviño et al. 2012; Akutsu-Shigeno et al. 2006). Ce groupe fonctionnel est généralement formé par réaction entre les groupes isocyanate et hydroxyle (Petrovic et Ferguson 1991). Les jonctions uréthanes entre monomères confèrent à cette famille de polymères une rigidité et une stabilité très importante. Dépendant des proportions entre polyisocyanates (plutôt cristallin) et polyols (plutôt amorphe) utilisées pour la polymérisation, différentes propriétés mécaniques pourront être observées. Cette proportion aura également un impact sur la capacité du polymère à être dépolymérisé par voie enzymatique (Urgun-Demirtas, Singh, et Pagilla 2007). De plus, selon la nature des polyols utilisés dans la réaction de polymérisation, des liaisons éthers ou esters pourront être prédominantes, et auront un impact sur les propriétés finales du polymère (Toshiaki Nakajima-Kambe et al. 1997; T. Nakajima-Kambe et al. 1999).

Les principales enzymes ayant démontré un potentiel dans la dépolymérisation des polyuréthanes font parties de la classe des hydrolases. Parmi elles, des uréases, des estérases et des protéases, capables d'hydrolyser les liaisons esters et/ou uréthanes du polymère (R. Wei et Zimmermann 2017b) comme décrit dans la Figure 18 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** Une étude comparative de la dégradation enzymatique de polyuréthanes PU a démontré que les polyuréthanes riches en liaisons éther sont plus récalcitrants à une attaque enzymatique que leurs homologues riches en liaisons esters (Nakajima-Kambe et al. 1999). De plus, l'analyse des métabolites obtenus après dépolymérisation enzymatique des polyuréthanes a montré que les liaisons esters sont plus promptes à l'hydrolyse enzymatique que les liaisons uréthanes (Nakajima-Kambe et al. 1997). Cela suggère une difficulté dans la perspective d'un retour aux monomères malgré la capacité de nombreuses enzymes à hydrolyser les liaisons esters des polyuréthanes. Néanmoins, certaines enzymes ont été identifiées pour dégrader spécifiquement les liaisons uréthanes (Akutsu-Shigeno et al. 2006).

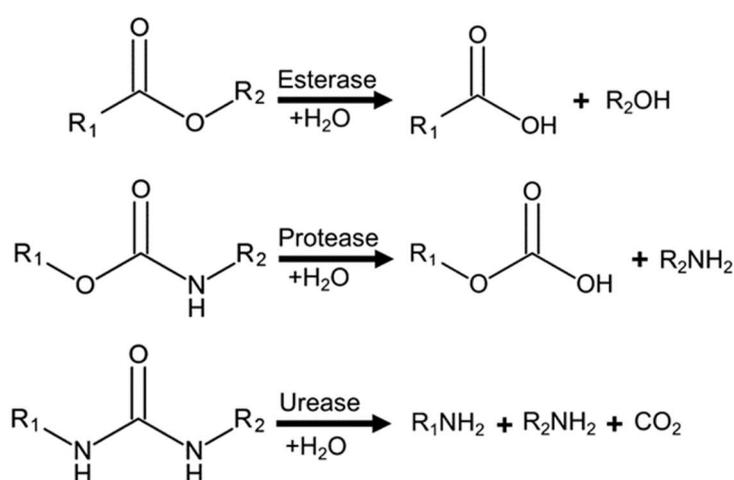


Figure 18 : Mécanismes de dépolymérisation enzymatique des Polyuréthanes (R. Wei et Zimmermann 2017a; 2017b).

3.4.4.5.2 Perspectives

Au vu des connaissances actuelles, une approche efficace de dépolymérisation biocatalytique des polyuréthanes avec un potentiel d'application industriel cédé de recyclage biochimique industriel n'a pas encore été démontrée (Wei et Zimmermann 2017a; 2017b). En effet, au regard de la diversité des fonctions hydrolysables présentes dans les différents types de polyuréthanes, un retour strict aux monomères constitutifs semble difficilement envisageable. En revanche, dans une perspective de biodégradation ultime des polyuréthanes, la densité de fonctions hydrolysables peut favoriser une fragmentation suffisante dans le but d'atteindre la minéralisation totale des polymères. Cette perspective a d'ailleurs fait l'objet de travaux de recherche en conditions anaérobies (Urgun-Demirtas, Singh, et Pagilla 2007).

3.4.4.1 Dépolymérisation enzymatique des polyamides

3.4.4.1.1 Principe général

Les polyamides représentent une famille de polymères trouvant leur application majeure dans les fibres synthétiques telles que le nylon 6,6 et le nylon 6 (Guebitz et Cavaco-Paulo 2008; Gashti et al. 2013). Les polyamides sont généralement synthétisées par condensation d'une diamine avec un acide dicarboxylique ou par autocondensation d'un lactame ou d'un acide aminocarboxylique (Krueger, Harms, et Schlosser 2015). Les jonctions entre motifs de répétition sont des liaisons amides, de forme (–CO–NH). Cette particularité commune avec les protéines confère aux polyamides un potentiel de dépolymérisation enzymatique par certains types d'hydrolases telles que les protéases. Cependant, des études ont montré que certains types de nylons pouvaient être résistants aux attaques des enzymes protéolytiques contrairement aux protéines, facilement hydrolysées par ces enzymes (Tetsuya Deguchi et al. 1998; T Deguchi, Kakezawa, et Nishida 1997). Il semblerait donc que la dépolymérisation enzymatique des polyamides puisse également être un mécanisme oxydatif, faisant ainsi intervenir des enzymes de type oxydoréductases. Ainsi, au moins deux voies de dépolymérisation enzymatique sont envisageables pour le nylon, à savoir : l'hydrolyse ou le clivage oxydatif de la liaison polyamide (Krueger, Harms, et Schlosser 2015). Le clivage oxydatif des polyamides fait intervenir des peroxydases, principalement d'origine fongique telles que les lignine-peroxydase et les manganèse-peroxydases (Tetsuya Deguchi et al. 1998).

De manière générale, la lyse hydrolytique semble être le mécanisme enzymatique favorisée dans le cas de courtes chaînes d'oligomères tandis que la lyse oxydative a démontré son efficacité sur des polymères complets (Yamano et al. 2008). La nature des monomères constituant le polyamide semble également avoir un impact sur le type de dépolymérisation qu'il va subir : les polymères à courte chaîne carbonée semblent plus prompts à des réactions d'hydrolyse (Deguchi *et al.*, 1997 ; Yamano *et al.*, 2008). Ainsi, le potentiel de dépolymérisation enzymatique d'un polyamide dépend fortement de sa composition et de ses propriétés physico-chimiques.

3.4.4.1.2 Perspectives

Malgré le caractère hydrolysable et oxydable des polyamides, la perspective d'un recyclage biochimique efficace semble dépendre du bon choix des enzymes à utiliser (hydrolases ou oxydoréductases, ...). Cette particularité contraint le développement d'un procédé de recyclage biochimique capable de traiter tout type de polyamides, et pourrait impliquer un tri potentiellement complexe et coûteux à mettre en œuvre. Néanmoins, le recyclage biochimique des polyamides fait partie des développements à venir, l'entreprise Carbios ayant déjà communiqué sur sa capacité à

recycler les polyamides par voie biochimique, sans toutefois apporter de précision sur le procédé utilisé.

3.4.4.2 Conclusions

Le recyclage biochimique des polymères plastiques est une voie de recyclage en développement. L'analyse de la littérature montre une prédominance des perspectives de biodégradation sur celles liées au recyclage en vue de produire des monomères repolymérisables. En effet, même si la plupart des types de polymères sont susceptibles d'être dépolymérisés par des enzymes, l'obtention des monomères initiaux n'est pas toujours assurée. Dans le cas des polyoléfines, des prétraitements chimiques ou physiques sont indispensables pour garantir la dépolymérisation enzymatique, prétraitements souvent complexe, coûteux et non sans conséquences environnementales. Dans le cas des polyuréthanes, c'est la diversité des groupes fonctionnels susceptibles d'être attaqués par les enzymes qui rend difficile la conception d'un procédé aboutissant à l'obtention de monomères initiaux. Les polyamides ont, quant à eux un fort potentiel de dépolymérisation enzymatique, toutefois dépendant de leur structure chimique et de la nature des monomères les composant. Ainsi, les meilleurs candidats actuels à ce type de recyclage semblent être les polyesters. L'industrialisation du recyclage biochimique de ces polymères pourrait s'envisager (Tournier et al. 2020).

Les perspectives de développement du recyclage biochimique sont dépendantes des objectifs de fin de vie et de la volonté ou non de repolymérisation des monomères obtenus. Actuellement, la recherche est principalement axée sur la sélection et la caractérisation des enzymes impliquées dans la dépolymérisation des différents types de résines. Leur production à grande échelle, impliquant ou non des modifications génétiques, constitue également un challenge. De même, la synthèse de nouveaux polymères ou copolymères avec des fonctions "faciles" à hydrolyser et l'identification des sites actifs sont également des pistes en développement.

Concernant les polymères biosourcés, leur potentielle intégration dans les procédés de recyclage biochimique n'impliquerait *a priori* pas de changement particulier : le recyclage biochimique, au même titre que le recyclage chimique, étant dépendant de la nature des groupes fonctionnels constituant les polymères. Le caractère hydrolysable de la plupart des polymères biosourcés et leur appartenance à la famille des polyesters encourage leur potentiel à être recyclés dans ce type de filière.

3.4.5 Valorisation énergétique – (pyro-)gazéification

La gazéification consiste en la pyrolyse à haute température (entre 800 et 1000°C), dans une atmosphère appauvrie en oxygène. Au cours de ce processus globalement endothermique, la charge subit plusieurs réactions exothermiques et endothermiques (RECORD 2015; voir également la fiche technique ADEME et Sandra 2019).

Elle permet le traitement des déchets ayant une part combustible, dont les déchets plastiques. Tous les déchets plastiques sont *a priori* traitables de cette manière, en mélange et souillés ; bien qu'il soit préférable que les fractions fermentescibles, métaux, et autres incombustibles soient séparés de ces matériaux polymères. Les déchets privilégiés sont donc les matériaux polymères issus du tri sélectif (emballages ménagers) et non recyclés par la filière du recyclage mécanique. Les combustibles solides de récupération (CSR) et les déchets ménagers sont également traités, avec préalablement un tri poussé.

Dans le cas des procédés de première génération, le gaz de synthèse est systématiquement brûlé pour, d'une part fournir l'énergie nécessaire à la gazéification et, d'autre part produire de l'électricité. Ils sont capables de traiter des déchets en mélange et/ou contaminés, en particulier des ordures ménagères. La gazéification par ces procédés de première génération est bien adaptée aux mélanges de plastiques et d'autres déchets biosourcés (cartons, papiers, bois, textiles, ...), tandis que la pyrolyse flash est plus appropriée que la gazéification dans le cas de déchets constitués majoritairement de plastiques thermofusibles, car elle produit beaucoup d'hydrocarbures à PCI élevé, proches d'un carburant liquide stockable.

Les procédés de deuxième génération ne sont pas encore au stade d'une industrialisation. Le gaz produit est généralement utilisé comme combustible ou comme intermédiaire dans la synthèse de carburants ou de nouveaux produits chimiques. L'étape d'épuration des goudrons et impuretés permet le respect des critères de pureté requis. Ces procédés traitent des matières plus homogènes, par exemple des CSR (RECORD 2015).

Utilisation des produits issus de la pyro-gazéification :

Les différents procédés actuellement matures conduisent à la production d'un gaz et d'un solide. Le solide produit a une faible teneur en carbone et est composé de la part non combustible des déchets traités. Après extraction des métaux qu'il contient et rendu inerte par vitrification, il peut être valorisé pour être utilisé dans la construction de routes, par exemple.

Le procédé de gazéification Texaco est la technologie la plus répandue. De premières expériences pilotes (10 tonnes / jour) ont été réalisées aux États-Unis. Le processus, se déroule en deux étapes. En fin de liquéfaction (dépolymérisation par craquage thermique), les gaz non condensables obtenus sont utilisés immédiatement pour fournir l'énergie nécessaire à la liquéfaction tandis que l'huile synthétique rejoint le gazéificateur. La gazéification en elle-même est réalisée sous oxygène, à des températures comprises entre 1200 et 1500°C. Après élimination de l'acide chlorhydrique (HCl) et de l'acide fluorhydrique (HF), le gaz de synthèse est composé principalement de CO et de H₂, avec de plus petites quantités de CH₄, CO₂, et de H₂O (Ragaert, Delva, et Van Geem 2017).

D'une manière générale, le PCI du gaz dépend de la quantité d'oxygène en présence lors de la pyrolyse (de 3000 KJ/kg sous air à 9000 KJ/kg sous oxygène). La présence de goudrons et autres impuretés (NH₃, H₂S, NO_x, métaux alcalins) nécessite une élimination (par craquage thermique ou catalytique par exemple) afin de permettre une valorisation énergétique, ou chimique. Les impuretés restantes

(chlore, soufre, ...) peuvent toutefois empêcher une utilisation de ce gaz en tant que combustible, dans l'industrie (chaudières et moteurs à gaz). La valorisation chimique est réalisée par reformage catalytique (mature industriellement), qui permet une conversion de ce gaz de synthèse en ammoniac ou en alcool (éthanol ou méthanol). Cette voie chimique est cependant moins compétitive que la voie énergétique actuellement mais peut intéresser l'industrie pétrochimique (pétrole et gaz naturel). En effet, le méthanol peut être converti en produits chimiques tels que l'acide acétique (pour les fibres et les adhésifs), des agents épaississants ou encore du diméthyléther (gaz propulseur). Ces espèces sont actuellement presque entièrement produites à partir de combustibles pétro-sourcés.

3.5 GESTION DES PLASTIQUES DANS UN FLUX DE DECHETS ORGANIQUES FERMENTESCIBLES – VALORISATION/RECYCLAGE ORGANIQUE

3.5.1 Gisements et filières

La loi dite « loi Grenelle II » a rendu obligatoire depuis le 1^{er} Janvier 2012 la mise en place d'une collecte sélective en vue de la valorisation/ recyclage organique des déchets fermentescibles dans des filières adaptées de compostage ou de méthanisation pour les gros producteurs ou détenteurs de biodéchets – biodéchets de Grands et Moyens producteurs (GMS) : déchets de restaurants de grande taille, cantines, grande distribution.... Pour rappel, les biodéchets sont définis comme suit dans l'Article R 541-8 du Code de l'Environnement : « *tout déchet non dangereux biodégradable de jardin ou de parc, tout déchet non dangereux alimentaire ou de cuisine issu notamment des ménages, des restaurants, des traiteurs ou des magasins de vente au détail, ainsi que tout déchet comparable provenant des établissements de production ou de transformation de denrées alimentaires. Le producteur de déchets en est responsable jusqu'à leur élimination ou valorisation finale* ».

La loi du 17 août 2015 sur la transition énergétique pour la croissance verte (LTECV) fixe entre autres un taux de valorisation matière des déchets non dangereux à 65% et une réduction de la mise en décharge de 50 % à l'échéance 2025 (cf. Annexe 6.2.4 - *Réglementation Française*, page 197). Plus précisément, l'article 70 étend le tri à la source au particulier : « *développement du tri à la source des déchets organiques, jusqu'à sa généralisation pour tous les producteurs de déchets avant 2025, pour que chaque citoyen ait à sa disposition une solution lui permettant de ne pas jeter ses biodéchets dans les ordures ménagères résiduelles, afin que ceux-ci ne soient plus éliminés, mais valorisés. La collectivité territoriale définit des solutions techniques de compostage de proximité ou de collecte séparée des biodéchets et un rythme de déploiement adapté à son territoire* ». La Figure 19 illustre les sources de biodéchets au sein de la famille des déchets organiques fermentescibles dont la fraction fermentescible des ordures ménagères (FFOM) présente dans les OMR.

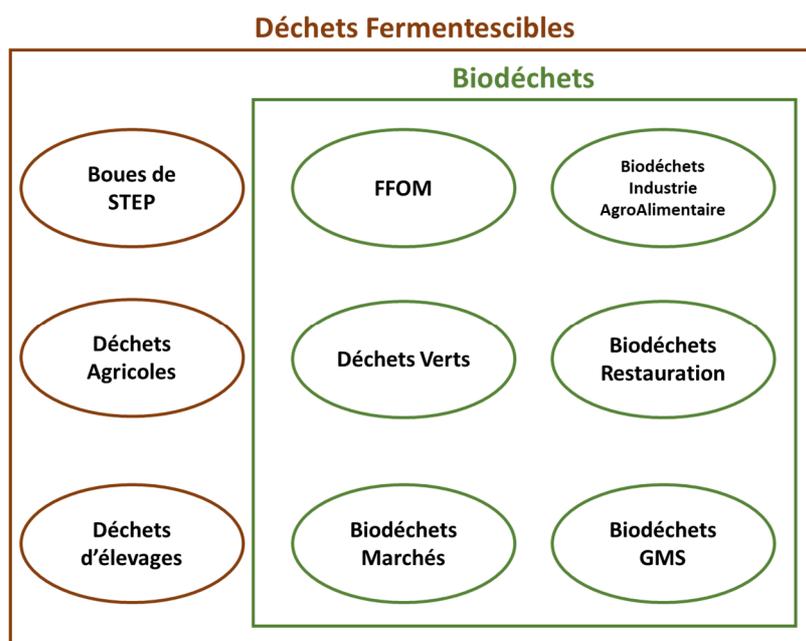


Figure 19 : Classification des déchets organiques fermentescibles et biodéchets.

Les modalités de collectes actuelles de gestions des déchets organiques fermentescibles permettent de distinguer trois principaux flux où les plastiques sont potentiellement présents :

- *Le flux de déchets verts, majoritairement issus des collectes municipales et des déchèteries et dans lequel la présence de plastiques n'est pas souhaitée ni envisagée, sauf dans le cas de sacs de collecte compostables ;*
- *Le flux de déchets de biomasses agricoles, pouvant éventuellement accueillir la présence de plastiques biosourcés et biodégradables tels que des supports de culture compostables ou des films de paillage agricoles ;*
- *Le flux de biodéchets urbains issus de la partie fermentescible des DM et DAE, et dans lequel peuvent se retrouver des plastiques, de manière involontaire (tels que des restes d'emballages alimentaires) ou de manière volontaire (sacs de fruits et légumes ou vaisselle compostables par exemple).*

En 2013, la France a généré 46,3 Mt de déchets organiques fermentescibles (hors déchets d'agriculture et de sylviculture) (ADEME 2019b). Sur ce gisement, la part des déchets ménagers organiques est estimée à environ 18 Mt par an (22 Mt en 2013 : 15,2 Mt des ménages : 80% du gisement et 4,7 Mt des gros producteurs : 20%). Concernant les biodéchets des ménages (représentant 36% des OM) :

- *30% sont gérés à domicile (paillage, compostage...), essentiellement des déchets verts ;*
- *21% de déchets verts sont collectés en déchèteries ;*
- *6,5% sont collectés en porte à porte et en points d'apport volontaire (points de regroupement à l'échelle de quartier).*

Ainsi, plus de 40% des biodéchets des ménages se retrouvent dans les ordures ménagères résiduelles, déchets organiques fermentescibles principalement constitués de déchets alimentaires, résidus organiques issus de la confection de repas domestiques. La gestion de ce flux de déchets implique la présence d'une filière particulière de traitement, adaptée au caractère fermentescible de ces déchets : **le recyclage (ou valorisation) organique**. Dans le cas où les déchets organiques fermentescibles sont collectés dans le flux d'OMR, leur recyclage en tant qu'amendement organique nécessitera la mise en œuvre de nombreuses opérations de tris mécaniques + traitements biologiques en TMB permettant de séparer les éléments indésirables tels que les particules de verre cassé, cailloux-gravats et **particules de plastique**.

Triés à la source, les déchets organiques fermentescibles seront *a priori* plus aptes à un « recyclage organique » *via* des opérations de prétraitement moins complexe pour éliminer les fractions indésirables potentiellement présentes dans ce flux suite aux erreurs de tri. La collecte sélective des biodéchets facilite en effet les conditions de préparation en vue de produire des amendements organiques conformes à la norme NF U44-051 de 2006. Selon l'ADEME (ADEME 2014d), le compostage d'ordures ménagères ne doit être envisagé qu'en dernier recours (tri-compostage, et TMB avec traitement biologique de compostage). Le recyclage matière, la gestion domestique, l'apport volontaires des déchets verts, la collecte sélective au porte à porte sont les options à considérer pour la gestion des déchets organiques fermentescibles (ADEME 2018). En 2016, 125 collectivités françaises réalisaient une collecte séparée des biodéchets (correspondant à 5,7% de la population française), dont une centaine de collectivités proposant un service à destination des ménages et des professionnels. Une vingtaine de communes ayant mis en place la collecte séparée des biodéchets entre la fin des années 90 et le début des années 2000 ont abandonné cette filière, en raison des problèmes associés au non-respect des consignes de tri : présence de déchets indésirables dont les plastiques, qualité des amendements organiques, et la gestion coûteuse et complexe des refus de tri.

Deux options de collecte existent et sont jugées complémentaires : la collecte séparée des biodéchets et la gestion de proximité. Elles conduisent à envisager plusieurs filières de traitement. La propriété de biodégradabilité des biodéchets justifie l'intérêt de leur traitement biologique selon deux voies biologiques possibles : biodégradation aérobie (compostage) et biodégradation anaérobie (méthanisation : digestion anaérobie). Sur le territoire français, il existe près de 700 installations de méthanisation traitant des effluents d'élevages et des déchets organiques en 2018 (ATEE, <https://www.infometha.org/>) et environ 720 installations de compostage qui traitent 7 Mt de déchets : déchets verts, boues, effluents d'élevage et de déchets alimentaires.

3.5.2 Compostage

Le compostage est une pratique qui se développe fortement en France depuis une trentaine d'années pour le traitement de fractions fermentescibles d'ordures ménagère mais également pour traiter les déchets verts, et biodéchets. Entre 2000 et 2016, les flux de déchets organiques destinés à un « recyclage organique » par compostage ont été multipliés par deux et le volume de compost produit a progressé dans des proportions similaires (ADEME 2018). La production de compost est d'environ 3 Mt par an. La remise en cause régulière de cette pratique peut toutefois freiner son développement (crises sanitaires, odeurs, renforcement des mesures de protection de l'environnement et de la santé...).

3.5.2.1 Principes de base

Le compostage se définit comme un processus de transformation et de décomposition des déchets organiques sous l'action de populations microbiennes aérobies variées et aboutissant à la production d'une matière organique humidifiée et stabilisée appelée compost. Les intérêts de ce procédé sont multiples : stabilisation des déchets organiques, réduction des nuisances associées à leur caractères bioévolutif (odeurs, sources de pollution, sources de nuisances pour la santé), réduction de leur volume et production d'une matière organique riche en composés humiques, valorisable comme amendement organique (Bayard et Gourdon 2010).

Le compostage des déchets organiques fermentescibles fait intervenir une succession de réactions biologiques, nécessitant la présence d'oxygène. Tout au long du processus, diverses communautés de micro-organismes se succèdent. Ces communautés se composent essentiellement de bactéries, d'actinomycètes (bactéries filamenteuses, de champignons et de protozoaires. Ces micro-organismes sont présents naturellement dans les déchets organiques, et le processus de compostage s'initie sans recourir à l'apport d'un inoculum exogène. Le métabolisme microbien associé à la biodégradation des composés organique est majoritairement lié à la respiration aérobie. Elle s'accompagne d'une consommation d'oxygène, d'un dégagement de chaleur, de l'émission de dioxyde de carbone et de la formation de composés organiques chimiquement (et biologiquement plus stables que la matière initiale). Le bilan de cette réaction d'oxydation biologique se résume comme suit :

Matières organiques + oxygène + micro-organismes → humus stable + CO₂ + H₂O + chaleur

3.5.2.2 Les étapes du compostage

Hormis les procédés de traitement mécaniques et/ou physico-chimiques divers qui peuvent précéder et suivre le compostage, le processus de biotransformation de la matière organique en présence d'oxygène peut être décrit en deux étapes distinctes, qu'il s'agisse de conditions de mise en œuvre d'un compostage industriel ou domestique (cf. Figure 20) :

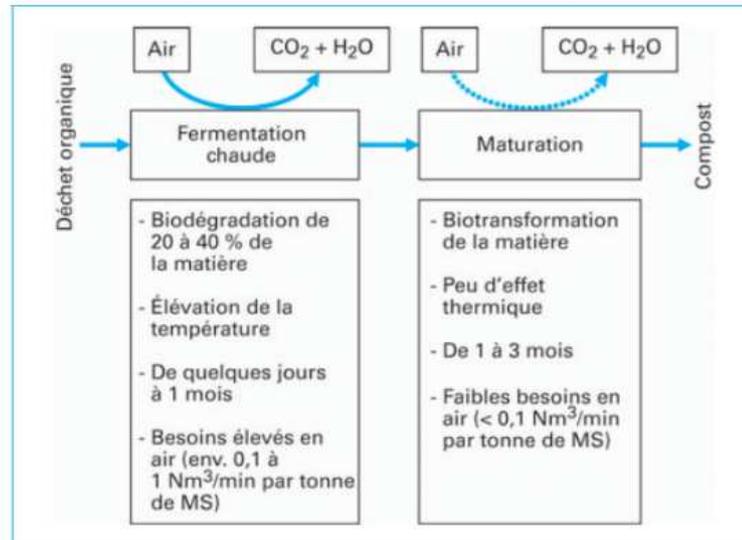


Figure 20 : Les étapes du compostage des déchets organiques fermentescibles (Bayard et Gourdon 2010).

La première étape de ce procédé consiste en une phase dite de décomposition, aussi appelée « fermentation chaude » par abus de langage (le terme fermentation faisant normalement référence à un procédé anaérobie). Cette étape comprend plusieurs phases : phases mésophile, thermophile et de refroidissement. La seconde étape, dite de maturation, permet la biotransformation de la matière organique, notamment grâce à l'action de macro-organismes (principalement des vers et insectes).

1^{ère} phase : Phase de fermentation

Cette phase de fermentation **aérobie** est composée de trois étapes qui se distinguent par des températures différentes. La première est une phase mésophile qui initie le compostage, la seconde est une phase thermophile et la dernière est une phase de refroidissement.

Etape mésophile : Les micro-organismes intervenant au cours de cette phase sont principalement des bactéries qui vont se développer en dégradant des molécules simples comme les sucres et les acides aminés ainsi qu'une partie des polymères complexes tels que les protéines. Sous l'action des micro-organismes, la biooxydation de la matière organique se traduit par un dégagement de chaleur et une augmentation de la température, cette réaction étant exothermique. La température peut atteindre rapidement environ 30-40°C.

Etape thermophile : La poursuite de la biooxydation de la matière organique conduit à des températures susceptibles d'atteindre 70°C, si les conditions opératoires du procédé de compostage le permettent (confinement, conditions d'aération, et conditions de maintien de l'humidité au cours du cycle de compostage). A cette température, seules les bactéries thermophiles et les actinomycètes subsistent (Hassen *et al.*, 2001). La température atteinte lors de cette phase permet de détruire les germes pathogènes et les graines adventices. Ce processus est appelé **hygiénisation** du compost. Une

température supérieure à 55°C au moins pendant 5 jours de compostage à l'air libre est considérée comme favorable à l'hygiénisation (US EPA, 1994 cité par Charnay 2005). En compostage dans un système type réacteur, l'ADEME préconise une température devant dépasser 60°C pendant une semaine.

Etape de refroidissement : La consommation complète de toutes les molécules simples entraîne un ralentissement de l'activité microbologique, induisant une diminution de la température jusqu'à 40-50°C. Cette température permet une nouvelle colonisation par les micro-organismes mésophiles, notamment les champignons qui vont permettre de biodégrader les composés organiques plus difficilement biodégradables tels que la cellulose, les héli-celluloses et la lignine (Bertoldi *et al.*, 1982).

2^{ème} phase : Phase de maturation

Cette phase est caractérisée par les processus d'**humification** pouvant s'étaler sur plusieurs mois. Les micro-organismes participant à cette phase sont essentiellement de type bactéries ou champignons, profitant du taux d'humidité et de la température moyenne, ainsi que du pH légèrement alcalin, conditions favorables à leur développement. On observe alors une augmentation de la biomasse microbienne et le développement de macro-organismes type lombrics. A la fin de cette phase on dispose d'un compost stabilisé, constitué d'humus produit au cours du cycle d'humification de la matière organique.

3.5.2.3 Principaux facteurs d'influence

Afin d'assurer un bon processus de compostage industriel, exempt de nuisances olfactives, de dysfonctionnements et produisant un compost de qualité, il convient de contrôler cinq facteurs principaux (Bayard et Gourdon 2010) :

- Le **rapport carbone/azote** qui doit être idéalement compris entre 25 et 35 en début de compostage. Il permet la bonne assimilation des biodéchets par les micro-organismes et peut se réguler par ajout d'un coproduit de matière carbonée ou azotée ;
- La **porosité** correspond aux espaces où la libre circulation de l'air dans les matières en compostage est possible. Cet espace doit idéalement occuper 30 à 40% du volume total et peut se contrôler par ajout d'un matériau structurant ;
- Le processus de compostage faisant intervenir des réactions de bio-oxydations, la **disponibilité en oxygène** est un facteur crucial, un paramètre à contrôler. Essentiel pour la respiration aérobie des micro-organismes, il conditionne leurs métabolismes de biodégradation et d'assimilation des composés organiques. Afin d'assurer un compostage optimal, le taux d'oxygène dans l'air circulant ne doit pas être au-dessous de 18%. Une aération régulière est donc nécessaire au bon déroulement du processus de compostage. Celle-ci peut se faire par retournements ou par aération forcée ;
- Le taux d'humidité doit être supérieur à 50% afin d'assurer la survie des micro-organismes. Il doit se situer idéalement aux alentours de 60-65%. Au-delà de 75%, l'air n'est plus en mesure de circuler convenablement et mène à une asphyxie de la microflore du compost ;
- L'élévation de température, principalement liée à la biodégradation de la matière organique par les micro-organismes, doit être surveillée comme paramètre de suivi du *process* de compostage car elle indique le bon déroulement des différentes phases, notamment celle d'hygiénisation qui se déroule autour des 60°C.

3.5.2.4 Conditions opératoires du compostage

Trois conditions de compostage des déchets organiques fermentescibles peuvent être distinguées :

- Le compostage domestique ;
- Le compostage de proximité ou semi-collectif ;
- Le compostage centralisé, dit industriel.

Le compostage domestique et le compostage de proximité seront considérés par la suite comme des conditions opératoires identiques, de compostage décentralisé. Ces conditions ne permettent pas, ni d'optimiser, ni d'accélérer le cycle de compostage. L'absence de confinement thermique (température qui s'élève difficilement au-delà de 40°C), et l'absence de dispositif d'aération de la matière organique se traduisent par une cinétique lente de la biodégradation des composés facilement biodégradables, aboutissant également à une biotransformation incomplète des composés plus difficilement biodégradables. Dans le cas des installations de compostage centralisé, les procédés industriels mis en œuvre permettent de favoriser l'activité biologique de biodégradation et de biostabilisation de la matière organique fermentescible : la maîtrise des facteurs d'influence tels que le confinement (maintien de la température au-delà de 45°C sur plusieurs semaines), l'humidité et l'aération contrôlée permettront d'établir les conditions optimales afin d'accélérer les processus de biotransformation et d'hygiénisation.

3.5.2.4.1 Compostage décentralisé : compostage domestiques, de proximité ou semi-collectif

Le compostage décentralisé des déchets organiques fermentescibles est une filière intéressante sur plusieurs points de vue : une gestion de proximité des déchets qui favorise l'appropriation des enjeux que représentent les déchets, une gestion permettant de réduire les coûts de collecte, et de réduire les impacts environnementaux et sanitaires de la gestion des déchets ménagers, en particulier en milieu urbain (Adhikari et al. 2010).

Le compostage domestique est tributaire des mêmes facteurs d'influence que le compostage industriel : confinement pour conserver la chaleur issue de la bio-oxydation et maintien d'une température comprise entre 30 et 40°C, contrôle de l'humidité et de l'aération pour la mise en contact du déchet avec l'oxygène.

Les moyens techniques mis en œuvre sont généralement simples et de bon sens pour garantir de bonnes conditions de compostage. Réalisé généralement sur des volumes peu importants de déchets organiques, sans ajustement de la teneur en eau, et en conditions d'aération passive (mais avec brassage régulier), le compostage domestique sera mis en œuvre sur des durées nettement plus importantes, de l'ordre de plusieurs mois, que celles généralement préconisées en compostage industriel. Les travaux de Adhikari et al. (2010) ont mis en évidence que la cinétique de température dépend du design des installations de compostage ménagers. Par ailleurs, si ces auteurs ont constaté une rapide montée de la température au cours de la première semaine de compostage, ils ont également observé une baisse aussi de celle-ci, deux semaines après le démarrage et retour à la température ambiante.

Il n'y a pas, à l'heure actuelle, de réglementation ou de normes fixant les conditions à respecter pour un compostage décentralisé optimal, mais les recommandations de l'ADEME permettent d'encadrer cette pratique, et l'encourager (ADEME 2019d). Ces recommandations incluent :

- Un brassage régulier des derniers apports pour effectuer un mélange homogène (au moins hebdomadaire) ;

- Un retournement de l'ensemble de la matière *a minima* une fois tous les 3 mois ;
- La surveillance des paramètres de compostage (homogénéité du produit, humidité, absence d'impuretés, absence d'odeur, d'écoulement de jus...) ;
- Dans le cas où le compost produit fait l'objet d'une utilisation et d'une mise sur le marché, il doit satisfaire les mêmes critères qu'un compost industriel et respecter la norme réglementaire sur les amendements organiques NF U 44-051 (2006).

3.5.2.4.2 Compostage industriel

Les procédés de compostage industriel peuvent être distingués en trois catégories selon les conditions d'aération et de brassage de la matière : les procédés statiques, les procédés semi dynamiques et les procédés dynamiques (Bayard et Gourdon 2010) :

- **Procédés « statiques »** : Le mode opératoire correspond à la mise en tas ou en andains sans mélange régulier de la matière organique fermentescible. Les principaux procédés statiques utilisés sont les suivants :

- *Tas, piles ou andains avec insufflation d'air : les déchets sont disposés en tas d'une hauteur comprise entre 2 et 2,5 m sur une grille d'aération ou des tubes d'échappement. Une couche de déchets stabilisés peut être déposée sur les piles pour réduire les pertes thermiques, l'assèchement et les émissions d'odeurs. C'est la technique la plus couramment utilisée pour le compostage de déchets verts ;*

- *Aération forcée en box, conteneur ou tunnel : c'est le mode opératoire le plus courant. La phase de fermentation chaude est effectuée dans un système clos avec aération par le bas, soit par aspiration de l'air, soit par insufflation d'air. Le contrôle de la teneur en oxygène et de la température permet le suivi du traitement et l'optimisation de l'apport d'air. L'isolement de l'installation présente également l'intérêt de **réduire les pertes thermiques**, de minimiser les problèmes d'odeurs, et également de pouvoir humidifier les déchets et récupérer les effluents produits. L'aération est généralement réalisée par des grilles situées à la surface du sol du box. Une aération optimale doit permettre de réduire le temps de séjour des déchets à traiter (dans le meilleur des cas de 1 à 2 semaines).*

- **Procédés « semi dynamiques »** : Les principaux procédés sont le traitement en tas, box, andains ou tunnel avec aération forcée et où la matière est régulièrement mélangée (1 à 3 fois par semaine, 3 à 8 semaines) par des opérations mécaniques soit de retournement (à l'aide d'un chargeur), soit de brassage (vis sans fin mobile, pelleuse, etc.). Le procédé dit en ligne ou à tunnel correspond au traitement des déchets en tranchées, ouvertes ou fermées, alimentées en continu. Le déplacement des déchets est effectué en discontinu par des installations mécaniques. Les opérations de retournement de la masse de déchets au cours du traitement favorisent la distribution uniforme de l'air en limitant le risque d'apparition de zones anoxiques (faible teneur en O₂). Elles permettent aussi d'évacuer l'excès de chaleur pour certains déchets très fermentescibles. En outre, ces opérations de retournement peuvent être accompagnées d'un ajout d'eau afin de compenser les pertes par évaporation.

- **Procédés « dynamiques »** : C'est le système de tube fermenteur rotatif, où les déchets sont chargés dans un réacteur tubulaire ventilé et en rotation constante. Le mouvement rotatif permet la circulation du déchet d'un bout à l'autre du tube. Ce traitement permet un traitement physique grâce à la rotation permanente du tube (trituration de la matière et homogénéisation) et le traitement biologique avec

une biodégradation partielle de la matière organique facilement biodégradable. En effet, le temps de séjour, de quelques jours (2 à 4 jours), n'est pas suffisant pour conduire à la biodégradation complète de la matière organique facilement biodégradable. Par conséquent, le tube fermenteur rotatif n'est jamais la seule étape biologique sur une plate-forme de compostage. Cette étape est considérée comme une opération de pré fermentation aérobie – homogénéisation. Cette technique est fréquemment utilisée pour la stabilisation biologique des OMR en TMB.

Le Tableau 9 résume les différentes conditions à respecter pour un compostage industriel, en application du titre 1^{er} du livre V du Code de l'Environnement (ADEME 2015a), selon les conditions d'aération appliquées.

Tableau 9 : Conditions à respecter pour un compostage industriel, en fonction des conditions d'aération (ADEME 2015a).

Type d'aération	Conditions à respecter
Par retournements	<ul style="list-style-type: none"> - 3 semaines de fermentation - 3 retournements au minimum - 3 jours entre chaque retournement - 55 °C au moins pendant 72 heures
Par aération forcée	<ul style="list-style-type: none"> - 2 semaines de fermentation - 1 retournement au minimum - 3 jours entre chaque retournement - 55 °C au moins pendant 72 heures

3.5.3 Méthanisation

La méthanisation est depuis une vingtaine d'années l'une des filières de production d'énergie renouvelable qui suscite un intérêt croissant (RECORD 2009). Cette filière permet la bioconversion de matières organiques complexes, dans des conditions anaérobies en biogaz principalement composé de CH₄ et CO₂. Le biogaz peut être valorisé en électricité, en chaleur, ou en biométhane directement injecté dans le réseau de gaz naturel ou utilisé comme biocarburant. 17 800 installations sont actuellement en fonctionnement sur l'Europe des 28 + Norvège + Suisse, d'après le dernier bilan l'European Biogas Association (EBA, 2018 - <https://www.europeanbiogas.eu>). Le nombre d'installations de méthanisation en France serait de 742 en 2017. Cette technique de traitement des déchets organiques est encouragée par l'Etat Français dans le cadre de la transition énergétique

Théoriquement, le biogaz peut être produit à partir d'une très large gamme de déchets organiques fermentescibles. Cinq principaux flux de déchets et effluents organiques sont concernés par cette filière, et susceptibles de contenir des plastiques, présence volontaire ou involontaire :

- *Les déchets et coproduits organiques de l'agriculture ;*
- *Les déchets organiques des agro-industries ;*
- *Les boues issues des stations de traitement des eaux usées (STEU) ;*
- *Les biodéchets collectés à la source auprès des ménages et des professionnels ;*
- *Les ordures ménagères résiduelles, si la digestion anaérobie est intégrée dans un centre de prétraitement des OMR).*

En fonction des déchets traités et des situations, différentes typologies d'unités de méthanisation peuvent être distinguées (ADEME 2015c) :

- *Directement sur l'exploitation agricole ;*
- *Collectif (sur exploitation agricole + autres déchets provenant de l'extérieur) ;*
- *Centralisé (déchets de différentes origines, y compris agricole) ;*
- *Digesteurs de STEU (boue de stations d'épuration des eaux) ;*
- *Industries agro-alimentaires (IAA) ;*
- *Unités traitant des biodéchets (issus de collectes sélectives) ;*
- *Unités de TMB traitant les ordures ménagères résiduelles.*

L'essentiel du potentiel de progression de cette filière en France est lié à l'implantation de nouvelles unités sur les exploitations agricoles, ce secteur étant le plus représenté avec plus de 50 % des installations et 30 % de l'énergie produite actuellement.

Outre la production d'énergie renouvelable, la méthanisation rend possible la réduction de la charge polluante des déchets ou des effluents organiques, et la production conjointe d'une matière digérée, appelée **digestat** et pouvant être utilisée comme amendement organique pour fertiliser les sols de culture.

3.5.3.1 Principes de base

La méthanisation peut être définie comme une biodégradation anaérobie de la matière organique par une communauté microbienne et aboutissant à la production conjointe de digestat et de biogaz, principalement constitué de dioxyde de carbone et de méthane. Cette réaction peut être résumée en deux étapes principales : la digestion anaérobie de la matière organique accompagnée d'une production de biogaz, généralement suivie par une étape de stabilisation aérobie de la matière organique résiduelle (digestat) tel que décrit dans la Figure 21 (Bayard et Gourdon 2010).

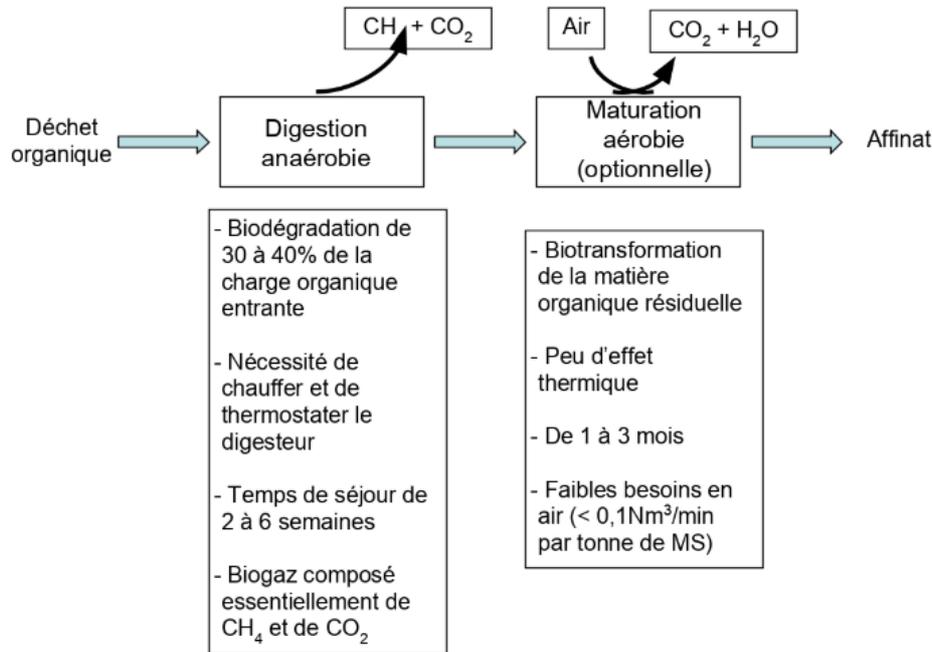


Figure 21 : Etapes principales d'un procédé de méthanisation (Bayard et Gourdon 2010).

1^{ère} étape : digestion anaérobie

La première étape de digestion anaérobie fait intervenir une succession de réactions biochimiques réalisées par différents groupes microbiens. Toutes ces étapes sont interdépendantes car elles mènent à la formation de composés intermédiaires, servant à leur tour de substrats lors de l'étape suivante. Ces étapes sont rappelées dans la

Figure 22.

Hydrolyse : La première étape d'hydrolyse est due à un clivage enzymatique des macromolécules telles que les sucres, les protéines ou les lipides par les micro-organismes présents. Cette étape est jouée un rôle majeur sur la cinétique de biodégradation des polymères. L'hydrolyse conduit à la genèse de monomères assimilables par les populations microbiennes présentes dans le milieu, populations majoritairement constituées d'espèces bactériennes et *Archaea* anaérobies strictes ou facultatives.

Acidogénèse : Cette étape fait intervenir des micro-organismes fermentaires qui vont métaboliser les monomères produits au cours de l'étape précédente, aboutissant à la formation d'acides gras volatils (AGV). Cette production est à surveiller de près : en cas d'accumulation d'AGV trop importante, une

inhibition du métabolisme des micro-organismes impliqués dans les étapes ultérieures peut être observée et mener à un arrêt complet du processus de digestion anaérobie.

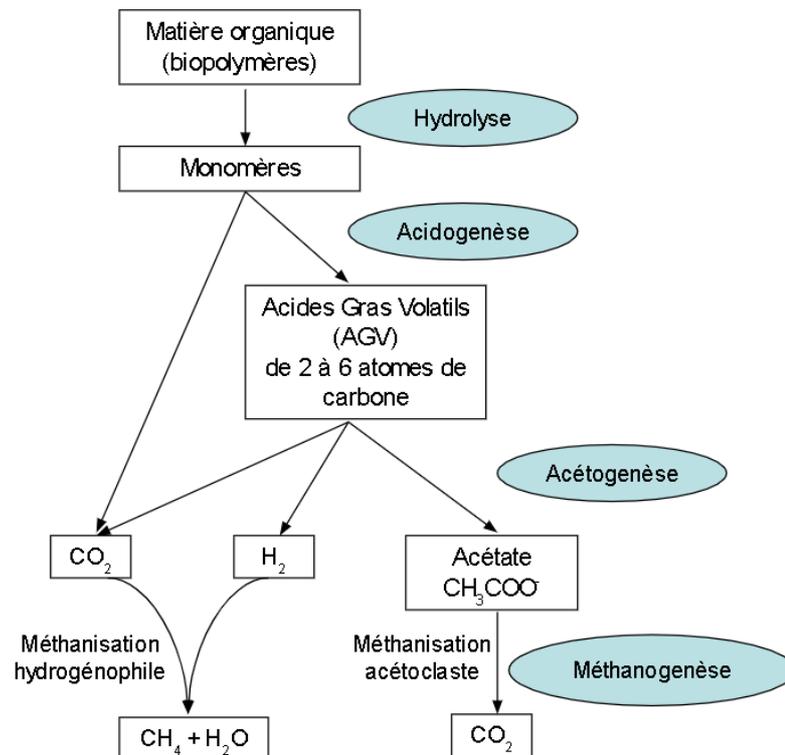


Figure 22 : Représentation des étapes du métabolisme de biodégradation de la matière organique en condition d'anaérobiose (Bayard et Gourdon 2010).

Acétogénèse : L'étape d'acétogénèse est indispensable au processus de méthanisation car elle permet la transformation des composés organiques issus de l'étape précédente, en précurseurs du méthane : l'acétate, le dioxyde de carbone et l'hydrogène.

Méthanogénèse : Dernière étape de la digestion anaérobie, la méthanogénèse permet, comme son nom l'indique, de produire du méthane à partir des précurseurs produits au cours de l'étape précédente. Elle est rendue possible par des micro-organismes anaérobies stricts appartenant au domaine phylogénique des *Archaea*.

2^{ème} étape : maturation aérobie du digestat

Cette dernière étape, non systématique, permet de biodégrader en conditions d'aérobioses la matière organique résiduelle de la méthanisation, présente dans le digestat, et qui n'aurait pas été biodégradée au cours de l'étape de méthanisation. Cette étape de maturation du digestat s'apparente à une opération de post-traitement de compostage. Afin d'être optimale, elle doit se dérouler en présence d'oxygène, à une température de préférence thermophile pour l'hygiénisation du digestat. Cette étape vise l'humification de la matière organique résiduelle dans le but de stabiliser la matière

organique et d'optimiser la valeur fertilisante du digestat, aussi appelé « affinât » à la fin de cette étape (cf Figure 21).

3.5.3.2 Conditions opératoires

Afin d'assurer une digestion anaérobie optimale de la matière organique, les unités de méthanisation doivent posséder des équipements spéciaux, permettant de réunir toutes les conditions nécessaires au bon déroulement des phases décrites précédemment. Ces équipements sont principalement destinés à :

- Confiner le processus de digestion anaérobie (digesteur) pour garantir l'absence d'oxygène ;
- Séparer les impuretés afin d'éviter leur entrée dans le digesteur ;
- Assurer l'homogénéité de la matière organique à traiter ;
- Assurer un brassage suffisant de la matière au cours du processus (brassage mécanique, hydraulique ou par injection de biogaz) ;
- Assurer une bonne isolation du digesteur afin d'éviter les pertes d'énergies ;
- Optimiser l'extraction et le pressage du digestat ;
- Traiter, stocker et valoriser le biogaz produit ;
- Amorcer la maturation du digestat par compostage.

En fonction de la nature des déchets organiques à traiter et dépendant de l'objectif du traitement, différents procédés de méthanisation peuvent être distingués. Les trois paramètres principaux sont la teneur en matière sèche, la température du procédé et finalement, le mode d'alimentation du digesteur.

3.5.3.2.1 Teneur en matière sèche

3.5.3.2.1.1 Méthanisation en voie sèche

Ce type de méthanisation est caractérisé par des taux de matières sèches représentant 15% à 40% de la masse totale des déchets introduits. De fait, ce procédé intervient principalement dans le cas de déchets solides et implique un bon brassage de la matière au cours du processus pour améliorer les transferts de matières et de chaleur au sein du digesteur. Il permet un gain de place, les déchets étant plus concentrés. Ce procédé est principalement développé pour le traitement de déchets ménagers (Berger *et al.*, 2008).

3.5.3.2.1.2 Méthanisation en voie humide

La méthanisation en voie humide est privilégiée dans le cas du traitement d'effluents liquides tels que les boues de STEU mais peut également être mise en œuvre dans le cas de déchets solides préalablement dilués. La teneur en matière sèche est généralement inférieure à 15% de la masse totale de l'effluent. Dans ce type de processus, le transfert de chaleur et de matière est optimal et permet une production plus importante de biogaz avec toutefois les contraintes liées au caractère liquide de l'effluent : volume de digesteur plus important, production de lixiviat et nécessité de déshydrater le digestat produit.

3.5.3.2.2 Température

Parmi les conditions opératoires qui vont influencer la biodégradation de la matière organique dans une installation de méthanisation, la température est l'un des paramètres majeurs. En effet, la

température influe la cinétique des réactions biologiques qui interviennent dans la bioconversion de la matière organique en biogaz. Les scientifiques mentionnent l'existence d'optima de température pour la méthanisation, en particulier dans les zones **mésophiles** (autour de 35°) et **thermophiles** (autour de 55°C).

3.5.3.2.2.1 Méthanisation mésophile

Afin de stimuler le processus de digestion anaérobie, qui, contrairement au processus aérobie, ne produit pas de chaleur, il est nécessaire de fournir de l'énergie calorifique au digesteur. Ce chauffage est généralement assuré par autoconsommation du méthane produit (Bayard & Gourdon, 2010) et couplé à une bonne isolation du digesteur afin de diminuer la proportion de biogaz utilisée. Dans le cas d'un procédé mésophile (25°C à 40°C), environ 20% de la chaleur est autoconsommée (ADEME 2015c).

3.5.3.2.2.2 Méthanisation thermophile

Dans le cas d'une méthanisation requérant une hygiénisation plus poussée et une meilleure biodégradation des chaînes carbonées, des conditions thermophiles (50°C à 60°C) peuvent être appliquées. Ces dernières impliquent une autoconsommation énergétique plus élevée, de l'ordre de 35% du méthane produit. Le temps de séjour de la matière organique est raccourci mais les risques liés à la maîtrise plus difficile du procédé sont augmentés (Bayard et Gourdon 2010).

3.5.3.2.3 Modes d'alimentation du digesteur

3.5.3.2.3.1 Fonctionnement discontinu ou en « batch »

Dans ce type d'alimentation, les digesteurs sont remplis puis vidés séquentiellement en fonction de l'évolution de la digestion évaluée par la production de biogaz. Cette technique est performante dans le cas d'une méthanisation en voie sèche.

3.5.3.2.3.2 Fonctionnement semi-continu

Dans ce cas, le substrat (déchet organique) est ajouté périodiquement au digesteur. Lorsque le volume de biogaz produit diminue, une partie du digestat produit est vidangé et remplacé par un nouvel apport en substrat.

3.5.3.2.3.3 Fonctionnement continu

Dans ce type d'installation, le digesteur est alimenté en continu. Cette technique est principalement adaptée aux effluents liquides afin de faciliter le pompage au sein du digesteur. Dans le cas de déchets solides, une pompe hacheuse peut également être utilisée.

3.5.3.2.4 Valorisation du digestat comme amendement organique

Le digestat est un composé riche en matière organique non biodégradable (ligno-cellulose, ...), en matières minérales (azote, phosphore, potasse...) et en eau. Ce produit est donc particulièrement bien adapté à l'amendement des sols mais nécessite des pré-traitements avant épandage, notamment dans le but de séparer les phases liquides et solides.

Lorsque le digestat contient une fraction organique biodégradable encore importante, une étape supplémentaire de maturation aérobie (similaire à celle du compostage) est incontournable car elle permet l'obtention d'un produit stable appelé « affînat » et devant répondre aux normes réglementaire sur les amendements organiques NF U 44-051 (2006).

3.5.4 Conclusions

Le traitement biologique des biodéchets est la filière en forte croissance, notamment au travers de la généralisation de la collecte séparée des biodéchets. Actuellement, seulement 3 282 000 habitants soit 5,8% de la population française desservie au 1^{er} janvier 2016 (ADEME 2017). Cette filière permet une valorisation organique et/ou énergétique des déchets limitant ainsi leur impact en fin de vie et impliquant la création de nouvelles ressources. Le projet de loi sur l'économie circulaire vise d'ailleurs la valorisation de tous les biodéchets de qualité et encourage la mise en place de filières de recyclage des biodéchets par méthanisation et/ou compostage (Amendement n°316 du projet de loi sur l'économie circulaire, Septembre 2019).

Dans une optique de valorisation organique du plus grand nombre de biodéchets, la question de la présence de plastiques biosourcés et biodégradables dans ce flux fait actuellement l'objet de questionnements, pour les deux voies de traitement des biodéchets : le compostage et la méthanisation. En France, la recette de la collecte du point vert (créée dans le cadre de la responsabilité élargie aux producteurs), représente environ 800 millions d'euros. Les emballages plastiques biosourcés et compostables participent à cette somme à hauteur de 1%, soit 8 millions d'euros par an. Cette somme, actuellement gérée par CITEO pourrait donc permettre de développer les projets des collectivités qui souhaitent initier la collecte séparée des biodéchets pour un recyclage organique (compostage ou méthanisation), et financer des études sur le potentiel d'intégration de ces nouveaux matériaux dans cette filière.

On peut notamment citer une étude parue très récemment, conduite par CITEO et les Alchimistes et portant sur le compostage de bouteille de PLA. Les conclusions de cette étude indiquent le PLA n'entraîne pas de pollution du compost produit au regard de la norme NF U 44-051, à hauteur de 5% de la masse totale des biodéchets (CITEO 2019). On peut donc imaginer pouvoir introduire ce type de matériau dans la filière de valorisation organique, en gardant à l'esprit que les conditions expérimentales des essais réalisés sont spécifiques à l'étude. Des études complémentaires sont donc nécessaires pour tenter de se rapprocher de la réalité d'une filière de collecte des biodéchets des ménages, telle qu'elle existe déjà dans les 125 collectivités françaises recensées (ADEME 2017). Cette réalité impose de considérer les erreurs inévitables de tri ainsi que la présence d'éléments d'emballages éventuellement non compostables dans le flux de biodéchets, amenant à la création de filières de pré-traitement, notamment de tri spécifique des biodéchets.

4 INTEGRATION DES PLASTIQUES BIOSOURCES ET/OU BIODEGRADABLES DANS LES FILIERES DE GESTION DES DECHETS

4.1 USAGES ET FINS DE VIE DES PLASTIQUES BIOSOURCES ET/OU BIODEGRADABLES

4.1.1 Contexte sur les plastiques biosourcés et déchets

Les plastiques biosourcés occupent une proportion de plus en plus importante dans la production globale de plastiques. Bien que ne représentant que 2% de la production totale en 2018 (European Bioplastics 2019), leur pénétration progressive sur le marché les amènera à se retrouver de plus en plus fréquemment et en quantités croissantes dans les filières de gestion des déchets (Song et al. 2009). Leur insertion au sein des flux de déchets classiques amène donc la question de l'adaptabilité des filières de traitement et de valorisation actuelles et en développement.

Afin de pouvoir identifier précisément les conséquences de la présence de plastiques biosourcés dans les filières de traitement de déchets, il convient de prendre en compte le contexte actuel de gestion des déchets, notamment concernant les modifications à venir pour la collecte des déchets fixées par la Loi relative à la Transition Energétique pour la Croissance Verte de 2015 (LTECV), à savoir :

- *L'extension des consignes de tri à tous les emballages plastiques (pots, barquettes, films...) à l'horizon 2022 sur tout le territoire français, qui permettra de simplifier le geste de tri pour augmenter les quantités de déchets triés, d'améliorer les performances de recyclage et de valorisation et de diminuer les taux de plastiques dans les ordures ménagères résiduelles ;*
- *La **généralisation du tri à la source des biodéchets** en 2023 pour l'Europe, qui devrait permettre de faciliter le recyclage des plastiques valorisables contenus dans les déchets ménagers et assimilés, en diminuant leur contamination par des matières fermentescibles.*

la Loi « Anti Gaspillage » pour l'Economie Circulaire promulguée en février 2020 a donné de nouveaux objectifs, notamment (cf. Annexe 6.2.4 sur la Réglementation Française, page 197) :

- *Tendre vers **100% de plastiques recyclés** en 2025 ;*
- *Fin de la mise sur le marché d'emballages en plastique à usage unique en 2040.*

Les ordures ménagères résiduelles seront à termes moins riches en matières plastiques avec l'extension des consignes de tri et la généralisation du tri à la source des biodéchets. Par ailleurs, la collecte séparée des biodéchets conduit à envisager de traiter certains plastiques compostables, dont l'usage implique une mise en contact directe avec des déchets fermentescibles. C'est par exemple le cas des sacs de fruits et légumes pouvant servir à la collecte des biodéchets et des sacs dédiés à la collecte à la source des biodéchets (ADEME 2019a; 2019c).

Ce rapport s'attèlera à étudier les conditions d'insertion des plastiques biosourcés et/ou biodégradables dans les filières décrites dans la partie précédente de ce rapport. Il s'agira de réaliser le bilan des connaissances scientifiques et, dans la mesure du possible, d'identifier les conséquences potentielles de leur présence au sein de ces filières en termes de perturbation/contamination des flux (notamment de recyclage), d'optimisation des techniques de tri, de faisabilité technique de leur recyclage, de la probabilité de leur présence dans un flux ou un autre en fonction de leur usage, etc. Ce rapport se concentrera sur les polymères biosourcés et/ou biodégradables les plus « prometteurs »,

actuellement en développement ou bien déjà disponibles sur le marché : c'est le cas du PLA et, dans une moindre mesure, du PBAT, PBS, PCL, PHAs, PEF et les mélanges à base d'amidon ou de cellulose.

4.1.2 Gisements de déchets plastiques biosourcés

En 2017 et selon les données d'Eurostat, la quantité de déchets d'emballages plastiques produite en France était de 2,3 Mt, sans précision sur la proportion de plastiques biosourcés inclus dans ce gisement. Cette proportion a toutefois pu être calculée pour l'année 2013 à partir des données de l'ADEME sur les gisements de matériaux biosourcés dans l'emballage en France. Estimés à près de 30 000 tonnes sur un total de 1,9 Mt en 2013, ils représentaient ainsi 1,6% du gisement total, réparti entre cinq principaux matériaux (ADEME 2014c), comme l'illustre le Tableau 10.

Tableau 10 : Principaux gisements de polymères biosourcés et leur valorisation en France en 2013 (ADEME 2014c).

Polymères	Gisement de déchets (tonnes)	Valorisation (%)			
		Matière (Recyclage)	Énergétique	Biologique (Compostage industriel)	Total
Bio-PET	15 000	48,5	30,2	0	78,7
Bio-PE	6 300	2,4	57,3	0	59,7
Bases amidon biodégradables	4 050	0	58,7	10	68,7
Bases amidon non biodégradables	3 600	0	58,7	0	58,7
PLA	600	0	58,7	0	58,7

Les données collectées par l'ADEME confirment la prépondérance des matériaux polymères « *drop-in* » (Bio-PET, Bio-PA) dans les gisements de déchets de plastiques biosourcés en 2013. Ces matériaux, certes non biodégradables, peuvent être traités dans les mêmes filières que leurs équivalents pétrosourcés et n'auront donc aucune influence sur la gestion de fin de vie, comme en témoignent leurs forts pourcentages de valorisation, à la fois matière et énergétique. Au contraire, les plastiques biosourcés innovants et potentiellement biodégradables, tels que le PLA ou les PHAs, sont susceptibles de se retrouver dans le flux des ordures ménagères résiduelles (ADEME 2014c).

La majorité de ces polymères est valorisée pour produire de l'énergie avec encore très peu de valorisation biologique, malgré leur caractère biodégradable (ADEME 2014c).

L'analyse des connaissances actuelles sur le marché des plastiques biosourcés souligne un manque de données chiffrées, particulièrement concernant les gisements de déchets plastiques biosourcés et/ou biodégradables collectés. Néanmoins, les informations recueillies mettent en évidence une faible proportion des plastiques biosourcés en France et dans le monde du fait de l'importante taille du marché des plastiques conventionnels. Le taux de pénétration des plastiques biosourcés est encore faible et progresse modérément du fait de la hausse globale de la consommation des plastiques. En fonction de l'évolution des politiques publiques, de l'opinion des consommateurs et des efforts des entreprises et l'état pour le développement de la bioéconomie, la pénétration des plastiques biosourcés devrait augmenter d'ici 2030 (ADEME 2015b), entraînant une hausse potentielle de leur nombre dans les flux de déchets. Cette potentielle hausse amène donc à se poser la question de leur impact dans les filières de traitement des déchets actuelles et en développement, en tenant compte de leur structure et de leur usage.

4.1.3 Usages et fins de vie

L'introduction des polymères biosourcés sur le marché amène à se poser la question de leur usage et de leurs fins de vie. Dans le cas des polymères « *drop-ins* », l'analogie de structure chimique avec les polymères déjà existants n'entraîne *a priori* pas de nouvel usage. On peut ainsi déduire que leur traitement de fin de vie ne sera pas différent de leur équivalent pétro-sourcé.

Afin d'être en mesure d'évaluer les conséquences de la présence de plastiques biosourcés au sein des filières de traitement des déchets, il convient de définir précisément le lien entre les polymères, leurs usages et les filières de traitement et de valorisation. En effet, à chaque usage correspond généralement un scénario de fin de vie spécifique, en fonction de son domaine d'application et des consignes de tri appliquées. Ce chapitre permettra de mieux comprendre quelles familles de polymères biosourcés et/ou biodégradables sont utilisées en fonction de l'application et permettra de faire le lien entre cet usage et les fins de vie possibles.

Les polymères biosourcés permettent aujourd'hui de couvrir un large choix d'applications et d'usages. Leurs propriétés pouvant être similaires à celles des polymères pétro-sourcés dans le cas des biosourcés drop-in leurs permettent de toucher des marchés déjà existants comme ceux de l'emballage ou du textile, en substitution aux polymères d'origines fossile. Les polymères biosourcés à structure innovante permettent également de substituer des matières déjà existantes mais également de se déployer sur de nouveaux marchés comme par exemple celui du biomédical grâce à leurs propriétés de biocompatibilité et de biodégradabilité associées à leur propriété de résistance mécanique (Castelan 2010). De manière générale, et au même titre que pour les plastiques conventionnels, l'application principale est le secteur de l'emballage, qui représentait près de 65% (1,2 millions de tonnes) du marché total des plastiques biosourcés et/ou biodégradables en 2018 (European Bioplastics 2018). La Figure 23 rappelle les capacités de production de plastiques biosourcés par secteurs d'applications, en lien avec les usages.

Global production capacities of bioplastics 2018 (by market segment)

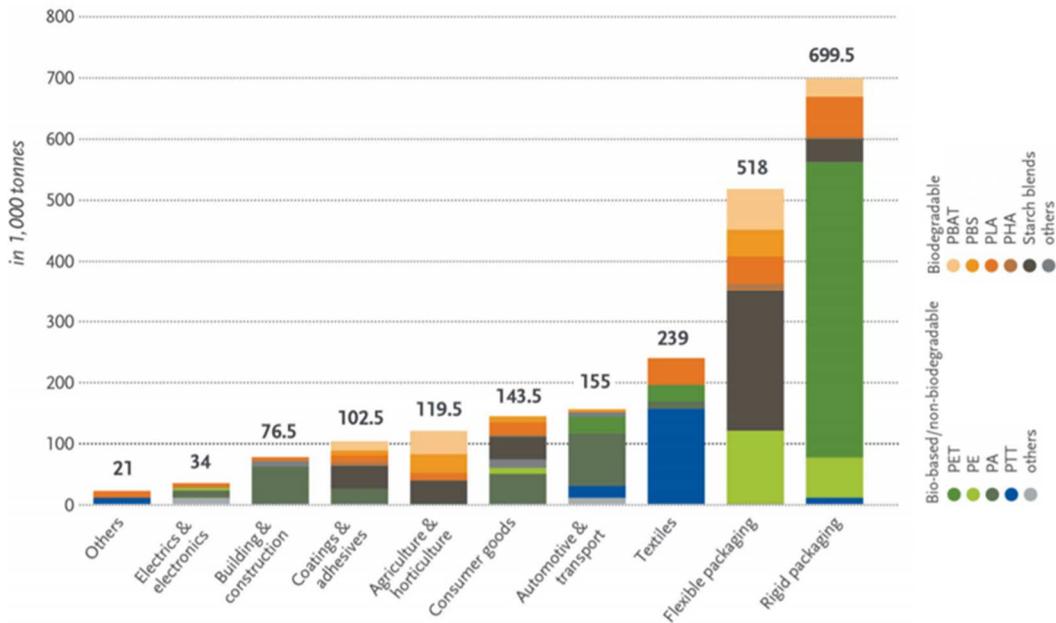


Figure 23 : Capacités de production des applications principales des plastiques biosourcés selon (European Bioplastics 2018).

Malgré leur importance en termes de tonnages sur le marché des plastiques, les applications dans la construction, les transports et le textile ne semblent pas être les plus importantes à étudier au niveau de leur fin de vie. Ce type d'usage fait d'ailleurs peu recours à des polymères biosourcés et biodégradables car cette caractéristique va à l'encontre de la durabilité recherchée. Les polymères biosourcés et biodégradables se retrouvent donc majoritairement dans des usages à durée courte comme l'emballage alimentaire (Peelman et al. 2013), l'agriculture et les biens de consommation tels qu'illustrés en Figure 24.

Biodegradable plastics (by market segment) 2019

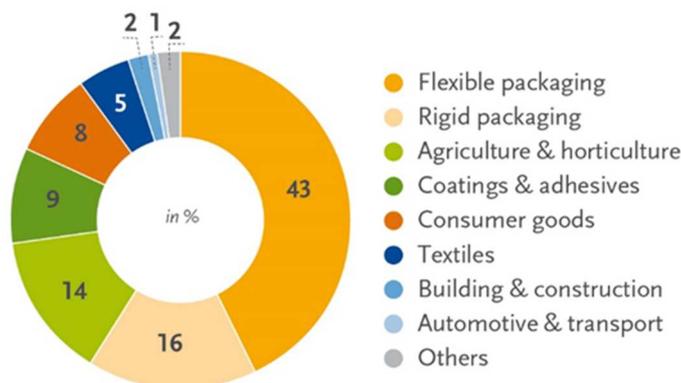


Figure 24 : Applications principales des plastiques biosourcés et biodégradables selon European Bioplastics et nova-Institute (2019) : <https://www.european-bioplastics.org/market/>.

Les plastiques biosourcés et/ou biodégradables sont donc généralement déjà présents dans les secteurs des biens de consommation à cycle court (emballages souples) et l'agriculture/horticulture (films de paillage à usage unique ou à durée de vie limitée) tandis que les polymères *drop-in* se retrouvent principalement dans les secteurs des biens de consommation (emballages rigides), le textile ou l'automobile (usages durables). Ainsi, en fonction de la **durabilité de l'usage**, il est possible d'imaginer quels types de polymères biosourcés seront à privilégier (Spierling, Röttger, et al. 2018; Spierling, Knüppfer, et al. 2018; Briassoulis, Pikasi, et Hiskakis 2019).

Dans le cas de plastiques biosourcés à structure innovante, des usages nouveaux pourront voir le jour en fonction des propriétés des résines produites. C'est le cas par exemple du PLA et du bio-PCL, dont l'une des perspectives d'application est le secteur médical souhaitant bénéficier de leurs propriétés potentiellement biodégradables *in vivo*. En revanche, dans le cas d'un usage se substituant à celui de polymères déjà existants, la question de la fin de vie semble plus pertinente dans le sens où ces matières vont se retrouver dans les mêmes filières que les polymères qu'elles substituent et peuvent générer une perturbation du traitement. Le Tableau 11 présente les différentes applications de certaines résines biosourcées et le flux de déchet potentiellement associé à cet usage.

Tableau 11 : Applications de certaines résines biosourcées et flux de déchets associés en fonction de leur usage (Hatti-Kaul et al. 2020).

Polymère biosourcés	Applications potentielles	Polymère substitué	Flux de déchets potentiels associés
PLA	Emballages, contenants, vêtements, fibres, secteur biomédical et pharmaceutique.	Polystyrène, Polypropylène et polyéthylène téréphtalate	⇒ Ordures ménagères ⇒ Collecte sélective
PBS	Films d'emballage alimentaire et de paillage pour l'agriculture, industrie automobile	/	⇒ Ordures ménagères
Bio-PCL	Secteur biomédical, emballages	Polycaprolactone	⇒ Ordures ménagères
PHAs	Emballage alimentaire (bouteilles, contenants à cosmétique, enduit pour papier, cartons de lait) et secteur biomédical.	Polyéthylène téréphtalate	⇒ Collecte sélective
A base d'amidon	Sacs jetables ou compostables, films alimentaires, films solubles, couverts jetables, produits d'hygiène personnelle.	Polystyrène et Polyéthylène	⇒ Ordures ménagères ⇒ Biodéchets
Bio-PE	Emballage souple ou pièces rigides (pièces amovibles, engrenages, planches à découper, implants pour le genou et la hanche, etc.).	Polyéthylène	⇒ Ordures ménagères ⇒ Collecte sélective
PEF	Emballages alimentaires et non alimentaires	Polyéthylène téréphtalate	⇒ Ordures ménagères ⇒ Collecte sélective
Acétates de cellulose	Montures de lunettes en plastique, poignées d'outils, filtres de cigarettes Également utilisé dans les emballages alimentaires ou non alimentaires comme film biodégradable (sacs de pain, sachets d'emballage d'ustensiles jetables ou de thé).	Pas de substitution réelle mais entrent dans l'élaboration de composites, utilisée alors comme renfort	⇒ Ordures ménagères ⇒ Biodéchets

4.1.4 Répartition des plastiques biosourcés et/ou biodégradables en fonction des usages

En fonction des usages définis dans la partie précédente, cette partie s'attèlera à faire le lien avec les polymères biosourcés les plus représentés. Le Tableau 12 présente les applications principales, les parts de marché et ainsi que les polymères biosourcés correspondants, d'après deux sources d'informations majeures sur les plastiques biosourcés : (European Bioplastics 2018) et (IfBB - Institute for Bioplastics and biocomposites 2019).

Tableau 12 : Principales applications des polymères biosourcés d'après European Bioplastics, 2018 et (IfBB - Institute for Bioplastics and biocomposites 2019) (NI : Non indiqué).

Types d'usages	European Bioplastics, 2018		IfBB, 2016	
	Part de marché	Polymères biosourcés concernés	Part de marché	Polymères biosourcés concernés
Emballage rigide	33%	Principalement drop-in : PET, PE et dans une moindre mesure biodégradables : PLA, PBAT, mélanges à base d'amidon	51%	Principalement drop-in : PET, PE et biodégradables : PLA, mélanges à base d'amidon ou de cellulose
Emballages flexibles (sacs et films)	25%	Principalement biodégradables : mélanges à base d'amidon, PBAT, PLA, PHAs, et PE dans une moindre mesure	20%	Principalement biodégradables : PLA, mélanges à base d'amidon, cellulose et un peu de drop-in : PE
Textiles	12%	Principalement drop-in : PTT, PET, PA, et PLA dans une moindre mesure	10%	Principalement drop-in (PET, PC, PUR, PA...) et PLA
Biens de consommations	7%	A la fois drop-in (PA, PE) et polymères biodégradables (PLA, PBS)	7%	Principalement biodégradables : PLA, amidon, cellulose et drop-in dans une moindre mesure : PE
Automobile et transport	7%	Principalement drop-in: PA, PET, PTT	5%	Exclusivement des drop-in : PET, autres
Agriculture et horticulture	6%	Exclusivement biodégradables: à base d'amidon, PBAT, PBS, PLA	6%	Exclusivement biodégradables : à base d'amidon, PLA
Adhésifs et revêtements	5%	Principalement biodégradables : mélange à base d'amidon, PBAT, PLA, PBS et un peu de drop-in : PA	NI	NI
Construction et bâtiments	4%	Majoritairement drop-in : PA, et un peu de PLA	<1%	Principalement drop-in
Electronique	2%	Polymères drop-in : PE, PA et PLA	<1%	Polymères drop-in

D'après ces deux sources d'informations, il est possible de distinguer les applications impliquant principalement des polymères biosourcés et/ou biodégradables de celles faisant appel à des *drop-in*.

Les polymères biodégradables sont donc principalement présents dans les usages tels que les emballages flexibles, les produits dédiés à l'agriculture et l'horticulture et, dans une moindre mesure, pour les emballages rigides. A ces usages correspondent des scénarios de fin de vie différents comme expliqués dans le paragraphe précédent. Néanmoins, avec l'extension de consignes de tri programmée en 2022 et en cours de déploiement sur le territoire Français, ces correspondances entre usages et scénarios vont être amenées à changer, tous les plastiques devant être dirigés vers la collecte séparée et supprimés du flux des ordures ménagères résiduelles. Le tri à la source des biodéchets (2023) aura un impact sur la gestion des plastiques biosourcés compostables notamment les sacs de fruits et légumes, pouvant être utilisés comme contenant pour la collecte des biodéchets et potentiellement traités par voie biologique avec ces mêmes déchets.

L'étude des différentes applications des polymères biosourcés et de leurs principales caractéristiques fait apparaître une majorité de polymères drop-ins dans les applications à caractère durable (transport, bâtiment et travaux publics, électronique, ...). Ces applications ne sont donc pas les plus pertinentes à étudier dans ce rapport car, d'une part, la structure de ces polymères n'implique pas de différence dans le traitement de fin de vie du matériau (Spierling, Röttger, et al. 2018; Spierling, Knüppfer, et al. 2018) et, d'autre part, les applications à caractère durable ne sont *a priori* pas destinées à se retrouver dans les flux de déchets « municipaux » présentés (scénarios 1, 2 et 3) et font souvent l'objet d'un traitement spécifique en fin de vie (D3E, VHU, déchets du bâtiment, ...).

Il est possible d'imaginer quel scénario de fin de vie sera mis en place en fonction de l'usage défini des plastiques biosourcés en déduisant le flux de déchet le plus probable dans lequel ils vont être collectés. Rappel : 3 grands flux pour les déchets ménagers : flux des ordures ménagères résiduelles, flux issus de la collecte sélective et flux de biodéchets.

Tableau 13 : Scénarios de fin de vie associés aux principaux usages des produits à base de polymères biosourcés.

Usages des produits à base de polymères biosourcés	Flux de déchets correspondants	Scénarios de fin de vie associé
Emballages rigides (bouteilles, flacons, barquettes...)	Collecte sélective	Recyclage matière ou valorisation énergétique
	OMR	valorisation énergétique (incinération) ou stockage ultime
Emballages souples (sacherie y compris compostable, films...)	OMR	valorisation énergétique (incinération) ou stockage ultime
	Collecte sélective*	Recyclage matière ou valorisation énergétique
	Biodéchets	Compostage ou méthanisation
Biens de consommation non gérés dans les REF	OMR	valorisation énergétique (incinération) ou stockage ultime
Agriculture et horticulture	Collecte sélective	Recyclage matière, compostage ou méthanisation (si collectés et traités avec des résidus de culture)
	Fin de vie hors filières déchets	Biodégradation sur sol

* après extension des consignes de tri.

Représentant encore une proportion marginale de la production globale de matières plastiques en termes de tonnages, les plastiques biosourcés ne possèdent pas leur filière de valorisation propre. Cela s'explique notamment par la multiplicité de structures chimiques qui constituent ces polymères et qui complique la création de technologies spécifiques dédiées à la séparation de ces nouveaux matériaux. Possédant des caractéristiques physiques et mécaniques ainsi que des stabilités physico-chimiques (à l'eau ou à la chaleur) très différentes, ces matériaux requièrent des traitements spécifiques qui impliquent une séparation efficace en amont et une voie de valorisation pertinente en aval. Tant que les gisements n'atteindront pas un seuil critique permettant la création d'une filière de recyclage dédiée, les plastiques biosourcés sont voués à terminer leur vie dans les flux de déchets actuels et, dans de nombreux cas, à être valorisés énergétiquement (Kolstad et al. 2012; European Bioplastics 2018). La Figure 25 illustre les cycles de vie possibles pour les plastiques biosourcés tenant compte de différents scénarios de fin de vie.

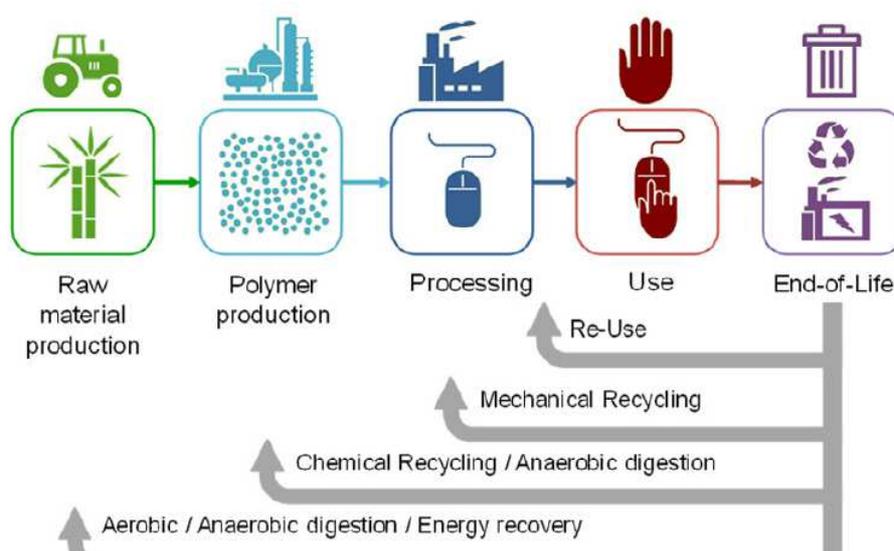


Figure 25 : Cycle de vie des plastiques biosourcés au travers de différents scénarios de fin de vie (d'après Spierling, Röttger, et al. 2018).

Ce chapitre s'intéressera particulièrement à la gestion des plastiques biosourcés à structure nouvelle comme le PLA, le PEF, le PBAT, la PCL, les PHAs, le PBS ou les mélanges à base d'amidon ou de cellulose, principalement retrouvés dans les applications à courte durée.

4.2 SCENARIO 1 : PLASTIQUES BIOSOURCES ET/OU BIODEGRADABLES DANS UN FLUX D'ORDURES MENAGERES RESIDUELLES

4.2.1 Flux de déchets

Selon les caractéristiques des plastiques biosourcés et/ou biodégradables, les conditions de leur collecte et les conditions techniques de tri et de valorisation, plusieurs fins de vie sont possibles, dont le recours au stockage ultime en installation de stockage de déchets non dangereux (Kolstad et al. 2012). Cette fin de vie doit en effet être considérée comme possible, dans la mesure où les opérations de gestion spécifique des différents flux de déchets peuvent ne pas totalement capter les plastiques constitutifs des emballages présents dans les ordures ménagères. Ces déchets sont en effet susceptibles de se retrouver, involontairement ou volontairement, dans le flux d'ordures ménagères résiduelles, en absence d'un tri à la source effectif par les consommateurs, ordures ménagères résiduelles traitées soit par incinération, soit stockés en installation de stockage de déchets ultimes non dangereux (Hottle, Bilec, et Landis 2013; 2017; Bátori et al. 2018).

Le traitement des déchets plastiques dans les ordures ménagères résiduelles (OMR) n'implique pas de valorisation « matière » à proprement parler, ces déchets étant destinés encore actuellement au stockage ultime ou à l'incinération (avec valorisation énergétique). Que les plastiques soient biosourcés ou non, ils seront difficilement valorisables dans le flux d'OMR car trop difficilement séparables du reste des déchets avec lesquels ils se retrouvent en mélange, principalement du fait de leur contamination par les déchets fermentescibles (Mohanty, Misra, et Drzal 2002 ; Kolstad et al. 2012). Pour rappel en France, les déchets organiques fermentescibles représentent 36% des OMR, pourcentage qui devrait rapidement diminuer avec la mise en place de la collecte spécifique des biodéchets en 2023. Tant que l'extension des consignes de tri n'est pas déployée sur tout le territoire, de nombreux déchets, en particulier les déchets d'emballages souillés, seront encore présents dans ce flux.

4.2.2 Incinération des plastiques biosourcés et/ou biodégradables

Le potentiel d'utilisation des déchets plastiques biosourcés et/ou biodégradables, pour la production d'énergie par incinération, est une option de fin de vie à prendre en considération selon European Bioplastics (2018). Selon certains auteurs, ce n'est pas l'option à privilégier bien qu'il s'agisse ici de la production d'une énergie renouvelable dans la mesure où il s'agit de la combustion de ressources biogéniques. Selon Briassoulis, Pikasi, et Hiskakis (2019), cette filière de valorisation énergétique présente en effet deux objections principales : la destruction de ressources de valeurs, et la potentialité d'une valorisation matière (qui reste toutefois à confirmer). Cette option est probablement la meilleure si aucune autre filière de valorisation n'est adaptée au traitement des polymères, comme c'est le cas des polymères présents dans les refus de tri.

En France, la loi LTECV du 17 août 2015 précise dans l'article 70, la valorisation énergétique des déchets doit être réalisée dans des installations adaptées à leur combustion et dans l'objectif de produire de l'énergie. En effet, il existe deux filières de valorisation énergétique par incinération, selon les flux de matières où peuvent se retrouver les plastiques biosourcés : soit l'incinération des OMR pour produire de la chaleur et de l'électricité, soit la production de combustibles solides de récupération (CSR) dédiés aux installations industrielles telles que les fours de cimenterie, en substitution à l'usage de combustibles fossiles. Les CSR peuvent être produits à partir d'un tri sélectif sur les OMR collectés, ou à partir des refus générés sur les chaînes de tri des matières recyclables. Selon le rapport ADEME (2012) sur les CSR, étude réalisée par INDDIGO/INERIS/Bio by DELOITTE, la composition des combustibles doit être analysée selon la loi LTECV avec, en particulier, la question de l'évaluation de la fraction renouvelable présentes dans ces matières. La fraction dite renouvelable est définie comme la fraction biogénique, c'est-à-dire les matières d'origine biologique. *De facto*, les plastiques biosourcés en font partie (voir également rapport ADEME 2016).

Le traitement des plastiques biosourcés et/ou biodégradable par incinération est une filière considérée dans de nombreux études relatant l'analyse de cycle de vie des plastiques biosourcés. Spierling, Röttger, et al. (2018) ont réalisé une revue détaillée de la littérature scientifique portant sur les ACV des plastiques biosourcés. Ces auteurs dénombrent depuis 2007 une quinzaine d'articles (sur 24) considérant l'incinération comme scénario de fin de vie. Pour de nombreux auteurs, la valorisation énergétique reste le traitement le plus logique à mettre en place pour les plastiques biosourcés, lorsqu'aucune autre filière de valorisation ne peut être envisagée.

Les données d'inventaires utilisés dans les ACVs sont généralement issues de la base de données ECOINVENT, mais également de bases de données tels que l'European Life Cycle Database (ELCD) et l'US life cycle inventory database.... Entre autres, la base de données ECOINVENT inclut les données de PCI pour les plastiques pétro-sourcés, mais également celles concernant deux plastiques biosourcés, le PLA (données de Natureworks) et le Mater-Bi (données Novamont) (Piemonte 2011). Pour les options de production de CSR et d'incinération des OMR avec co-génération, Rossi et al. (2015) utilisent respectivement les modèles de Doka (2013) et de Reimann (2009). Plus précisément, certains auteurs citent les sources d'informations nécessaires pour l'analyse de cycle de vie et l'inventaire des impacts, comme c'est le cas de l'étude réalisée par van der Harst, Potting, et Kroeze (2014) sur l'ACV de gobelets constitués de papier, PS ou PLA. Dans l'ACV des sacs d'emballage Fruits et légumes réalisée dans le cadre de l'étude ADEME (ADEME 2019c), un PCI moyen de 24 MJ a été considéré pour les sacs plastiques biosourcés. Cette estimation est basée sur le contenu supposé en matériau biosourcé et en matériau d'origine fossile des sacs d'emballage étudiés dans cette étude.

Le Tableau 14 présente les données relatives aux caractéristiques de base des plastiques pétro-sourcés, et biosourcés les plus courants. Les plastiques biosourcés ont un pouvoir calorifique proche des plastiques conventionnels.

Tableau 14 : Données de référence sur différents polymères, biosourcés ou pétrosourcés (d'après Hermann et al. 2011).

Polymère	PCI (MJ/kg)	PCS (MJ/kg)	Teneur en C (%M)	Part de C renouvelable (%C)	Références
Papier		19.7	44.4	100	https://phyllis.nl/
Cellulose		18.8	44.4	100	https://phyllis.nl/
Amidon		17.4	44.4	100	https://phyllis.nl/
PLA		18.7	50.0	100	(Vink et al. 2007)
PCL + Amidon		22.8	53.7	50	(Hermann et al. 2011)
PHA		36.6	70.4	100	
PHB		23.8	55.6	100	Patel et al. (2006)
PHV		27.4	60.0	100	Patel et al. (2006)
PCL		28.2	64.0	0	(Hermann et al. 2011)
PBAT		29.2	62.4	0	(Hermann et al. 2011)
DMA	16-20				RECORD (2008)
CSR	11-22				ADEME (2012)
Fuel	40				ADEME (2012)
Plastiques	28	40			https://Senat.fr
PVC	15-22				INRS (1999)
PUR	24-31				INRS (1999)
PA	19-38				INRS (1999)
PS	32-41				INRS (1999)
PE	34-46				INRS (1999)

Bien évidemment, d'autres données sont nécessaires pour déterminer les impacts associés à l'incinération (et d'ailleurs pour toute autre fin de vie envisageable) des plastiques pétro- ou biosourcés. Toutefois, celles-ci ne seront pas détaillées dans le cadre de cette étude :

- Consommation d'énergie non-renouvelable, exprimée en giga-joules (GJ) ;
- Changement climatique, exprimé en équivalent CO₂ (t CO₂ eq) en considérant le pouvoir de réchauffement sur 100 ans ;
- Eutrophication, exprimée en kilogramme équivalent de phosphate (kg PO₄^{-eq}) ;
- Acidification, exprimée en kilogramme équivalent de sulfate (kg SO₂^{-eq}) ;
- Destruction de la couche d'ozone, exprimée en kilogramme équivalent d'oxyde d'azote (kg N₂O_{eq}) ;
- Formation photochimique d'ozone, exprimée en kilogramme équivalent d'éthylène (kg éthène_{-eq}).

4.2.3 Stockage ultime des plastiques biosourcés et/ou biodégradables en mélange avec les ordures ménagères résiduelles

Plusieurs équipes de recherche se sont intéressées à la question des plastiques biosourcés et/ou biodégradables en conditions de stockage ultime, dans la perspective de comparer les options de fin de vie. L'analyse de cycle de vie offre la possibilité d'une évaluation comparative des impacts des différentes filières et sur différents polymères (Piemonte 2011; Kolstad et al. 2012; Hottle, Bilec, et Landis 2013; 2017; Krause et Townsend 2016; Yates et Barlow 2013). Ces analyses ACV nécessitent entre autres de considérer le potentiel de production de méthane (potentiel bio-méthanogène – PBM ou BPM en anglais) des plastiques biosourcés dans des conditions de stockage. Cependant, plusieurs auteurs présentant des ACV des plastiques biosourcés considèrent l'absence de production de méthane dans les conditions de stockage ultime.

Par contraste avec les nombreux travaux réalisés sur la biodégradation aérobie des plastiques biosourcés, les études portant sur leur biodégradation anaérobie en conditions anaérobies de stockage ultime sont plus rares (Hermann et al. 2011; Kolstad et al. 2012; Constans et al. 2019), et plus particulièrement celles concernant des essais en conditions réelles de stockage ultime. Toutefois, plusieurs articles traitant de l'analyse de cycle de vie des plastiques biosourcés citent des travaux de recherche sur la détermination de potentiel bio-méthanogène réalisée sur la base d'essais de laboratoire en conditions anaérobies, en milieux semi-liquides, mais plus généralement en suspension dans une phase liquide en présence d'une boue anaérobie collectée dans un digesteur de station d'épuration des eaux usées. Par ailleurs, plusieurs revues bibliographiques abordent en détail la biodégradation anaérobie des plastiques (Siracusa et al. 2008; Stagner 2016; Bátori et al. 2018) et sont des sources intéressantes à consulter pour disposer de données et des connaissances relatives aux mécanismes de biodégradation des plastiques biosourcés et/ou biodégradables en conditions d'anaérobiose. Enfin, le stockage ultime des déchets recouvre des pratiques et des conditions d'enfouissement très différentes : de la tombe sèche au stockage en mode bioréacteur, associés à des conditions d'aération variables d'un site à l'autre et selon des conditions de dépôts des couches de déchets (Benbelkacem et al. 2010).

La majorité des équipes de recherche travaillant sur le devenir des plastiques biosourcés potentiellement biodégradables considère des conditions anaérobies pour le scénario de stockage ultime. Kolstad et al. (2012) ainsi que Krause et Townsend (2016) suggèrent d'utiliser le test standard américain ASTM D5526-18 « *Standard Test Method for Determining Anaerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Accelerated Landfill Conditions* » (2018 - <https://www.astm.org>) développé à partir des travaux de Owen et al. (1979) pour évaluer expérimentalement le potentiel bio-méthanogène des matériaux plastiques, unique standard proposant une procédure expérimentale de détermination de la production de méthane en conditions de laboratoire simulant les conditions de stockage. Toutefois, les conditions expérimentales de détermination du PBM sur plastiques biosourcés utilisés pour un scénario de stockage ultime sont très variables en termes de conditions de température, durée d'essai, milieux de référence et conditions d'inoculation des essais. Cette variabilité des conditions opératoires ne facilite pas l'usage des PBM déterminés. Le Tableau 15 suivant une sélection des références couramment citées et présente les données disponibles utilisées dans l'analyse du scénario « stockage ultime » de fin de vie des plastiques biosourcés.

L'analyse des données disponibles et utilisées dans le scénario de stockage ultime permet de confirmer la variabilité des conditions expérimentales des essais réalisés pour déterminer la biodégradabilité et la

minéralisation des polymères biosourcés en méthane : températures (mésophiles ou thermophiles) ; milieu (solide, semi-liquide, liquide), inoculum (boues anaérobies de digesteur souvent utilisées), conditions de préparation des échantillons (poudres, films, ...), durée d'essais (de 20 jours à 13 mois, ...), conditions de suivi de la biodégradation (du suivi de la production de méthane à la caractérisation physico-chimique des échantillons, avant après incubation en conditions d'anaérobiose). Globalement, les auteurs constatent l'influence significative de la température sur le taux et la cinétique de biodégradation, les conditions thermophiles (>50°C) étant nettement plus favorables à la biodégradation anaérobie des plastiques biosourcés.

Tableau 15 : Détermination du potentiel bio-méthanogène de plastiques biosourcés – travaux couramment cités pour l'évaluation du scénario « stockage ultime ».

Références	Polymère	Conditions	Temps	Constatation
<i>Budwill, Fedorak, et Page, (1992)</i>	Poudres de PHA : PHB PHV [P(HB-co-HV)]	Digestion anaérobie dans une boue de digesteur – STEP Température : 35°C	22 jours	Biodégradation rapide des trois PHA testés ; >80% après deux semaines d'incubation. Pas de phase latence.
<i>Day, Shaw, et Cooney (1994)</i>	Films : bande de 2 × 15-cm Amidon-PE PHBV PCL, PLA	Standard : CAN/CSA-Z218-M (Canada) Temperature : 35°C	40 jours	Biodégradation variable des polymères à base d'amidon., probablement liée aux interactions avec le copolymère (PE)
<i>Shin et Kim, (1997)</i>	Films : PHA : PHB/HV 92/8 et PLA Cellophane	Test 1 : Standard : ASTM D.5210-91, comme test de référence. Boues de STEP ; 35°C Test 2 : Conditions simulé de stockage : mix de différentes fractions de déchets organiques et inorganique – simulation stockage ; 35°C	20 jours 350 jours pour l'essai de simulation stockage	Biodégradation complète en conditions standards : 20 jours. Biodégradation aux extrémité des chaines PLA : peu de production de méthane, mais évolution de la viscosité : hydrolyse, principalement. Biodégradation plus lente en conditions simulées (pH < 5)
<i>Abou-Zeid, Müller, et Deckwer (2001)</i>	Poudres PHA : 1 µm (Surface : 4.4 m ² g ⁻¹) PHB PHBV PCL	Conditions opératoires : DIN 38414 S8 (1985). Température : 37°C Boues anaérobies de digesteur de STEP	10 semaines	Biodégradation incomplète des polymères biosourcés testés. PCL plus difficilement biodégradable. PHBV plus facilement biodégradable
<i>(Ishigaki et al. 2004)</i>	Films de 50x50 mm 4 polymères : PHBV PCL SPVA (starch and Polyvinyl alcohol) CA: acetate de cellulose	Conditions opératoires : simulation des conditions de stockage (aérobie ou anaérobie). Déchet synthétique (avec ou sans aération) Température : non précisée Suivi : mesure de la perte de masse, et épaisseur	120 jours	PCL : bonne biodégradation. PHBV : conditions aérobies plus favorables à la biodégradation SPVA and CA : faibles biodégradation : PVA du SPVA eu biodégradable.
<i>(Mohee et al. 2008)</i>	Films découpés : 0,5–1,0 mm de diam. Mater-Bi	Standard : ASTM D.5526-94 (2002): Conditions : boues de station d'épuration Température : non précisée	30 jours	Biodégradation partielle : 27%
<i>Yagi et al. (2009)</i>	Poudres : PLA	Températures : 35 et 55°C Conditions : liquide + boues anaérobie de station d'épuration	80 jours	Biodégradation complète en conditions thermophile Biodégradation partielle en conditions mésophiles (max 22%), avec longue phase de latence : 50 jours.

Références	Polymère	Conditions	Temps	Constatation
<i>(H. S. Cho et al. 2011b)</i>	Films : 2 x 2 PCL + amidon + polyester aliphatique (55-35-15 et PBS	Deux tests : Test 1 : Standard : PBM, sur la base de ASTM E1196-92 (1992) Température : 35°C Test 2 : conditions simulée de stockage ultime : pas de suivi de production (uniquement obs. visuelles + SEM)	140 jours 90 jours	PCL + amidon : 83% de biodégradation en 140 jours (mais biodé plus lente / cellulose) PBS : biodégradation partielle, 25% en 100 jours Stockage ultime : modifications physiques, dont perforations du mélange PCL+amidon
<i>(Yagi et al. 2012)</i>	PLA sous forme de films (25 µm) et poudre	Températures : 55°C Conditions : liquide + boues de station d'épuration	80 jours	Biodégradation >90% des films de PLA. Tests sur poudre : sans amélioration.
<i>(Kolstad et al. 2012)</i>	PLA (3 grades de cristallinité : 50 ; 35 et 0+)	Standard : ASTM D.5526-94 (2002): Biodéchets constitués de légumes, fruits et déchets verts pré-compostés + inoculum ; Température : 21°C Trois conditions d'humidité : 49, 55 et 65%wM	13 mois	Aucun biodégradation des 3 grades de PLA
<i>(Kolstad et al. 2012)</i>	PLA (3 grades de cristallinité : 50 ; 35 et 0+)	Standards : ISO 15985 et ASTM D.5511-02 Digestion anaérobie, solide. Déchets : maïs d'ensilage + fumiers + boues de station d'épuration (inoculum) Température : 35°C	170 jours	36% de biodégradation pour le PLA amorphe. Pas de biodégradation des autres échantillons.
<i>Gómez et Michel (2013)</i>	PP + additif Co-polyester + polyester issu maïs pulpe de papier + cire de soja Amidon plastifié PETE + additif	Standard : ASTM D.5511-02 (2002) : DA voie sèche. Conditions : fraction organique fermentescibles d'OM + boues anaérobie de step Température 37°C	50 jours	Absence de biodégradation de PP et PETE Biodégradation partielle de 26 et 20% pour l'amidon plastifié et Polyester avec copolyester à base de maïs.
<i>(Chomnutcha Boonmee 2016)</i>	PLA préparé selon le standard ISO 15985 (2004) : plaques de 2x2 cm, 0,5 mm	Conditions : Sol de décharge + Boues de STEP Température : 61°C Mesure de la perte de masse et analyse des échantillons post-incubation	90 jours	Désintégration progressive des échantillons au cours du temps d'incubation
<i>Krause et Townsend (2016)</i>	PLA Cup, cutlery, drink straw...	Standard : ASTM D.5526-92 (2002): Déchets : boues de station d'épuration Températures : 35 et 55°C	60 jours	Pas de biodégradation en condition mésophile. Biodégradation en conditions thermophiles : avec une phase latence d'une 15aine de jours. 274-372 mL of CH4/g of VS (production non stabilisé après 60 jours.
<i>(Benn et Zitomer 2018)</i>	Films : PLA PHB Prétraitement thermique des échantillons : 35, 55 et 90°C	Mesure du potentiel biométhanogène (PBM), selon le protocole proposé par (Owen et al. 1979) Températures : 35, 55 et 90°C ; Conditions alcalines : pH compris entre 8 et 12 Prétraitement des échantillons : chimique et thermique Essais sur pilotes de digestion anaérobie. 35°C	PBM : 40 jours ; Essai pilote de DA : 170 jours	Influence positive des prétraitements des PHBs sur la biodégradation (100%), et diminution de la phase latence.
<i>Yagi et al. (2014)</i>	PLA PHB PLC PBS	Méthode : ISO 13975 modifié Température : 37°C Conditions : boues anaérobies de digesteur de STEP.	277 jours	PHB >> PLA > PCL Pas de biodégradation du PBS dans les conditions testées. PLA : 29-49% ; PHB : 92% PCL : 3% ; PBS : -3%

4.3 SCENARIO 2 : PLASTIQUES BIOSOURCES ET/OU BIODEGRADABLES DANS UN FLUX ISSU DE LA COLLECTE SELECTIVE DE DECHETS

4.3.1 Filières de collecte et de tri

Les filières existantes de recyclage des plastiques d'emballages post-consommation reposent sur une technologie efficace où ces derniers sont préalablement identifiés et séparés par une étape de tri à la source par les consommateurs. L'ajout de nouveaux matériaux constitués de plastiques biosourcés au mélange actuel exige de satisfaire les conditions imposées par les techniques de tri. Actuellement, et pour rappel, le recyclage des emballages plastiques est concentré sur le polyéthylène haute densité (PEHD) et le polyéthylène téréphtalate (PET) qui représentent les deux résines les plus utilisées dans ce secteur. Les emballages constitués d'autres résines comme le polychlorure de vinyle (PVC), le polypropylène (PP) souple où les polymères biosourcés sont actuellement séparés du reste du flux à cause de leur potentiel à perturber les technologies de tri ou de recyclage (Cornell 2007). En France, le flux de bouteilles et flacons PP est mis en balle avec le PEHD et est donc valorisé.

Avec l'extension des consignes de tri, les films PEBD sont également triés pour être recyclés. Les résines ne possédant pas de filière de recyclage subissent un malus de la part des éco-organismes en charge de leur traitement (ADELPHE 2019). Les applications des polymères biosourcés doivent donc être soigneusement sélectionnées afin de ne pas interférer avec les plastiques possédant déjà une filière de recyclage.

Avec l'extension des consignes de tri, deux types d'emballages plastiques pourront être distingués dans ce flux : les corps creux (flacons, bouteilles) principalement représentés par le PET, le PEHD et le PP, et les corps plats (sacs de collecte sélective, sacs de caisse, films de suremballage, sacs de surgelés, ...) principalement constitués de polyéthylène basse densité (PEBD). Ces matières peuvent être substituées par des polymères biosourcés type drop-in (PET, PE) mais également par des polymères biosourcés et biodégradables comme le PLA ou les mélanges à base d'amidon. Bien que non commercialisé à date, le PEF qui est un polymère biosourcé à structure innovante et non biodégradable présente un très fort potentiel pour ce type d'utilisation (Alessandro Pellis et al. 2016). Depuis janvier 2020, a été créé le « flux développement » qui permet de massifier des déchets d'emballage « difficiles à recycler à date » dans un nombre restreint de centres de tri et d'accompagner les premiers pas des nouvelles filières de recyclage. Le PEF comme le PLA pourraient à terme rentrer dans ce flux s'il y a des projets de recyclage derrière et que les tonnes mises en marché le justifient.

Les plastiques biosourcés sont donc amenés à se retrouver de plus en plus fréquemment dans le flux de déchets issus de la collecte sélective, ce qui implique d'étudier les conséquences potentielles de leur présence dans les filières concernées. Dans le cas des plastiques biodégradables, les opinions divergent quant à leur potentiel de recyclage. En effet, on peut se demander si le recyclage matière d'un matériau biodégradable est la fin de vie la plus intéressante, car elle n'exploite pas sa propriété de biodégradabilité. Mais, par ailleurs, le traitement biologique d'un polymère biodégradable, tel que le PLA, a un impact environnemental non négligeable représenté dans la Figure 26 de la page suivante.

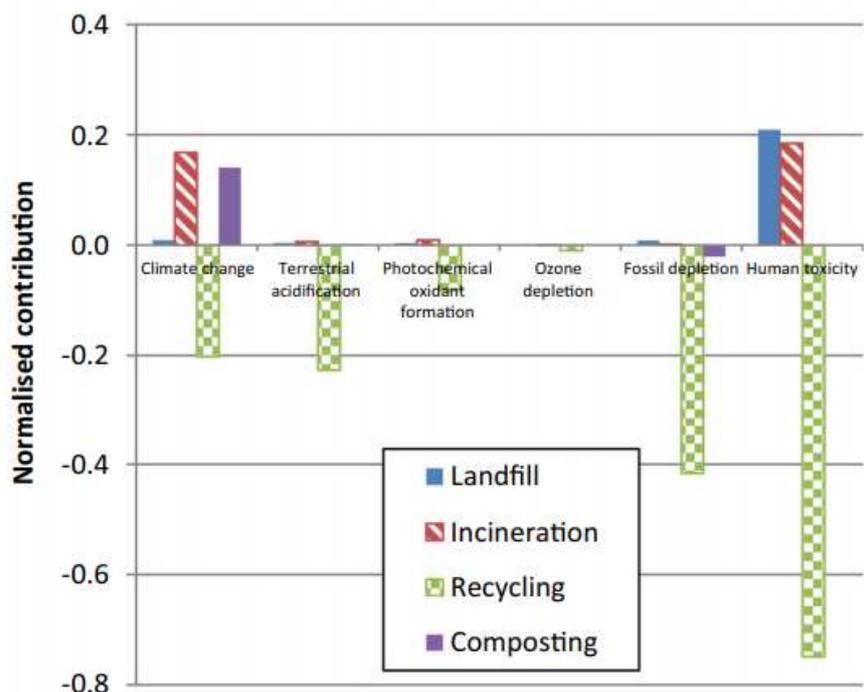


Figure 26 : Scenario de fin de vie du PLA : mise en décharge, incinération, recyclage mécanique et compostage – Impacts positifs ou négatifs (Beigbeder et al. 2019).

Ce chapitre porte sur le tri, le recyclage mécanique et le recyclage chimique des plastiques biosourcés et/ou biodégradables, sur la stabilité du polymère lors du processus de recyclage et sur les conséquences relatives à la qualité du plastique. Les différentes fins de vie possibles par recyclage des plastiques biosourcés et/ou biodégradables sont schématisées dans la Figure 26.

En amont de l'étape de recyclage a lieu la collecte des déchets. Différents types de collecte des plastiques biosourcés et/ou biodégradables peuvent être envisagés (Cristina et al. 2016) :

- La collecte séparée avec les déchets organiques en vue d'un compostage industriel ;
- La collecte séparée avec les autres plastiques en vue d'une valorisation thermique (combustion ou pyrolyse) ;
- La collecte séparée avec les autres plastiques en vue d'un recyclage mécanique ou chimique évitant ainsi le coût plus élevé de sa synthèse à partir de biomasses agricoles.

VALORPLAST identifie neuf grandes étapes du recyclage des emballages en PET post-consommation correspondant à un ensemble de process de tri et de purification.

Source : <https://www.valorplast.com/actualites/Les-9-grandes-etapes-du-recyclage-des-emballages-en-PET>, consulté le 29/05 20) :

Etape 1 : la collecte ;

Etape 2 : le centre de tri où les emballages plastiques sont séparés, compactés en balles, avant de partir pour des usines de régénération ;

Etape 3 : le broyage en paillettes, subséquent à un nouveau tri dans l'usine de régénération ;

Etape 4 : la séparation des bouchons et des étiquettes ;

Etape 5 : le dernier tri optique. Pour améliorer la qualité des paillettes, les régénérateurs peuvent ajouter une étape de purification par tri optique, associée à un système de soufflage permettant de séparer les paillettes en PET des autres types de plastiques ;

Etape 6 : L'extrusion du PET. Les paillettes sont extrudées autour de 280°C pour former des joncs puis des granulés ;

Etape 7 : la purification des granulés. « Les granulés de PET sont ensuite purifiés par polycondensation : procédé physique consistant à éliminer les dernières impuretés à l'échelle moléculaire. Les granulés purifiés sont ensuite essorés et séchés avant d'être conditionnés pour être acheminés vers les usines de recyclage. » ;

Etape 8 : les granulés PET sont vendus ;

Etape 9 : Les granulés de PET recyclé peuvent substituer des granulés de polymère vierge, pour fabriquer de nouveaux produits en PET.

On peut raisonnablement penser que l'on aurait les mêmes étapes pour le recyclage mécanique des polymères biosourcés. Par contre, actuellement, les plastiques biosourcés ne peuvent pas être recyclés facilement dans les structures existantes à cause de la contamination qu'ils peuvent engendrer dans les flux de recyclage, comme c'est le cas du PLA dans le flux de PET. Le COTREP rapporte i) un impact sur le process dès qu'on a des traces de PLA, qui fond trop vite dans les étapes de séchage et colle aux parois, ii) un impact qualité sur le rPET dès 0,01% dans le flux PET clair et pas d'anomalie constatée sur la production de fibres colorées jusqu'à 5% (pas testé au-dessus). Cette étude se focalise sur le PLA, plastique biosourcé prépondérant dans les flux de déchets plastiques aujourd'hui. Il peut être incinéré ou composté, mais le recyclage, réduisant les coûts et impacts de sa production à partir de ressources biogéniques, semble la voie la plus pertinente. Le PLA présente l'inconvénient d'être difficilement différentiable du PET par tri densimétrique mais peut être distingué du PET par tri optique NIR, avec l'efficacité intrinsèque à ce type de technologie. Sans tri optique, la présence dans les flux de PET est parfois synonyme de contamination du PET, qui voit ses propriétés fortement détériorées. Le tri des PLA et PHA ne devrait pas poser de difficultés particulières, notamment avec le tri par spectroscopie infrarouge, technique qui s'étend dans de nombreux centres de tri dans le contexte de la généralisation de l'extension de la consigne de tri. D'après Castro-Aguirre et al., de manière générale, le PLA mélangé dans les flux existants augmente les coûts, la contamination et réduit la qualité des matériaux recyclés (Castro-Aguirre et al. 2016).

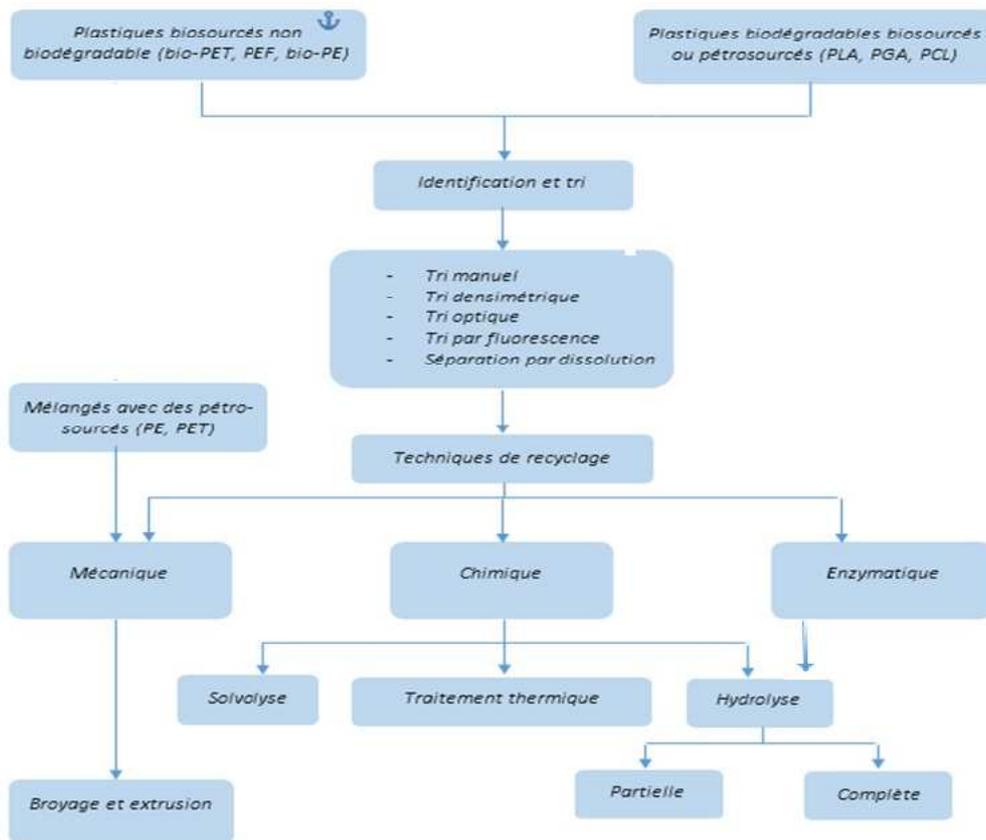


Figure 27 : Options de recyclage pour un plastique biosourcé ou biodégradable (adaptée de Niaounakis 2019).

4.3.2 Tri

Si le développement et la demande en plastiques biosourcés se poursuivent à l'avenir, les plastiques biosourcés seront amenés à se retrouver en quantité croissante dans les filières de recyclage mécanique. Leur potentiel à perturber cette filière a donc fait l'objet de recherches, en considérant l'étape du tri comme primordiale. En effet, cette étape est critique pour le bon déroulement de l'étape de recyclage ultérieur car elle conditionne la qualité et la pureté des flux de plastiques à recycler. Une usine de recyclage mécanique peut être viable à partir de 10 000 tonnes mais, on constate dans la réalité, que les plus petites nouvelles unités qui se créent sont un peu au-dessus avec 15 à 20 000 tonnes aujourd'hui. Sur le recyclage chimique pour revenir au monomère, on est entre 20 et 50 000 tonnes minimales selon les projets. Il convient de prendre en compte ces chiffres comme des entrants de sites de régénération, il faut les corriger par le rendement du tri et le % d'emballages non recyclables pour arriver au gisement nécessaire à la création d'une filière.

Bien que les plastiques biosourcés possèdent des caractéristiques visuelles très proches des plastiques synthétiques couramment utilisés (notamment le PLA), leurs propriétés thermiques sont différentes comme illustré dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Densités et températures de fusion de différents polymères (Alaerts, Augustinus, et Van Acker 2018).

Polymères	ρ (kg/m ³)	T _f (°C)
Polyéthylène téréphtalate (PET)	1 350-1390	255
Polyéthylène haute densité (PEHD)	930-970	125
Polychlorure de vinyle (PVC)	1100-1450	210
Acide polylactique (PLA)	1200-1450	155-165
Poly-3-3-hydroxybutyrate (PHB)	1300	180
Polyéthylène furanoate (PEF)	1400-1550	225

Possédant généralement des températures de fusion plus basses, il est possible que leur présence entraîne des perturbations sur le recyclage mécanique des plastiques conventionnels comme le PET. Le PET est en effet séché à une température de 165°C à laquelle certains polymères biosourcés fondent ou deviennent collants et bloquent le système de séchage. Il est donc important que ces plastiques soient séparés efficacement du flux de plastiques recyclables. Néanmoins, leur séparation optimale n'est pas toujours assurée, notamment pour les centres de tri ne disposant pas de technologie optique proche infra-rouge et qui opèrent encore avec des machines de tri balistique ou effectuent un tri manuel. Il semble donc important d'évaluer la performance des techniques de tri actuelles pour la séparation des plastiques biosourcés du flux à recycler, en attendant la création potentielle d'une filière de recyclage mécanique dédiée à ces matières.

En France, le COTREP, qui opère sur la recyclabilité des emballages en plastique, s'est penché sur cette question et a étudié l'impact de la présence de sacs en plastiques compostables (PBAT/PLA, amidon, PBS) sur la performance du tri de films souples en PEBD destinés à un recyclage ultérieur. Ses observations ont montré qu'au cours de la séparation balistique, les sacs compostables sont séparés du reste des emballages et orientés vers les corps plats. L'étape suivante de tri optique proche infrarouge (technologie NIR) permet de séparer les films en PEBD (Polyéthylène Basse Densité) destinés à un recyclage mécanique du reste des emballages plastiques. Les tests effectués montrent que les sacs compostables en plastiques biosourcés ont un signal IR très éloigné de celui du PEBD et peuvent ainsi être séparés du flux de films PEBD et être orientés vers les refus (COTREP 2019). Cela évite une contamination de la chaîne de recyclage du PE. Cependant, d'après les essais effectués par le COTREP, il existe toujours une contamination du flux de PEBD par les sacs compostables de l'ordre de 0,8%. Des recherches sont encore nécessaires afin d'évaluer l'impact réel de la contamination par des polymères biosourcés pour l'étape de recyclage mécanique (*rapport de l'étude prévu pour la fin du premier semestre 2020 par le COTREP*). D'après le COTREP, le marché étant très stable en quantité d'emballage compostable, il, n'y aurait pas de raison particulière de craindre une dégradation de la qualité des balles de PEBD liée à présence de ces emballages.

Le tri des emballages rigides est souvent effectué par flottation. Le PLA et le PET possèdent tous deux des densités supérieures à 1. Ainsi, ils ne peuvent pas être séparés par cette technique. Leur aspect visuel très proche les empêche également de pouvoir être triés efficacement lors d'un tri manuel. Néanmoins, en France, tous les centres de régénération de PET sont équipés de tris optiques et le PLA possède un signal IR assez éloigné du PET pour pouvoir être séparé du flux de PET à recycler et partir en refus grâce aux machines à technologie NIR. Cette technique permet de détecter et différencier les PE, PP, PS, PET, PLA et le PVC. Par exemple, avec la technique de NIR, le PLA peut être séparé d'autres plastiques tels que le PE ou le PET avec une pureté de 97% par NIR. Un sur-tri peut être effectué pour obtenir une pureté pouvant atteindre 99,99% (ADEME 2003). La technique du moyen infrarouge (MIR) (longueur d'onde entre 2,5 et 25 microns) peut être employée de manière plus efficace pour trier le PLA. Bien que l'analyse par MIR soit plus lente que celle par NIR, elle permet de trier des sacs plastiques noirs et colorés. Cette technique, qui pourrait se combiner avec de la chimiométrie, pas encore industrielle, est particulièrement fiable. La chimiométrie est l'utilisation d'outils statistiques à partir de données chimiques ou physico-chimiques. Cette approche, de plus en plus utilisée en chimie analytique, compte tenu de l'augmentation des flux de données à traiter, permet de décrire les données sous une forme synthétique, de planifier les expériences et d'estimer les résultats afin d'obtenir des résultats analytiques en évitant ou en limitant les expériences (Chartier 2013). La reconnaissance des polymères principaux (LDPE, HDPE, PET, PS, PVC, PP) se base sur la distinction des groupes fonctionnels de chaque polymère, et permet de les trier avec un taux de 99,3% (Banaee et Tavassoli 2012). Néanmoins, les auteurs n'ont pas étudié le cas du PLA ou autres polymères biosourcés. Toutefois, les résultats sur les plastiques les plus courants laissent penser que cette méthode est applicable et prometteuse pour le tri des plastiques nouvellement commercialisés. Les bandes d'absorption permettant la reconnaissance et la séparation du PLA sont présentées dans le Tableau 17 (Kassouf et al. 2014).

Malgré les performances des technologies de tri, on peut se demander si leur efficacité est suffisante pour éviter une dégradation des propriétés du PET recyclé, potentiellement légèrement pollué par du PLA. D'autre part, si le PLA part en refus de tri, cela conduit à une baisse de rendement matière donc à un impact économique défavorable sur la filière.

Tableau 17 : Bandes d'absorption (Moyen Infra-Rouge MIR) du PLA et du PET (Kassouf et al. 2014).

Polymère	Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Liaison atomique
PLA	1745	-C=O
	1192, 1078	-C-O
	1041	-OH
PET	1712	-C=O
	1257	C-CO-O
	1093	-O-C
	719	C-H aromatique

Le polyéthylène furanoate (PEF), qui devrait entrer sur le marché d'ici 5 ans, est également différenciable du PET par des techniques de tri optique en proche infra-rouge NIR (COTREP 2018). Néanmoins, le même problème se pose : tous les centres de tri actuels ne sont pas pourvus de la technologie NIR.

Lee (2012) a étudié une technique de tri permettant de repérer et séparer un type de plastique en mélange. Son brevet, datant de 2013, non encore industrialisé à notre connaissance, fait état d'une technique basée sur l'adhérence d'un marqueur à un certain type de plastique en fonction de la différence de polarité de chaque polymère. La polarité d'un polymère dépend de sa structure, et plus particulièrement de la distribution en éléments électronégatifs le long de sa chaîne, tels que les atomes d'oxygène et les halogènes. Dans le cas le plus problématique qui est celui du PLA dans les flux de PET, la molécule de PET est apolaire à cause de la présence d'un groupe aromatique, contrairement à celle de PLA qui est polaire (voir Figure 28). Il est possible d'utiliser un acide polyamine, tel que la ϵ -poly-L-lysine (EPL), dont les groupes amines positivement chargés seront attirés par les groupes négativement chargés du PLA (Lee 2012).

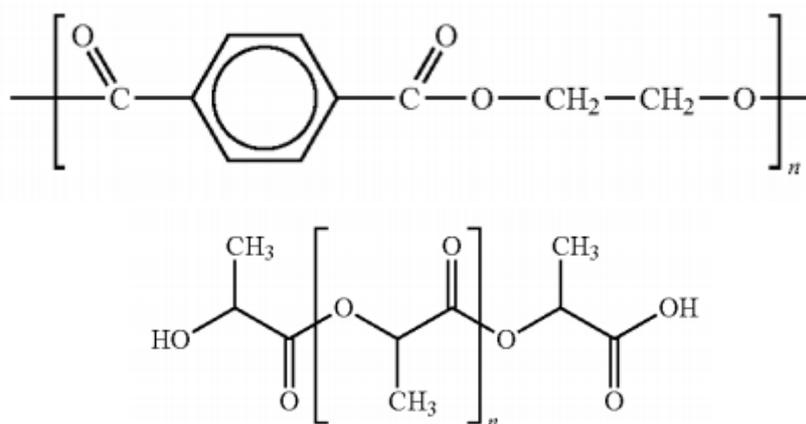


Figure 28 : Formules chimique du PET en haut et du PLA en bas (Lee 2012).

Il existe donc des technologies appropriées permettant de séparer efficacement les plastiques biosourcés des plastiques conventionnels dans un flux destiné au recyclage. D'après Plastics Europe « Un large éventail de technologies est actuellement utilisé dans le prétraitement et le tri des déchets. Elles vont du démantèlement et du tri manuel aux processus automatisés comme le broyage, le

tamissage, la séparation densimétrique dans l'air ou dans un liquide, la séparation magnétique et des technologies de tri spectrophotométrique très sophistiquées (UV/VIS, NIR, Laser, etc.) ».

<https://www.plasticseurope.org/fr/focus-areas/circular-economy/zero-plastics-landfill/waste-collection-pre-treatment-and-sorting>

Cependant, deux problèmes majeurs se posent :

- *La présence de plastiques biosourcés contaminant le flux à recycler, liée au manque d'équipements de certains centres de tri, ou erreurs de tri des machines NIR et dont il convient d'évaluer l'impact ;*
- *La question de séparer sélectivement les polymères biosourcés présentant un potentiel pour la création d'une filière de recyclage mécanique comme le PLA ou le PEF.*

Pour pallier ce second problème, certaines initiatives visent à améliorer l'identification des matériaux en établissant un nouveau code d'identification de la résine (RIC) exclusif aux polymères biosourcés qui possèdent un potentiel à être recyclés. Ces derniers entrent actuellement dans la catégorie « 7 autre » selon la norme ASTM D7611 « *Standard Practice for Coding Plastic Manufactured Articles for Resin Identification* » (ASTM 2020 <https://www.astm.org>), ce qui limite leur identification et les destine au refus (Castro-Aguirre et al. 2016).

Dans les deux cas, les plastiques biosourcés devront atteindre une masse critique avant de pouvoir bénéficier de la création d'une filière de recyclage spécifique. Pour le PEF, le COTREP estime viable la création d'une filière de recyclage dédiée si sa consommation devait dépasser les 2% de la consommation de plastiques totale (COTREP 2018). Tant que ces masses ne seront pas atteintes, ces matières continueront à contaminer les flux à recycler et les centres de tri devront s'équiper au mieux de machines de tri optique à technologie NIR. La création d'un « flux en développement » pourrait provisoirement résoudre ce problème en permettant aux centres de tri ne pouvant pas s'adapter techniquement à l'extension des consignes de tri de continuer leur activité pour les flux à trier déjà existants (PET, PE, PP par exemple), tout en générant un flux en mélange pour le résiduel non « triable » avec les installations du site, qui sera ensuite retrié dans un autre centre possédant des machines ainsi qu'une organisation adaptée de la chaîne de tri.

Cette solution permettrait de récupérer les plastiques biosourcés dans ce flux en développement grâce à de nouvelles machines de tri optique plus performantes que celles utilisées actuellement dans les centres de tri. Néanmoins, des interrogations existent sur la possibilité d'imaginer une stratégie de tri sur un flux dont on ne connaît pas la composition à l'avance .

4.3.3 Recyclage mécanique du PLA

4.3.3.1 Techniques de recyclage mécanique du PLA

Le recyclage mécanique du PLA, dont les étapes sont présentées Figure 29, peut paraître relativement simple et requiert peu d'investissement, *a priori*. La qualité du recyclage va dépendre du degré d'impuretés, du degré de dégradation, et de la présence de composés moléculaires de faible poids. Les polymères sont sujets à l'influence d'agents dégradants tels que l'oxygène, la lumière, les contraintes mécaniques, la température et l'eau, qui peuvent affecter leur stabilité et leurs propriétés en modifiant les performances thermiques, viscoélastiques et mécaniques des matières plastiques. Cela pose problème par exemple pour la fabrication de films fins, qui demandent une bonne qualité optique et des propriétés mécanique et barrière (Badia et Ribes-Greus 2016). De plus, les plastiques présents dans les flux de déchets peuvent être contaminés par des polluants organiques et inorganiques ou des éléments physiques indésirables, qui doivent être séparés sans endommager le matériau.

Il est donc nécessaire de développer une procédure de recyclage adéquat et tester les produits recyclés comme suit afin de s'assurer de la qualité du produit (Badia et Ribes-Greus 2016) :

- *Simuler des étapes du recyclage mécanique ;*
- *Suivre l'évolution de la structure et de la morphologie du polymère (par chromatographie d'exclusion stérique, résonance magnétique nucléaire, spectrométrie, DSC, analyse thermique) ;*
- *Extraire et analyser les composés de faibles masses molaires (dans le secteur alimentaire) ;*
- *Caractériser par chromatographie et spectrométrie.*

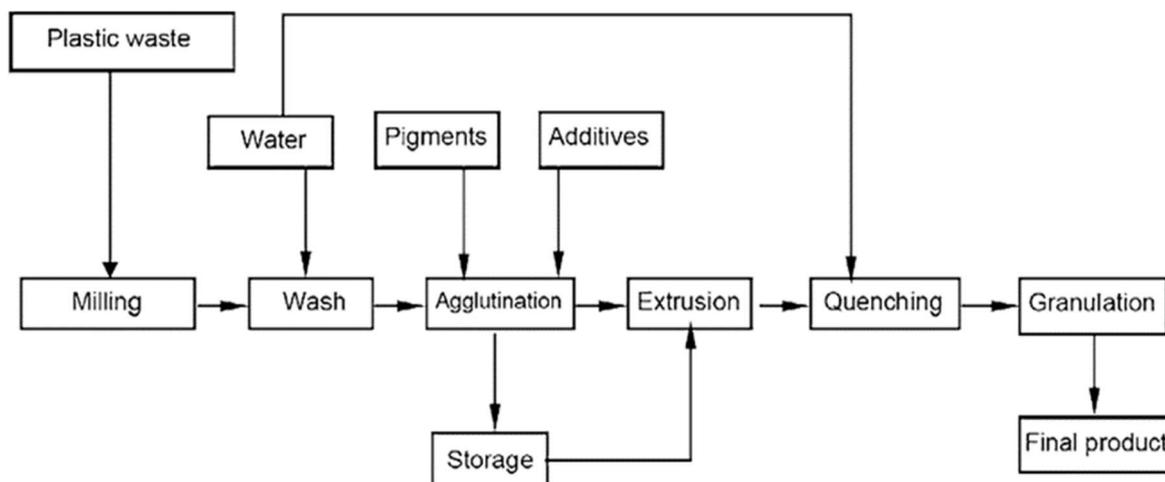


Figure 29 : Schématisation des étapes du recyclage mécanique du PLA (Piemonte, Sabatini, et Gironi 2013).

Lors du recyclage matière, le plastique est soumis à une étape de broyage, il peut être lavé et séché, puis il est fondu et extrudé, afin de retrouver une forme de granulés prêts à être utilisés de nouveau.

Différentes méthodes de recyclage du PLA sont présentées dans le Tableau 18 (Niaounakis 2019). Bien qu'il soit nécessaire de traiter un PLA sec pour éviter la rupture des chaînes, le séchage est rendu difficile par le caractère hygroscopique du PLA : celui-ci a tendance à absorber plus ou moins d'eau selon la température et l'humidité du milieu ambiant. Par exemple, pour un séchage optimal sans

endommagement du matériau, le PLA non cristallin peut être séché à 45°C pendant 4 heures et le PLA cristallin à 90°C pendant 2 heures (Wendelin, 2007).

Tableau 18 : Méthodes de recyclage mécanique reportées dans différents brevets (Niaounakis 2019).

Biopolymers	Apparatuses/Methods	Processing conditions
PLA	Mixing/grinding/crystallizing/drying (one-stage EREMA PC reactor or one- or two-stage VACUREMA reactor used); transferred to screw injection molding machine	$T_g < T < T_m$; pref. 90–110 °C
PLA, PGA, PLAGA, co-CL	Milling to chips/grinding in knife mill (particles av. size < 6 mm); < 25 wt% particles have a size < 1 mm by the grinding step only	-
PLA	Grinding as preliminary step for further processing (depolymerization)	-
PLA	"	-
PLA	Drying; recrystallization (2–4 ascending temperature gradients)	20–140 °C (pref. 30–110 °C), 5–100 min (pref. 30 min)

4.3.3.2 Traitement thermomécanique du PLA

Badia et Ribes-Greus (2016) ont étudié la dégradation thermomécanique causée par le recyclage, en effectuant plusieurs cycles d'injection, sans préciser l'usage effectif ou non d'agents stabilisants pour chaque cycle de mise en œuvre. Les chaînes de polymère sont soumises à des températures supérieures à la température de fusion du PLA, températures susceptibles de provoquer la rupture des chaînes, diminuant ainsi leur poids moléculaire. La présence d'eau et de méthanol au début du processus affecte également les propriétés du polymère, qui subit des ruptures des chaînes.

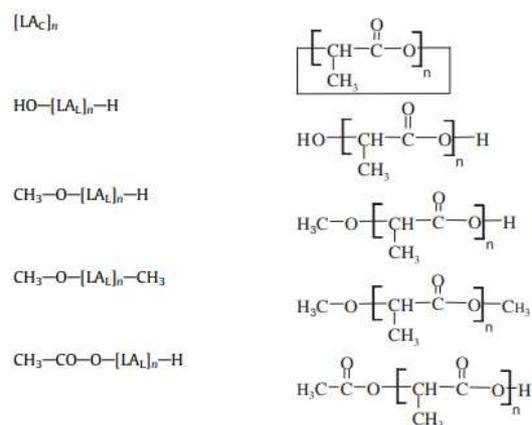


Figure 30 : Oligomères détectés par spectrométrie de masse dans le PLA recyclé (Badia et Ribes-Greus 2016).

Cette étude montre aussi l'évolution de la structure et de la composition du matériau à base de PLA, qui peut comprendre les oligomères présentés dans la Figure 30. A chaque cycle de recyclage, on observe une diminution de la concentration de HO-[LA]_n-H et de [LAc]_n cyclique ainsi qu'une augmentation de CH₃-O-[LA]_n-H. Comme illustrée dans la Figure 31, la dégradation du PLA se fait par réaction d'hydrolyse et d'estérification avec respectivement du H₂O et du CH₃OH, suivie par des réactions d'estérification intramoléculaires et intermoléculaires conduisant à la formation

d'oligomères hétérogènes. Les oligomères cycliques sont formés par réaction d'estérification intramoléculaire en milieu de chaîne, ceux linéaires par réaction en fins de chaînes. Enfin se produisent des réactions à partir de radicaux présents à cause de l'oxygène ; elles vont entraîner la rupture aléatoire des chaînes et donc la dégradation du polymère (Badia et Ribes-Greus 2016).

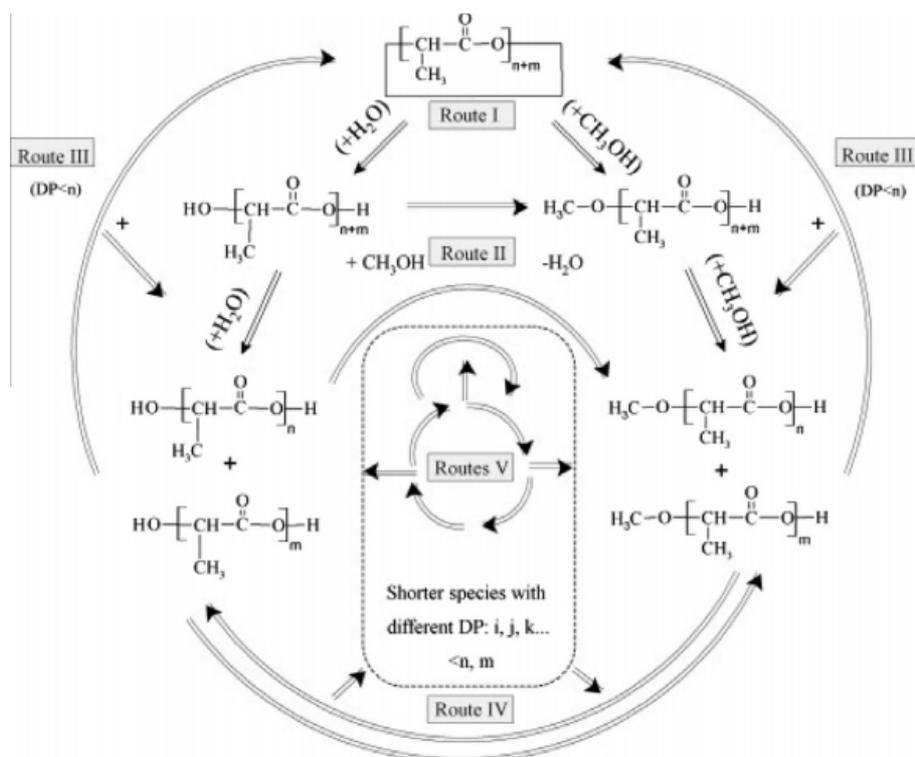


Figure 31 : Différentes voies de dégradation chimique du PLA (Badia et Ribes-Greus 2016).

L'étude de ce processus de dégradation peut se faire par analyse topographique. Au microscope électronique à balayage (MEB), il est possible d'observer des changements dans la structure du PLA vierge re-extrudé : la surface apparaît moins lisse et plus susceptible de se rayer. Un échantillon de PLA soumis à plusieurs étapes de cycles thermo mécaniques peut présenter une variation du taux de cristallinité, qui dépend de la distribution en énantiomères D et L avec, comme conséquence, une évolution potentielle des propriétés mécaniques (Badia et Ribes-Greus 2016). Le module d'Young n'est pas modifié de manière significative, tout comme la contrainte en traction et la contrainte à la rupture. En revanche, durant les cycles d'extrusion, l'indice de fluidité varie, modifiant les propriétés mécaniques macroscopiques, avec une baisse de la résistance au choc. Après 10 cycles d'extrusion sur du PLA, sans ajout de stabilisant, on note une réduction de 5,2% de la résistance à la traction, une réduction de 2,4% de la déformation en traction et de 20,2% de la résistance au choc (Żenkiewicz et al. 2009). La viscosité, quant à elle, diminue fortement, de 3960 Pa.s à 713 Pa.s après seulement un cycle d'injection (Soroudi et Jakubowicz 2013). Concernant les propriétés thermiques, après 5 cycles thermomécaniques, la température de transition vitreuse reste inchangée, la température de fusion diminue de manière négligeable et la température de cristallisation diminue de 10°C (Badia et Ribes-Greus 2016).

Pour pallier ces problèmes de dégradation et de perte de propriétés mécaniques, le PLA peut subir des traitements thermiques (Badia et Ribes-Greus 2016). Ils permettent d'augmenter le taux de cristallinité

qui a diminué durant les étapes de recyclage matière, et donc d'agir sur le module d'Young, la limite élastique et la ténacité.

4.3.3.3 Ajout de stabilisants au PLA

De manière générale, sans ajout de stabilisant, les propriétés mécaniques du PLA se dégradent à chaque nouvelle extrusion et le PLA recyclé ne présente plus les qualités lui permettant de s'affranchir d'être mélangé à un polymère vierge pour pouvoir être valorisé. Ainsi, sans stabilisant ajouté, le PLA recyclé ne peut être réutilisé qu'en mélange avec au minimum 50% de PLA non recyclé, pour des applications non alimentaires (Brüster et al. 2016). Des études ont donc été menées sur la stabilité des PLA dans lesquels sont ajoutés des additifs tels que des plastifiants et des stabilisants.

4.3.3.3.1 Ajout de polyéthylène glycol (PEG) dans un PLA plastifié

Lors des cycles d'extrusion et compression, un PLA plastifié (pPLA) avec du PEG est fragilisé. On observe la scission des chaînes de PLA, la cristallisation, la diminution des phases de PEG en inclusion et la fissuration du PLA, responsable de la fragilisation du pPLA, ce qui le rend inutilisable (Brüster et al. 2016). Scaffaro et al. (2011) ont analysé la dégradation de PLA avec 8% d'additif (nature non précisée) lors des cycles d'injection et d'extrusion : la plus grosse dégradation est la scission des chaînes provoquant l'affaiblissement des propriétés mécaniques. Dans le cas du pPLA, les propriétés mécaniques chutent drastiquement entre le premier cycle et le troisième, le plastique perd en ductilité et en dureté avec une baisse d'environ 10% et devient fragile, le module d'Young quant à lui reste constant. La scission des chaînes est deux fois plus importante pour le pPLA que pour le PLA (Brüster et al. 2016).

L'ajout de stabilisant permet de pallier ces problèmes de dégradation en conférant à la chaîne de polymère une certaine stabilité par neutralisation des radicaux. En effet, comme décrit précédemment pour expliquer les changements structuraux du PLA, des réactions radicalaires ont lieu à cause de la présence d'oxygène et conduisent à la rupture des chaînes. Ainsi, des stabilisants tels que la 1-4 dianthraquinone, le peroxyde de benzol ou encore la tropolone, sont utilisés pour stabiliser la température de transition vitreuse, la contrainte à la rupture ou encore la viscosité (Badia et Ribes-Greus 2016).

4.3.3.3.2 Ajout de liquides ioniques dans du PLA seul

Une étude du New Jersey Institute of Technology a été publiée sur l'utilisation de deux liquides ioniques à base phosphonium comme stabilisants et lubrifiants du PLA. Il a été montré qu'un liquide ionique contenant des anions de tétrafluoroborate, le trihexyl tétradécyl phosphonium tétrafluoroborate [THTDP][BF₄], entraîne une plus haute stabilité thermique, un plus faible coefficient de friction et donc un plus haut pouvoir lubrifiant. Le liquide ionique contenant des anions décanoate, le trihexyl tétradécyl phosphonium décanoate [THTDP][DE], agit plutôt comme plastifiant en diminuant la fragilité et le module en flexion. Les structures des liquides ioniques sont présentées dans la Figure 32. La stabilité thermique des différents mélanges est déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG) présentée dans la Figure 33 (Park et Xanthos 2009). On remarque que les deux liquides ioniques agissent différemment sur la dégradation du PLA. Avec le liquide ionique à base de phosphonium tétrafluoroborate, le PLA gagne en stabilité thermique, alors qu'avec celui à base de phosphonium décanoate, le PLA se dégrade à plus basse température.

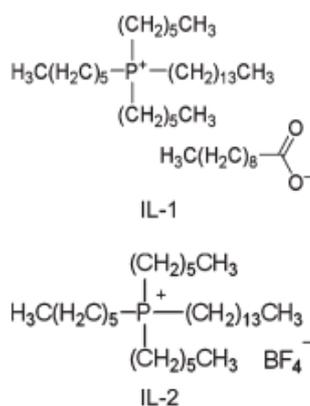


Figure 32 : Structures chimiques des liquides ioniques à base de phosphonium decanoate (IL-1) et de phosphonium tetrafluoroborate (IL-2) (Park et Xanthos 2009).

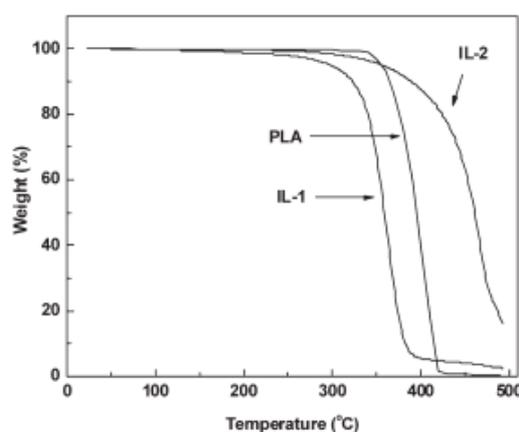


Figure 33 : ATG du PLA brut, du PLA avec le liquide ionique IL-1 et le liquide ionique IL-2 (Park et Xanthos 2009).

Les deux études précédentes montrent que le choix du liquide ionique est un facteur clé dans l'obtention des propriétés mécaniques recherchées.

4.3.3.3.3 Ajout de liquides ioniques dans du PLA mélangé à du PBAT

Une étude a été menée par Livi et al. (2015) sur un mélange de plastique biodégradable de PBAT/PLA avec 16%wt de lignine dans le PLA et 1%wt de liquide ionique phosphonium dans le PBAT, afin de déterminer les changements dans le comportement mécanique et les propriétés barrière du mélange. Le PLA étudié est un PLA amorphe de NatureWorks avec 4,25% de D-lactide, et les quatre liquides ioniques diffèrent par leurs masses molaires et les anions utilisés. Il a été observé, en microscopie électronique en transmission (MET), que la présence de lignine dans le PLA augmente la dispersion de la phase de PLA dans le PBAT sous forme de nodules de PLA de plus petites tailles, ce qui a pour effet de stabiliser le mélange en améliorant sa compatibilité. Il a également été montré que l'utilisation de certains liquides ioniques modifie la structure microscopique du matériau et améliore sa stabilité thermique, en jouant sur sa température de dégradation. Dans cette étude, mélanger un liquide ionique et de la lignine dans un matériau de PLA/PBAT augmente ses performances mécaniques et ses propriétés barrière.

4.3.3.3.4 Ajout de liquides ioniques dans du PLA mélangé à du PET

Une récente étude a permis de mettre en évidence les conséquences néfastes de la présence de PLA dans les flux de PET. Le mélange PET/PLA a pu être compatibilisé avec de l'éthylène-butyle acrylate-glycidyle méthacrylate (E-BA-GMA) (Gere et Czigany 2020).

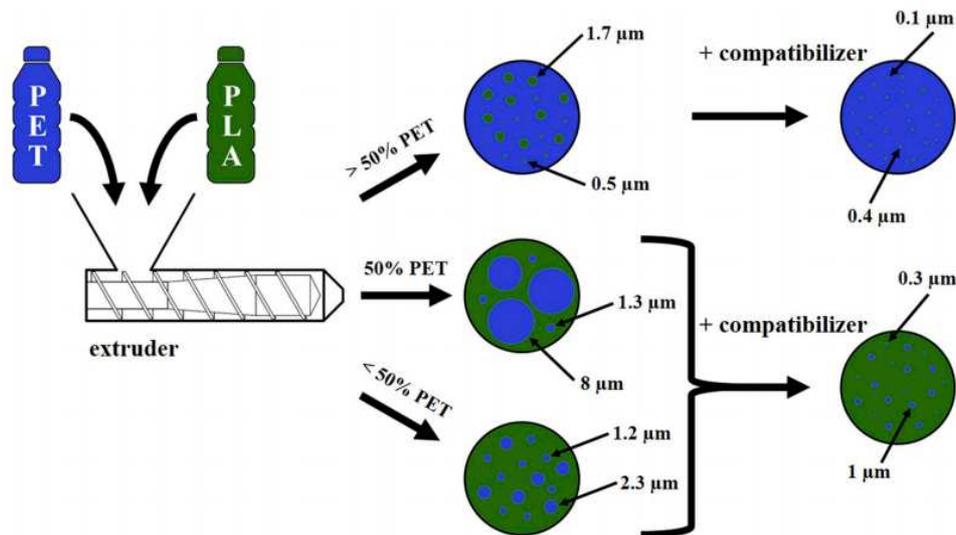


Figure 34 : Effet de l'ajout de E-BA-GMA dans un mélange de PLA/PET extrudé (Gere et Czigany 2020).

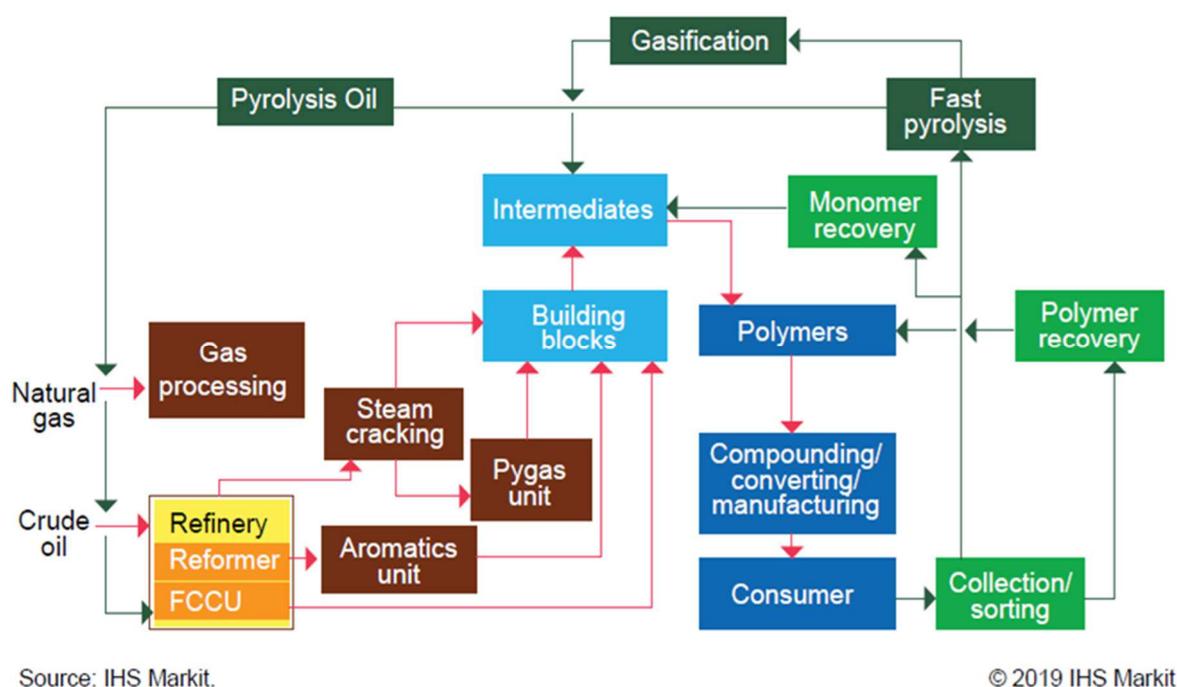
Ces travaux montrent non seulement l'impact d'une contamination du PLA dans le PET, mais aussi l'impact du PET dans le PLA. Les 22 mélanges étudiés contiennent de 0 à 100% de PLA. Tous les mélanges sont extrudés, subissent une trempe et sont moulés par injection. Le E-BA-GMA, ajouté au mélange comme agent réactif, contient un groupe fonctionnel époxy qui réagit avec les groupes OH du polyester à l'état fondu pour former des copolymères à l'interface. Il a été conclu que l'ajout de E-BA-GMA entraîne une baisse de la valeur du module d'Young, une augmentation de la dureté et de l'élongation avant rupture et une meilleure dispersion de la phase minoritaire dans la matrice comme schématisé dans la Figure 34. Il a également été mis en évidence que l'ajout de E-BA-GMA augmente la stabilité thermique du mélange par réduction du nombre de fonctions acides carboxyliques en fin de chaîne des polyesters (Gere et Czigany 2020). Cette recherche montre une solution possible pour recycler mécaniquement du PET contaminé par du PLA avec ajout d'un agent compatibilisant augmentant la stabilité thermique et les propriétés mécaniques. Il pourrait être intéressant de compléter cette étude pour valider la valorisation de ce PET compoundé, en conditions réelles d'utilisation (fabrication de bouteilles, vérification et respect des critères d'alimentarité).

Dans les mélanges de polymères non miscibles, les composants contiennent souvent des groupes fonctionnels réactifs, (hydroxyl, amine, acide carboxylique), donc des polymères avec des groupes réactifs (epoxy, oxazoline, acide carboxylique, ...) peuvent être utilisés comme des agents améliorant la miscibilité (compatibilisant réactif). Les groupes fonctionnels du compatibilisant réagissent avec les groupes fonctionnels des composants du mélange pour former des copolymères qui vont stabiliser le mélange.

4.3.4 Recyclage chimique

Le « recyclage chimique » est le terme général utilisé pour décrire des technologies où les déchets plastiques issus de la post-consommation sont transformés en produits chimiques de valeur, utilisés comme matières premières pour l'industrie chimique. Ces technologies comprennent la pyrolyse, la gazéification, la dépolymérisation chimique, le craquage catalytique et le reformage, et l'hydrogénation, comme illustré Figure 35. Avec le recyclage chimique, les déchets plastiques sont transformés en monomères, oligomères et hydrocarbures supérieurs qui peuvent être utilisés pour produire des polymères vierges et créer de nouveaux articles en plastique, de valeur égale ou supérieure (*up-cycling*).

De nouvelles technologies ont été mises au point pour le recyclage chimique et plusieurs installations pilotes en Europe développent actuellement de nouveaux procédés de recyclage des déchets plastiques. Les impacts environnementaux et économiques de ces technologies doivent encore être évalués, car elles n'ont pas encore été étendues à l'échelle industrielle.



Source: IHS Markit.

© 2019 IHS Markit

Figure 35 : Schéma simplifié du recyclage chimique des plastiques, d'après IHS Markit (2019) <https://ihsmarkit.com>.

De plus, comme il s'agit de procédés relativement nouveaux, le recyclage chimique doit être conceptualisé dans la législation, de sorte que le matériau de sortie soit clairement défini et distingué de la récupération d'énergie.

Le recyclage chimique doit être considéré comme un procédé complémentaire au recyclage mécanique lorsque celui-ci s'avère inefficace dans le cas de plastiques difficiles à recycler, c'est-à-dire de déchets mal triés, multicouches ou fortement contaminés. Conjointement, la réduction à la source, l'amélioration de la collecte de déchets recyclables et l'augmentation de la recyclabilité au travers de l'éco-conception devraient rester les priorités afin d'augmenter les taux de valorisation des plastiques (ADELPHE 2017).

4.3.4.1 Recyclage chimique du PLA

4.3.4.1.1 Hydrolyse

Durant le recyclage chimique par hydrolyse, le PLA est chauffé à haute température pour produire de l'acide lactique, qui peut ensuite être polymérisé en PLA de haut poids moléculaire. L'hydrolyse du PLA ne nécessite pas forcément de catalyseur ou de solvant. Pour réduire le temps de réaction (Cristina et al. 2016), on peut opérer à haute température et haute pression (diminution du temps de réaction de 80 à 45 minutes avec une augmentation de température de 180°C à 190°C). Cette méthode, simple et économique, date des années 90. D'après les premiers brevets parus, le PLA peut être chauffé entre 100°C et 200°C dans un réacteur à haute pression, de manière à obtenir un taux de conversion compris entre 70% et 100% (Piemonte, Sabatini, et Gironi 2013).

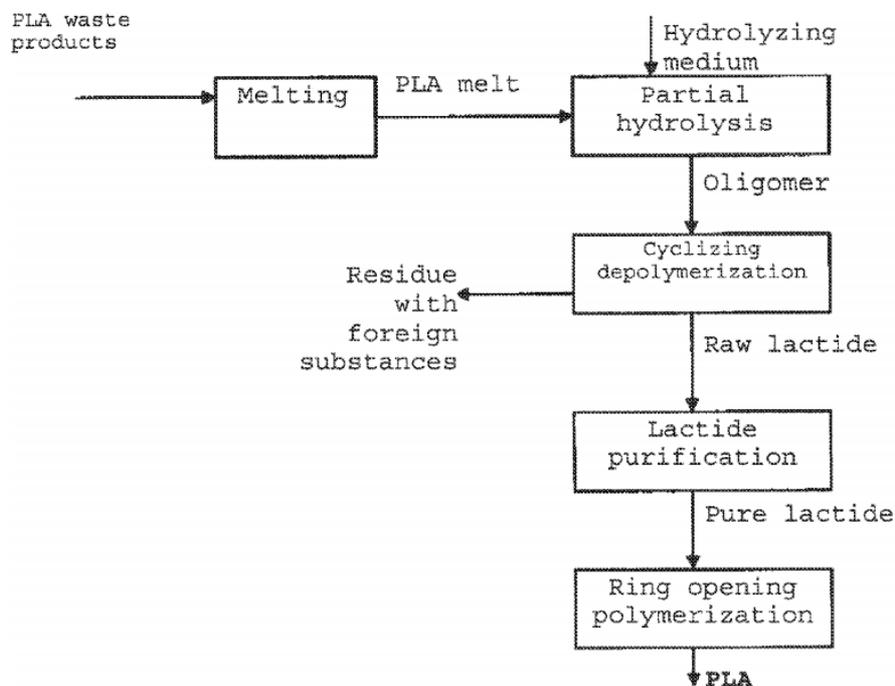


Figure 36 : Production de PLA par ouverture de cycles à partir de déchets de PLA (Hagen 2014).

La Figure 36 illustre les étapes de production d'un PLA par hydrolyse de déchets de PLA. Dans un premier temps, le PLA est fondu et subit une hydrolyse qui va conduire à une dégradation partielle avec formation d'oligomères. La suite de la dépolymérisation conduit à la formation de lactide. A cette étape, il est possible que des résidus soient également formés. Les lactides sont purifiés par distillation ou recristallisation, ou directement polymérisés par ouverture de cycle pour former de nouveaux polylactides.

Noboru a étudié l'hydrolyse du PLA à des températures relativement basses et des temps courts pour récupérer de l'acide lactique (Noboru 2006 - brevet Japonais). Il s'agit d'une dépolymérisation catalytique en milieu aqueux, avec comme catalyseurs, un oxyde, un carbonate ou un hydroxyde. Les valeurs des temps et températures ainsi que le détail des catalyseurs ne sont pas communiqués en anglais. A noter que les étapes de purification sont cruciales dans ce type de procédé et à étudier expérimentalement dans le détail.

4.3.4.1.2 Dépolymérisation thermique du PLA

Parmi les méthodes de recyclage chimique, on peut citer la dépolymérisation thermique (Figure 37 et Figure 38). Elle s'effectue à 200-250°C en présence d'un catalyseur tel que le zinc, l'aluminium ou le titane, et nécessite plusieurs étapes de purification (Piemonte, Sabatini, et Gironi 2013).

Par exemple, les matières premières de PLA sont chauffées autour de 190°C dans un four, au-dessus de leur température de fusion puis pompées dans un réacteur de dépolymérisation maintenu à une température de 200°C et à une pression de 0,1 bar. Le Ti(II) éthyl-hexanoate est ajouté pour faciliter la réaction de transformation du PLA en lactides jusqu'à un taux de conversion compris entre 80% et 90%. Des vapeurs de lactides sont émises et collectées. Les impuretés ne se vaporisent pas, restent dans le réacteur et sont soustraites régulièrement (Narayan, Wu, et Criddle 2013).

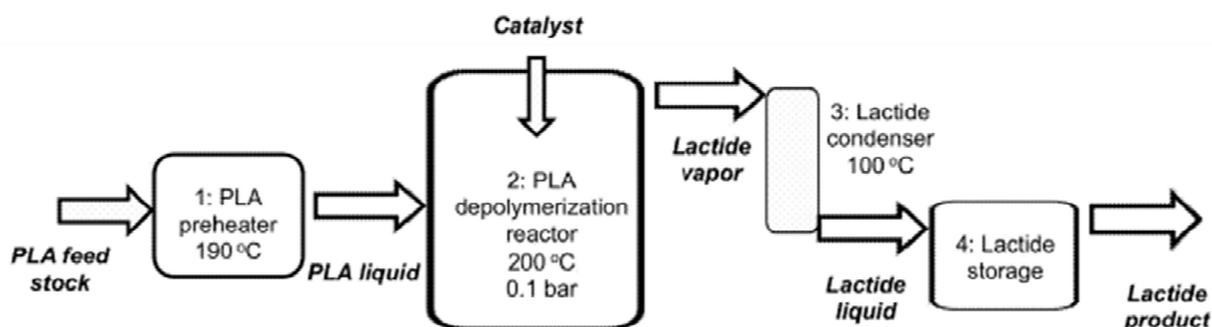


Figure 37 : Schématisation des étapes de dépolymérisation thermique du PLA (Narayan, Wu, et Criddle 2013).

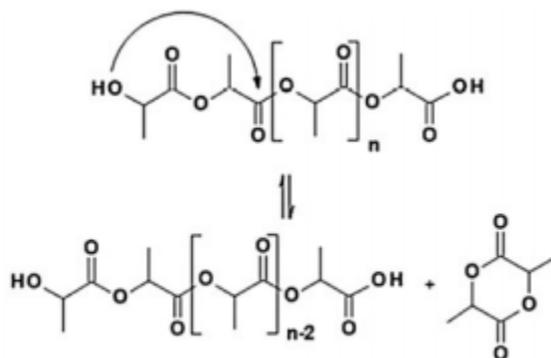


Figure 38 : Réaction de dépolymérisation thermique du PLA (Piemonte, Sabatini, et Gironi 2013).

Toyo Seikan Co., une entreprise Japonaise de fabrication d'emballages divers dont des bouteilles en plastique, a déposé en 2019 deux brevets sur la dépolymérisation thermique du PLA. La méthode décrite dans ces brevets consiste en la dépolymérisation du poly(acide lactique) dans une extrudeuse avec un catalyseur à une température ne dépassant pas 270°C. Le mélange est ensuite évacué dans une chambre de ventilation à 250-330°C dans laquelle vont se former des vapeurs de lactides qui pourront être récupérées (Ito et Taguchi 2019).

Un brevet plus ancien, publié en 2015, a été déposé par l'entreprise d'ingénierie biologique chinoise Xiaogan Esun New Material Co. L'objectif est de récupérer des lactides purifiés à partir de déchets d'acide polylactique. Le PLA est broyé, lavé puis filtré pour retirer les impuretés et enfin séché. Le PLA prétraité est ensuite extrudé à l'état fondu et introduit dans une cuve de pré-dépolymérisation. Les réactions de rupture de chaînes ont lieu entre 180°C et 250°C en présence d'un catalyseur, par exemple l'oxyde de zinc, afin d'atteindre une masse molaire moyenne en nombre inférieure à 5000 g.mol⁻¹. Cette étape dure entre 1 et 5 heures. Le polyacide lactique est ensuite dépolymérisé entre 150°C et 250°C à une pression comprise entre -0,1 et -0,09 MPa pour produire des lactides. Les lactides sont purifiés pour obtenir du lactide avec une pureté supérieure à 99,5% (Y. Yang 2012).

On peut également citer le brevet de Haruo (2007) sur la mise au point d'un procédé de dépolymérisation thermique du PLA avec de l'hydroxyde d'aluminium à une température de 320°C pour récupérer des lactides (Haruo et al. Brevet No. KR20070009625, 2007).

4.3.4.1.3 Alcoololyse

Le PLA peut être dépolymérisé par méthanolyse ou éthanolyse pour être converti en monomères utiles à sa repolymérisation. Cependant, pour avoir un bon rendement, il est préférable d'ajouter un catalyseur lors de l'étape de transestérification. Il est intéressant de noter que, dans les mêmes conditions, le PLA se dégrade plus rapidement que le PET, ce qui fait que ce procédé de dépolymérisation peut être utilisé pour séparer les mélanges de PLA et PET. La Figure 39 schématise la réaction d'alcoololyse en présence d'acétate de zinc utilisé comme catalyseur.

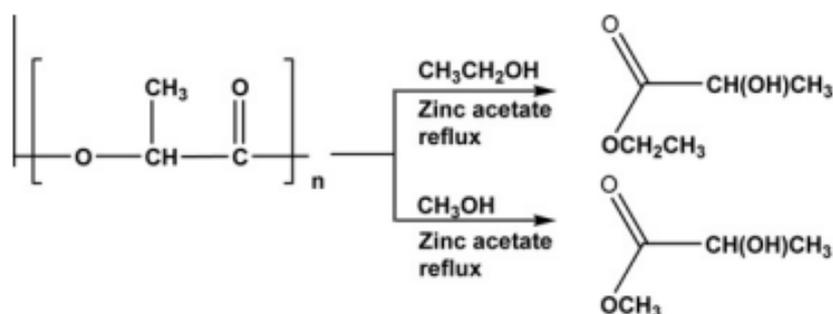


Figure 39 : Réaction d'alcoololyse du PLA (Carné Sánchez et Collinson 2011).

D'après Srinivasan et Greweel (2006), les ondes ultrasonores facilitent la dépolymérisation du PLA post consommation dans le méthanol, avec du carbonate de potassium K₂CO₃ et de l'hydroxyde de sodium NaOH comme catalyseur. La solution est maintenue entre 30°C et 90°C pour convertir le polyacide lactique en acide lactique qui est ensuite isolé et purifié. Le temps de dépolymérisation est de 10 min. pour 1 g de PLA avec 0,5 g de catalyseur à une température comprise entre 55°C et 75°C, ce qui est inférieur à d'autres méthodes de dépolymérisation citées ci-dessus. Les temps peuvent être écourtés avec l'augmentation de la température ou de la concentration en base.

4.3.4.1.4 Mélange PLA avec d'autres polymères et additifs

Dans le but d'augmenter les propriétés mécaniques du PLA, on peut également incorporer dans le PLA recyclé des polymères tels que le PBAT, le PET, le PBS et le PE avec, si besoin, l'ajout d'un agent compatibilisant approprié. Il existe également des études prospectives dans lesquelles on étudie l'influence de fibres et/ou particules, sans forcément viser une application *a priori*.

4.3.4.1.4.1 Dépolymérisation du PLA mélangé avec d'autres polymères

Galactic S.A, une entreprise de biotechnologies dans le secteur de l'alimentaire, de la santé et de l'industrie chimique, et spécialisée dans la fermentation de l'acide lactique, a déposé plusieurs brevets sur le recyclage chimique du PLA seul ou mélangé à d'autres polymères. En 2012, l'entreprise a déposé un brevet concernant le recyclage chimique de mélanges de polymères avec du PLA qui consiste en une étape de broyage en atmosphère sèche ou humide, de manière à augmenter la surface spécifique et obtenir un ratio masse/volume compris entre 0,05 et 1,4 t/m³, suivi de la dissolution du mélange de polymères dans un solvant du PLA et de la récupération des polymères non dissous. Le PLA est ensuite récupéré pour subir une réaction d'hydrolyse avec catalyseur (type acide Lewis, molécules de la famille des guanidines...) à une température comprise entre 80°C et 180°C de manière à obtenir un lactide (voir Figure 40).

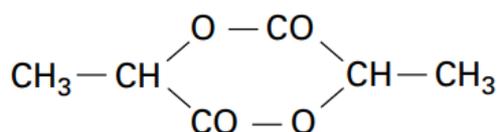


Figure 40 : Formule chimique d'un lactide (Lamartine & Scharff, 1998).

Un autre brevet de Galactic S.A. datant de 2010 s'intéresse également au recyclage chimique du PLA, seul ou mélangé, par une réaction d'alkoolyse, dans le but d'obtenir de l'acide lactique de haute qualité ne nécessitant pas d'étape de purification, avec un bon rendement, tout en réduisant les coûts énergétiques. De la même manière que pour le recyclage par hydrolyse, le matériau est broyé puis dissout pour le séparer des impuretés. Le Tableau 19 montre que la dissolution d'un mélange de PLA dans le lactate d'éthyle permet de séparer le PEHD, le PP et le PET qui restent en suspension alors que le PLA est solubilisé. Ensuite, la dépolymérisation s'effectue préférentiellement entre 120°C et 140°C par une réaction d'alkoolyse, qui produit un ester d'acide lactique. Les alcools pouvant être utilisés lors de cette réaction contiennent 1 à 12 atomes de carbone, comme le méthanol, l'éthanol, ou encore le n-butanol. Si sa future utilisation le requiert, l'ester d'acide lactique peut être purifié, par méthode de séparation solide/liquide, cristallisation et extraction (Bogaert 2011). Dans ce même brevet a été étudiée la dépolymérisation d'un PLA contaminé avec 2% de PET. La dissolution est effectuée dans du lactate d'éthyle à 130°C, ce qui permet la séparation des deux polymères. La réaction de dépolymérisation réalisée par la suite conduit aux produits présentés dans le Tableau 20.

Tableau 19 : Dissolution de différents polymères dans le lactate d'éthyle (Bogaert 2011).

Polymère	Ratio en masse de polymère/Lactate d'éthyle	Dissolution	Apparence du mélange
PEHD	1,0	non	En suspension
PP	0,14	non	En suspension
PET	0,37	non	En suspension
PLA	1,0	oui	En solution

Tableau 20 : Produits obtenus après filtration de la solution de PLA dépolymérisé (Bogaert 2011).

H ₂ O (%)	Lactate d'éthyle (%)	Ethanol (%)	Acide lactique (%)
0,11	80,9	18,9	0,07

Galactic S.A. a également développé une méthode pour dépolymériser de manière stéréospécifique un mélange de polymères comprenant du PLA. En effet, lors de la dépolymérisation du PLA, différentes formes diastéréoisomériques peuvent être formées : les monomères D-lactides qui forment le PDLA, les monomères L-lactides qui forment le PLLA et un mélange de L-lactides et de D-lactides que l'on appelle mésolactides et qui forment le PDLA. Or, par exemple, un D-lactide peut être un sous-produit de dépolymérisation de PLLA, ce qui a pour conséquence l'obtention du monomère acide D-lactique non désiré. Ce type de dépolymérisation est dite non stéréospécifique, et peut être schématisée pour le PLLA (Figure 41). La méthode de Galactic S.A. permet d'augmenter les rendements en monomères désirés. Cette méthode consiste en la dissolution puis la séparation des polymères dans un ester lactique. Les fractions de PLA obtenues précédemment sont dépolymérisées avec une étape de transestérification et on obtient des oligomères de masses moléculaires moyennes comprises entre 400 et 5000 uma. Les fonctions alcools réagissant, en présence d'un catalyseur, lors de l'étape de transestérification proviennent de l'ester lactique en solution. Les lactides sont ensuite récupérés en phase vapeur par une étape de cyclisation catalytique, puis condensés et purifiés (P. Coszach, Bogaert, et Willocq 2012).

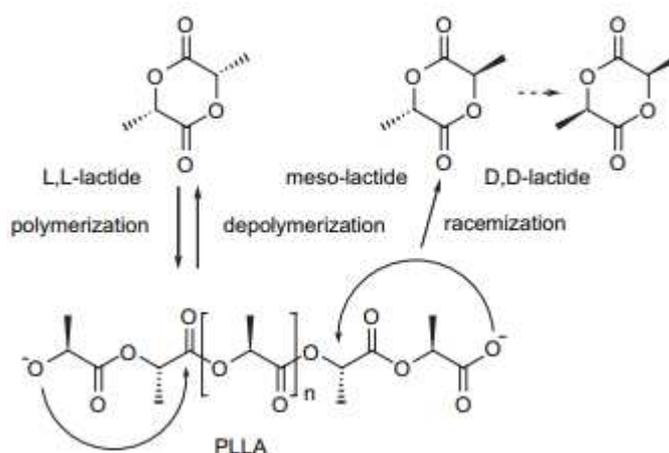


Figure 41 : Schématisation de la polymérisation et de la dépolymérisation du PLLA (Motoyama et al. 2007).

En 2013, l'entreprise a publié un brevet plus général qui détaille comment dépolymériser le PLA mélangé à d'autres polymères. Les étapes sont les suivantes (Philippe Coszach, Bogaert, et Willocq 2013) :

- Dissoudre le PLA dans un solvant pour le séparer des autres polymères (des exemples de solvants sont donnés Tableau 21, page suivante) ;
- Isoler les polymères non solubilisés ;
- Traiter le PLA avec une réaction d'hydrolyse en présence d'un catalyseur afin de transformer le PLA en ester lactique ;
- Purifier l'ester lactique récupéré ;
- Hydrolyser l'ester lactique en acide lactique avec un alcool en présence d'un catalyseur (la guanidine CH₅N₃).

Cette dernière étape peut être réalisée sans catalyseur ni solvant, mais à haute température pour réduire les temps de réaction (Cristina et al. 2016). A 180°C, après 80 minutes de réaction d'hydrolyse, le taux d'oligomères et de dimères est négligeable par rapport au taux de monomères d'acides lactiques obtenus.

Tableau 21 : Solvants reportés dans différents brevets utilisés pour solubiliser un mélange à base de PLA et récupérer d'autres polymères (Niaounakis 2019).

Biopolymers	Solvents	Undissolved polymers
PLA	HFIP/chloroform	PE, PP, PVC, PET
PLA	Lactic acid ester (methyl lactate, ethyl lactate, isopropyl lactate, butyl lactate, hexyl lactate)	PP, PET
PLA	THF, HFIP, acetone, CreaSolv® ⁴ SB, CreaSolv® PC, CreaSolv® MP	LDPE, LLDPE, HDPE, PP, PS, PET, PA, PC/ABS, PPO/PS

D'autres études menées sur le recyclage chimique du PLA en mélange sont détaillées dans la suite de ce rapport, notamment le PLA mélangé avec du PE, du PE linéaire basse densité, du PET et du PBS.

4.3.4.1.4.2 Dégradation et recyclage d'un mélange de PLA/LDPE

Omura et al. (2006) ont étudié la dégradation thermique du PLLA mélangé avec du LLDPE avec un ratio PLLA/LLDPE/MgO en poids de 20:80:1 (wt/wt/wt). Il a été démontré que le PLLA et le MgO n'influencent pas la dégradation du LLDPE et inversement, le LLDPE n'influe pas la dégradation du PLLA. L'oxyde de magnésium MgO sert de catalyseur dans la réaction de dépolymérisation du PLLA, à 250-300°C. Un matériau composé d'un mélange de PLLA et de LLDPE peut se recycler, tel qu'illustré Figure 42. L'étude est axée sur la dégradation du PLLA, et il n'y a pas de caractérisations des produits issus du LLDPE suite aux traitements thermiques avec catalyseur MgO.

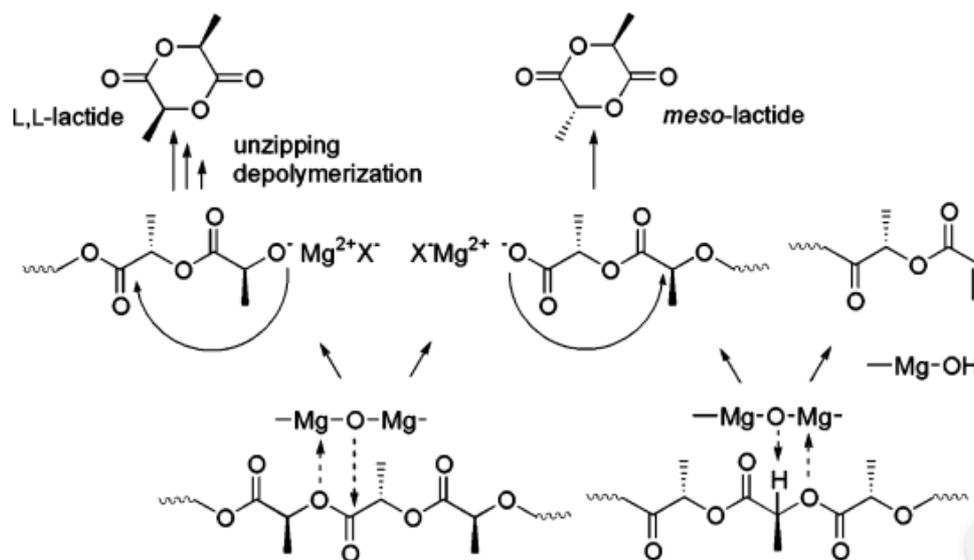


Figure 42 : Schématisation du mécanisme de dépolymérisation du PLLA avec du MgO (Omura et al. 2006).

4.3.4.1.4.3 Recyclage de mélanges PLLA/PE ou PLLA/PBS

Un autre cas de mélange a été étudié, il s'agit du PLLA avec du PE ou du PBS, ce dernier étant utilisé pour apporter de la souplesse au PLLA. Le composite PLLA/PE peut être dégradé sélectivement par la montmorillonite acide K5 (MK5) dans le toluène à 100°C pendant une heure, pour former un oligomère de poids moléculaire adapté à sa polymérisation (200-300 g.mol⁻¹). Lors de cette réaction, le PE reste inchangé. Pour le mélange PLLA/PBS, la dégradation peut aussi s'effectuer dans le toluène (séparation directe par différence de solubilité) mais également en présence de lipases. Le PLLA est ensuite hydrolysé avec de la MK5, qui peut être utilisée au minimum 5 fois sans observer de baisse notable de son activité sur la dégradation du PLLA (Tsuneizumi et al. 2010). Deux méthodes de recyclage chimique du PLLA/PBS sont illustrées sur la Figure 43.

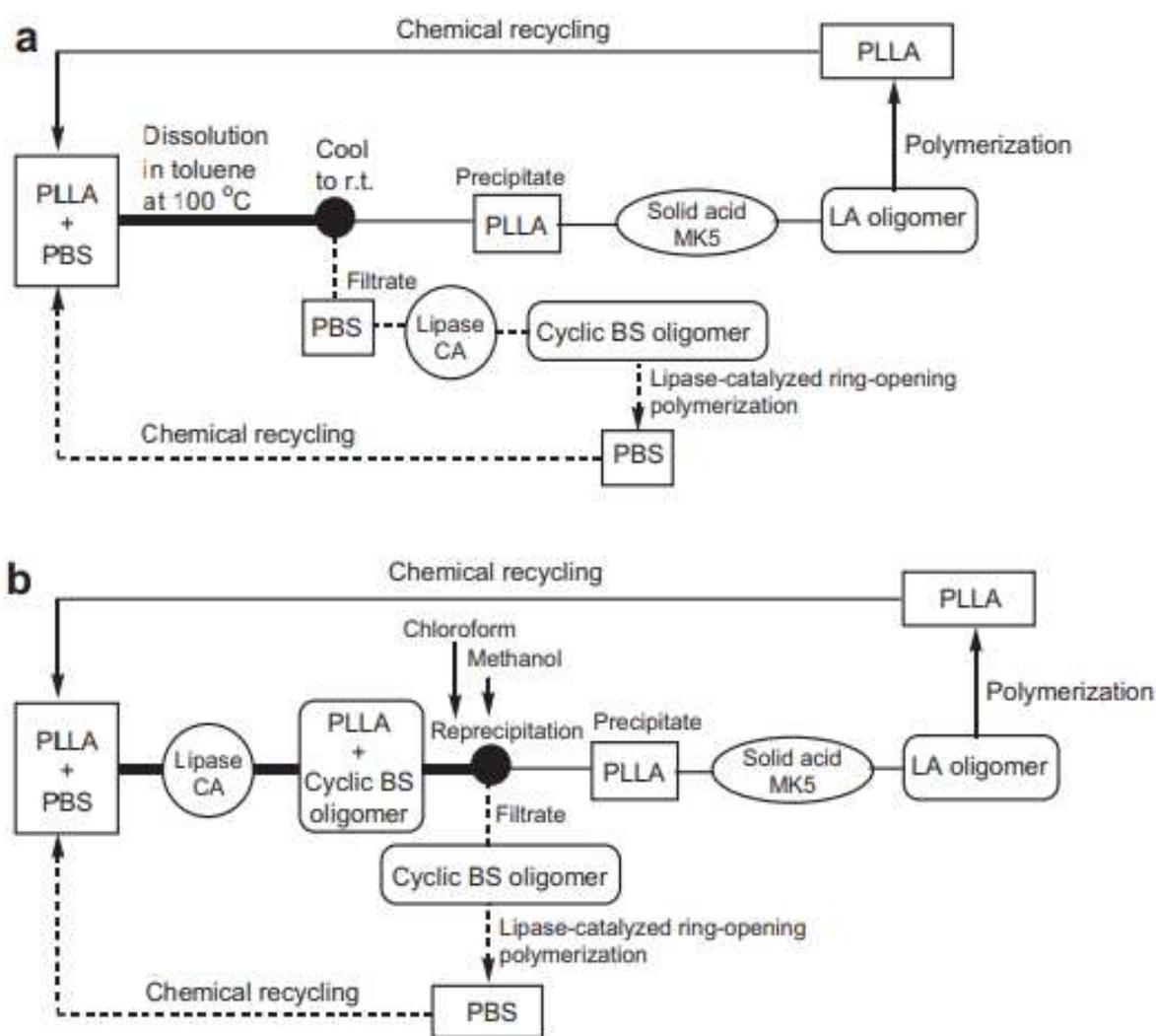


Figure 43 : Schéma de deux voies de recyclage chimique du PLLA/PBS (Tsuneizumi et al. 2010).

4.3.4.1.4.4 Recyclage mélange PLLA/PET

Dans leur article « The selective recycling of mixed plastic waste of polylactic acid and polyethylene terephthalate by control of process conditions », Carné Sánchez et Collinson (2011) montrent qu'un mélange de PLA et PET peut être recyclé chimiquement par réaction de méthanolyse, schématisée dans la Figure 44, avec ajout d'acétate de zinc comme catalyseur. Les produits obtenus lors de cette réaction sont du lactate de méthyle liquide et du PET solide, dont les auteurs n'ont pas analysé l'évolution des masses molaires au cours du traitement.

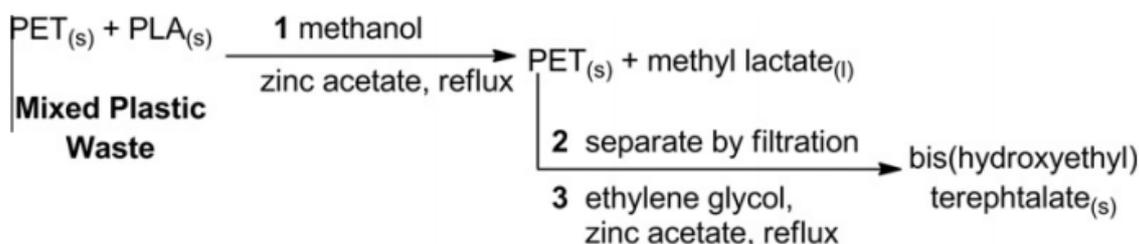


Figure 44 : Processus de séparation et recyclage de déchets de PLA et PET mélangés (Carné Sánchez et Collinson 2011).

Pour conclure, la bibliographie scientifique montre que le recyclage chimique peut permettre d'obtenir des monomères polymérisables pour élaborer du PLA. De plus, des études détaillées précédemment montrent qu'il est possible de recycler chimiquement un PLA mélangé à d'autres polymères tels que le PE, le PBS ou le PET en traitant sélectivement le PLA.

4.3.4.2 Recyclage de polymères biosourcés autres que le PLA

4.3.4.2.1 Recyclage chimique du PHB

Selon le type de dégradation envisagé, le PHB peut produire à différents monomères suivant les types de dégradation envisagés : de l'acide 3-hydroxybutyrique par hydrolyse enzymatique, de l'acide crotonique (CA) par dégradation thermique ou pyrolyse, du méthyl 3-hydroxybutyrate (M3HB) par méthanolyse, et des oligomères cycliques, linéaires ... (Ariffin et al. 2010; X. Song et al. 2018).

Le CA et l'acide 2-penténoïque (2-PA) sont obtenus par dépolymérisation sélective de Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) PHBV en présence de CaO et Mg(OH)₂. L'analyse thermogravimétrique des PHB montre la décomposition complète des PHB sans résidus par pyrolyse (Ariffin et al. 2010).

Contrairement à la pyrolyse, l'hydrolyse peut se faire à basse température, mais les acides organiques utilisés sont difficilement séparables de la solution (Song et al. 2019). En outre, on remarque l'influence du taux d'hydroxyvalérate (HV) dans les échantillons de poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) purifiés étudiés. Un plus haut taux de HV, c'est-à-dire un plus grand nombre d'unités de carbone dans le polymère, induit une plus haute stabilité thermique. De plus, si la température de dégradation augmente, plus d'oligomères sont produits. Les monomères sont, quant à eux, produits préférentiellement à basse température. Or, dans ces conditions, la dégradation est plus lente, c'est pourquoi il a été démontré l'intérêt d'utiliser des catalyseurs (Ariffin et al. 2010). Par exemple, une

étude montre l'effet de l'utilisation de l'oxyde de calcium (CaO) et de l'oxyde de magnésium (MgO) comme catalyseurs de la dégradation des PLLA. Ceux-ci permettent la transformation sélective des PLLA en L,L-lactide à plus basse température (Fan et al. 2004).

Les résultats du Tableau 22 montrent l'efficacité de la dégradation thermique de (PHBV) en présence du catalyseur Mg(OH)₂. Celui-ci augmente le taux de monomères de CA et 2-PA, qui peuvent être facilement séparés grâce à leurs différentes températures de vaporisation. Les monomères de CA peuvent ensuite être copolymérisés avec de l'acide acrylique (AA) pour obtenir des copolymères de P(CA-co-AA) avec de bonnes solubilités dans l'eau et des températures de transition vitreuse assez hautes (Ariffin et al. 2010).

Tableau 22 : Composition des différents PHB obtenus par pyrolyse (Ariffin et al. 2010).

Polymère	trans-CA	cis-CA	Oligomères	2-PA
PHBV-H 12%	60,34	0	32,53	7,13
PHBV-H 12% /Mg(OH) ₂	85,31	0	3,77	10,92

L'étude de la méthanolyse du PHB détaillée par Song et al. et illustrée Figure 46 montre l'obtention à plus de 90% de méthyl 3-hydroxybutyrate (M3HB) de haute qualité en présence d'un catalyseur de Bronsted-Lewis (liquide ionique acide) tel que le FeCl₃, ou le liquide ionique [MIMPS]FeCl₄ dont la formule chimique est représentée Figure 45. Le catalyseur peut être réutilisé plusieurs fois sans affecter les performances du recyclage. L'article ne précise pas comment peut être valorisé le monomère M3HB obtenu par méthanolyse.

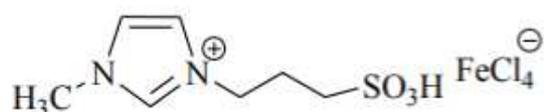


Figure 45 : Formule chimique du liquide ionique [MIMPS]FeCl₄ utilisé comme catalyseur.

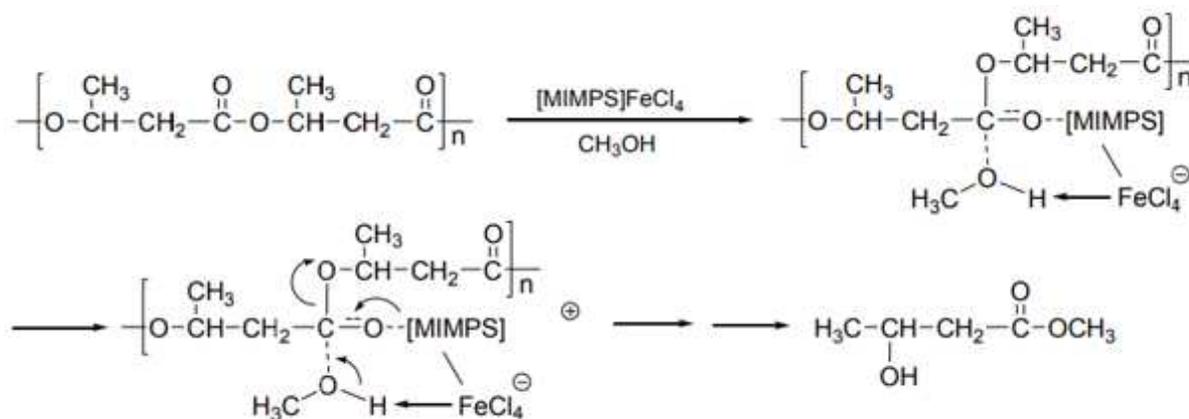


Figure 46 : Mécanisme possible de méthanolyse du PHB en présence de [MIMPS]FeCl₄ (Song et al. 2018).

4.3.4.2.2 Recyclage mécanique du PBS

Lorsque le PBS subit cinq cycles d'extrusion à plus de 190°C, il subit des réactions de ramification et de recombinaison, augmentant la viscosité et la masse moléculaire moyenne en poids. Georgousopoulou et al. (2016) ont étudié l'ajout d'antioxydants Irganox® 1010 et Irgafos® 168. A hauteur de 0,1%, ils permettent d'éviter ce phénomène. En revanche, une concentration en antioxydant de plus de 0,5% a des conséquences néfastes sur les propriétés mécaniques du polymère. Les températures de fusion et de dégradation quant à elles ne sont pas impactées par les cycles d'extrusion, ce qui en fait un polymère potentiellement compatible avec le recyclage mécanique (Georgousopoulou et al. 2016). Il serait cependant intéressant d'effectuer d'autres tests mécaniques pour vérifier la stabilité du PBS à long terme.

4.3.5 Comparaison recyclages chimique/mécanique

Lorsque de nouveaux polymères apparaissent dans les flux de déchets, il faut adapter les techniques de tri et considérer des méthodes de recyclage chimique et mécanique, économiquement viables pour minimiser l'impact environnemental. La Figure 47 permet de visualiser les inconvénients du recyclage chimique comparé au recyclage mécanique. Ce dernier est préférable d'un point de vue environnemental mais il présente cependant l'inconvénient d'amoindrir les propriétés du polymère en le transformant en un matériau de moins bonne qualité. L'enjeu est donc de trouver un processus de recyclage des plastiques biosourcés sans impacter significativement leurs propriétés. Pour cela, il est intéressant d'étudier l'ajout de stabilisants et/ou autres additifs dans les plastiques.

Par ailleurs, le recyclage chimique requiert souvent de hautes températures et consomme beaucoup d'énergie (Niaounakis 2019). De plus, le potentiel de recyclage de certains matériaux polymères est trop faible pour considérer le développement d'unités de recyclage spécifiques (Niaounakis 2019). Par exemple, il y a peu de documentation, articles et brevets, sur le recyclage mécanique des PHAs, et la communauté scientifique préfère étudier leur biodégradabilité. Les PE et PET biosourcés, quant à eux, sont peu présents dans la littérature scientifique car ils peuvent être mélangés dans les flux de PE et PET pétro-sourcés et recyclés sans poser de difficultés spécifiques.

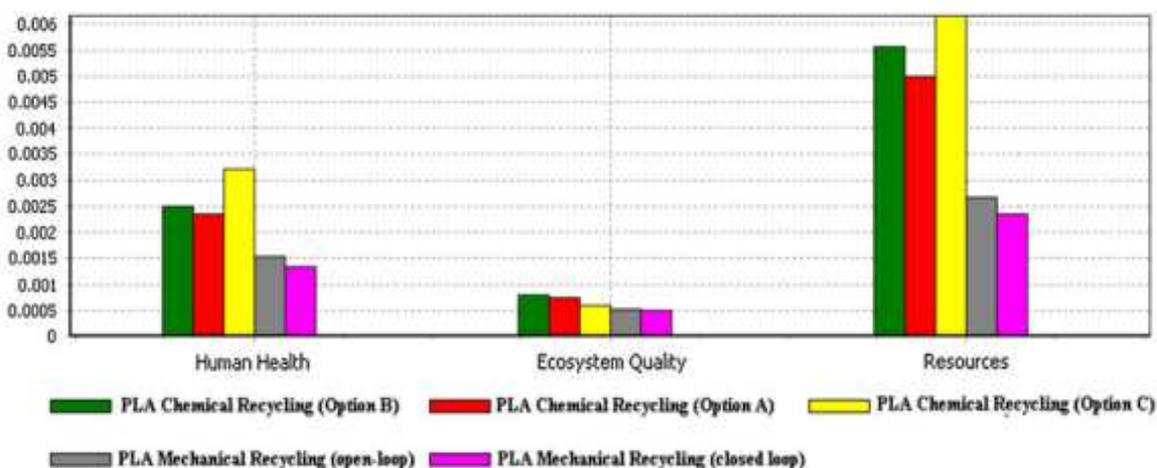


Figure 47 : Comparaison de différentes voies de recyclage – Méthodologie Ecoindicator99 – si indice > 0, effet négatif. 3 options de recyclage chimique testées (Piemonte, Sabatini, et Gironi 2013).

4.3.6 Recyclage biochimique

4.3.6.1 Dépolymérisation bio-catalytique du PLA

Le PLA est le polymère biosourcé, à nouvelle formule chimique, le plus répandu et dont le recyclage par biocatalyse est aujourd'hui très étudié. Sa capacité à être hydrolysé sous l'action d'enzymes a été démontrée, à la fois dans des perspectives de fonctionnalisation (ajout de propriétés nouvelles) (Alessandro Pellis et al. 2016) ou dans des perspectives de recyclage (Takahashi et al. 2004; Jarerat, Tokiwa, et Tanaka 2006).

Takahashi et al. (2004) sont en effet parvenus à dépolymériser, à l'aide d'une lipase, différents isomères du PLA (PDLLA, PDLA, PLLA) jusqu'à l'obtention d'oligomères cycliques pouvant être facilement repolymérisés pour former une résine de PLA vierge, ou pouvant servir comme molécules plateformes pour d'autres types d'applications (cf. Figure 48). Néanmoins, ces résultats ont été obtenus à température élevée (entre 60 et 100°C) et ont nécessité le recours à des solvants organiques. Jarerat, Tokiwa, et Tanaka (2006) ont mis au point une procédure expérimentale permettant de dépolymériser du PLA en conditions plus douces, c'est à dire avec une température comprise entre 40°C et 50°C et sans utilisation de solvant, limitant ainsi l'impact environnemental du procédé.

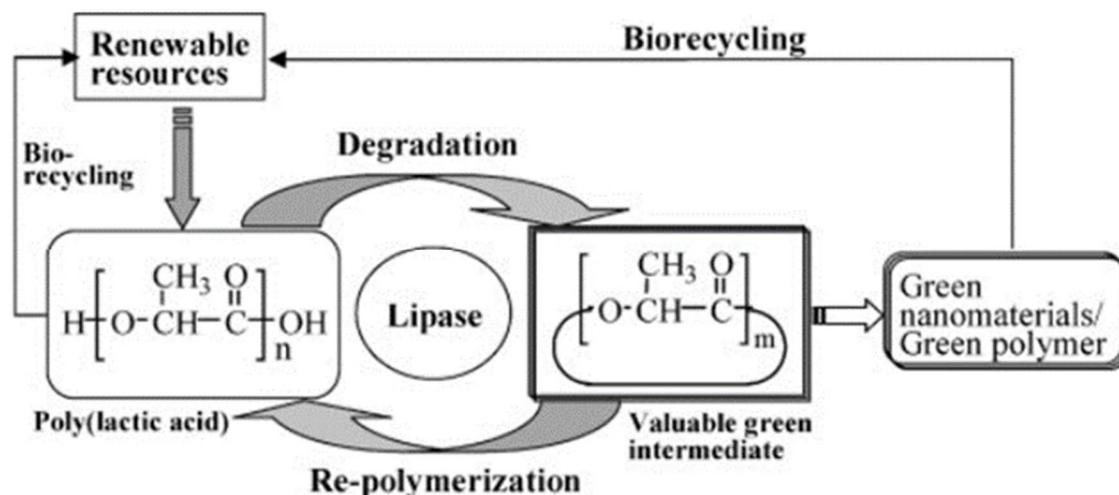


Figure 48 : Recyclage biochimique du PLA (Takahashi et al. 2004).

Le PLA est donc un bon candidat pour la filière en devenir du recyclage biochimique grâce à sa structure aliphatique riche en liaisons esters, facilement hydrolysables, y compris en conditions douces : sans solvant organique et à une température peu élevée. Cette perspective est toutefois limitée par la taille du gisement qui n'assure pas encore la viabilité économique de cette filière.

4.3.6.2 Dépolymérisation bio-catalytique des PHAs

Kaihara et al. (2005) ont démontré pour la première fois la possibilité de recycler par voie biocatalytique des polyesters bactériens de type PHB à l'aide d'une lipase, catalysant à la fois la dépolymérisation mais également la repolymérisation des monomères et/ou oligomères obtenus. Cette dépolymérisation, lorsqu'elle est effectuée dans un solvant organique à 70°C, aboutit à la

formation d'oligomères cycliques directement repolymérisables par la même enzyme. La dépolymérisation du PHB a également été démontrée dans un tampon phosphate à 37°C, avec un temps de réaction plus long et la formation de monomères sous une forme linéaire, aboutissant à un polymère de faible poids moléculaire après repolymérisation. Ces deux mécanismes sont illustrés en Figure 49.

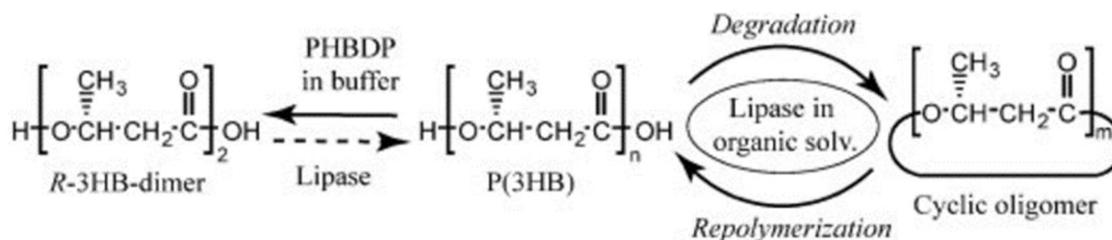


Figure 49 : Recyclage biochimique du PHB (Kaihara et al. 2005).

Les polyhydroxyalkanoates, et plus particulièrement le PHB, possèdent donc la faculté à être dépolymérisés par bio-catalyse dans différentes conditions, permettant une repolymérisation ultérieure plus ou moins efficace selon le procédé utilisé. L'utilisation de solvants organiques permet de diminuer le temps de réaction ainsi que d'améliorer la qualité des oligomères obtenus malgré un impact environnemental alourdi, tandis que le traitement sans solvant permet une repolymérisation plus difficile et un temps de réaction plus élevé. Il convient alors de choisir le procédé le plus performant en prenant en compte les avantages et les inconvénients de chacun. Néanmoins, et au même titre que pour le PLA, tant que le gisement n'atteindra pas une masse critique, la mise en place d'une chaîne industrielle de recyclage biochimique des PHAs semble encore difficile à envisager à l'heure actuelle.

4.3.6.3 Dépolymérisation bio-catalytique du PBS

Le recyclage biochimique des polyesters aliphatiques tels que le PBS et le PBA a été réalisé avec succès grâce à l'utilisation d'une lipase à 50°C dans un solvant organique par Okajima et al. (2003). Cette réaction conduit à la formation d'oligomères cycliques pouvant être repolymérisés avec une diminution importante de sa masse molaire moyenne (cf. Figure 50), l'obtention des monomères constitutifs du polymère ainsi qu'une diminution importante de sa masse molaire moyenne. Le recyclage du PBS est donc possible par extrusion avec catalyse enzymatique, dans la perspective de remplacer les techniques faisant usage de solvants organiques. Cette méthode nécessite également une phase d'optimisation importante pour atteindre une dépolymérisation optimisée, notamment au niveau de la séparation des résidus et de la valorisation des monomères et oligomères obtenus (Jbilou et al. 2015).

Le recyclage du PBS est donc possible par extrusion avec catalyse enzymatique, avec la perspective de remplacer les techniques ayant recours à des solvants organiques. Toutefois, cette méthode nécessite une phase d'optimisation importante pour atteindre une dépolymérisation optimale.

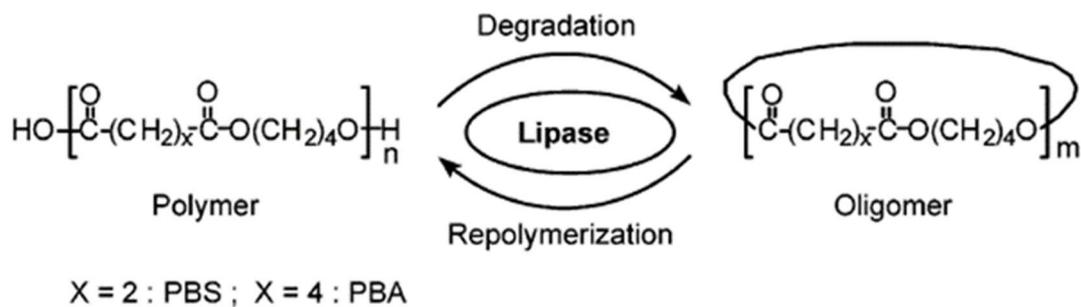


Figure 50 : Recyclage biochimique du PBS (Okajima et al. 2003).

Jbilou et al. (2015) ont étudié l'hydrolyse enzymatique du PBS à l'aide d'une lipase thermostable dans des conditions d'extrusion réactive consistant à intégrer directement l'enzyme dans l'extrudeuse avec le polymère et d'évaluer la quantité de monomères et oligomères libérés, ainsi que l'évolution de la masse molaire moyenne. Leurs résultats ont montré l'obtention des monomères constitutifs du polymère ainsi qu'une diminution importante de sa masse molaire moyenne. Le recyclage du PBS est donc possible par extrusion avec catalyse enzymatique, dans la perspective de remplacer les techniques faisant usage de solvants organiques. Cette méthode nécessite également une phase d'optimisation importante pour atteindre une dépolymérisation optimisée, notamment au niveau de la séparation des résidus et de la valorisation des monomères et oligomères obtenus (Jbilou et al. 2015).

Les polyesters aliphatiques comme le PBS possèdent donc la faculté à être hydrolysés avec catalyse par des enzymes de type lipases, à la fois dans un solvant organique (Okajima et al. 2003) mais également à haute température, au sein d'une extrudeuse, où les temps de séjour sont courts.

4.3.6.4 Dépolymérisation bio-catalytique de la PCL

La polycaprolactone (PCL) est un polymère synthétique pouvant être biosourcé et possédant un caractère biodégradable (Matsumura et al. 2001). Son recyclage par voie biochimique a fait l'objet de recherches, qui ont permis la sélection d'une classe d'enzymes capables de le dépolymériser. Les lipases, notamment celle issue de la levure *Candida antarctica* qui possède une thermostabilité importante, permettent en effet de régénérer des oligomères de la PCL facilement repolymérisables (cf. Figure 51). Matsumura, Ebata, et Toshima (2000) ont réalisé avec succès la dépolymérisation biocatalytique de la PCL dans un solvant organique dilué (toluène) à 70°C et la repolymérisation enzymatique des oligomères obtenus par évaporation azéotropique de l'eau présente dans le solvant. L'expérience effectuée a également montré que l'enzyme (immobilisée) pouvait être utilisée de façon répétée sans diminution significative de son activité, permettant ainsi son recyclage (Matsumura, Ebata, et Toshima 2000).

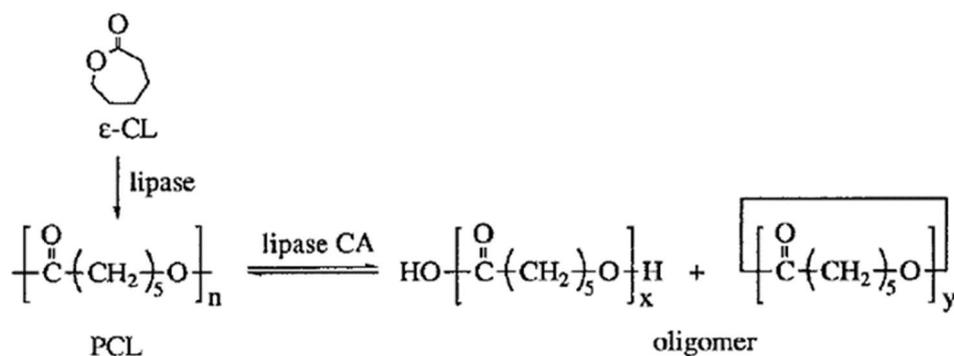


Figure 51 : Recyclage biochimique de la PCL (Matsumura, Ebata, et Toshima 2000).

Les mêmes auteurs ont également évalué la capacité du CO₂ supercritique à substituer le solvant organique dans la réaction de dépolymérisation et de repolymérisation enzymatique de la PCL. Leurs résultats montrent que la PCL peut être transformée en oligomères repolymérisables par la lipase sans utiliser de solvants organiques et en présence d'une faible quantité d'eau (Matsumura et al. 2001). La repolymérisation des oligomères formés a ensuite été catalysée par la lipase dans les mêmes conditions, lorsque toute l'eau a été retirée du milieu réactionnel. Le recyclage biochimique de la PCL est donc possible et documenté, *via* l'utilisation de solvants organiques ou de fluides supercritiques, avec un recyclage possible des enzymes en fin de réaction (Kondo, Toshima, et Matsumura 2002).

4.3.6.5 Dépolymérisation bio-catalytique du PEF

Le polyéthylène furanoate (PEF), bien que sa présence sur le marché ne soit pas encore effective à date, possède un fort potentiel pour la substitution de polymères, et notamment du PET, grâce à ses propriétés mécaniques, barrières et thermiques équivalentes voire supérieures (Weinberger et al. 2017). Sa fin de vie est donc de plus en plus étudiée, de sorte à pouvoir anticiper sa gestion lors de son entrée sur le marché.

Sa capacité à être dépolymérisé sous l'action d'une enzyme a récemment été démontrée par Pellis, Gamerith, et al. (2016) avec l'utilisation d'une cutinase sélectionnée pour sa capacité à dépolymériser le PET. Le PET et le PEF ont en effet des structures chimiques très proches (*cf.* Figure 52), permettant à la réaction d'être catalysée malgré la sélectivité de l'enzyme.

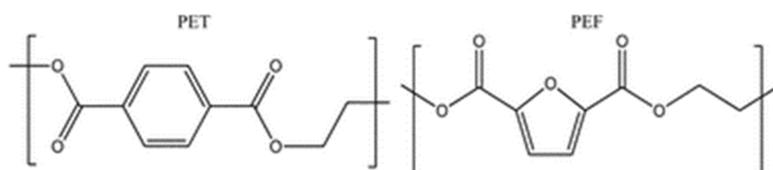


Figure 52 : Structures chimiques du PET et du PEF.

L'hydrolyse du PEF en conditions douces (tampon phosphate, pH=7 et 50°C) comme effectué par Pellis, Gamerith, et al. (2016) aboutit à la formation de monomères d'acide 2,5-Furandicarboxylique (FDCA) ou d'oligomères contenant un ou plusieurs motifs de FDCA couplés à une ou plusieurs molécules d'éthylène glycol (EG). Weinberger et al. (2017) ont également étudié la dépolymérisation bio-

catalytique du PEF et ont démontré son hydrolyse à 100% après 96h de réaction en présence d'une cutinase (tampon phosphate, pH=8 et 65°C) avec l'obtention de plus de 95% de monomères en solution, prouvant la capacité de l'enzyme à hydrolyser également les oligomères formés et pas seulement le polymère initial.

Le PEF possède donc une bonne capacité à être hydrolysé biochimiquement, jusqu'à l'obtention de ses monomères constitutifs. De plus, cette dépolymérisation est obtenue dans des conditions douces, sans usage de solvant et à des températures comprises entre 50 et 65°C, ce qui en fait un procédé propre et peu énergivore. Néanmoins, la repolymérisation des produits obtenus suite à l'hydrolyse enzymatique n'a pas encore été évaluée et nécessitera des investigations complémentaires. De plus, la formulation du PEF tel qu'il serait utilisé dans ses différentes applications n'est pas encore connue. S'il est important d'anticiper la fin de vie du PEF, il convient également de ne pas tirer de conclusions trop hâtives sur sa fin de vie souhaitable, tant que sa forme finale n'est pas encore déterminée (COTREP 2018).

Focus sur les brevets Carbios

Carbios, pionnier français dans le domaine du recyclage biochimique des plastiques, a déposé dans le cadre de l'avancée de ses recherches un nombre important de brevets sur les principaux marchés du plastique : les Etats-Unis, l'Europe et le Japon. Elle détient aujourd'hui 32 familles de brevets au niveau mondial, dont 13 relatives à sa technologie de recyclage du PET. Parmi ces familles de brevets, 6 brevets protègent le procédé de recyclage et 7 sont liées aux enzymes dégradant le PET.

Parmi les brevets les plus récents : EP 2 922 906 B1 et JP 6449165, respectivement délivrés en Europe et au Japon en 2019, portent sur une méthode de recyclage des produits en plastique par dépolymérisation biologique et récupération des monomères qui en résultent, pouvant être ensuite retraités pour synthétiser de nouveaux polymères et fabriquer de nouveaux produits en plastique. Ces brevets, déposés en novembre 2013, sont les premiers délivrés en Europe et au Japon pour cette méthode innovante de recyclage des plastiques. Le Tableau 23 présente les principaux brevets déposés par la société Carbios pour le recyclage enzymatique des polyesters.

Tableau 23 : Principaux brevets Carbios (d'après Niaounakis 2019).

Polymères	Enzymes ou micro-organismes	Produits de dépolymérisation	Brevets
PLA (PLLA, PDLA), PET	Cutinase de <i>Thermobifida cellulosityca</i> et Protéinase K de <i>Tritirachium album</i>	Monoéthylène glycol, acide téréphtalique, acide lactique	WO2017198786 A1 (2017, CARBIOS)
PLA (PLLA, PDLA), PBS, PHB	Polypeptide comprenant la séquence d'acides aminés (SEQ ID No : 1 ; ou SEQ ID No : 5) ; ou souche <i>Micromonospora</i> S0002	Acide lactique	WO2016146540 A1 (2016, CARBIOS; CNRS; UNIV POITIERS)
PLA (PLLA, PDLA)	Polypeptide comprenant la séquence d'acides aminés (SEQ ID No : 1 ; ou SEQ ID No : 5)	Acide lactique, dimères d'acide lactique	WO2016062695 A1 (2016, CARBIOS; INRA; INSA; CNRS)
PLLA (PLLA 001, NaturePlast) ; PTT (Sorona® 3301 NCOIO)	Protéinase-K : Souches recombinante de <i>Lactococcus lactis</i> ou de <i>Escherichia coli</i> produisant de la dépolymérase ; cutinase	Acide lactique ; acide téréphtalique	WO2014079844 A1 (2014, CARBIOS)

Dans son brevet WO2017198786 A1, Carbios décrit un procédé visant à amorphiser et dépolymériser par biocatalyse des produits à base de polyester, en particulier ceux contenant du polyéthylène téréphtalate et/ou de l'acide polylactique. Le brevet WO2016146540 définit quant à lui une méthode pour dépolymériser différents types de polyesters comme le PLA, le PBS et même certains types de PHAs comme le PHB. Le brevet WO 2014/079844 A1 décrit la possibilité de recycler par biocatalyse des déchets plastiques en mélange, avec régénération des monomères constitutifs, en s'affranchissant des étapes de tri et de lavage coûteuses.

Les conditions décrites dans ces brevets pour opérer la dépolymérisation complète des polyesters font souvent intervenir une phase d'amorphisation des polymères à haute température (jusqu'à 250°C) puis une réaction de dépolymérisation enzymatique à des températures plus douces souvent comprises entre 20 et 90°C. Les méthodes décrites permettent de régénérer les monomères constitutifs des polymères, même en mélange, en jouant sur la spécificité des enzymes. En effet, ces dernières sont choisies spécifiquement pour chaque type de polyester : les cutinases sont par exemple capables de dépolymériser du PET alors que du PLA ne pourra être dépolymérisé que par des protéinases telles que la protéinase K. Les enzymes sont souvent produites par un micro-organisme recombinant après sélection, purification et insertion du gène codant pour le biocatalyseur souhaité. Les réactions de dépolymérisation font intervenir soit directement les micro-organismes, soit les enzymes issues du milieu de culture et purifiées. Un cocktail d'enzymes peut également être utilisé pour dépolymériser plusieurs types de polymères à la fois. Les brevets déposés par Carbios ne font pas usage de solvant organique mais de solutions aqueuses tamponnées.

Le Japon est également un acteur important dans le dépôt de brevets traitant de la dépolymérisation enzymatique des polyesters aliphatiques. L'université de Keio, notamment, a déjà délivré depuis les années 2000 plusieurs brevets pour recycler des polymères aussi divers que le PLA, le PBS, la PCL, le PHB et le PBA (Niaounakis 2019), ainsi que le constructeur automobile Mitsubishi. Néanmoins, ces brevets font pratiquement tous usage de solvants organiques ou de fluides supercritiques, contrairement aux brevets déposés par Carbios.

4.3.6.6 Conclusions

L'hydrolyse avec catalyse enzymatique peut être effectuée dans des conditions douces de température et de pH et de manière sélective. Cette sélectivité peut être mise à profit pour le recyclage de polymères en mélange comme dans le cas des multicouches, qui nécessitent actuellement des étapes de séparation complexes et coûteuses pour pouvoir intégrer les chaînes de recyclage chimique ou mécanique. Bien que la plupart des études portant sur le recyclage biochimique des polymères font usage de résines pures, la capacité du PET à être dépolymérisé par biocatalyse a récemment été démontrée par Gamerith et al. (2017) sur des mélanges PET-PE ou PET-PA. Cette sélectivité, propre à la biocatalyse pourrait permettre de recycler des gisements de plastiques encore peu valorisables avec les techniques actuelles et offre des perspectives intéressantes pour faire face à l'augmentation du gisement suite à l'extension des consignes de tri. Il semble en revanche difficile d'imaginer pouvoir traiter par voie biochimique des polyesters en mélange (par exemple PLA-PET) avec l'objectif de récupérer leurs monomères et de les repolymériser, les enzymes n'étant pas forcément capables de différencier un polyester d'un autre.

Le recyclage biochimique des polymères, qu'ils soient biosourcés ou non, en est encore à un stade de développement, avec l'entreprise Carbios en France, qui dispose d'une expertise sur le recyclage du

PET et du PLA. Si les gisements venaient à augmenter de manière significative, la mise en place de cette filière pour le recyclage des polyesters pourrait devenir compétitive par rapport aux autres procédés existants (recyclage chimique et recyclage mécanique). Toutefois, malgré les avantages présentés ci-dessous, les données techniques et économiques de comparaison du recyclage enzymatique avec les autres filières ne sont pas disponibles.

En résumé, les principaux intérêts de l'hydrolyse avec catalyse enzymatique sont :

- *Conditions douces de température et de pH ;*
- *Pas forcément besoin de solvants organiques ;*
- *Génération de synthons, monomères et oligomères polymérisables ;*
- *Potentiel usage de certaines enzymes à avoir une double action en fonction des conditions mises en œuvre : catalyse de l'hydrolyse des polyesters et catalyse de leur repolymérisation (Kaihara et al. 2005; Niaounakis 2019) ;*
- *Utilisées sous forme immobilisées, les enzymes peuvent être recyclées.*

4.4 SCENARIO 3 : PLASTIQUES BIOSOURCES ET/OU BIODEGRADABLES DANS UN FLUX DE BIODECHETS

Il convient de rappeler la définition des termes utilisés dans ce chapitre, notamment la nuance entre plastique compostable et plastique biodégradable. Un plastique **biodégradable** est défini par la norme ISO 472 (2013) comme étant « *un plastique dégradé dans lequel le processus de dégradation principal s'effectue naturellement sous l'action de micro-organismes tels que bactéries, champignons et algues, et conduit à des fragments de masse moléculaire inférieure* ». Cette définition peut être complétée par la définition de la **biodégradabilité ultime**, rappelée dans la norme EN 13 432 : « *Sous l'action de micro-organismes, en présence d'oxygène, décomposition d'un composé chimique organique en dioxyde de carbone, eau, et sels minéraux des autres éléments présents (minéralisation) et apparition d'une nouvelle biomasse. En l'absence d'oxygène, décomposition en dioxyde de carbone, méthane, sels minéraux et création d'une nouvelle biomasse* ».

Un plastique **compostable** est, par définition, **biodégradable dans des conditions précises et définies par la norme européenne EN 13 432 (2000) en conditions de compostage industriel** et la norme française NF T 51800 (2015) **en conditions de compostage domestique**. Ainsi, tous les plastiques compostables sont biodégradables, **mais l'inverse n'est pas toujours vrai**.

Pour plus d'informations sur les définitions, consulter l'Annexe 6.3.2 sur les « *Définitions des termes associés à la (bio)dégradation d'un polymère* », page 209, mais également les fiches de synthèses sur les normes disponibles en Annexe 6.6 «

Cette détermination du taux de bioconversion doit se baser sur la production de méthane, et non sur celle du CO₂. La raison est simple : le CO₂ est d'une part un gaz partiellement soluble dans l'eau et, d'autre part, conduit à réagir dans la phase liquide en fonction du pH : formation de carbonates et de bio-carbonates. Par conséquent, le suivi volumétrique et analytique (composition du ciel gazeux) ne permet pas de calculer le taux de bioconversion.

Fiches techniques sur les principales normes associées aux polymères biosourcés et/ou biodégradables », page 217.

Collecte séparée des biodéchets et plastiques biosourcés

Avec la mise à disposition croissante sur le marché de produits en plastiques biodégradables et/ou compostables, encouragée par l'interdiction des sacs plastiques à usage unique depuis 2017 et l'interdiction des couverts jetables d'ici à 2020, les filières de traitements des « biodéchets » pourrait accueillir une quantité de plus importante de ces matières au sein des procédés de traitements biologiques. Par ailleurs, l'obligation du tri à la source des biodéchets pour 2023 en Europe, implique l'utilisation des sacs compostables, en papier ou en plastique, pour la collecte de ces déchets et leur traitement conjoint dans les mêmes filières.

Les nouveaux matériaux compostables, généralement issus de l'emballage alimentaire souple (sacs de fruits et légumes, films d'emballage...), rigide (barquettes, bouteilles...) et du secteur de l'agriculture (films de paillage, supports de culture...) pourrait s'ajouter au flux déjà existant, principalement constitué des biodéchets des professionnels des entreprises d'espaces verts, de la grande distribution, des industries agro-alimentaires, des cantines et restaurants ou des marchés, soumis depuis le 1^{er} janvier 2012 à l'obligation de trier à la source leurs biodéchets et de les faire valoriser dans des filières adaptées. Toutefois, l'intégration de matériaux compostage dans le flux de déchets organiques pourrait être restreint. La Commission Européenne a récemment publié un travail sur les opportunités du développement de plastiques biodégradables dans le contexte d'une économie circulaire (Commission Européenne et EUNOMIA 2020). Les résultats de l'étude mettent en évidence l'intérêt des plastiques biodégradables et compostables pour le secteur agricole, étant donné les usages, tout en considérant la nécessité d'approfondir les connaissances sur les risques associés à ces usages. Pour des usages de produits de consommation et emballages, cette étude indique que les preuves sont faibles en faveur de tout avantage agronomique associé aux plastiques compostables dans le compost ou le digestat. Par conséquent, les choix de matériaux pour les produits et les emballages devraient privilégier la recyclabilité à la compostabilité. Les exceptions à cette règle seraient les cas où l'utilisation de plastiques compostables présente des avantages supplémentaires tels que l'augmentation de la collecte des déchets organiques et leur détournement des déchets résiduels ou la réduction de la contamination plastique du compost : usage de sacs compostables pour la collecte des biodéchets.

En 2012, l'obligation de collecte à la source des biodéchets ne concernait que les professionnels produisant plus de 120 tonnes par an de biodéchets ou plus de 1500 litres par an d'huiles alimentaires usagées, seuil qui a depuis été revu à la baisse (en 2016) et concerne désormais plus largement les professionnels produisant plus de 10 tonnes par an de biodéchets, et de 60 litres par an pour les huiles. De plus, avec seulement 3,3 millions d'habitants concernés au 1^{er} janvier 2016, les biodéchets des ménages représenteront un flux important à capter d'ici la généralisation de la collecte séparée prévue pour fin 2023 (ADEME 2018). Fin 2023, tous les habitants du territoire national devront avoir une solution pour valoriser leurs biodéchets, *via* :

- Collecte de biodéchets (porte à porte) ;
- Mise à disposition d'une solution de proximité (composteur individuel ou collectif comme ceux en bas d'immeuble ou de quartier).

Des solutions mixtes émergent avec un apport en composteur de proximité qui est ensuite collecté. Pour le moment, la collecte sélective est assez peu répandue (4,2 Millions d'habitants concernés en France) et il est probable que les solutions de proximité se développent fortement.

Il faut cependant garder à l'esprit que l'un des objectifs de la collecte séparée des biodéchets est le retour au sol des composts et des digestats produits, ce qui implique une innocuité maîtrisée des biodéchets entrant dans le flux et une bonne séparation des indésirables en amont du procédé. Le cas échéant, il existe un risque de pollution des amendements produits qui pourrait entraîner une diminution des recettes attendues de leur revente, voire les rendre inutilisables (ADEME 2019c). Une attention particulière doit donc être portée à l'insertion de plastiques biodégradables au sein de ces filières de traitement biologique des biodéchets, en particulier sur les consignes à fournir aux producteurs de déchets, particuliers, entreprises, De plus, il faut s'attendre à retrouver dans ce flux des plastiques conventionnels issus d'erreurs de tri, qu'il conviendra d'extraire en amont ou en aval du traitement biologique par une technique de tri appropriée.

Rappel des filières de valorisation organique

La valorisation organique des biodéchets peut s'effectuer dans différentes conditions, au regard de la température, de la présence ou non d'oxygène et des micro-organismes impliqués. Quatre filières de traitement des biodéchets sont à distinguer :

- *Le compostage décentralisé ;*
- *Le compostage industriel ;*
- *La digestion anaérobie mésophile ;*
- *La digestion anaérobie thermophile.*

En fonction des conditions réunies au sein de chaque procédé, certains plastiques biosourcés présentent une aptitude plus ou moins grande à être biodégradé tel qu'illustré en Figure 53 selon Niaounakis (2019). A titre d'exemple, le PLA est uniquement dégradé dans des conditions de températures supérieures à 35°C, contrairement à d'autres polymères comme le PHA ou la PCL. Certains polymères sont donc plus enclins à être traités dans une filière, en fonction de leur structure physico-chimique, de la température du milieu et du type de micro-organismes impliqués dans le processus de biodégradation. L'usage du polymère est également un facteur important à prendre en considération car il conditionne le traitement de fin de vie.

	Anaérobie Bactéries, pas de champignons	Aérobie Bactéries et champignons
50°C- 60°C	Amidon PLA Amidon/PCL PHA	Amidon PLA Amidon/PCL PHA PBAT
≤ 35°C	Amidon Amidon/PCL PHA	Amidon Amidon/PCL PHA PBAT

Figure 53 : Scénarios possibles de traitement biologique pour les polymères biodégradables (d'après Niaounakis 2019).

Présence de plastiques biosourcés dans ce flux

La présence de plastiques biosourcés et biodégradables dans le flux de biodéchets questionne sur leur aptitude à se biodégrader dans les mêmes conditions que les matières fermentescibles avec lesquelles ils se retrouvent en mélange, et ce, sans entraîner de conséquences négatives (macro et micro-fragments, écotoxicité, ...) en raison de leur présence dans l'amendement produit (compost ou digestat) ; et sur la nécessité d'adapter les procédés à ces nouvelles molécules plus complexes.

Les plastiques, pour être qualifiés de **compostables en conditions industrielles**, doivent répondre à la norme Européenne EN 13 432 ou la norme internationale ISO 17 088. Pour rappel :

- *NF EN 13 432 Novembre 2000. Emballage - Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation - Programme d'essai et critères d'évaluation de l'acceptation finale des emballages ;*
- *ISO 17 088:2012 - Spécifications pour les plastiques compostables.*

La norme européenne fixe les critères d'acceptabilité basés sur la désintégration, la biodégradation aérobie et sur l'écotoxicité de ces plastiques. Pour rappel, la désintégration réfère à un stade de la biodégradation correspondant à la fragmentation physique du matériau en petites particules (ISO/FDIS 16929 2013). Pour répondre aux critères de cette norme, le plastique doit pouvoir atteindre un taux de biodégradation de « 90 % au total au moins ou à 90 % de la biodégradation maximale d'une substance de référence appropriée » dans un délai de 6 mois à 58°C, et les fragments d'une taille supérieure à 2 mm obtenus après un test de désintégration aérobie de 3 mois à 58°C ne doivent pas dépasser 10% de la masse sèche initiale du matériau. Cette norme décrit également un test d'écotoxicité, qui vérifie si le produit composté a un impact négatif sur la croissance des plantes, et un test qui examine la quantité de métaux lourds et de fluor contenue dans l'amendement organique.

Pour être qualifié de **compostables en conditions de compostage domestique**, les plastiques doivent répondre aux exigences de la norme nationale Française NF T 51-800 qui impose d'atteindre les mêmes critères que la norme Européenne EN 13 432 en 1 an maximum (au lieu de 6 mois maximum en conditions de compostage industriel) et à température ambiante (25°C ± 5 °C).

Concernant la filière **digestion anaérobie (ou méthanisation)**, aucun label à date ne certifie l'aptitude des plastiques à rejoindre cette filière, ni de norme de spécifications (Constans et al. 2019). Toutefois, pour rappel, plusieurs normes proposent des procédures expérimentales permettant d'évaluer la biodégradation en conditions d'anaérobiose, à la fois par digestion anaérobie en voie sèche, ainsi qu'en voie humide :

- *ISO 15985 (2014) - Plastiques — Évaluation de la biodégradation anaérobie ultime dans des conditions de digestion anaérobie à teneur élevée en solides — Méthode par analyse du biogaz libéré ;*
- *ISO 14853 (2016) - Plastiques — Évaluation de la biodégradabilité anaérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux — Méthode par détermination de la production de biogaz ;*
- *ISO 13975 (2019) - Plastiques — Évaluation de la biodégradabilité anaérobie ultime des matériaux plastiques dans des systèmes de digestion de boue contrôlés — Méthode par mesurage de la production de biogaz.*

Il existe cependant une différence entre les tests normalisés et les conditions opératoires réelles mises en œuvre dans les filières de valorisation organique. A titre d'exemple, un plastique certifié compostable peut s'avérer mettre plus de temps à se biodégrader que ce que les normes de

spécifications exigent, si toutes les bonnes conditions de compostage ne sont pas réunies. Se pose également la question de la toxicité des additifs et des charges utilisés dans les formulations qui se retrouveront de fait dans les amendements produits. Ces questionnements impliquent d'étudier les conséquences de la présence de plastiques biosourcés et biodégradables au sein des filières actuelles de valorisation organique, au travers de retours d'expérience et de l'étude de la bibliographie.

4.4.1 Compostage décentralisé

Le compostage décentralisé, ou domestique, est une option de fin de vie de plus en plus encouragée par les autorités en charge de la gestion de déchets ménager. Le compostage décentralisé permet aux ménages de trier à la source leurs biodéchets, diminuant ainsi la teneur en matières organiques putrescibles des ordures ménagères résiduelles tout en produisant à valoriser le compost comme amendement organique. Ce procédé est encadré par la Circulaire du 13 décembre 2012 (http://circulaire.legifrance.gouv.fr/pdf/2012/12/cir_36241.pdf) qui définit le cadre dans lequel ces opérations de compostage doivent être mises en place et conduites pour réunir les meilleures conditions d'efficacité et de protection de l'environnement. Le compostage domestique est généralement réservé aux déchets verts et aux déchets alimentaires et effectué à petite échelle sous formes de piles disposées en extérieur, ou dans des bacs de compostage à proximité des habitations. Le compostage domestique (ou décentralisé) implique généralement des températures plus basses que le compostage industriel, avec une grande partie de la décomposition se déroulant à des températures mésophiles. Cette caractéristique implique une durée de bioconversion de la matière organique plus longue, pouvant durer jusqu'à deux ans (Barrena et al. 2014). Un brassage manuel régulier peut toutefois réduire ce temps de 3 à 6 mois (Kale, Kijchavengkul, et al. 2007). Avec l'arrivée sur le marché des plastiques « compostables », cette fin de vie est particulièrement « mise en avant », notamment pour les secteurs des emballages souples et sacherie, dont les produits sont généralement certifiés « compostables en compostage domestique ». Néanmoins, cette certification basée sur des tests normalisés de compostage (notamment la norme française *NF T51-800 (2015) - Plastiques - Spécifications pour les plastiques aptes au compostage domestique*) n'est pas garante de la biodégradation effective des matériaux en conditions réelles. Le compostage domestique se déroule en effet en conditions de compostage non optimisées, les critères nécessaires à la biodégradation des matériaux étant rendus dépendants des conditions extérieures (climatiques : température et humidité ; composition des matières organiques à composter) et de la bonne mise en place du processus de compostage par les particuliers (brassages réguliers, surveillance des paramètres, isolation permettant une montée en température suffisante, ...). La capacité des plastiques dits compostables à être effectivement biodégradés en conditions de compostage décentralisé ou domestique a donc fait l'objet de travaux de recherche dont les principaux résultats seront présentés dans cette partie.

Le secteur de la sacherie biosourcée et compostable est en plein essor depuis l'interdiction des sacs à usage unique effective depuis le 1^{er} janvier 2017. Cette mesure a en effet banni les sacs de caisse et hors caisse (alimentaires) à usage unique (en plastiques pétro-sourcés et non biodégradables), hormis ceux biosourcés et compostables en compostage domestique. Cette fin de vie a donc particulièrement été étudiée pour ce type d'application au cours des dernières années, avec des résultats variables et bien souvent dépendants de la bonne mise en place du processus de compostage. Les mélanges à base d'amidon, le PBAT, le PLA et les PHAs représentent les principaux polymères biosourcés utilisés dans ce secteur.

Une étude a récemment été menée par Adamcová et al. (2019) sur le compostage domestique de sacs plastiques en conditions réelles. Deux plastiques biosourcés de la gamme Mater-Bi (Novamont) produit à base d'amidon de maïs et certifiés compostables en compostage industriel par la norme EN 13 432 ont été testés. Afin d'évaluer leur aptitude à se biodégrader en conditions domestiques, ces sacs ont été disposés dans des bacs à compostage en extérieurs, avec une température initiale de 40°C. Les auteurs n'ont toutefois pas précisés les conditions mises en œuvre, comme par exemple les

conditions de brassage et de retournement des piles de compost. Après 12 mois d'essai en conditions réelles de compostage domestique et une montée en température jusqu'à plus de 70°C, des valeurs de désintégration comprises entre 7% et 14% ont été déterminées pour les deux plastiques testés, mesures tenant compte uniquement de la perte de masse d'échantillons. A titre de comparaison, les mêmes auteurs ont évalué la désintégration de ces sacs plastiques dans des conditions simulées de compostage industriel et sont parvenus à des taux de désintégration de l'ordre de 97% au bout de 12 semaines. Ces résultats témoignent de l'importance de distinguer les processus de compostage industriel et le compostage domestique et de diriger ces matériaux vers la bonne filière de fin de vie.

Mohee *et al.* (2008) ont également évalué le comportement en compostage domestique d'un plastique de la gamme Mater-Bi (Novamont), certifié compostable selon la norme EN 13 432. Les conditions de compostage domestique ont cette fois été simulées en laboratoire dans un réacteur de compostage à tambour rotatif, d'une capacité de 200 L, dans lequel ont été ajoutés des déchets de cuisine, de jardin, du papier (ratio C/N = 28). Les échantillons de plastique ont été coupés en morceaux de 0,25 à 0,50 cm et placés dans des sacs à mailles pour faciliter leur récupération. La biodégradation de ces échantillons a été déterminée par l'analyse de la perte de masse et les paramètres de compostage (humidité, la teneur en matières solides volatiles, le pH et la température) ont été mesurés au cours de l'expérience. La température initiale moyenne du tas de compost était de 23°C et de 63,2°C au bout du cinquième jour. Après 72 jours de compostage, les auteurs ont déterminé une perte de masse de l'ordre de 27% sur le plastique testé. Ces résultats attestent d'une biodégradation plus rapide et plus efficace dans le procédé de compostage domestique simulé en laboratoire que dans les conditions réelles en bac de compost extérieur mis en place par Adamcová *et al.* (2019). Cette différence peut s'expliquer par une meilleure maîtrise des paramètres favorables au compostage domestique comme préconisés par l'ADEME (brassage régulier de la pile, retournements de l'ensemble de la matière et surveillance des paramètres de compostage garantissant une bonne aération de la matière), mais également par la forme physique des échantillons testés (morceaux), qui favorise l'attaque par les micro-organismes en augmentant la surface spécifique.

Une étude visant à évaluer le comportement en conditions réelles de compostage domestique et industriel de sacs en plastiques, supposés compostables en conditions domestiques, a récemment été publiée par l'ADEME (ADEME 2019a). Deux types de sacs ont été testés : le premier en PLA/PBAT contenant 36% de carbone biosourcé, et le second constitué de PBAT/amidon de maïs contenant 34% de carbone biosourcé. Différentes conditions ont été mises en œuvre afin d'évaluer l'importance de chaque paramètre : sacs introduits en simple ou en double épaisseur, sacs introduits vides ou remplis de déchets de cuisine et de table, composteur non brassé ou brassé régulièrement, compostage initié en conditions hivernales ou printanières. Les résultats obtenus suite à cette expérience mettent en évidence l'influence du mode d'introduction des sacs en plastique sur leur cinétique de désintégration. En effet, les sacs déposés remplis et ouverts présentent une forte désintégration au bout de 2 mois contre 10 mois pour les sacs déposés vides. Le remplissage des sacs favorise donc leur désintégration au sein du compost. La température extérieure et la saison ont également un impact sur la vitesse du processus, avec une désintégration totale des sacs en 14 mois en conditions hivernales contre seulement 6 mois en conditions printanières. Cette étude permet aussi d'affirmer que le plastique compostable testé n'apporte pas de valeur agronomique au compost. En effet, les analyses effectuées au microscope électronique à transmission (MET) démontrent une absence de granules de biodégradation là où l'activité des micro-organismes est visible. Ces granules étant les témoins de la formation d'une nouvelle biomasse, leur absence atteste d'une minéralisation directe du polymère. Il n'y aurait donc pas d'humification de la matière, seulement une minéralisation aboutissant à la

minéralisation des polymères en eau et dioxyde de carbone. Les résultats de l'expérience montrent également la présence de fragments en fin de compostage, pouvant être éliminés par une augmentation de la durée de compostage et un respect strict des conditions favorables au processus. Les travaux de l'ADEME indiquent que le compostage domestique en conditions réelles de sacs plastiques normés NF T 51-800 permet d'obtenir des résultats conformes à la norme dans les conditions suivantes :

- Compostage en composteurs fermés ;
- Sacs déposés ouverts, en simple épaisseur et remplis de biodéchets de cuisine ;
- Brassages hebdomadaires pendant un mois puis tous les 1 à 2 mois, contrôle de l'humidité ;
- Température moyenne sur les trois premiers mois de compostage autour de $25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Ces premières illustrations soulignent la variabilité des performances du compostage domestique et la difficulté à réunir les conditions permettant une biodégradation totale de sacs en plastique y compris ceux certifiés compostables en conditions de compostage domestique. L'ADEME préconise d'ailleurs le réemploi de ces sacs, au travers de leur utilisation pour la collecte des biodéchets dans les secteurs concernés où ils seront ensuite traités au sein des plateformes de compostage industriel. Le cas échéant, l'ADEME recommande de les disposer dans une poubelle de tri pour les collectivités concernées par l'extension des consignes (+ de 50% à la fin 2019) ou dans les OMR. Cette fin de vie est à favoriser par rapport au compostage domestique où les conditions optimales de biodégradation sont rarement réunies et peuvent entraîner une pollution du compost produit. De fait, il semblerait préférable d'interdire la dénomination « compostable en compostage domestique » et de la remplacer par « *sac utilisable pour la collecte des biodéchets pour les collectivités concernées* ». Par ailleurs, l'amendement n°CD966 adopté le 20 novembre 2019 et relatif à la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire – n°2274 interdit l'usage des mentions « biodégradable », « respectueux de l'environnement », ou toute mention équivalente sur un produit ou un emballage afin de limiter toute confusion chez les consommateurs. Il s'agit surtout d'éviter que les consommateurs pensent qu'il soit possible de jeter ces déchets dans la nature. Cet amendement n'interdit pas l'usage de la mention « compostable en compostage domestique ».

Les films d'emballage souples en plastiques biosourcés et biodégradables connaissent un fort essor. A l'heure actuelle, certains films sont produits à base de PLA, qui possède des propriétés barrières et optiques intéressantes pour ce type d'application (Penu et Helou 2017). Le PLA doit être mélangé à d'autres polymères, comme le PBAT (mélange Ecovio PBAT/PLA commercialisé) et/ou à des plastifiants pour générer des matériaux souples. Possédant une faible perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène, ils peuvent être utilisés pour l'emballage alimentaire de produits frais à faible durée de conservation comme les fruits et légumes. Leurs grandes propriétés barrières aux arômes, aux graisses et à l'huile en font également de bons candidats pour l'emballage cosmétique. De fait, ce matériau a fait l'objet de travaux de recherche visant à évaluer sa compostabilité, notamment en conditions mésophiles, plus proches de la réalité du compostage domestique. Moins nombreuses que celles concernant le compostage industriel de plastiques biosourcés et/ou biodégradables, plusieurs équipes de recherche se sont également intéressées au comportement des plastiques biosourcés et/ou biodégradable dans ces conditions de compostage domestique. La grande majorité d'entre elles proposent la réalisation d'essais simulés en laboratoire, selon des procédures permettant un meilleur contrôle des procédures et des paramètres opératoires.

Le Tableau 24 de la page suivante présente les principaux résultats obtenus dans la littérature sur les films d'emballages fabriqués avec des polymères biosourcés.

Tableau 24 : Comportement au compostage domestique de plastiques biosourcés en conditions mésophiles simulées ou réelles.

Références	Forme du PLA	Conditions	Temps	Constataion
(Itävaara, Karjomaa, et Selin 2002a)	Films : PLLA	Simulées : tourbe, bois, déchets de fruits et végétaux, température variant naturellement de 10°C à 70°C	10 semaines	Film entièrement minéralisé en 70 jours
(Fukushima et al. 2009)	Films : PLA de 0,125 mm d'épaisseur	Simulées : boues, bois, feuilles, paille, 50-70% d'humidité relative, température de 40°C	39 semaines	Blanchissement en surface mais pas de perte de masse observée après 39 semaines
(Rudnik et Briassoulis 2011d)	Films : PLA 30 µm d'épaisseur Source: NatureWorks	Réelles : compost constitué de fumier de mouton et sciure de bois en composteur extérieur, 52% d'humidité relative, températures comprises entre 15 °C et 42 °C	44 semaines	Pas de désintégration du PLA
(Saadi et al. 2012)	Poudre : PLLA	Simulées : essais labo selon le protocole modifié ASTM D5988-03 Températures : 30 et 58°C Analyses : suivi de la production de CO ₂ , DCS, SEC, MALDI-TOF	225 jours	30°C : < 5% de conversion en CO ₂ 58°C : > 90% Hydrolyse des liaisons esters (aux extrémités des chaînes), baisse de la MM et de la Tg
(Saadi et al. 2013)	Films : PBAT 1x2 cm (e = 0.1 µm)	Simulées : essais labo selon le protocole modifié ASTM D5988-03 Températures : 30 et 58°C + essai en cdt réelles de compostage (compost mature : standard ISO 14855) Analyses : suivi de la production de CO ₂ , DCS, SEC, MALDI-TOF Analyses : pertes de masse, résistance mécanique, MM (GPC), microscopie optique	225 jours	30°C : < 20% de conversion en CO ₂ 58°C : < 30% Hydrolyse des liaisons esters (aux extrémités des chaînes), baisse de la MM et de la Tg
(Karamanlioglu et Robson 2013)	Films d'emballages commerciaux PLA (NatureWorks) 7x3x0.02 cm et 2x2x0.02 cm 96% L, cristallinité 35%,MM élevé = 160 000 g/mol	Simulées : essais réalisés dans un compost (et sol) à différentes températures. Température : 25, 37, 45, 50 et 55 °C. + essais dans sol, et extrait de sol de compost Analyses : pertes de masse, résistance mécanique, MM (GPC), microscopie optique.	52 semaines	Influence significative de la température. Dégradation plus rapide dans le compost et dans le sol /essais en milieu aqueux (extraits de sol ou de compost. Pas de modification sur résis méca et MM à 25 et 37 °C
(Karamanlioglu, Houlden, et Robson 2014)	Films d'emballages commerciaux PLA (NatureWorks) 3x3.5x0.02 cm 96% L, cristallinité 35%,MM élevé = 160 000 g/mol	Simulées : essais réalisés dans un compost ((et sol) à différentes températures. Température : 25 et 50 °C. + essais dans sol, et extrait de sol de compost. Analyses : pertes de masse, résistance mécanique, MM (GPC), microscopie optique, SEM, analyse pop. Fongiques	8 semaines	A et 25 °C, pas de biodégradation mise en évidence, opacité et pas de colonisation fongique
(Chomnutcha Boonmee 2016)	Films : PLA 2x2 cm (e = 0,5 mm)	Simulées : 61°C Mix de sol et de boues pH : 7-5.5 Analyse : suivi de la perte de masse, FTIR, SEM, TGA, Analyse élémentaire	90 jours	Perte de masse : >90% en fin d'incubation Désintégration, puis biodégradation

Références	Forme du PLA	Conditions	Temps	Constatation
<i>(Schrader et al. 2017)</i>	Pots pour l'horticulture PLA + lignine (80/20) PHA + DDGS (80/20) PUR + fibre de papier Etc...	Simulées : compostage domestique Compost : déchets alim, déchets de jardin. Mélange et retournement toutes les 2 semaines Analyse : température, récupération des éch. pour évaluation de la perte de masse.	12 semaines	Température élevée : 26-61°C Désintégration élevée.
<i>Narancic et al. (2018)</i>	Films : 20 × 20 × 0.2cm PLA, PHB, PHO, PCL, PBS et TPS PLA/PCL, PLA/PBS, PLA/PHB ; PLA/PHO, PCL/PHO, PCL/TPS	Simulées : ISO 14855-1 28°C, dans l'objectif de simuler le compostage domestique	52 semaines	Pas de biodégradation observée pour le PLA Bonne biodégradation du PLA/P/PCL (80/20), PHB/PHO (85/15), PCL et TPS
<i>(Napper et Thompson 2019)</i>	Films : sacs commercialisés - Oxodégradables 2 - Biodégradable : 1 - Compostable : 1 - Conventionnel : PE	Condition in situ d'enfouissement Température : ambiante Analyses : pertes de masse, apparence, FTIR, test de résistance à la traction	3 ans	Pas de modification des sacs.

Parmi les sources consultées, seuls Itävaara, Karjomaa, et Selin (2002b) sont parvenus à observer une biodégradation du PLA en compostage domestique, leur procédé de compostage domestique simulé ayant permis une montée en température jusqu'à 70°C. Ces résultats mettent en évidence la particularité du PLA à être récalcitrant au processus de compostage à des températures inférieures à 40°C, y compris sous forme de films de faible épaisseur. En effet, plus la température de compostage est éloignée de sa Tg (~60°C), moins le PLA est accessible aux attaques enzymatiques à cause d'une moindre mobilité de ses chaînes polymères selon Kale, Auras, et Singh (2007). A faible température, le taux d'hydrolyse abiotique est également moindre. Or, la littérature indique que le PLA est le polyester d'origine naturelle ou synthétique le moins susceptible de subir des attaques microbiennes (ul-Islam 2019) et que le processus d'hydrolyse abiotique est le principal mécanisme limitant de sa dégradation. L'hydrolyse abiotique du PLA représente donc une étape limitant la vitesse du processus de biodégradation, les micro-organismes n'étant pas en mesure d'initier la dépolymérisation avec leurs enzymes seules (Husárová et al. 2014). La montée en température conditionne donc particulièrement la biodégradation du PLA, le rendant plus difficile à composter en conditions non optimisées de compostage, comme c'est le cas du compostage domestique (Rudnik et Briassoulis, 2011). Ce dernier devrait de fait être dirigé vers une filière de compostage industriel. Néanmoins, il a été montré que, lorsqu'il est mélangé avec un autre polymère biodégradable à faible Tg comme la PCL, le PLA pouvait être biodégradé de manière satisfaisante en conditions de compostage domestique (Narancic et al. 2018).

Bien que la plupart des entités publiques comme l'ADEME ou des associations de compostage telles que le réseau Compost Plus fournissent des lignes directrices pour le compostage décentralisé, il reste très difficile d'établir un protocole harmonisé, garantissant la biodégradation effective des plastiques compostables dans des conditions non industrielles. Le compostage décentralisé est d'autant plus difficile à contrôler qu'il n'est pas une activité professionnelle de gestion des déchets mais une pratique de jardinage privée ou semi-collective. De plus, l'efficacité de ce processus n'est pas assurée toute l'année en raison des fluctuations saisonnières (dont la température ambiante et l'hygrométrie) influençant grandement la cinétique de biodégradation comme en attestent les résultats de l'ADEME. Dépendant des polymères et des formulations utilisées, le compostage décentralisé peut être plus ou moins efficace, avec une biodégradation plus lente pour les polymères à Tg élevée comme le PLA.

Globalement, la présence de plastiques biosourcés et biodégradables dans un compost domestique n'est pas souhaitable et semble apporter plus d'inconvénients que d'avantages. C'est notamment le cas pour les sacs plastiques et les films d'emballage dont les performances de biodégradation en conditions non contrôlées sont bien souvent décevantes. De plus, ces matières n'apportent pas ou peu de plus-value au compost et peuvent mener à la présence de micro-plastiques au-delà de la durée de biodégradation indiquée dans les normes. Si le matériau a validé la norme NF T 51-800, ces micro-plastiques ont démontré leur aptitude à se biodégrader entièrement dans des conditions de laboratoire.

L'impact de cette présence sur une plus longue durée et d'une accumulation potentielle, y compris d'autres constituants comme les additifs, n'est pour le moment pas connu. De fait, le compostage domestique des plastiques devrait uniquement être réalisé dans le cas de plastiques difficilement récupérables et déjà en contact avec des déchets organiques (cas de l'agriculture notamment) (Commission Européenne et EUNOMIA 2020).

4.4.2 Compostage industriel

La présence sur le marché de produits en plastiques biodégradables et compostables comme les sacs, les emballages et vaisselles jetables ouvre de nouvelles questions pour leur traitement en fin de vie. Leur recyclage mécanique étant rendu difficile par leur propriété de biodégradation (altération des polymères les rendant impropre à un recyclage matière), ils seraient plus adaptés à une valorisation organique par compostage. C'est d'ailleurs l'une des filières de valorisation prévues par la Directive 2008/98/CE relative aux déchets et la Directive 94-62 EC relative aux emballages. Cette dernière intègre ce mode de valorisation pour les emballages biodégradables et compostables. Le compostage industriel fait intervenir des procédés biologiques visant à valoriser la matière organique fermentescible tout en produisant des amendements organiques de qualités suffisantes pour être commercialisés et utilisés en agriculture.

En 2018, la part des emballages compostés dans des sites de compostage industriel avoisinait les 1% (Conseil National de l'Emballage 2019). Ce pourcentage est amené à augmenter avec la généralisation du tri à la source des biodéchets qui conduira au développement de la valorisation organique et des sites de compostage industriel en France. Dans le cadre du développement de la consommation des plastiques biodégradables, ce traitement de fin de vie présente un avantage évident lorsque ces derniers sont mélangés à des déchets organiques putrescibles, comme c'est le cas du flux OMR. En effet, dans ces conditions, le recyclage mécanique n'est pas réalisable pour ces plastiques qui se retrouvent soit incinérés, soit stockés en ISDND. Le développement de la consommation de plastiques biodégradables conduit à envisager leur traitement conjoint avec les biodéchets.

Le compostage industriel se déroule dans des conditions contrôlées d'aération, de température et d'humidité, et sur une durée limitée, garantissant une minéralisation et une stabilisation par humification de la matière organique ajoutée, ainsi que son hygiénisation en vue d'écarter les risques sanitaires liées à l'utilisation du compost produit. Cette pratique est encadrée par l'Arrêté du 22 avril 2008 pour les installations de compostages soumises à autorisation. Celui-ci impose des normes de transformation garantissant un traitement suffisant de l'ensemble des matières organiques traitées (montée en température à au moins 55°C, nombre de retournements, 12 semaines max de traitement) et prévoit des temps de séjour minimaux sur les aires de fermentation et de maturation, ainsi qu'une traçabilité des biodéchets en entrée de compostage. Dans le cas des plastiques, qui sont des matériaux plus complexes à biodégrader que les biodéchets classiques, l'aptitude au compostage industriel est

encadrée par la norme EN 13 432 (2000) qui reprend les méthodes d'essai de biodégradabilité et de désintégration de la norme ISO 14855-1 (2005) et précise également les critères d'acceptabilité du compost produit en termes d'écotoxicité et de teneur en métaux lourds.

Les conditions de détermination du degré de désintégration de matériaux plastiques sont précisées dans la norme ISO 20200 (2015) « Plastiques — Détermination du degré de désintégration de matériaux plastiques dans des conditions de compostage simulées lors d'un essai de laboratoire ».

Plusieurs articles proposent des revues bibliographiques sur le compostage des plastiques biosourcés e/ou biodégradables :

- (Huang, Shetty, et Wang 1990)
- (Chandra et Rustgi 1998)
- (Kijchavengkul et al. 2008b)
- (Hermann et al. 2011).

4.4.2.1 Compostage industriel du PLA

Comme souligné dans le paragraphe 4.4.1 sur le « Compostage décentralisé » page 135, le PLA se dégrade lentement dans des conditions de compostage domestique (Rudnik et Briassoulis 2011b). Il est considéré comme étant compostable dans des conditions industrielles où la phase thermophile, qui se traduit par une augmentation de la température, est favorable à l'hydrolyse abiotique et biotique (Lyu et al. 2007). Le Tableau 25 présente les résultats obtenus par différentes équipes de recherches travaillant sur le compostage du PLA en conditions industrielles, réelles ou simulées. Il est nécessaire de préciser que, si les résultats obtenus en conditions simulées permettent de déterminer si un plastique ou un emballage est biodégradable, ils ne permettent pas de garantir que ce plastique sera biodégradé avec succès dans une installation de compostage réelle. Par conséquent, il est important de tester également la biodégradation de l'emballage complet dans des conditions réelles de compostage industriel.

Tableau 25 : Comportement du PLA au compostage industriel en conditions réelles ou simulées.

Références	Forme du PLA	Conditions	Temps	Constatation
(Ho et al. 1999)	Films : PLA	Réelles : site de compostage (USA) 55-60°C, 50-70% humidité relative, feuilles	3 semaines	Temps de biodégradation estimé à 3 semaines
Ghorpade et al. (2001)	Films: PLA (EcoPLA™) 25x75x1,5 mm ³	Simulées : compost constitué de déchets verts, flux d'air humidifié constant, humidité relative comprise entre 49 et 55%, 52°C	4 semaines	Opacité et perte de propriétés mécaniques après 1 semaine de compostage. Production de CO ₂ plus importante dans les composts contenant du PLA que dans le compost témoin
(Tuominen, Kylma, et al. 2002)	Poudres : PLA PLLA	Simulées : (CEN prEN 14046), Température : 58°C	29 semaines	92 % biodégradation
(Kunioka, Ninomiya, et Funabashi 2006)	Poudres : PLA (échantillons cryobroyés) : 250 µm et 125 µm	Simulées : Standard ISO 14855-1 et 2. Deux températures : 58 et 70° Compost reconstitué Analyse : perte de masse, production de CO ₂	7 mois	Influence nette des conditions de préparation des poudres.

Références	Forme du PLA	Conditions	Temps	Constataion
(Kijchavengkul et al. 2006)	Objets : bouteilles en PLA et PET + amidon de maïs	Simulée : système automatique réalisé sur la base de ASTM D 6400 et ISO14855 Mise au point d'un banc d'essais avec suivi direct de la production de CO ₂ . Compost de déchets verts de jardin. Temp. : 58°C, 50% d'humidité Mesure de production de CO ₂	63 jours	63% de minéralisation du PLA 75% pour l'amidon.
(Kale, Auras, et al. 2007)	Objets : bouteilles PLA (96 % L) + contenants alimentaires en PLA	Réelles : bois, déchets issus de l'élevage bovin (USA), 65 °C, 63% d'humidité relative, pH 8,5 (mesures initiales)	4 semaines	Fragmentation au bout de 15 jours, disparition quasi complète au bout du 30 ^{ème} jour
(Greene 2007b)	Objets : PLA (contenant, gobelet, couteau)	Réelles : compost municipal (Californie), température comprise entre 40°C et 70°C	7 semaines	Boîte, gobelet et couteau en PLA totalement dégradés en 7 semaines
(Hoshino, Tsuji, Momochi, Mizutani, Sawada, Kohnami, Nakagomi, Ito, Saida, Ohnishi, Hirata, Kunioka, Funabash, et al. 2007)	Poudres : PLA (< 250 µm) (Et PCL)	Simulées : échelle laboratoire Température : 58°C ROUND-ROBIN TEST entre plusieurs pays Analyses : suivi de production de CO ₂ ,	< 50 jours	Variabilité des résultats sur PLE, principalement lié à la durée de la phase de latence avant le démarrage de la biodégradation du PLA. Moins de pb avec PCL, car plus facilement biodégradable
(Kale, Auras, et al. 2007)	Objets : Bouteille en PLA (96% L) (NatureWorks™)	Simulées : système CMR (ASTM D5338 et ISO 14855-1) compost mixé avec vermiculite, 58°C, 50-60% humidité, flux d'air constant	9 semaines	84% minéralisation
(Rudeekit et al. 2008)	Films de PLA (NatureWorks™)	Simulées : réacteur, pH 8,5, 50% eau (masse) (ISO 14855-1) 58 °C, flux d'air constant	16 semaines	86% de biodégradation
(Rudeekit et al. 2008)	Films en PLA de dimensions 180x150x0.3mm ³ (NatureWorks™)	Réelles : pile de compost (végétaux, bois, épluchures, coques) 45-70°C, 40-55% d'humidité relative, pH 4-8	5 semaines	Aucun résidu visible en fin de compostage
(Stloukal et al. 2012b)	Films : (paillage) PLA Et PBAT, Ecoflex (prétraitement par UV : photo-oxydation)	Conditions simulées de compostage 58°C Analyses : rhéologie, ATG, suivi de la consommation de O ₂ et production de CO ₂	90 jours	UV : Crosslinking du PBTA et Ecoflex, Pas d'effet sur le PLA La photodégradation n'est pas décisive sur la biodégradation des trois polymères testés. Influence de la fragmentation sur la biodégradabilité des polymères.
(M.P. Arrieta et al. 2014)	Films : PLA (et PHA PLA-PHB-limonène PLA-PHA)	Simulées : standard ISO 22000 Ech : 3x3 cm 58°C Humidité : 30%, pH 6.5 Mesure de la perte de masse Caractérisation approfondie des films après incubation	35 jours	Désintégration complète en fin d'essai. Le PHB retarde la désintégration du PLA Le limonène favorise la désintégration
(M.P. Arrieta et al. 2014)	Films PLA-PHB Avec 2 plastifiants (PEG et ATBC)	Simulées standard ISO 22000 Ech : 3x3 cm et 0.2 mm d'épaisseur 58°C Humidité : 30%, pH 6.5 Mesure de la perte de masse	35 jours	Désintégration complète en fin d'essai. Le PHB retarde la désintégration du PLA
(Husarova et al. 2014)	96% L, 30 à 40 % cristallin, Mw de 34 000 g/mol à 160 000 g/mol. 3 formes testées : revêtement, poudre (20µm) et film (100 µm) *	Simulées : 58°C, 52% humidité, 47% matière organique	14 semaines	50% à >90% biodégradation (de la plus haute à la plus faible masse moléculaire), Vitesse de minéralisation : revêtement > poudre > film

Références	Forme du PLA	Conditions	Temps	Constatation
Musiol et al. (2015)	Mélange PLA-PHB 85 :15 % molaire	Réelles : en pile ou en conteneur, température moyenne dans la pile de compost : 59°C et 60°C dans le conteneur	8 semaines	En conteneur, la dégradation a été atteinte en 2 semaines contre 70 jours en pile. Le PLA et le PHB en mélange sont dégradés à des vitesses différentes. L'ajout de PHB au PLA accélère sa dégradation
(Stloukal et al. 2015)	Films : PLA Et différents additifs : Carbodiimide-based additive : AHA/PLA (tests sur additifs / biodégradation)	Simulées : 58°C Analyses : suivi de la production de CO ₂ , MM (GPC), DSC, prop mécaniques	90 jours	Contrôle de la biodégradabilité avec les additifs.
(Stloukal et Kucharczyk 2017)	Films : PLA PAA/PLA : (tests sur additifs / biodégradation) poly(acrylic acid)/poly(L-lactic acid)	Simulées : 58°C Milieu : perlite. Analyses : suivi de la production de CO ₂ , MM (GPC), DSC, prop mécaniques	80 jours	Additif testé permet d'augmenter la minéralisation du matériau en conditions de compostage. Réduction de la phase de latence.
Narancic et al. (2018)	Films : PLA 20 × 20 × 0.2 cm PLA, etc...	Simulées : ISO 14855-1 58°C, dans l'objectif de simuler le compostage industriel Suivi du CO ₂ (piégeage) et de O ₂	26 semaines	Biodégradation >90% pour tous les échantillons testés.

Les résultats présentés dans le tableau précédent permettent de conclure sur la capacité effective du PLA à être efficacement biodégradé dans des conditions de compostage industriel, réelles ou simulées, faisant intervenir une phase thermophile. La forme physique du PLA ne semble pas avoir d'impact sur la durée du traitement, qu'il soit sous forme de poudres, de films ou d'objets plus ou moins épais comme des bouteilles ou des couverts. En effet, Kale, Kijchavengkul, et al. (2007) ont mis en évidence la biodégradation complète d'une bouteille de PLA en seulement 30 jours en conditions réelles de compostage industriel. Greene (2007) a également mis en évidence la biodégradation complète d'objets en PLA (contenant, gobelet, couteau) en 7 semaines en conditions réelles compostage industriel. Les auteurs ont d'ailleurs constaté que le PLA était dégradé à la même vitesse que la cellulose, dans ses conditions aérobies thermophiles. Toutefois, certaines études ont mis en évidence une vitesse de minéralisation sensiblement plus élevée pour le PLA (Husárová et al. 2014) sous forme de poudre par rapport au film, indiquant l'influence de la surface spécifique sur la cinétique de biodégradation. L'étude de Musioł et al. (2016) sur l'évaluation de la biodégradation de PLA en mélange avec du PHB en conditions réelles de compostage industriel, met en évidence une amélioration de la compostabilité du PLA avec l'ajout de PHB dans la formulation du matériau. Le PLA possédant une structure cristalline hautement ordonnée difficile à biodégrader, son association avec un autre polymère biodégradable semble améliorer sa biodégradabilité en conditions thermophiles de compostage.

En 2019, l'ADEME a notamment étudié le comportement en compostage industriel de sacs à base de PLA et de PBAT (ADEME 2019a). Le compostage a été réalisé à l'air libre et en conditions hivernales pour une durée de 6 mois. Les sacs ont été introduits en simple ou double épaisseur, vides ou remplis de biodéchets dans les andains. L'objectif de cette expérience était double : observer des potentielles perturbations du procédé industriel dues à l'ajout de sacs compostables, et d'évaluer la biodégradation des sacs dans ces conditions opératoires. Les résultats obtenus tendent à indiquer que l'ajout de sacs ne perturbe pas le procédé de compostage industriel, hormis des envols favorisés par les retournements d'andains, de l'ordre de 5 à 7% des sacs initialement introduits au cours de l'essai, et concernant principalement les sacs introduits vides et en simple épaisseur. Au bout de 5 mois et demi d'expérimentation, une désintégration complète a été constatée pour l'ensemble des sacs tant en surface qu'en profondeur de l'andain, hormis pour quelques fragments ayant subi un envol. L'analyse de la qualité du compost produit n'a pas démontré d'impact agronomique ou sanitaire négatif au regard des spécifications réglementaires, ni d'écotoxicité. Cette étude a démontré la capacité de sacs à base de PLA à être désintégrés et biodégradés en conditions industrielles réelles, sans impact notable sur le déroulement du procédé et sur la qualité du compost produit : « Comme pour le compostage domestique, la caractérisation morpho-analytique en MET a montré que ces fragments grossiers de sacs en plastique sont en cours de biodégradation (présence de bactéries vivantes et actives dans l'épaisseur des sacs » (ADEME 2019a, <https://www.ademe.fr/compostage-domestique-industriel-sacs-plastiques-compostables-domestiquement-sacs-papier>).

Deux études réalisées à la demande de CITEO se sont également intéressées au comportement d'objets en PLA sous conditions de compostage industrielle. La première étude, effectuée 2019, en partenariat avec la start-up Les Alchimistes, visait à expérimenter le compostage en conditions contrôlées de bouteilles en PLA, au sein de la plateforme parisienne de compostage électromécanique des Alchimistes (<http://alchimistes.co/>). Afin d'étudier uniquement l'impact du PLA sur le procédé, les bouteilles ont été testées sans étiquette, encre, colle, ni bouchon. De plus, ces bouteilles n'étant pas issues de la collecte post-consommation, les risques d'erreur de tri ont ainsi été écartés. Le procédé mis en place a été optimisé et s'éloigne des conditions réelles qui pourraient être observées dans une filière de collecte et de traitement des biodéchets par compostage industriel. Les bouteilles en PLA ont été ajoutées à des biodéchets à hauteur de 5%, ce qui représente un taux élevé par rapport à la proportion actuelle de PLA sur le marché français, de l'ordre de 0,01%. Le procédé de compostage testé comprend une étape de prétraitement, au cours de laquelle les bouteilles ont été broyées séparément des biodéchets. Les bouteilles broyées ont ensuite été disposées avec des biodéchets dans un composteur fermé pendant 10 jours permettant une montée en température, puis ont été disposées en baie pour la phase de maturation. Les résultats obtenus au terme du processus ont montré une désintégration quasi complète des bouteilles en PLA au bout de 8 semaines sans changement des paramètres de compostage (température, pH). En revanche, une étape de broyage fin ainsi que 2 semaines de maturation supplémentaires ont été nécessaires pour atteindre ces résultats. Concernant la qualité du compost produit, des analyses ont prouvé sa conformité à la norme NF 44-051 (2006). Ce dernier présentant des valeurs agronomiques similaires au compost témoin, l'ajout de PLA ne semble pas avoir eu d'effet positif ou négatif sur sa qualité (CITEO 2019).

La seconde étude, portant le nom de projet Re-CUP, est financée par CITEO et portée par Danone. Celle-ci vise à étudier les possibilités de fin de vie de pots de yaourts en PLA notamment en conditions de compostage industriel. Cette étude, lancée dans le cadre de l'appel à projet 2019 de CITEO, fournira ses premiers résultats en 2020.

4.4.2.2 Compostage industriel d'autres polymères biosourcés et biodégradables

4.4.2.2.1 PHAs

Les Poly-Hydroxy Alcanoates (PHAs) regroupent une large famille de polyesters aliphatiques issus du métabolisme fermentaire de certains micro-organismes. Ces polymères sont généralement considérés comme facilement biodégradables et compostables en conditions industrielles (Narancic et al. 2018). Ils sont couramment utilisés dans le secteur de l'agriculture, où leur biodégradabilité présente un avantage pour certaines applications, notamment pour les films de paillage, avec enfouissement des films dans le sol après usage (Cinelli et al. 2019). Ils trouvent également des usages dans le secteur de l'emballage, en mélange avec d'autres polymères comme le PLA (Musioł et al. 2016). Plusieurs équipes de recherche ont étudié le comportement de PHAs en conditions de compostage industriel simulé. Les études sont citées et les résultats présentés dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Comportement en conditions de compostage industriel simulées des PHAs.

Références	Type de PHAs	Conditions	Temps	Constatation
(Y.-X. Weng et al. 2010)	Films : PHB et PHBV 10cm x10cm	Simulées : 14855-2 et ISO 16929. Echelle labo + échelle pilote 58°C Suivi du CO ₂ ; Observations SEM	12 semaines	Essais pilotes : PHB : 80% de biodégradation PHB : 81% de biodégradation 100% en laboratoire.
(Y.-X. Weng, Wang, et Wang 2011)	Films : PHB et PHBV	Simulées : ISO 14855-1 Température : 58°C	16 semaines	80% de biodégradation et 96% en relatif par rapport à la cellulose pour le PHB 90,5% de biodégradation pour le PHBV et 108,9% en relatif par rapport à la cellulose.
(Marina P. Arrieta et al. 2014; 2014)	Films de composites PLA-PHB avec différents plastifiants	Simulées : ISO 14855-1 Et ISO 20200 58 °C Analyse : désintégration, (observation visuelle), FTIR, TGA, Propriétés mécaniques	5 semaines	Après 28 jours, tous les mélanges testés ont des pertes de masses de plus de 90%.
(Musioł et al. 2016)	Mélange PLA-PHB 85 :15 % molaire Influence de plusieurs additifs : Limonène PEG ATBC	Réelles : en pile ou en conteneur, température moyenne dans la pile de compost : 59 °C et 60 °C dans le conteneur.	8 semaines	En conteneur, la biodégradation a été atteinte en 2 semaines contre 70 jours en pile. Le PLA et le PHB en mélange sont dégradés à des vitesses différentes. L'ajout de PHB au PLA accélère sa dégradation.
Références	Type de PHAs	Conditions	Temps	Constatation
Narancic et al. (2018)	Films : 20 × 20 × 0.2cm PLA, PHB, PHO, PCL, PBS et TPS PLA/PCL, PLA/PBS, PLA/PHB ; PLA/PHO, PCL/PHO, PCL/TPS	Simulées : ISO 14855-1 58°C, dans l'objectif de simuler le compostage industriel Analyses :, Suivi du CO ₂ (piégeage) et de O ₂	26 semaines	Biodégradation >90% pour tous les échantillons testés.
Cinelli et al. (2019)	PHBV, avec ou sans incorporation de fibres végétales	Simulées : ASTM D5338-98, 58 °C	24 semaines	58% de biodégradation atteint pour le PHBV sans fibres végétales et 78% pour le PHBV avec fibres

Ces études confirment la capacité des PHAs (et notamment le PHB et PHBV) à être compostés en conditions industrielles. Des taux satisfaisants de biodégradation ont été obtenus pour les études suivant les méthodes d'essais décrites dans la norme ISO 14855-1. Les observations visuelles indiquent une désintégration significative du PHB et du PHBV dès les 10 premiers jours de compostage en

conditions thermophiles (Weng et al 2011). Dépendant de la méthode suivie, des différences sont cependant observées, avec des taux de biodégradation presque deux fois plus faibles pour le PHBV composté suivant la méthode ASTM D5338-98, comparativement au PHBV composté suivant la méthode ISO. Par ailleurs une équipe de recherche a pu mettre en évidence la capacité du PHB à être composté en conditions simulées en mélange avec du PLA, bien que ses auteurs aient observé une augmentation de la cinétique de biodégradation comparé au PLA seul (M.P. Arrieta et al. 2014; Marina P. Arrieta et al. 2014). Musioł et al. (2016) sont parvenus à la conclusion inverse en conditions réelles de compostage industriel, en observant une amélioration de la compostabilité du PLA lors de son mélange avec du PHB à un ratio de 85:15.

4.4.2.2.2 PBS

Le PBS est également un polyester aliphatique biodégradable, d'origine majoritairement fossile dont l'application principale est l'emballage. Son comportement en conditions de compostage industriel a également été testé (Narancic et al. 2018). Les auteurs ont mis en évidence une biodégradation supérieure à 90% en 207 jours en conditions simulées de compostage industrielles selon la procédure standardisée. Zhao et al. (2005) ont testé la compostabilité du PBS sous différentes formes physiques (poudre, granules, échantillon) en conditions simulées suivant la procédure ISO 14855-1, à 58 ± 2 °C. Leurs résultats ont mis en évidence l'influence de la surface spécifique sur la compostabilité du PBS. Après 90 jours de compostage, des pourcentages de biodégradation de 72 %, 61 %, and 14 % ont été obtenus pour la poudre, les granules et l'échantillon, respectivement. D'autres auteurs ont évalué la compostabilité du PBS sous forme de poudre au moyen de la méthode d'essai décrite dans la norme ISO 14855-2. Leurs résultats montrent une biodégradation du PBS de 82 % après 74 jours de compostage. Les auteurs soulignent d'ailleurs l'importance de la forme physique du polymère et recommandent leur traitement sous forme de poudre afin d'augmenter leur surface spécifique, et d'assurer une biodégradation complète en conditions de compostage industriel (Kunioka, Ninomiya, et Funabashi 2009b).

Si ces résultats obtenus au cours d'essais de laboratoire ne peuvent pas être extrapolés aux conditions de compostage réelle d'un site de compostage industriel, ils montrent l'importance d'un prétraitement de broyage pour les polymères à biodégradation lente comme le PBS entrant dans le processus de compostage, prétraitement physique permettant de réduire le temps de traitement, mais ne garantissant pas l'absence de macro et micro-fragments de plastiques résiduels dans les composts mûrs.

Tableau 27 : Comportement en conditions de compostage industriel simulées du PBS.

Références	Type d'échantillons	Conditions	Temps	Constatation
(H.-S. Yang, Yoon, et Kim 2004)	Poudre : PBS et PCL	Simulées : standard ASTM D5338-92 Etude de l'influence des conditions de stockage du compost Température : 58°C Analyses : suivi du CO ₂ , activité enz. des composts	30 jours	Pas de biodégradation du PBS
(J.-H. Zhao et al. 2005)	Poudre, granule et film : PBS	Simulées : standard ISO 14855-2 Température : 58°C Analyses : suivi du CO ₂ , MM (GPC), SEM,	90 jours	Biodégradation en trois étapes : faible, puis rapide et suivi d'une phase de stabilisation Biodégradation dépendante des conditions de préparation des échantillons : Poudre > Film > granule
(Kunioka, Ninomiya, et Funabashi 2009b)	Poudre : PBS (250 et 125 µm)	Simulées : standard ISO 14855-2 ; Température : 58°C Analyses : suivi du CO ₂	80 jours	80% de biodégradation (VO ₂) après 70 jours d'incubation

Références	Type d'échantillons	Conditions	Temps	Constatation
(Negrin et al. 2018)	Films : PBS et PBS-PTDGS Prétraitement des polymères : rayon gamma	Simulées : standard ISO-20200 58°C Compost mûré Mesure de la désintégration Suivi de la perte de masse, MM (GPC), Tg (DSC), comportement à l'eau	90 jours	Influence des rayons gamma sur les propriétés des polymères : baisse de la cristallinité et augmentation de la capacité de rétention en eau Augmentation de la désintégration

4.4.2.2.3 PCL

Le compostage industriel de la polycaprolactone (PCL) a également été étudié et indique une bonne biodégradabilité de ce polymère dans des conditions de compostage industriel simulé à l'échelle laboratoire, et *in situ*. Quelques références sont citées dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Comportement en conditions de compostage industriel simulées de la PCL.

Références	Type d'échantillons	Conditions	Temps	Constatation
(Ohtaki, Sato, et Nakasaki 1998)	Poudre PCL	Conditions simulées de compostage – lab. ASTM D5338-92 Température : 50°C Compost mature Et compost avec biodéchets Analyse : détermination de la production de CO ₂ .	15 jours	90% de biodégradation en fin d'incubation. Différence notable entre les deux composts, sur la cinétique : biodégradation plus rapide en présence de biodéchets.
(Singh et al. 2003)	Films : 5x5 cm, 100 µm PCL Et mix amidon/CL	Conditions simulées de compostage – lab. Analyse : détermination de la perte de masse, FTIR	250 jours	PCL : environ perte de masse de 50% Amidon : proche de 100%
(H.-S. Yang, Yoon, et Kim 2004)	PCL Sous forme de poudre PBS également testé	Conditions simulées : standard ASTM D5338-92 Etude de l'influence des conditions de stockage du compost Température : 58°C Analyses : suivi du CO ₂ , activité enz. des composts	30 jours	Excellente biodégradation du PBS : 90% après 15 j d'incubation
(Hoshino, Tsuji, Momochi, Mizutani, Sawada, Kohnami, Nakagomi, Ito, Saida, Ohnishi, Hirata, Kunioka, Funabash, et al. 2007)	PCL sous forme de poudre (< 250 µm) PLA également testé	Conditions simulées : échelle laboratoire Température : 58°C ROUND-ROBIN TEST entre plusieurs pays Analyses : suivi de production de CO ₂ ,	< 50 jours	Variabilité des résultats sur PLE, principalement lié à la durée de la phase de latence avant le démarrage de la biodégradation du PLA. Moins de pb avec PCL, car plus facilement biodégradable
(Krasowska, Heimowska, et Morawska 2016)	Film PCL	In situ – pile simulé de compostage Température : 18°C Analyse : perte de masse, observation visuelle, Cristallinité (ATG-DSC)	15 semaines	Désintégration rapide : 5 semaines (Perte de masse 85% après 1 mois) Désintégration plus lente en milieu aqueux.

4.4.2.2.4 PBAT

Les études sur le compostage industriel du PBAT, polymère pétro-sourcé biodégradable, sont relativement nombreuses. Quelques références sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau 29 : Comportement en conditions de compostage industriel simulées du PBAT.

Références	Type d'échantillons	Conditions	Temps	Constataion
(Kijchavengkul et al. 2008b)	Film PBAT (mulch films) Traitement UV (photodégradation + biodégradations en conditions de compostage)	Conditions simulées en laboratoire : standard ASTM D 5338 Respiromètre Compost : fumiers Analyse : suivi de la production de CO ₂ , tx de cristallinité (DRX), SEM, TIR	45 jours	Biodégradation variable selon les conditions de prétraitement sous UV. Plusieurs mécanismes
(Stloukal et al. 2012b)	Films (mulching) PBAT, Ecoflex, et également PLA (prétraitement par UV : photo-oxydation)	Conditions simulées de compostage lab 58°C Analyses : rhéologie, ATG, suivi de la consommation de O ₂ et production de CO ₂	90 jours	UV : Crosslinking du PBTA et Ecoflex, Pas d'effet sur le PLA La photodégradation n'est pas décisives sur la biodégradation des trois polymères testés. Influence de la fragmentation sur la biodégradabilité des polymères.
(Saadi et al. 2013)	Poudre Et films : 0.01 cm, 1 x 2cm PBAT	Conditions simulées de compostage lab 30°C et 58°C Milieu : compost mature (essais avec composté stérilisé, puis inoculé ou non avec un champignon) Analyse : suivi de la production de CO ₂ , Masse molaire, MALDI-TOF, etc.	75 jours	Sur compost stérile : 11% Sur compost stérile + inoc. de champignon : 35%, identique avec compost non stérile : 32% Meilleure biodégradation à 58°C Mécanismes : hydrolyse des liaisons ester (baisse de MM, et de la température de la transition vitreuse

4.4.2.3 Comment améliorer le compostage industriel des plastiques biodégradables

Des auteurs ont étudié différentes conditions pour optimiser le compostage des polymères biodégradables. Dans une étude rapportée par (Zhang et al. 2013), l'impact d'un pré-traitement UV sur le PLA a été évalué. Ce traitement a conduit à une diminution du temps de compostage du PLA en raison de la photodégradation des chaînes polymériques. L'effet des radiations gamma a également été évalué sur des échantillons de PBS, considéré comme un polymère à biodégradation lente (Negrin et al. 2018). La caractérisation physico-chimique des échantillons a permis de mettre en évidence une amélioration de la mouillabilité de la surface du polymère après exposition au rayonnement, ainsi qu'une diminution de son poids moléculaire. Après 52 jours de compostage suivant la méthode d'essai ISO 20200 à 58°C, les polymères prétraités aux radiations gamma ont montré une perte de masse en moyenne deux fois supérieure au PBS non traité. L'incorporation de plastifiants naturels comme le polyéthylène glycol (PEG) a aussi permis de diminuer le temps de compostage de formulations à base de PLA-PBS (Marina P. Arrieta et al. 2014; M.P. Arrieta et al. 2014).

Le compostage industriel peut être une fin de vie envisageable pour les polymères biodégradables en conditions thermophiles, notamment ceux déjà en contact avec des denrées alimentaires, principalement issus du secteur de l'emballage, hypothèse exprimée dans les publications sur l'étude

de la biodégradation de plastiques biosourcés en conditions de compostage industriel. Néanmoins, ces matériaux doivent être introduits dans un ratio polymère/compost adéquat pour ne pas entraîner d'impact négatif sur le traitement. CITEO et les Alchimistes estiment qu'une hypothèse haute de présence de ces polymères dans le compost se situe autour des 5% en masse. A cette hypothèse haute sont associés un pré-traitement de broyage du polymère et un allongement de la durée de compostage (CITEO 2019). Au regard des résultats obtenus dans la littérature, l'augmentation de la durée de compostage en présence de plastiques biodégradables est récurrente.

Malgré l'idée commune que le compostage industriel possède un impact moindre en termes d'émissions de CO₂ que l'incinération avec récupération d'énergie, les résultats de l'étude de Rossi et al. (2015) déconstruisent cette idée pour le PLA et l'amidon thermoplastique. Les résultats de Changwichan, Silalertruksa, et Gheewala (2018) montrent également que le scénario de compostage des plastiques biodégradables ne possède pas une meilleure durabilité environnementale et économique comparé à d'autres traitements. Le compostage industriel des plastiques biodégradables devrait donc être envisagé dans le cas d'usages précis, impliquant un usage des polymères en lien avec la gestion de matières organiques fermentescibles. L'ADEME recommande par exemple l'utilisation de sacs compostables pour la collecte des biodéchets des ménages et leur traitement conjoint avec les biodéchets en conditions de compostage industriel, usage qui d'après leur étude, n'a pas d'impact négatif sur le procédé sous certaines conditions (ADEME, 2019b). Ces travaux montrent également que le compostage industriel en présence de sacs nécessite certaines attentions supplémentaires lors de la préparation des andains et au cours du traitement (compostage industriel en aération par retournement). Il est recommandé :

- d'éventrer les sacs avant de les introduire dans les andains ou d'effectuer un premier retournement juste après l'introduction des sacs afin d'améliorer la mise en contact des biodéchets de cuisine et de table avec les déchets verts ;
- de réaliser le compostage en bâtiments fermés afin d'éviter les envols, soit si le compostage est réalisé à ciel ouvert :
 - disposer les biodéchets de cuisine et de table ensachés au centre de l'andain ;
 - ajouter des filets au-dessus des andains et/ou sur les grillages entourant le site de compostage.

La durée de compostage industriel peut être rallongée en présence de sacs. Cinq mois et demi de compostage en andain statique ont été nécessaires dans cette étude pour ne plus observer de fragments de sacs plastiques normés NF T 51-800 dans les composts criblés.

Les emballages rigides en revanche ne devraient pas être dirigés vers cette filière au regard des résultats du projet « Bioplastox » porté par l'ADEME (<https://optigede.ademe.fr/fiche/projet-bioplastox-evaluation-de-lecototoxicite-et-de-la-degradation-demballages-plastiques>) qui montre la présence de fragments de plastiques après 6 mois de traitement sur une plateforme industrielle de compostage.

4.4.3 Digestion anaérobie (ou méthanisation)

La digestion anaérobie, ou méthanisation de la fraction organique conduit à la production d'énergie renouvelable sous forme de méthane. C'est une option de valorisation énergétique très étudiée pour traiter la quantité croissante de déchets organiques fermentescibles générés par nos activités, dont les résidus agricoles, mais également les biodéchets alimentaires. Dans de nombreux pays, les déchets alimentaires sont séparés à la source et traités par digestion anaérobie en méthaniseur. Cependant, la présence de sacs en plastique biodégradables ou non, servant à la collecte de ces déchets, constitue un défi majeur pour ces procédés (Bátori et al. 2018). Il a en effet été démontré que la présence de plastiques conventionnels dans un processus de digestion anaérobie inhibait l'activité des micro-organismes et avait donc un impact négatif sur le procédé biologique (Lim et al. 2018).

Il convient donc d'étudier la biodégradation des polymères biosourcés et/ou biodégradables en conditions de méthanisation industrielle, y compris ceux ayant montré une capacité à être biodégradés en conditions anaérobies à l'échelle laboratoire (Kale, Kijchavengkul, et al. 2007).

4.4.3.1 Digestion anaérobie du PLA

Comme précédemment souligné, le PLA est un polymère biodégradable à condition qu'il soit placé au préalable dans un environnement dont la température est proche de sa T_g , favorisant l'hydrolyse chimique de ses chaînes. Les conditions de la digestion anaérobie permettant généralement d'atteindre ces conditions, notamment en conditions thermophiles, cette fin de vie a été étudiée pour le PLA. Les principaux résultats sont résumés dans le Tableau 30.

En conditions mésophiles, les résultats obtenus dans la littérature confirment la difficulté du PLA à être hydrolysé par les micro-organismes sans hydrolyse abiotique préalable. Les résultats de Massardier-Nageotte et al. (2006) indiquent en effet une absence de perte de masse pour le PLA après 28 jours en conditions de digestion anaérobie mésophile suivant la méthode d'essai décrite dans l'ISO 14853. Gartiser, Wallrabenstein, et Stiene (1998) ont observé une absence de biodégradation pour le PLA après 100 jours en contact avec un inoculum anaérobie à 35°C : biodégradation partielle, comprise entre 2 et 11% en suivant les méthodes décrites dans l'ISO 11734 et l'ASTM D5511. Plus récemment, Constans *et al.* (2019) ont évalué le comportement d'un article rigide en PLA en conditions mésophiles de digestion anaérobie et ont confirmé l'absence de biodégradation anaérobie et même une inhibition de l'activité des micro-organismes présents dans la boue de digesteur utilisée pour la réalisation des essais.

En conditions thermophiles, Itävaara, Karjomaa, et Selin (2002) ont toutefois pu mettre en évidence une biodégradation du PLA atteignant 60% en 40 jours pour une digestion anaérobie thermophile en voie sèche simulée suivant la méthode décrite dans l'ASTM D5511 « *Standard Test Method for Determining Anaerobic Biodegradation of Plastic Materials Under High-Solids Anaerobic-Digestion Conditions* ». Yagi et al. (2012) ont également mis en évidence une biodégradation satisfaisante pour le PLA sous forme de films, de l'ordre de 90% après 60 jours de méthanisation en conditions thermophiles. Leurs observations montrent d'ailleurs une meilleure biodégradation pour le PLA sous forme de film que sous forme de poudre, due à l'agglutinement de la poudre en début de process qui aurait finalement conduit à une diminution de la surface spécifique. Les auteurs recommandent donc de ne pas broyer trop finement le PLA avant son traitement en digestion anaérobie.

Tableau 30 : Comportement du PLA en digestion anaérobie thermophile ou mésophile.

Références	Type de PLA	Conditions	Temps	Constatation
Gartiser et al. (1998)	Films PLA	Simulées : ISO 11734 et ASTM D5511, mésophile en voie liquide	43 jours	De 2 à 11% de biodégradation
Itävaara et al. (2002)	Films PLA	Simulées : ASTM D5511, thermophile en voie sèche	40 jours	60% de biodégradation
Massardier-Nageotte et al. (2006)	Films PLA	Simulées : ISO 14853 mésophile en voie liquide (35 ± 2 °C)	28 jours	Pas de perte de masse observée
(Vargas et al. 2009)	Films PLA 50 mm × 10 mm × 150-200 µm) Traitement : irradiation gamma, traitement vapeur...	Simulée : essais type PBM Températures : 37 et 58°C Analyse : mesure du CH4 et CO2, perte de masse.	180 jours	Désintégration et biodégradation des échantillons à 58°C, quel que soit le traitement. Biodégradation partielle à 37°C avec traitement vapeur, faible pour les autres éch. Pas de biodé à 37°C sur éch. Non traités.
(Shi et Palfery 2010)	Films de PLA avec différents plastifiants (PEG et PPG)	Simulées : ISO 11734 et ASTM D5511, voie liquide Température : 35 et 50°C	190 jours	Influence nette de la température sur la cinétique et le taux de biodégradation (variable en fonction de la Tg des différents échantillons testé)
Yagi et al. (2012) Voir également (Yagi et al. 2009b) (Yagi et al. 2014)	Poudre et films PLA	Simulées : thermophiles en voie sèche (55 °C)	60 jours	90% de biodégradation, meilleure biodégradation pour les films par rapport à la poudre
Narancic et al. (2018)	Films : PLA et mix 20 × 20 × 0.2 cm PLA Mix : PLA/PCL, PLA/PBS, PLA/PHB, PLA/PHO	Simulées : ISO 15985 Voie sèche thermophile Boues anaérobies Mesures type PBM, avec mesure de la pression. Observation SEM des échantillons Température : 52°C	15 jours minimum (56 jours maxi)	Bonne biodégradation du PLA et mix PLA. Pas de détermination du % de biodégradation
Constans et al. (2019)	Sac PLA/PBAT, PLA/amidon Article rigide en PLA (vaisselle)	Simulées : mésophile en voie liquide (37°C), plastique seul ou en co-digestion avec des biodéchets	21 jours	Pas de production de méthane pour l'article rigide en PLA, effet inhibiteur. Tous les plastiques testés ont gardé leur intégrité visuelle au terme de l'expérience.

Comme attendu, ces données confirment globalement la difficulté, voire l'impossibilité du PLA, à être biodégradé en conditions anaérobie mésophiles. En revanche, en conditions thermophiles, le PLA est biodégradé de manière satisfaisante et ouvre la possibilité de son traitement dans une filière de méthanisation mettant en œuvre ces conditions. Des retours d'expérience sur la biodégradation anaérobie du PLA dans des installations de méthanisation industriels, essais *in situ*, ne sont pas disponibles actuellement.

4.4.3.2 Digestion anaérobie d'autres polymères biosourcés et/ou biodégradables

4.4.3.2.1 PBS

Le PBS possède un potentiel bio-méthanogène théorique supérieur à celui de la cellulose (Constans et al. 2019). Néanmoins, seul 17% de ce potentiel a été atteint en conditions de digestion anaérobie en voie liquide mésophile simulées, témoignant de la difficulté du PBS à être effectivement dégradé dans ces conditions. En conditions thermophiles, le PBS est également faible comme en témoignent les résultats de Narancic et al. (2018). En effet, un pourcentage de biodégradation inférieur à 20% a été obtenu en suivant la méthode d'essai décrite dans l'ISO 15985 (2014) à une température de 52±2 °C. Dvorackova et al. (2015) ont également observé une absence de biodégradation en conditions de digestion anaérobie mésophile pour le PBS et une biodégradation partielle de 18% en conditions thermophiles, (cf. Tableau 31). Ce polymère ne semble donc pas adapté à ce type de traitement biologique, que la digestion soit réalisée en conditions mésophiles ou en conditions thermophiles. A notre connaissance, il n'existe pas à l'heure actuelle de retour d'expérience sur la biodégradation anaérobie du PBS en conditions de méthanisation industrielle *in situ*.

Tableau 31 : Comportement du PBS en digestion anaérobie thermophile ou mésophile.

Références	Polymère	Conditions	Temps	Constatation
(M. Dvorackova et al. 2015)	Films de PBS (100 µm et 1,02 mm) Et poudres	Simulées : standard ISO 11734 Tests type PBM, avec suivi de la production de biogaz Boues de STEP conditionnées aux température testées 55 °C et 37°C Analyse : Mesure de la perte de masse, analyse thermique, XRD, SEM	110 jours	Pas de biodégradation en conditions mésophiles 18% en conditions thermophiles Augmentation de la cristallinité
(Narancic et al. 2018)	Films : PBS et mix PLA, PHB, PHO, PCL, PBS et TPS Mix : PLA/PCL, PLA/PBS, PLA/PHB ; PLA/PHO, PCL/PHO, PCL/TPS 20 × 20 × 0.2 cm	Simulées : standard ISO 15985 Voie sèche thermophile Boues anaérobies Mesures type PBM, avec mesure de la pression. Observation SEM des échantillons Température : 52°C	15 jours minimum (56 jours maxi)	Faible biodégradation pour : PBS/TPS (60/40), PBS et PHO Bonne biodégradation pour les autres produits testés, avec valeur élevé du PBM (pas de détermination du % de biodégradation)
(Constans et al. 2019)	PBS	Simulées : mésophile en voie liquide (37°C) Plastique seul ou en co-digestion avec des biodéchets	21 jours	Pas de production de méthane

4.4.3.2.2 PHAs et PCL

La digestion anaérobie des PHAs a été étudiée et les résultats semblent prometteurs (voir Tableau 32). Wang et al. (2018) ont évalué la biodégradation d'échantillons de PHB et de PHAs en conditions mésophiles de digestion anaérobie (38°C) et sont parvenus à l'obtention de taux de biodégradation compris entre 56 % et 77 % après 85 jours de traitement. Toujours en conditions mésophiles, Shin et coll. (1997) ont observé une biodégradation quasi complète de PHBV en 20 jours. En conditions thermophiles, Narancic et coll. ont obtenu plus de 90% de biodégradation du PHB en 127 jours (Narancic et al. 2018). Tout comme pour les autres polymères précédemment cités, la littérature

scientifique ne relate pas de retour d'expérience sur la biodégradabilité anaérobie des PHAs et PCL en conditions réelles de méthanisation industrielle.

Tableau 32 : Comportement des PHAs en digestion anaérobie thermophile ou mésophile.

Références	Polymère	Conditions	Temps	Constataion
<i>Budwill, Fedorak, et Page, (1992)</i>	Poudres de PHA : PHB PHV [P(HB-co-HV)]	Simulées : Digestion anaérobie dans une boue de digesteur – STEP Température : 35°C	22 jours	Biodégradation rapide des trois PHA testés. >80% après deux semaines d'incubation. Pas de phase latence.
<i>Day, Shaw, et Cooney (1994)</i>	Films : PHA : PHBV et PCL PLA Mater-Bi : Amidon/PE	Simulées : standard CAN/CSA-Z218-M (Canada) Boues de digesteur - STEP. Température : 35°C Analyses : perte de masse, MM, FTIR, 13C-RMN	40 jours	Biodégradation partielle du PHBV : 50% en fin d'incubation, et perte de masse significative, mais pas changement de la MM : attaque enzymatique à la fin de chaînes.
<i>Shin et Kim, (1997)</i>	PHA : PHB/HV 92/8 Et PLA Cellophane	Simulées : Test 1 : Standard : ASTM D.5210-91, comme test de référence. Boues de STEP. 35°C Test 2 : Conditions simulées de stockage : mix de différentes fractions de déchets organiques et inorganique – simulation stockage ; 35°C	20 jours 350 jours pour l'essai de simulation stockage	Biodégradation complète en conditions standards : 20 jours. Biodégradation aux extrémité des chaînes PLA : peu de production de méthane, mais évolution de la viscosité : hydrolyse, principalement. Biodégradation plus lente en conditions simulés (conditions acide : pH < 5
<i>(D.-M. Abou-Zeid, Müller, et Deckwer 2004)</i>	Films : PHA : PHB, PHBV + PCL, PCL-S, BTA-S	Simulées : standard ASTM D5210-91 Température : 37°C Boues de STEP. Suivi : production de biogaz, analyse CH ₄ et CO ₂ , MM, analyse des populations.	10 semaines	Biodégradation : PHB (7j) > PHBV (30%, 42j) > PCL (19%, 42j) SP4/6 et BTA40:60 : faible biodégradation
<i>(Gutierrez-Wing et al. 2010)</i>	Films (épaisseurs variables) et poudres : PHA PHB + plastifiants naturels (tributyl citrate TBC) Et PLA, PE	Simulées : standard ASTM D5210-92 Suivi : production de biogaz, analyse CH ₄ et CO ₂ , MM, SEM, FTIR, DSC, observation visuelle.	2, 4, 8, 12, 16, et 20 semaines	Relation entre la surface et la biodégradation Biodégradation aussi élevé que celle de la cellulose L'additif baisse la vitesse, mais pas le taux de biodégradation Pas de variation de la MM : biodégradation de surface
<i>Yagi et al. (2014)</i>	Films: PHA : PHB Et PLA, PCL, PBS	Simulées : standard ISO 13975 modifié Température : 37°C Conditions : boues anaérobies de digesteur de STEP.	277 jours	PHB >> PLA > PCL Pas de biodégradation du PBS dans les conditions testées. PLA : 29-49% PHB : 92% PCL : 3% PBS : -3%
<i>(D. Wang et al. 2015)</i>	PHA : PHB, PHV, PH2MV	Simulées : conditions batch de laboratoire dédié à étudier l'influence des PHAs sur la méthanisation Température : 37°C Analyses : activités des micro-organismes	30 jours	Etude du PHA comme mode de stockage
<i>(S. Wang et al. 2018)</i>	Sheet or flake PHA : poly(3HB-co-3HHx)	Simulées : type PBM Suivi : production de biogaz, analyse CH ₄ , SEM	84 jours	Biodégradation identique du polymère / cellulose : Polymère : 77.1±6.1%, Cellulose : 62.9±19.7%.
<i>Narancic et al. (2018)</i>	Films PHA : PHB, Mix : PLA/PHB ; 20 × 20 × 0.2cm	Simulées : standard ISO 15985 Voie sèche thermophile Boues anaérobies Mesures type PBM, avec mesure de la pression. Observation SEM des échantillons Température : 52°C	15 jours minimum (56 jours maxi)	100% biodégradation pour le mix PLA/PHB et 90% pour le PHB seul.
<i>(Benn et Zitomer 2018) Et (Benn 2019)</i>	Films : PLA PHA : PHB Prétraitement thermique des échantillons : 35, 55 et 90°C	Simulées : type PBM (Owen et al. 1979) Températures : 35, 55 et 90°C ; Conditions alcalines : pH compris entre 8 et 12 Prétraitement des échantillons : chimique et thermique Essais sur pilotes de digestion anaérobie. 35°C	PBM : 40 jours ; (et Essai pilote de DA : 170 jours	Influence positive des prétraitements des PHBs sur la biodégradation (100%), et diminution de la phase latence.

4.4.3.3 Conclusions

Au même titre que pour le compostage, la température de réaction au cours de la digestion anaérobie a une influence majeure sur les performances de biodégradation des polymères testés. En effet, en conditions mésophiles, peu de polymères présentent une biodégradation satisfaisante. Le PLA, notamment, fait face aux mêmes limites qu'en compostage à cause de sa Tg élevée, qui ne permet pas sa biodégradation à des températures inférieures à 40°C. Les PHAs sont quant à eux facilement biodégradés dans des conditions anaérobies thermophiles ou mésophiles. Un taux de biodégradation plus élevé est toutefois observé pour les PHAs traités en conditions thermophiles. Le PBS ne présente pas d'aptitude à ce type de traitement, quelles que soit les conditions de température. La digestion anaérobie semble donc être une voie de fin de vie envisageable pour certains polymères ayant démontré une biodégradabilité suffisante au regard des standards disponibles (ISO 14853, ASTM D5511, ISO 11734, ISO 15985) avec, très nettement, de meilleures performances en conditions thermophiles.

Néanmoins, les résultats sur lesquels se basent cette conclusion ont été effectués en conditions de laboratoire qui ne permettent pas de simuler les conditions de méthanisation industrielles. Des phénomènes d'agglutinement des matières plastiques, notamment des sacs introduits vides, dans les pompes sont en effet observés, et sont susceptibles de perturber le procédé de méthanisation. De fait, des études complémentaires sont nécessaires afin d'évaluer non seulement la biodégradabilité des polymères en conditions réelles de méthanisation industrielle, mais également d'évaluer l'influence de leur présence sur le bon déroulement de l'ensemble du procédé industriel, de l'injection de la ration dans le digesteur, le dispositif d'agitation interne et jusqu'à la sortie du digestat et sa valorisation.

4.4.4 Autre fin de vie « contrôlée » : usage agricole, avec retour au sol

Le secteur de l'agriculture et de l'horticulture est très favorable à l'utilisation de plastiques biodégradables et compostables. Ces nouveaux matériaux sont en effet avantageux car ils limitent les opérations de collecte et les coûts de ramassage et peuvent suivre le même traitement que les déchets verts produits par l'exploitation, notamment par compostage décentralisé. Les plastiques biosourcés et biodégradables dans le secteur agricole et horticole couvrent des usages tels que les contenants/pots, les supports de culture, les films de paillage et sont principalement constitués de polymères à base d'amidon, de PBAT, de PBS, de PLA et de PHAs.

Schrader et al. (2017) ont étudié le comportement au compostage domestique de différents bio-composites à base de PLA ou de PHA et de résidus végétaux, destinés à un usage en tant que pot en horticulture. Les différentes formulations testées comprenaient des proportions de PLA comprises entre 50 et 70% en masse, et de 67% à 80% pour le PHA. La biodégradation dans le compost a été évaluée dans des bacs de compostage domestique chargés avec un mélange de matières organiques constituées de déchets verts (tontes de gazon, feuilles et copeaux de bois), de fumier de bovins, de tiges de maïs et de déchets alimentaires. Les échantillons, disposés dans des sacs à maille non biodégradables pour faciliter leur récupération, ont été placés au hasard dans la pile de compost. Le contenu de chaque bac a été mélangé toutes les deux semaines et les températures au cœur de la pile ont été mesurées trois fois par semaine. Les résultats ont mis en évidence une biodégradation totale (100%) en 12 semaines pour les différents matériaux testés, pour des températures à l'intérieur de la pile de compost variant entre 26°C et 61°C. Cette biodégradation complète, obtenue après seulement 3 mois d'expérience contre les 6 à 12 mois requis par la norme NF T 51-800, indique une bonne mise en place du procédé de compostage domestique par les auteurs, couplée à une bonne biodégradabilité des matériaux testés. Cette biodégradabilité semble, d'après les résultats, avoir été fortement améliorée par l'ajout de résidus végétaux biodégradables comme le soja ou la paille de maïs aux formulations à base de PLA. En revanche, le mélange du PLA avec la lignine a conduit à une réduction de la biodégradation (Schrader et al. 2017).

Le compostage dans le secteur de l'agriculture et de l'horticulture semble être un scénario de fin de vie pertinent, dans lequel les plastiques sont traités sur place avec les autres déchets verts produits par l'exploitation, permettant ainsi un gain de temps et d'argent conséquent pour l'agriculteur. Néanmoins, pour que le processus soit réellement bénéfique et qu'il ne pollue pas le compost produit, il convient de respecter une montée en température suffisante, notamment dans le cas de produits à base de PLA.

Films de paillage agricole

Les films de paillage agricole biosourcés et biodégradables sont considérés comme un cas particulier dans cette étude, étant destinés à une fin de vie hors scénarios de fin de vie classiques. Bien qu'ils possèdent généralement une aptitude au compostage, ces derniers sont destinés à se dégrader en conditions non contrôlées, sur le sol, évitant de fait les coûts et le temps liés à la récupération de ces films. Ils sont une solution de rechange prometteuse aux films à base de polyéthylène actuellement utilisés, mais des essais rigoureux sont nécessaires pour s'assurer que leur utilisation est sans danger pour l'environnement. Ces essais comprennent des tests de biodégradation dans différentes conditions pédologiques et climatiques, en accordant une attention particulière à la libération de micro et nanoparticules de plastiques et à leur accumulation à long terme dans les sols, ainsi qu'à leurs effets

sur la qualité du sol (Sintim et Flury 2017). Les matériaux destinés à ce type d'application sont actuellement encadrés par la norme NF U 52-001 (2005) « *Matériaux biodégradables pour l'agriculture et l'horticulture - Produits de paillage - Exigences et méthodes d'essai* » qui décrit les méthodes d'essai existantes pour évaluer la biodégradabilité d'un matériau sur le sol. Cette norme précise également les exigences en termes d'écotoxicité et d'identification des produits de paillage agricole. Une autre norme est actuellement en développement au niveau international pour évaluer leur biodégradation, leur écotoxicité et le contrôle de leurs constituants : ISO/CD 23517-1 - *Plastiques — Films de paillage biodégradables pour utilisation en agriculture et horticulture — Partie 1: Exigences et méthodes d'essai concernant la biodégradation, l'écotoxicité et le contrôle des constituants*, norme actuellement en cours d'élaboration.

Si l'usage de films de paillage biodégradables présente des avantages par rapport aux films conventionnelles (difficilement recyclable car souvent souillés), leur biodégradation effective au contact dans le sol dépend de nombreux facteurs d'influence sur la cinétique : saisonnalité, films à surface ou légèrement enfouis... Leur usage dépend également des conditions de cultures <https://www.adivalor.fr/>

La fin de vie des plastiques biosourcés et potentiellement biodégradables utilisé dans le secteur agricole fait l'objet de nombreuses études, considérant plus d'options possibles : le compostage avec des résidus agricoles, leur méthanisation en mélange avec résidus agricoles et enfin la possibilité de les laisser au contact du sol. Le Tableau 33 présente une sélection d'articles de recherche portant sur leur comportement dans un sol. Pour les plastiques à base d'amidon, la nature du polyester associé détermine la biodégradabilité du produit. Seul les régions amorphes, associées à la présence d'amidon, sont dégradées. En conditions de températures mésophiles, le PLA et PBAT sont globalement considérés comme difficilement biodégradables au contact ou enfoui dans le sol. Toutefois, les travaux de Zumstein et al. (2018) sur un PBAT non additivé mettent en évidence une minéralisation partielle (>20%) en CO₂ après 6 semaines d'incubation au contact du sol à 25°C. L'utilisation d'échantillons de PBAT marqué au ¹³C sur différents carbones du monomère permet de mieux comprendre les mécanismes d'hydrolyse du polymère et d'assimilation des monomères produits. Plusieurs équipes de recherche ont également étudié le devenir de PHAs et PCLs dans les sols et notent également l'influence de la température d'incubation, de l'humidité, de la nature du sol et, bien évidemment, des spécificités du polymère testé.

Note : La procédure standardisée ISO 846 précise les conditions opératoires à suivre pour la réalisation d'essais expérimentaux de la biodégradation de plastiques en conditions d'enfouissement dans le sol (Tserki et al. 2006) : ISO 846:2019 - Plastiques — Évaluation de l'action des micro-organismes.

Tableau 33 : Comportement des plastiques biosourcés et/ou biodégradables à usage agricole type paillage au contact ou enfoui dans un sol.

Références	Polymère	Conditions	Temps	Constatation
(Goheen et Wool 1991)	Mélange amidon/PE faible densité	Extérieure et intérieure Trois sols testés 63-79°F Pesée des échantillons Caractérisation : FTIR (suivi de l'amidon), obs. visuelle	240 jours	Biodégradation de l'amidon, uniquement. Pas de modification du PE.
(Mergaert et al. 1992) (Mergaert, Webb, Anderson, Wouters, et Swings' 1993)	PHB et HV	Simulées : laboratoire 5 sols différents 3 T différentes : 15, 28 et 40°C. (+ essais de com. dom.) Analyse : perte de masse, MM (GPC), propriétés mécaniques	200 jours	PHB et PHB/HV dégradés dans les conditions d'enfouissement dans les différents sols. Dégradation dépendante de la température (forte baisse de la MM à 40°C) et de la nature du sol.

Références	Polymère	Conditions	Temps	Constataion
<i>(Bastioli 1998)</i>	Films à base d'amidon : Mater-Bi, corn starch/EVOH, polyesters aliphatiques, etc..	Simulées : laboratoire Sol : essais sur plusieurs sols et perlite Analyse : perte de masse.	30 jours	Synthèse sur les données Novamont pour les produits Mater-Bi
<i>(Solaro, Corti, et Chiellini 1998a)</i>	Films PHB/HV PCL, PVA et Mater-Bi	Simulées : laboratoire Sol : essais sur plusieurs sols et perlite Analyse : perte de masse, CO2	120 jours	Taux de Biodé. Inférieurs à 50%, après 120 jours d'incubation Biodégradation non stabilisée pour PCL, PHB/H ; Faible biodégradation du PVA
<i>(Calmon et al. 1999)</i>	Films PHBV, PCL/S, PLA/S, PCL, PLA? PE, PE/S, cellophane ...	In situ (4 sites Fr) Enfouissement : différentes profondeurs Analyse : perte de masse, analyse d'images, visuelle.	4, 6, 10, 14,18 , 24 mois	Biodégradation variable selon le type de sol, la profondeur et les caractéristiques du polymère.
<i>(Wu 2003)</i>	Films : 75 x 25 mm (150 µm) PCL Et mix PCL/amidon (PCL/S)	Simulées : laboratoire, standard ASTM D570-8 Sol à 20% d'humidité Température : 25°C Analyse : perte de masse, FTIR, ¹ H-RMN, DSC, propriétés mécaniques, comp. à l'eau	6 semaines	Influence nette sur la biodégradation de la comptabilisation du PCL et de l'amidon.
<i>(Shogren et al. 2003b)</i>	Eprouvettes Mix : Amidon/PLA/ Thermoplastique: oly(hydroxyester-ethers) (PHEE)	In situ Suivi de la perte de masse et changements physique (résis mécanique, ...)	12 mois	PLA : pas de perte de masse. Amidon/PLA : 0-15% Amidon/PLA/PHEE : 4-50%
<i>(Tserki et al. 2006)</i>	Films : 15x15x0.4 mm, PBSu PBSA, PBAad	Simulées : Standard ISO 846 Est. de la perte de masse Observation SEM des échantillons	5 mois	Dégradation de la surface des échantillons
<i>(Solaro, Corti, et Chiellini 1998a)</i>	PCL PHB/HV PVA Mater-Bi	Simulées : plusieurs sols testés, Tx d'humidité variable Suivi de la production de CO ₂	120 jours	Biodégradation partielles de tous les polymères testés. Observation d'une baisse de la vitesse au cours des essais
Références	Polymère	Conditions	Temps	Constataion
<i>(César et al. 2009)</i>	Poudre (<1.0 mm) PCL/S Plastiques mix à base d'amidon modifié (adipate)	Simulées : Standard ASTM D 5988-03 Sols avec différentes textures (teneurs en argile et sable) Température : 28°C Analyse : production de CO2 Ecotox : test de germination.	120 jours	Bonne biodégradation des mix PCL/S L'augmentation du ratio PCL/S ne modifie la biodégradation. La dimension des fragments joue un rôle majeur sur la cinétique Meilleur biodé dans les sols argileux
<i>(Rychter et al. 2010b)</i>	Film PBAT (Ecoflex)	Simulées : Standard 11269-2 Sol sableux, 22°C, 15% d'humidité. Analyse : H-RMN, obs. visuelle, perte de masse, MM, Ecotox : plantes	0, 4, 10, 16 22 mois	Perte de masse : 50%, en moyenne Désintégration partielle Dégradation dès 4 mois. Pas de variation de la MM (désintégration et non biodégradation)
<i>(Rudnik et Briassoulis 2011d; 2011c; Boyandin et al. 2012b)</i>	Films : PLA PHA (Mirel™) Mater-Bi	In situ : enfouissement dans un sol agricole, et dépôt en surface, temp. ambiante. Laboratoire : BDO type OXITOP™ (suivi conso O2) – 30 et 40°C (+ essais de compostage agricole) Analyses : obs visuelles, DSC, FTIR-ATR, résistance mécanique, pertes de masse.	In situ : 7 mois (juin-janvier) Lab : 28 jours	Biodégradation lente du PLA in situ, biodégradation plus rapide du PHA (combinaison d'une hydrolyse et d'une activité de dégradation biologique) Processus de biodégradation du PHA, couche par couche
<i>(Saadi et al. 2012)</i>	Poudre : PLLA	Simulées : essais labo selon le protocole modifié ASTM D5988-03 Température : 30°C Analyses : suivi de la production de CO ₂ , DCS, SEC, MALDI-TOF	225 jours	30°C : < 10% de conversion en CO2
<i>(Boyandin et al. 2012b)</i>	Films : PLA PHA (Mirel™) Mater-Bi	In situ , 2 saisons différentes Analyse : suivi de la perte de masse, MM (GPC), taux de cristallinité (DRX)	3 mois	Dégradation des PHA, avec baisse de la masse molaire, et augmentation du taux cristallinité : biodégradation préférentielle des phases amorphes.
<i>(Saadi et al. 2013)</i>	Films : PBAT 1x2 cm (e = 0.1 µm)	Simulées : essais labo selon le standard modifié ASTM D5988-03 Températures : 30 et 58°C Analyses : suivi de la production de CO ₂ , DSC, SEC, MALDI-TOF	225 jours	30°C : < 20% de conversion en CO2 Hydrolyse des liaisons esters (aux extrémités des chaînes), baisse de la MM et de la Tg

		Analyses : pertes de masse, résistance mécanique, MM (GPC), microscopie optique		
<i>(H. Wang et al. 2015b)</i>	Films : 10 cm x 20 cm PBAT (Ecoflex) PBAT/Amidon (TPS ou ATPS) Influence de composés anti-microbiens	In situ : enfouissement à 15-40 cm Température extérieure (0-25°C) – été. Suivi : pertes de masse, SEM, tests mécaniques, DSC	3 mois	Biodégradation des deux copolymères, même en présence d'agents antimicrobiens.
Références	Polymère	Conditions	Temps	Constatation
<i>(Weng, Wang, et al. 2013)</i>	Films : 5cm x 10 cm P(3HB,4HB)/PLA	In situ : enfouissement dans un sol, deux profondeurs : 20 cm : aérobie, 40 cm : anaérobie Analyses : pertes de masse, FTIR, Tg, SEM, analyse élémentaire CHNO	0, 1, 2, 3 et 5 mois	Biodégradabilités variables : PHA-100 [P(3HB,4HB)] > PHA-75 [P(3HB,4HB)/PLA, 75/25] > PHA-50 [P(3HB,4HB)/PLA, 50/50] > PHA-25 [P(3HB,4HB)/PLA, 25/75] > PLA
<i>(Y.-X. Weng et al. 2013)</i>	Films : PLA PBAT PLA/PBAT	In situ : Mêmes conditions que (Weng, Wang, et al. 2013)		Biodégradabilités variables : FTIR : pas de modification, Baisse de la teneur en C et augmentation de O.
<i>(Šerá et al. 2016)</i>	Film : 1 copolyester aromatique-aliphatique (PBAT) avec amidon + additifs biosourcés	Simulées : Sol : 3 sols différents Température : 25°C Analyse : suivi O ₂ et CO ₂ (GC), SEM et analyse visuel, MM (GPC), propriétés mécaniques.	70 jours	Biodégradation rapide de l'amidon, permettant de faciliter la biodégradation du copolyester. La morphologie du matériau joue un rôle majeur sur la biodégradation
<i>(Volova et al. 2017)</i>	PHA : P(3HB), P(3HB/3HV), P(3HB/4HB), et P(3HB/3HHx)	In situ : éch. Placés dans des sacs en nylon hum. 50% Température : 21 et 28 °C Evaluation de la perte de masse, PM, cryst., morphologie	35 jours	Biodégradation : P(3HB/4HB) > P(3HB/3HHx) > P(3HB/3HV) > P(3HB)
<i>Narancic et al. (2018)</i>	Films : PLA et mix 20 x 20 x 0.2 cm PLA, PHB, PHO, PCL, PBS et TPS Mix : PLA/PCL, PLA/PBS, PLA/PHB ; PLA/PHO, PCL/PHO, PCL/TPS	Simulées : ISO 17556 voie sèche thermophile Conditions : sol artificiel + nutriments Température : 25°C Suivi : piégeage du CO ₂ dans solution de KOH	2 ans	Bonne biodégradation pour : PHB/PHO (85/15), PHB/PCL (60/40), PCL/TPS (70/30), PCL, PHB, et TPS
<i>(Zumstein et al. 2018)</i>	Films PBAT marqué ¹³ C (plusieurs sites)	Simulées : sol agricole (humidité : 12% de la capacité au champ) Température : 25°C Détermination de la minéralisation : suivi du CO ₂ par piégeage	40 jours	Analyse détaillée de l'hydrolyse, de la bioconversion en biomasse microbienne (funges et bactéries) et de la minéralisation du PBAT

4.4.5 Facteurs influençant la biodégradation des polymères

Quelles que soient les conditions environnementales et les caractéristiques des polymères considérés, leur biodégradation s'effectue en deux grande étapes, comme expliqués dans l'annexe 6.4 « *Focus sur les mécanismes de biodégradation des polymères* », page 213 : une première étape de fragmentation liée à des mécanismes de dépolymérisation par des réactions d'hydrolyse et d'oxydation biotiques ou abiotiques, et une seconde étape de minéralisation avec assimilation des produits de la dépolymérisation et produits d'éléments simples tels que l'eau, le dioxyde de carbone et le méthane. Ces mécanismes biotiques et abiotiques sont dépendant de nombreux facteurs : facteurs environnementaux liés au milieu dans lequel se trouve le polymère et des facteurs intrinsèquement liés aux caractéristiques physico-chimiques du polymère. La diversité des facteurs influençant la dégradation des matériaux polymères est à l'origine de la difficulté à standardiser leur fin de vie, chaque polymère et chaque milieu possédant des caractéristiques bien spécifiques. La Figure 54 ci-dessous résume les principaux facteurs d'influence. Nous nous intéresserons par la suite aux facteurs d'influences associés aux matériaux et polymères qui les constituent.

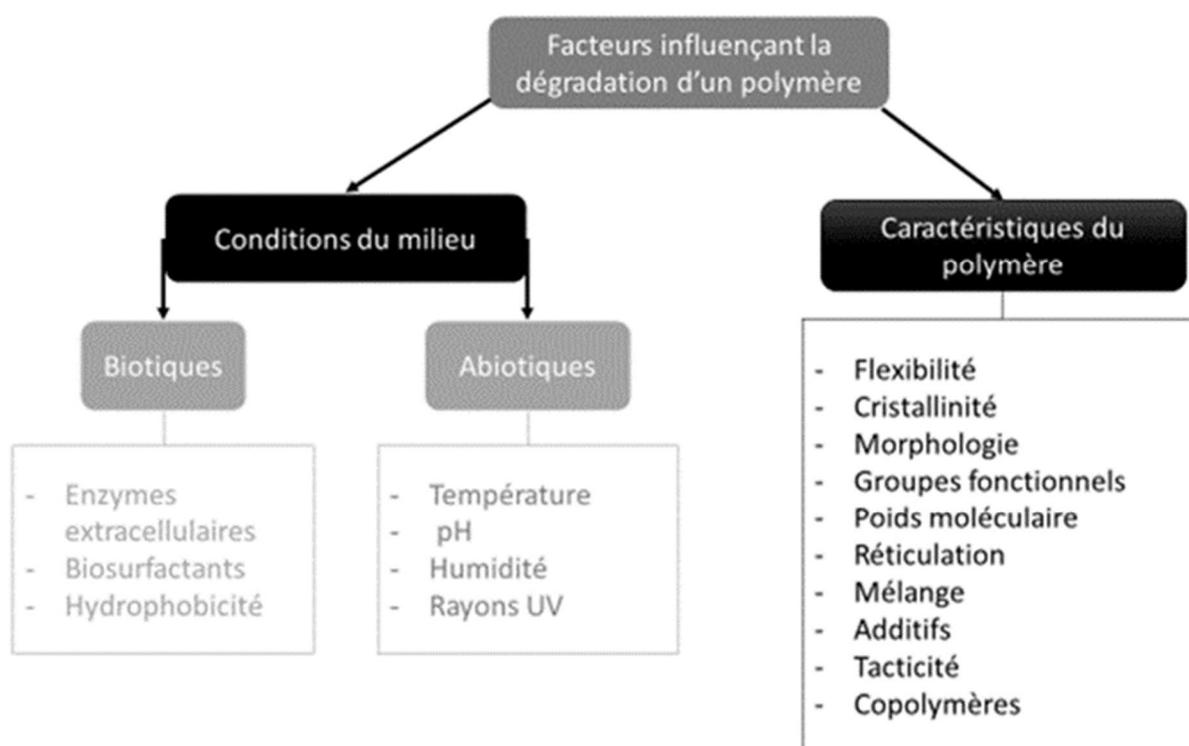


Figure 54 : Facteurs influençant la dégradation d'un polymère (adapté de Rémy, 2014).

4.4.5.1 Masse molaire du polymère

La biodégradabilité d'un polymère varie selon la masse molaire (MM) du polymère, comme observée par de nombreux auteurs (Park 1994; Witt, Müller, et Deckwer 1996; Bernhard et al. 2008; Husarova et al. 2014; Deroiné 2014). C'est le cas du PLA dont la biodégradation en conditions de compostage diminue avec l'augmentation de la masse molaire (Husárová et al. 2014). Des observations similaires ont été reportées sur la biodégradation de poly(éthylène glycol) (PEG) de différentes masses molaires, avec également une augmentation de la phase latence (Bernhard et al. 2008). L'influence de la masse

molaire sur la biodégradabilité des polymères s'explique par le lien entre MM et d'autres caractéristiques physico-chimique (et thermiques) :

- *MM et température de transition vitreuse Tg : plus la MM est élevée, plus la Tg est élevée. Si la Tg est ou inférieure à la température imposée par le milieu environnemental, la dépolymérisation (hydrolyse ou oxydation) du polymère sera favorisée (Park 1994) ;*
- *MM et solubilité : hydrophobes pour la plupart, les polymères synthétiques sont peu ou pas hydrosolubles. L'hydrosolubilité des polymères va augmenter au cours de leur biodégradation et baisse de leur MM, facilitant leur accessibilité vis-à-vis des enzymes produites par les micro-organismes (Deroiné 2014).*

4.4.5.2 Températures caractéristiques

Si la température de transition vitreuse (Tg) d'un polymère est inférieure à la température de biodégradation, alors il est à l'état caoutchoutique, ce qui favorise la mobilité des chaînes, et donc leur accessibilité aux agents chimiques et aux enzymes, donnant lieu à une meilleure dégradabilité.

Certains auteurs proposent également la température de fusion du polymère comme paramètre influant sur la cinétique d'hydrolyse enzymatique dans le cas de copolyesters aliphatiques/aromatiques. Ils proposent un modèle dans lequel la biodégradation est rapide si la différence de température entre celle du milieu et le point de fusion est inférieure à 30 °C (Marten, Müller, et Deckwer 2003; 2005).

4.4.5.3 Forme physique du matériau

Très généralement, plus la surface spécifique du matériau est importante, plus le polymère le constituant est susceptible d'être accessible aux agents biotiques et abiotiques favorisant sa dépolymérisation. Husarova et al. (2014) ont mis en évidence l'influence de la surface spécifique sur des échantillons de matériaux en PLA dans des conditions de compostage. Toutefois, l'hydrolyse ne serait pas uniquement un phénomène de surface (Grizzi et al. 1995). L'hydrolyse abiotique du PLA se produirait également au cœur du matériau, avec une cinétique plus rapide. L'hypothèse principale est l'autocatalyse de l'hydrolyse, liée à l'accumulation d'acides organiques issus de l'hydrolyse favorisant ainsi la dépolymérisation et augmentant ainsi la porosité interne du matériau (*hollow structure*). Les dimensions (surface mais aussi volume et épaisseur) ont une influence en lien avec une autre propriété, le coefficient de diffusion de l'eau dans le matériau polymère (Burkersroda, Schedl, et Göpferich 2002), les mécanismes de dépolymérisation pouvant avoir lieu principalement en surface, mais également dans tout le matériau.

4.4.5.4 Taux de cristallinité

L'accessibilité des agents chimiques et biologiques de dépolymérisation est variable selon l'organisation structurale des chaînes de polymères dans le matériau. Globalement, la vitesse de biodégradation diminue avec l'augmentation du taux de cristallinité. Plus ce taux est élevé, plus les chaînes de polymères sont difficilement accessibles à l'eau (Pantani et Sorrentino 2013; Zhou et Xanthos 2008), mais également aux enzymes (Pantani et Sorrentino 2013). Ces auteurs ont en effet observé une cinétique de biodégradation élevée du PLA amorphe par rapport à celle du PLA semi-cristallin, en conditions abiotiques et en conditions simulées de compostage. L'influence du taux de cristallinité a été confirmée sur différents polymères, par de nombreux auteurs, dont le PBAT (Tserki et al. 2006) par exemple. Toutefois, pour un même taux de cristallinité, l'organisation cristalline des chaînes de polymères a une influence sur les cinétiques de dépolymérisation, comme observé sur le PBS en conditions d'hydrolyse alcaline (Cho, Lee, et Kwon 2001).

4.4.5.5 *Hydrophilie*

La capacité d'absorption en eau (hydrophilie) est une propriété majeure à prendre en considération sur la dégradabilité des polymères (Saha et Tsuji 2006) : plus l'hydrophilie augmente, plus le polymère est susceptible d'être hydrolysé, comme c'est le cas de plupart des polymères biosourcés et/ou biodégradables étudiés. Höglund, Hakkarainen, et Albertsson (2010) ont mis en évidence la diminution de la vitesse de dépolymérisation de formulations à base de PLA avec l'augmentation de leur hydrophobie. De même, les réactions de catalyses enzymatiques de dépolymérisation sont facilitées par l'absorption de l'eau dans le matériau, selon la porosité plus ou moins importante de celui-ci (Li et al. 2000). Enfin l'hydrophilie de surface des matériaux joue un rôle majeur sur les colonisations de surface et la formation de biofilms sur les matériaux (Jeyakumar, Chirsteen, et Doble 2013)

4.4.5.6 *Groupement et types de liaison*

La dépolymérisation dépend étroitement des caractéristiques des polymères étudiés. La coupure des liaisons chimiques entre motifs de répétition dépend du type de liaisons :

- Les liaisons hydrolysables comprennent les liaisons amide, anhydride, carbamide, ester, éther et uréthane (Lucas et al. 2008). Göpferich et al. ont mesuré les demi-vies associées à l'hydrolyse de plusieurs liaisons chimiques et ont établi que les liaisons anhydride et ortho ester, suivies des liaisons ester et amide, sont les plus facilement hydrolysables (Göpferich 1996) ;
- Certains types de liaisons peuvent subir de la photo-oxydation, ce qui peut-donner lieu à des coupures de chaînes ou bien à de la réticulation sous UV (Lucas et al. 2008).

Cependant, la nature de la liaison seule ne permet pas d'expliquer le comportement en fin de vie d'un polymère. En effet, la nature du motif de répétition est également cruciale. Par exemple, l'encombrement stérique peut diminuer la cinétique de biodégradation (Göpferich 1996). Les polyesters possédant des ramifications ou branchements sont moins susceptibles d'être assimilés, que ceux étant principalement linéaires (Tokiwa et al. 2009).

Les fonctions aromatiques rendent un polymère difficilement biodégradable, comme le PET qui est pourtant un polyester. Toutefois, ces fonctions confèrent des bonnes propriétés matériaux, c'est pourquoi des copolyesters aromatiques/aliphatiques sont à l'étude dans la littérature, dans le but de trouver un compromis entre tenue mécanique et dégradabilité. Quelques exemples de ce type de copolyesters ont été développés par Müller et coll. (Müller, Kleeberg, et Deckwer 2001). Plus récemment, Husarova et al. ont produit un poly(éthylène téréphtalate-co-lactate) et ont constaté également que l'ajout d'unités aliphatiques améliore l'hydrolysabilité ainsi que la biodégradabilité du PET (Husarova et al. 2014).

Totaro et coll. ont constaté une influence de la stéréochimie ainsi que groupements terminaux ioniques sur la dégradabilité de polyesters (Totaro et al. 2014). Zhou et al. ont observé que le PDLA est hydrolysé plus rapidement que le PLLA, et ce car le PDLA est moins cristallin que le PLLA (Zhou et Xanthos 2008). Concernant les PHA, il a été observé que le copolymère PHBV se dégrade plus rapidement dans le sol que le PHB, ce qui s'explique également par le fait que le copolymère PHBV a un taux de cristallinité moins élevé que le PHB (Boyandin et al. 2012b).

4.4.5.7 *Conclusions et synthèse*

En conclusion, il existe de nombreux facteurs d'influence intrinsèques aux polymères et aux matériaux, qui ont une influence sur les propriétés de dégradabilité des matériaux polymères. Ces facteurs sont liés entre eux. La notion d'accessibilité et de mobilité des chaînes intervient toutefois régulièrement

dans les relations entre propriétés physico-chimique et aptitude à la biodégradation. Les propriétés de biodégradabilité des polymères biosourcés et/ou biodégradables sont résumées dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Propriétés de dégradabilité de polymères biosourcés et/ou biodégradables.

Polymère	Conditions	Dégradabilité	Sources
PLA	Mésophiles : compostage domestique, eau de mer, enfouissement, conditions anaérobies	Mauvaise	(Shogren et al. 2003a; Yagi et al. 2009a; Rudnik et Briassoulis 2011b; Greene 2012)
	Thermophiles : conditions anaérobies, compostage industriel	Bonne	(Ho, Pometto, et Hinz 1999; Kale, Auras, et al. 2007; Yagi et al. 2009a)
PBS	Mésophiles aérobies : boues de station d'épuration, compostage, enfouissement, milieu aqueux	Faible/partielle	(P. Shin, Kim, et Kim 1997; Kasuya et al. 1998; H. S. Cho et al. 2011a; H. S. Yang, Yoon, et Kim 2004)
	Thermophiles aérobies : eau, compostage industriel	Partielle	(H. S. Yang, Yoon, et Kim 2004; Kunioka, Ninomiya, et Funabashi 2009a; Marie Dvorackova et al. 2015)
	Mésophiles anaérobies : boues de station d'épuration	Mauvaise	(P. Shin, Kim, et Kim 1997; H. S. Cho et al. 2011a)
	Thermophiles anaérobies : Boues de station d'épuration	Partielle	(Marie Dvorackova et al. 2015)
PHA	Mésophiles aérobies ; compostage, enfouissement	Variable selon le PHA étudié	(Mergaert, Webb, Anderson, Wouters, et Swings 1993; Rudnik et Briassoulis 2011a; J. Zhang, Lu, et Chu 2011; Boyandin et al. 2012a)
	Thermophiles : compostage industriel	Bonne	(Y. X. Weng et al. 2010; Y. X. Weng, Wang, et Wang 2011)
	Anaérobies : sédiments marins, boues de station d'épuration	Bonne	(P. Shin, Kim, et Kim 1997; D M Abou-Zeid, Muller, et Deckwer 2001; Federle et al. 2002)
	Aqueux biotiques : lacs, eau de mer, eau de rivières	Partielle à bonne	(Kasuya et al. 1998; Greene 2012; Morgan Deroiné et al. 2015)
	Aqueux abiotiques	Mauvaise	(Kasuya et al. 1998)
Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)	Thermophiles : compostage industriel	Bonne	(Kijchavengkul et al. 2008a; Stloukal et al. 2012a)
	Enfouissement dans le sol	Variable selon paramètres environnementaux	(Rychter et al. 2010a; Y. X. Weng et al. 2013; H. Wang et al. 2015a)
	Mésophiles anaérobies	Lente	(Dunja Manal Abou-Zeid, Müller, et Deckwer 2004)
PCL	Thermophiles aérobies : compostage industriel	Bonne	(H. S. Yang, Yoon, et Kim 2004; Hoshino, Tsuji, Momochi, Mizutani, Sawada, Kohnami, Nakagomi, Ito, Saida, Ohnishi, Hirata, Kunioka, Funabashi, et al. 2007)
	Mésophiles anaérobies : boues de station d'épuration	Mauvaise/lente	(Day, Shaw, et Cooney 1994a; Gartiser, Wallrabenstein, et Stiene 1998b; D M Abou-Zeid, Muller, et Deckwer 2001; Federle et al. 2002)
	Enfouissement dans le sol	Lente	(Solaro, Corti, et Chiellini 1998b)

5 PRINCIPALES CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES DE RECHERCHE SUR LES POLYMERES BIOSOURCES ET/OU BIODEGRADABLES ET LEUR FIN DE VIE

Ce chapitre propose la synthèse des connaissances, interrogations et perspectives de recherche associées à la maîtrise de la fin de vie des plastiques biosourcés et/ou biodégradables, de l'éco-conception aux développements des filières de gestion des déchets.

Dans un contexte de développement de la gestion circulaire des ressources exploitées et consommées dans nos sociétés, la mise sur le marché de plastiques biosourcés et/ou biodégradables nécessite de prendre en considération le devenir de tels produits en fin de vie. Cette problématique est complexe pour plusieurs raisons :

- Un développement récent de l'offre et de la demande des plastiques biosourcés et/ou biodégradables ;
- Une offre présentée comme une alternative aux plastiques conventionnels, principalement pétrosourcés, dans un contexte où le cours du pétrole est à la baisse ;
- Une demande croissante des consommateurs pour l'usage de produits plus respectueux de l'environnement ;
- Une offre variée de polymères biosourcés et/ou biodégradables : des polymères biosourcés qui présentent un mimétisme chimique avec des plastiques conçus sur la base de polymères et additifs pétrosourcés, aux polymères présentant une structure polymère innovante qui les distinguent totalement des plastiques pétrosourcés ;
- Des caractéristiques nouvelles par rapport aux polymères conventionnels, comme leur caractère biosourcé et la propriété de certains polymères à se dégrader sous l'influence de facteurs biotiques ou abiotiques.

La diversification des résines mises sur le marché nécessite de considérer les filières de gestion de traitements et de valorisation des déchets solides, et les capacités d'intégration de ces nouveaux produits dans ces filières actuelles ou en développement. Pour cela, notre étude s'est basée sur une revue détaillée de la littérature scientifique et technique, avec l'objectif d'identifier les conséquences et les enjeux liés à la gestion de la fin de vie des plastiques biosourcés et/ou biodégradables.

Plusieurs filières de traitement et de valorisation actuelles ou en devenir ont ainsi été identifiées en fonction de l'usage des produits et de leur fin de vie potentielle :

- Recyclage mécanique ;
- Recyclage chimique ;
- Recyclage biochimique ;
- Traitement biologique dans un flux de déchets organiques fermentescibles.

5.1 RECYCLAGE MECANIQUE

Les tensions sur les matières premières sont des incitations fortes pour le développement de l'économie circulaire.

D'après les récentes études de l'université de Delft, quand les volumes de PLA auront suffisamment augmenté, il sera intéressant de le recycler tant d'un point de vue économique qu'environnemental, sans compter l'intérêt majeur que constitue une indépendance vis-à-vis de l'approvisionnement en matières premières (« Chemische recycling in het afvalbeleid » 2019). On doit raisonnablement pouvoir extrapoler ces conclusions de bénéfices environnementaux et économiques au recyclage d'autres matériaux polymères biosourcés, à partir de seuils de collecte post-consommation suffisamment élevés.

Depuis quelques années, la dépolymérisation suscite un fort intérêt en particulier les procédés avec catalyse enzymatique qui permettent de concilier conditions douces, rendements et cinétiques compatibles avec des procédés industriels. Cependant, seules quelques études vont jusqu'à la « repolymérisation » des produits de polymérisation purifiés. Il est clair que des procédés de « dépolymérisation, purification, repolymérisation » sont beaucoup moins directs que le recyclage mécanique.

Dans les cas où il n'y a pas de contraintes particulières, liées à l'alimentarité par exemple, le recyclage mécanique peut-être mis en œuvre rapidement et à moindres frais. Même si le taux de polluants résiduels potentiels avec un recyclage mécanique risque d'être toujours supérieur à celui d'un recyclage par « dépolymérisation, purification, repolymérisation », d'après la bibliographie scientifique, il est possible de purifier les matières à l'état fondu avec des solvants ou mélanges de solvants (eau, éthanol, acétone, CO₂ supercritique...). Le lavage de polyoléfines à l'eau montre qu'il permet d'extraire des molécules (type esters d'acides gras) jusqu'à des masses molaires de l'ordre de 400 g/mol. (Cassagnau et al. 2012). Le laboratoire IMP investit dans une nouvelle extrudeuse résistant à 300 bars, en vue d'étudier l'extraction de polluants, en ligne, à l'état fondu. L'IMP a aussi montré qu'une extraction quantitative, par CO₂ supercritique, de dilaurin (456 g/mol) pouvait se faire sur des films de PP de 300 µm pollués artificiellement avec 300 ppm de cette molécule, en 30 minutes (Ben Said et al. 2016).

D'après la bibliographie scientifique, il est aussi possible de « régénérer » les chaînes polymères à l'état fondu, par exemple avec des réactions de couplage visant à limiter la fluidification de matières sensibles à l'hydrolyse en particulier (Lacoste et al. 2005) ou pour ajuster des viscosités (Cassagnau, Mani, et Massardier-Nageotte 2011).

Néanmoins, le transfert des résultats scientifiques n'est pas toujours évident.

Dans ce contexte, le COTREP préconise un envoi dans les refus en centre de tri de 95 à 98% des bouteilles en PLA quand le centre de tri utilise du tri optique (100% à terme), à nouveau un tri optique sur bouteilles en entrée de régénération avec la même efficacité qu'en centre de tri, des bouteilles de PET perdues à cette étape. En effet, dès qu'on a des traces de PLA, ce dernier fond trop vite dans les étapes de séchage et colle aux parois. Les études du COTREP montrent un impact qualité sur le rPET dès 0,01% dans le flux PET clair et pas d'anomalie constatée sur la production de fibres colorées jusqu'à 5% (pas testé au-dessus)

Au regard de ces impacts, le COTREP préconise d'éviter jusqu'à nouvel ordre les bouteilles et flacons en PLA sur le marché français car non recyclables et perturbateurs de la régénération du PET quel que

soit la quantité. La présence d'autres emballages en PLA que des bouteilles est un peu moins problématique car s'ils restent non recyclables, ils ne sont triés que dans des centres de tri modernes équipés des meilleures technologies de tri.

Concernant la création d'une filière de recyclage de PLA et de PEF ou pourquoi pas d'un nouveau matériau pétrosourcé qui arriverait sur le marché, d'après le COTREP, la première question est l'existence d'une usine de recyclage, voire la volonté des industriels de créer cette usine de recyclage. A notre connaissance, il n'existe pas d'usine de recyclage de PLA post consommation au niveau mondial et un seul projet de R&D, auquel participent COTREP et Danone, va dans ce sens. Idem pour le PEF dont les promoteurs laissent entendre qu'on pourrait convertir une usine de régénération de PET en régénération de PEF sans trop d'investissement si le matériau s'impose. Néanmoins, à ce jour, il n'y a pas eu d'étude pour tester le tri et le recyclage du PEF en France.

Dans l'hypothèse d'un recyclage mécanique, il faut disposer d'un gisement homogène, i) nécessitant de faire de l'éco-conception, ce qui peut signifier limiter les additifs dans les emballages PLA, ii) de s'assurer aussi qu'on n'ait pas sur le marché des PLA qui ont des températures de transformation trop différentes comme c'est le cas actuellement. L'éco-conception sera également nécessaire si on parle de recyclage chimique même si on devrait avoir moins de contrainte sur les grades de PLA.

Le recyclage va concerner les emballages rigides et les emballages souples. Que ce soit en centre de tri ou chez les régénérateurs, on a des process différents suivant la forme de l'emballage donc on vise une massification par rigide et/ou souple suivant le procédé du futur régénérateur.

Enfin une usine de recyclage mécanique peut théoriquement être viable à partir de 10 000 tonnes. On constate dans la réalité que les plus petites nouvelles unités qui se créent sont un peu au-dessus avec 15 à 20 000 tonnes aujourd'hui. Pour le recyclage chimique avec genèse de monomères, on est entre 20 et 50 000 tonnes minimales selon les projets. Dans le raisonnement, attention à bien prendre en compte ces chiffres comme des entrants de site de régénération, il faut les corriger par le rendement du tri et le pourcentage d'emballages non recyclables pour arriver au gisement nécessaire à la création d'une filière.

Malgré ces barrières à l'arrivée de nouveaux matériaux dans le monde de l'emballage, a été créé le « flux développement » depuis janvier 2020, qui permet de massifier des déchets d'emballage « difficiles à recycler à date » dans un nombre restreint de centres de tri et d'accompagner les premiers pas des nouvelles filières de recyclage. Ceci est fait actuellement sur le PET opaque, les barquettes PET ou encore le PS. Le PEF comme le PLA (notamment en remplacement du PS et du film PP si on n'arrive pas à trouver de solution pour ces deux cas) pourraient à terme rentrer dans ce flux si on a des projets de recyclage derrière et que les tonnes mises sur le marché le justifient.

Concernant les impacts environnementaux du recyclage mécanique, d'après les travaux de (Shen, Worrell, et Patel 2010) pour les procédés qu'ils ont étudiés, relatifs au PET, ils sont plutôt plus faibles que ceux de la « dépolymérisation, purification, re-polymérisation ». Bien entendu, la qualité des matières recyclées n'est pas équivalente pour chaque procédé.

5.2 RECYCLAGE CHIMIQUE

Dans les années 2000, il y avait déjà un intérêt pour le recyclage chimique et ce dernier suscite à nouveau beaucoup d'espoirs depuis quelques années. Il est certain que l'inconvénient des polyesters,

polyamides sensibles à hydrolyse, glycolyse, dans l'hypothèse de recyclage mécanique, devient un avantage quand on cherche à dépolymériser.

Si on arrive facilement à couper les chaînes de polyesters, polyamides, les produits de dégradation ne sont pas forcément les monomères qu'on souhaiterait pour une nouvelle polymérisation menant au polymère que l'on vient de dégrader, en vue d'un recyclage isofonction. Il est important de trouver les conditions (choix de catalyseur, température de réaction...) pour optimiser les rendements en synthons souhaités. On peut aussi se poser la question de la valorisation des sous-produits, comme les oligomères par exemple. Sont-ils valorisables comme plastifiants ? A noter qu'avant dépolymérisation, il faut des étapes de préparation des déchets.

Les étapes de purification des produits post « dépolymérisation » relèvent du génie chimique et il est important d'avoir de très bonnes puretés des monomères à polycondenser en polyesters. Sans quantités suffisantes à raffiner, les opérations de purification ne devraient pas être rentables et pourraient remettre en cause l'intérêt économique du recyclage chimique.

Par rapport à un recyclage mécanique qui pourrait être assez simple à mettre en œuvre, le recyclage chimique implique des études et investissements pour les étapes de dépolymérisation et purification.

5.3 RECYCLAGE BIOCHIMIQUE

Le recyclage biochimique des polymères pétrosourcés et biosourcés est une filière prometteuse, basée sur la dépolymérisation bio-catalytique par des enzymes produites à partir de micro-organismes sélectionnés et, souvent, génétiquement modifiés. Cette filière de « biorecyclage » fait l'objet d'une recherche académique fortement soutenue par les acteurs publics et privés, dans la perspective d'offrir une technologie alternative au recyclage mécanique et chimique. Il est également important de rappeler que le recyclage biochimique concerne indifféremment les polymères pétro-sourcés ou biosourcés, qu'ils soient biodégradables ou pas.

Plusieurs avantages justifient l'engouement pour cette filière en développement :

- Régénération de synthons, monomères ou oligomères, sans perte de valeur du polymère au cours des multiples cycles de recyclage, comme on pourrait le craindre dans le cas du recyclage mécanique où des cycles thermo mécaniques successifs sont susceptibles de conduire à une altération des propriétés du polymère. Néanmoins, comme dans le cas du recyclage des papiers cartons, la dilution des matières recyclées dans de la matière vierge (ou de fibres végétales longues dans le cas des papiers cartons) doit permettre de maintenir les propriétés mécaniques des matériaux. Par exemple, dans le cas des polypropylènes (qui subissent des beta scissions au cours des cycles thermomécaniques entraînant une fluidification), on peut tolérer des chaînes polymères de faibles masses molaires (par exemple recyclées), pourvu qu'on rajoute une fraction de chaînes de hautes masses (issues de matières vierges, par exemple) (Jossé et al. 2016).
- Diversité des enzymes (hydrolases, oxydoréductases) identifiées et disponibles, permettant le clivage de la plupart des liaisons présentes dans les polymères commercialisés actuellement : polyoléfines, polyesters, polyuréthanes, polyamides ;
- Sélectivité des enzymes favorisant un traitement ciblé de polymères spécifiques, avec la possibilité d'envisager le recyclage des polymères en mélange comme dans le cas des multicouches, qui ne peuvent pas être recyclés actuellement ;

- Conditions « douces » de la catalyse enzymatique réduisant le recours à l'usage de produits chimiques (solvants organiques, bases, acides, comme ça peut être le cas du recyclage chimique), et réduction des consommations énergétiques (liées aux conditions de température et de pression nécessaires dans les techniques de recyclage chimique).

Toutefois, l'analyse de la bibliographie scientifique met en évidence certaines difficultés et limites liées au recyclage biochimique en vue de produire des monomères repolymérisables : en effet, si la plupart des types de polymères sont susceptibles d'être dépolymérisés par des enzymes, de nombreux facteurs influencent l'efficacité des réactions de clivage bio-catalytique de dépolymérisation hydrolytique des polyesters, polyuréthanes et polyamides, et réactions d'oxydo-réduction des polyoléfines et polyamides :

- Accessibilité des chaînes de polymères aux enzymes liée aux propriétés « macro » du matériau (surface accessible, compacité, porosité, hydrophobicité, Tg, Tm ...) et liée aux propriétés intrinsèques des polymères (masse molaire, taux de cristallinité, diversité des fonctions hydrolysables, présence d'additifs, ...). Certains polymères nécessitent un prétraitement physique et/ou chimique, pour garantir cette accessibilité, comme c'est le cas par exemple des polyoléfines ;

- Prétraitement approprié des déchets plastiques : tout comme le recyclage mécanique, le recyclage biochimique nécessite *a priori* de traiter préférentiellement des gisements de déchets plastiques peu souillés ;

- Caractéristique des enzymes : stabilité de l'activité enzymatique (pH, température, solvants, ...), sélectivité des enzymes vis à vis des liaisons à cliver, inhibition par les produits issus de la réaction, régénération-recyclage des enzymes.

Par ailleurs, la plupart des travaux de recherche font surtout état de travaux sur la catalyse enzymatique. Toutefois, les études abordent de manière plus évasive d'une part la régénération des biocatalyseurs et, d'autre part, les opérations de récupération des produits issus de catalyse biochimique, étapes similaires à celles mises en œuvre dans les filières de recyclage chimique. La repolymérisation des produits obtenus suite à l'hydrolyse enzymatique est encore peu évaluée et nécessite des investigations complémentaires. Carbios revendique cependant d'avoir repolymérisé avec succès les monomères obtenus par dépolymérisation avec ses enzymes activées.

Les perspectives de recherche spécifique à l'étape de catalyse enzymatique des polymères, biosourcés peuvent concerner :

- Le prétraitement des polymères pour favoriser l'accessibilité des liaisons et leur dépolymérisation enzymatique, mais également pour éliminer les éléments indésirables qui pourraient nuire à la biocatalyse, en particulier la matière organique fermentescible souillant les emballages plastiques dédiés au conditionnement et à l'utilisation de produits alimentaires ;

- L'optimisation de l'activité des enzymes avec de nombreuses voies d'amélioration comme, par exemple, la stabilité thermique des enzymes permettant de réaliser des biocatalyses dans des conditions de températures supérieures à la Tg, conditions favorisant l'accessibilité des polymères aux enzymes ;

- La sélection et le design d'enzymes permettant à la fois de réaliser la dépolymérisation et la repolymérisation, selon les conditions opératoires imposées ;

- La sélection d'enzymes et conception de procédés permettant la régénération et la réutilisation de ces biocatalyseurs dont le coût de production est élevé.

5.4 TRAITEMENT BIOLOGIQUE

Avec le développement de l'offre et de la demande de polymères biodégradables, l'intégration des produits de consommation constitués de tels polymères dans les filières de traitement et de valorisation des déchets organiques fermentescibles est largement considéré comme une « voie logique » de leur gestion en fin de vie. En effet, sur la base de la propriété avérée de « biodégradabilité » des polymères, l'usage de courte durée de certains matériaux, comme c'est le cas par exemple des emballages alimentaires, présuppose leur orientation après usage vers des opérations de recyclage biologique de biodéchets urbains ou de résidus de production agricole : compostage décentralisé, compostage industriel, digestion anaérobie mésophile, digestion anaérobie thermophile. Toutefois, cette orientation soulève de nombreuses interrogations, abordées dans les paragraphes suivants.

5.4.1 Que signifient exactement les termes biosourcé, dégradable, biodégradable, compostable, etc. ?

La définition des termes liés à la dégradation de polymères plastiques a fait l'objet de nombreuses discussions dans le cadre d'associations professionnelles (IUPAC, par exemple) et de groupes de travail internationaux de standardisation. La norme internationale ISO 472 (2013) « *Plastiques – Vocabulaire* » fournit plusieurs centaines de définitions des termes utilisés dans le domaine des plastiques. Régulièrement mise à jour, cette harmonisation de la définition des termes permet de réduire les ambiguïtés souvent évoquées dans les rapports techniques et publications. C'est une approche consensuelle mais qui ne permet pas d'éviter les erreurs d'usage de ces termes, dans la mesure où ceux-ci sont associés à des principes scientifiques qui ne sont pas toujours évidents à appréhender, et compte tenu de visions divergentes des communautés impliquées dans le secteur des plastiques biosourcés et/ou biodégradables : plasturgie, science des matériaux polymères, biologie, etc. Cependant, cette norme ISO devrait être considérée comme la source de référence sur la définition des termes, afin de réduire les erreurs d'usage des termes employés et de permettre aux différentes communautés de communiquer entre elles.

La communication « grand-public » sur les plastiques biosourcés et/ou biodégradables doit être effectuée en évitant toute ambiguïté ou confusion, dans la mesure où le consommateur est directement sollicité pour contribuer activement à la gestion des déchets, en particulier dans les actions de tri à la source des déchets. La loi française « Anti-gaspillage » de février 2020 a d'ailleurs pris position sur l'emploi de la mention « biodégradable » sur les emballages et sacs : interdire cette mention pour éviter toute confusion pour le consommateur qui pourrait considérer, à tort, que l'abandon du produit dans l'environnement est sans conséquence.

5.4.2 Comment évaluer la biodégradabilité d'un matériau plastique ?

Il n'existe pas une seule et unique méthode et condition d'évaluation de la biodégradation d'un polymère. La biodégradation d'un matériau est la résultante de la désintégration et de la minéralisation + assimilation biologique des éléments constitutifs du matériau, sous l'influence de facteurs biotiques et abiotiques. Ces facteurs d'influences varient selon les caractéristiques du milieu environnemental et des caractéristiques intrinsèques du polymère et du matériau. De nombreuses

normes internationales existent, permettant d'évaluer la biodégradabilité d'un plastique dans un large spectre de milieux, solides ou liquides, et biologiquement actifs.

Les conditions de préparation des échantillons pour la détermination de la biodégradabilité des matériaux plastique sont précisées dans la norme de spécification NF EN ISO 10210 (2017). Les conditions environnementales des essais et leurs durées sont précisées dans les normes expérimentales décrivant les modes opératoires de mise en contact de l'échantillon avec le milieu biotique, les modes opératoires de suivi de l'activité biologique associée à la biodégradation de l'échantillon, et les conditions de validation des essais. Les techniques de suivi des essais varient selon les conditions d'incubation et, généralement, plusieurs techniques alternatives sont proposées, permettant de déterminer la biodégradabilité ultime (taux de biodégradation) dans les conditions environnementales spécifiques du milieu biologiquement actif.

La grande majorité des essais standardisés proposés dans les normes disponibles pour la mesure de dégradabilité sont des **essais de laboratoire**. Le principe de base est de réaliser une mesure dans des conditions expérimentales parfaitement maîtrisées et reproductibles, d'un échantillon à l'autre, mais également d'un laboratoire à l'autre : conditions de préparation des échantillons de matériaux plastiques, environnement d'essai, techniques analytiques de suivi permettant d'aboutir à l'information recherchée, la détermination de la biodégradabilité ultime dans des conditions spécifiées.

Les équipes de recherche font couramment références aux procédures standardisées comme base de développement de leurs modes opératoires d'essais de biodégradation, facilitant ainsi la comparaison des résultats d'une équipe à l'autre. Les essais de biodégradation dans des conditions proches (ou identiques) des conditions standardisées sont complétés par des techniques analytiques des échantillons avant et après incubation, permettant de mieux appréhender l'évolution des matériaux au cours de l'essai. La caractérisation fine des polymères permet en effet d'identifier et de comprendre les mécanismes de biodégradation, en lien avec les propriétés des matériaux : masses molaires, propriétés mécaniques, cristallinité, températures caractéristiques (T_g et T_m), morphologie, structure chimique,

Toutefois, la distinction entre les mécanismes biotiques et les mécanismes abiotiques est délicate. Pour cela, il est généralement nécessaire de réaliser des essais « témoins abiotiques » parfaitement stériles d'un milieu organique complexe (compost, sol, digestat, ...) biologiquement actif. De tels essais témoins sont difficile à réaliser. A notre connaissance, il n'existe pas de techniques d'inhibition ou de stérilisation permettant de garantir l'absence absolue d'activité microbienne sans affecter les caractéristiques du milieu (modification du pH, conditions redox, transformation de la matière organique du milieu, lyse cellulaire et libération d'enzymes dans le milieu sous l'effet d'une stérilisation thermique ou par traitement aux rayons gamma, ...).

La biodégradation est une notion relative : elle dépend de nombreux facteurs d'influence : facteurs environnementaux associés au milieu, et facteurs intrinsèques liés aux matériaux et aux caractéristiques des produits qui les constituent. Par conséquent, le terme biodégradation doit nécessairement être employé en précisant les conditions environnementales testées. L'humidité du milieu, et surtout les conditions de températures sont les facteurs environnementaux les plus déterminants sur la biodégradabilité d'un polymère.

La biodégradation dépend également du facteur temps : tout matériau constitué partiellement ou totalement de chaînes hydrocarbonées peut être supposé comme biodégradable, ... mais à plus ou moins long terme. L'étude de la biodégradation de produits organiques est basée d'une part sur la

détermination du taux de biodégradation dans des conditions spécifiques et, d'autre part, sur la vitesse de biodégradation, c'est-à-dire le suivi du taux de conversion en fonction du temps. Ce suivi cinétique de la biodégradation du polymère est nécessaire pour comprendre les mécanismes biotiques ou abiotiques associés, comme par exemple l'accessibilité des chaînes polymères aux enzymes hydrolytiques libérées dans le milieu par les micro-organismes, la dépolymérisation étant généralement considérée comme l'étape limitante de la biodégradation des polymères. Ce suivi cinétique est d'autant nécessaire qu'il s'agit de prouver que le matériau sera effectivement biodégradé dans les conditions environnementales et temporelles imposées par le traitement biologique considéré.

Les méthodes enzymatiques permettent de fournir des informations sur l'accessibilité des chaînes polymères, avec l'utilisation d'enzymes type dépolymérasés, ou oxydo-réductases, sélectionnées selon les caractéristiques des polymères et des liaisons associées. Ces données permettront d'évaluer une aptitude à l'attaque enzymatique des chaînes hydrocarbonées, mais sans pouvoir conclure sur la biodégradation ultime (dépolymérisation + minéralisation et synthèse de biomasses microbiennes) dans un milieu biologiquement actif.

5.4.3 Comment évaluer la biodégradabilité d'un polymère en conditions réelles ?

L'évaluation de la biodégradation en « conditions réelles » (ou « *in situ* ») est nécessaire, dans la mesure où les infrastructures de traitement biologique, aérobie ou anaérobie, diffèrent des unes des autres en termes de procédé industriel, et de conditions de traitement (durée de traitement, température, humidité, conditions d'aération pour les processus aérobies, conditions d'agitation pour les procédés anaérobies, ...).

Toutefois, cette évaluation est difficile pour la simple raison qu'il n'est pas possible *in situ* de suivre spécifiquement l'activité métabolique associée à la biodégradation des matériaux polymères « dilués » dans un milieu biologiquement actif et riche en matière organique.

L'unique option analytique est d'utiliser le marquage isotopique des carbones constitutifs du matériau testé. L'analyse des ressources bibliographiques met en évidence un manque de travaux de recherche sur des matériaux plastiques marqués au ^{13}C ou ^{14}C (Zumstein et al. 2018). La raison en est simple : la synthèse de polymères marqués est complexe et coûteuse. L'offre de synthèse organique de polymères marqués semble limitée et, d'autant plus complexe que les matériaux polymères potentiellement biodégradables peuvent être biosourcés, et qu'ils peuvent être constitués de plusieurs types de polymères et additifs.

A défaut de disposer d'une technique de détermination de la biodégradabilité de polymères *in situ*, l'alternative généralement proposée dans les méthodes standardisées et dans les publications est la détermination du degré de désintégration des matériaux qui sera discutée dans le paragraphe suivant.

5.4.4 Comment évaluer la désintégration d'un matériau plastique ?

Plusieurs normes internationales présentent des modes opératoires de l'évaluation de la désintégration dans des conditions de compostage (ISO 20200 pour les essais de compostage à l'échelle laboratoire, ISO 16929 pour les essais de compostage au cours d'essais pilotes). Pour rappel, la désintégration est définie comme la « cassure physique d'un matériau en très petits fragments » (EN

13432, ISO 18606, et ISO 17088), c'est à dire une fragmentation du matériau sous l'effet de facteurs biotiques et abiotiques. Les normes expérimentales précisent que les essais décrits ne visent pas à évaluer la biodégradabilité des matériaux plastiques dans des conditions de compostage. D'autres essais sont donc nécessaires et indispensables avant de revendiquer la compostabilité des matériaux, dont les tests de biodégradation en laboratoire, dans des conditions simulées de compostage. *In situ*, seuls les essais d'évaluation de la désintégration des matériaux plastiques sont possibles. Ces essais ne permettront donc pas de démontrer la biodégradation des polymères dans des conditions réelles.

Qu'ils soient biosourcés ou pas, biodégradables ou pas, la désintégration des plastiques questionne les citoyens, les chercheurs, mais également les pouvoirs publics, en termes d'impacts environnementaux et sanitaires. En effet, la dissémination des plastiques dans l'environnement sous forme de microplastiques issus de la fragmentation d'un matériau est une préoccupation récente et fait l'objet depuis une vingtaine d'années de nombreux travaux de recherche pour évaluer les conséquences de la présence de micro-particules synthétiques dans les différents compartiments de notre écosystème, principalement dans le milieu marin et plus rarement dans les écosystèmes terrestres (eaux de surface, sols...). Cette problématique concerne également les plastiques biosourcés, biodégradables ou pas, à plus ou moins long terme.

5.4.5 Quelles sont les conséquences de la biodégradation des plastiques biosourcés et/ou biodégradables ?

L'écotoxicité des matériaux plastiques peut résulter de leurs effets directs sur les organismes vivant dans le milieu considéré, de leurs effets indirects liés à la genèse de micro-particules plastiques, et de la libération de micropolluants inorganiques ou organiques (catalyseurs, additifs, genèse de métabolites, ...). Quels que soient les mécanismes biotiques ou abiotiques impliqués dans la biodégradation des plastiques, les risques environnementaux et sanitaires sont en grande partie associés à la biodégradation incomplète du matériau. Cette question de l'écotoxicité est d'autant plus importante dans le cas où l'on souhaite développer des plastiques totalement biodégradables dans des conditions spécifiques associées à leur fin de vie.

Les polymères synthétiques, y compris les biosourcés, contiennent des catalyseurs de polymérisation, et souvent des additifs divers tels que les antioxydants thermiques, les photo-stabilisants, plastifiants, généralement pétro-sourcés et suscitant des interrogations quant à leur dangerosité. A l'heure actuelle, on peut craindre que le compostage de matériaux polymères biosourcés puisse être une source de pollution des composts, avec dissémination de catalyseurs organométalliques, et additifs divers (RECORD 2015). On peut aussi se poser la question de l'impact potentiel de l'accumulation de ces additifs. Si beaucoup d'études s'intéressent à la cinétique de biodégradation de matériaux, il est assez rare que les produits de biodégradation soient caractérisés.

A noter que des travaux de recherche visent à trouver des substituants, souvent biosourcés, les moins dangereux possibles aux catalyseurs et additifs conventionnels. Ainsi, des enzymes, en particulier de la famille des lipases, pourraient substituer des catalyseurs organométalliques. Des stabilisants et des plastifiants pourraient être biosourcés (extraits de thé vert, de marc de raisin, huile de soja époxydée, ...). C'est certainement sur ces produits alternatifs biosourcés, ne contenant pas de substances *a priori* dangereuses que devraient se focaliser des travaux de recherche, en tenant compte de l'ensemble du cycle de vie des matériaux. Il apparaît, en effet, indispensable d'anticiper leur devenir après usage dès la conception de nouveaux matériaux en considérant leurs principaux scénarii de fin de vie.

Les conséquences de la dégradabilité incomplète des plastiques biosourcés et/ou biodégradables sont encore mal connues car peu étudiées à notre connaissance, et encore peu prises en considération, ni dans la réglementation, ni dans la conception de nouveaux polymères. L'étude de l'écotoxicité des matériaux polymères et de leurs produits de biodégradation est nécessaire afin d'évaluer les conséquences de la biodégradation de ces matériaux dans les milieux biotiques. Les normes NF EN 13432 (2000) et ISO 18606 (2013) préconisent l'évaluation de l'écotoxicité des composts sur la base d'indicateurs terrestres, sur le principe d'un retour au sol des composts. Cette évaluation est principalement basée sur le taux de germination des plantes et la production de biomasses végétales (test OCDE 208). La norme NF U52-001 (2005) « *Matériaux biodégradables pour l'agriculture et l'horticulture - Produits de paillage - Exigences et méthodes d'essai* » (et également EN 17033 (2018) « *Plastiques - Films de paillage biodégradables thermoplastiques pour utilisation en agriculture et horticulture - Exigences et méthodes d'essai* » et projet de norme ISO/CD 23517-1 « *Plastiques — Films de paillage biodégradables pour utilisation en agriculture et horticulture — Partie 1 : Exigences et méthodes d'essai concernant la biodégradation, l'écotoxicité et le contrôle des constituants* ») précise les exigences en termes d'évaluation de l'écotoxicité des produits de paillage dans les sols amendés. Elle doit être évaluée selon trois méthodes, correspondant à trois groupes d'organismes terrestres : plantes supérieures (OCDE 208 ou ISO 11269-2), vers de terre *Eisenia fetida*/*Eisenia andrei* (ISO 11268-1 et 2), et bactéries nitrifiantes (ISO 15685). Il s'agit donc principalement de tests d'évaluation de l'écotoxicité sur un substrat solide (compost, sol) suite à un apport de polymères biosourcés et/ou biodégradables, donc en conditions de dilution élevée dans le milieu récepteur.

A notre connaissance, il n'existe pas de test d'écotoxicité spécifique pour l'évaluation de l'écotoxicité des plastiques et produits issus de leur biodégradation. D'autres tests standardisés sont cités dans la littérature et peuvent être mis en œuvre pour évaluer l'écotoxicité associée à la biodégradation partielle des polymères. En effet, certains tests nécessiteraient une adaptation pour leur usage sur les matériaux plastiques dans des conditions environnementales données, afin de mieux comprendre les effets écotoxiques associés à la désintégration des plastiques en micro-particules et au relargage de sous-produits. C'est le cas, par exemple, du test de luminescence sur la bactérie marine *Vibrio fischeri* décrit dans la norme ISO 11348-1, 2 et 3 « *Qualité de l'eau — Détermination de l'effet inhibiteur d'échantillons d'eau sur la luminescence de Vibrio fischeri (Essai de bactéries luminescentes)* », méthode expérimentale dédiée à la détermination de l'écotoxicité de matrices liquides (eaux douces, eaux de mer, eaux usées, extraits aqueux, lixiviats de déchets, ...). Développé pour les échantillons liquides pour tester l'écotoxicité liée à la présence de substance hydrosolubles, ce type de test pourrait être adapté pour évaluer l'écotoxicité de polymères et produits de biodégradation (Tuominen, Kylmä, et al. 2002).

Enfin, dans la loi française « anti-gaspillage » de février 2020, le gouvernement s'engage dans la production d'un rapport sur les impacts sanitaires, environnementaux et sociétaux des plastiques biosourcés, biodégradables et compostables sur l'ensemble de leur cycle de vie (Article 10 bis C). La biodégradation partielle avec la genèse de micro-plastiques et la libération d'additifs toxiques sont des points importants à prendre en considération, points qui n'ont pas été analysés en détail dans ce présent rapport. Une étude est en cours par l'ANSES sur cette question sanitaire.

5.5 ECOCONCEPTION DE POLYMERES BIOSOURCES ET/OU BIODEGRADABLES

L'écoconception est au cœur des réflexions sur le développement d'une économie circulaire (voir les récentes communications de la Commission au parlement européen cité dans l'annexe 6.2.3 sur « *la Réglementation Européenne* », page 193). Le principe de l'écoconception est d'intégrer l'environnement, dès la conception du produit, en tenant compte des ressources mobilisées pour sa production, de son usage et de ses fins de vie pressenties. Cette approche conceptuelle se base sur une méthodologie qui garantit la réduction globale des impacts environnementaux du produit dans une vision « cycle de vie ». La démarche et les approches méthodologiques d'éco-conception sont largement décrites et disponibles pour un large public, professionnels, décideurs, ou citoyens : des normes existent dont la norme française NF F X30-264 (2013) et des outils méthodologiques sont utilisés par les entreprises pour la conception de nouveaux produits.

Plusieurs principes majeurs, interdépendants et complémentaires, associés à l'écoconception des plastiques sont résumés ci-dessous (ECOS 2019) :

- Utilisation de ressources renouvelables ;
- Utilisation optimisée des ressources ;
- Conception de matériaux polymères n'entraînant pas de risques sanitaires et environnementaux dans leurs usages ;
- Conception de matériaux plastiques durables ;
- Conception de matériaux plastiques recyclables.

Ainsi, l'écoconception de nouveaux polymères doit intégrer la fonctionnalité des matériaux plastiques dans leurs usages, et les enjeux environnementaux sur l'ensemble de leur cycle de vie : : ressource initiale, consommation optimisée des ressources, synthèse des polymères, production et mise en forme du matériau et, fins de vie contrôlées associées à leurs usages.

Sur la base des objectifs initiaux, notre étude a ciblé la question de la fin de vie des plastiques biosourcés et/ou biodégradables, en considérant plusieurs facettes du problème :

- Polymères biosourcés et/ou biodégradables, formulations actuellement sur le marché ou en cours de développement ;
- Usages effectifs et potentiels ;
- Fins de vie contrôlées, liées à l'usage de ces polymères ;
- Filières de traitement des plastiques actuelles ou en développement, soit en vue de leur élimination, soit en vue de leur valorisation, et conséquences du développement de nouveaux polymères dans ces filières.

L'écoconception des plastiques biosourcés et/ou biodégradable est également mise en œuvre pour développer une alternative crédible aux polymères conventionnels. Pour cela, et au regard de l'analyse de connaissances actuelles sur la fin de vie des plastiques biosourcés et/ou biodégradable, il semble nécessaire de disposer d'une méthodologie spécifique d'écoconception, adaptée à la conception des plastiques.

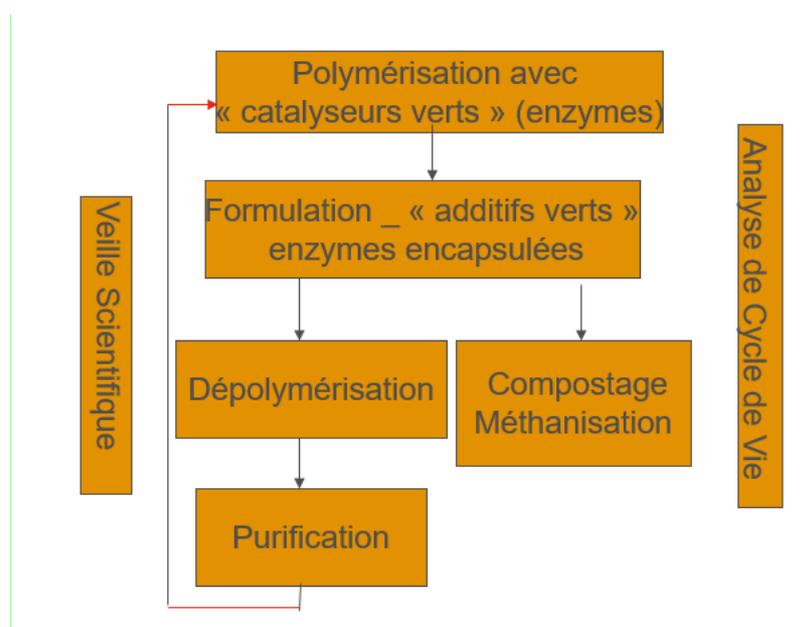
Directement liée à leur gestion en fin de vie contrôlée, la recyclabilité est un enjeu majeur pour le développement d'une offre de nouveaux polymères. Pour intégrer la recyclabilité des polymères biosourcés en fin de vie, il apparaît nécessaire de considérer plusieurs points techniques à l'écoconception, en considérant l'état actuel des filières de traitement et de valorisation des déchets :

- **Recyclage matière** – c'est toujours, et probablement encore pour longtemps, la principale filière économiquement viable et techniquement mature de recyclage des plastiques conventionnels. Filière incontournable pour l'instant, les polymères biosourcés devraient être écoconçus dans la perspective d'un recyclage matière *via* les opérations mécaniques de tri séparatif. Nous distinguons deux situations :
 - o Polymères biosourcés identiques aux polymères pétrosourcés : leur traitement dans les filières actuelles de recyclage mécanique des déchets ne présente pas de limite technique pour leur tri, l'identification et la valorisation matière ;
 - o Polymères biosourcés et/ou biodégradables de structures nouvelles : leur intégration dans la filière recyclage mécanique est problématique nécessite de les identifier pour les écarter des flux de plastiques conventionnels et éviter le risque avéré de perturber la valorisation matière. Cette nécessité est d'autant plus forte pour les polymères dégradables en raison de l'altération des chaînes polymères sous l'effet de facteurs biotiques ou abiotiques ; la présence d'additifs peut potentiellement être problématique pour le recyclage matière ; absence de filière spécifique de valorisation de tels polymères en 2020.
- **Recyclage chimique** - cette filière est en voie de développement en Europe. Son intérêt majeur est le suivant : de nombreux polymères, pétro ou biosourcé, peuvent être traité par catalyse chimique, avec production de synthons, monomères, oligomères. Des offres technologiques existent, mais ne sont pas encore disponibles à l'échelle industrielle. La viabilité économique et environnementale reste encore à démontrer. Toutefois, le recyclage chimique peut être une opportunité pour traiter les plastiques qui ne seraient pas recyclables dans la filière recyclage matière. Le recyclage chimique ouvre des perspectives intéressantes qui expliquent une forte activité de recherche pour le développement de procédés. L'écoconception intégrant le recyclage chimique semble une orientation intéressante pour le développement de nouveaux polymères, dans le cas où le recyclage matière ne pourrait pas être envisagé.
- **Recyclage biochimique** : la filière industrielle n'existe pas actuellement. Le recyclage biochimique est une alternative intéressante au recyclage chimique, sur l'hypothèse encore à démontrer de sa viabilité technique, économique et environnementale. Cette filière de catalyse enzymatique traite surtout les polyesters avec sans doute le potentiel de traiter n'importe quel polymère, biosourcé et/ou biodégradable. Tout comme le recyclage chimique, cette option de fin de vie devrait être intégrée dans l'écoconception comme filière possible de recyclage de polymères à structure nouvelle pour lesquels le recyclage matière n'est forcément très satisfaisant à ce jour.

- **Recyclage biologique** : Le recyclage biologique est LA filière mise en avant dans le développement de l'offre commerciale de matériaux polymères potentiellement dégradables. Il s'agit plus d'une filière de **traitement biologique** que d'un recyclage biologique, sur le principe de considérer une biodégradation ultime du matériau dans les conditions environnementales (température, pH, présence ou absence d'oxygène, humidité, ...) et temporelles imposées par les différentes voies de traitement biologique. L'éco-conception doit intégrer ces conditions imposées dans les filières biologiques actuelles pour le développement de nouveaux matériaux « biodégradables », dans la mesure où cette propriété novatrice est mise en avant **pour la fin de vie du produit**. Il s'agit donc de concevoir de nouveaux polymères répondant à un cahier des charges relativement complexe : assurer les propriétés d'usage des matériaux polymères (résistance mécanique, comportement à l'eau, résistance thermique, etc.), assurer leur biodégradabilité ultime dans les conditions imposées par les filières biologiques de méthanisation et de compostage, tout en garantissant l'absence d'impacts environnementaux et sanitaires associés à leur biodégradation : désintégration, minéralisation incomplètes, relargage de produits de dégradation : monomères, catalyseurs, additifs.

Des travaux de recherche visent à trouver des substituants, souvent biosourcés, les moins dangereux possibles aux catalyseurs et additifs conventionnels. Ainsi, des enzymes, en particulier de la famille des lipases, pourraient substituer des catalyseurs organométalliques de synthèse de polymères. Des stabilisants et des plastifiants pourraient être biosourcés (extraits de thé vert, de marc de raisin, huile de soja époxydée...). C'est certainement sur ces nouveaux matériaux, ne contenant pas de constituants *a priori* dangereux, que devraient se focaliser des travaux de recherche sur les plastiques biosourcés et/ou biodégradables.

Des approches trop morcelées, peuvent constituer des freins au recyclage. Comme illustré ci-dessous, il devient de plus en plus nécessaire d'anticiper la fin de vie dès la conception de nouveaux matériaux en associant des études sur des scénarii de fin de vie.



6 ANNEXES

6.1 RECHERCHE D'INFORMATIONS

6.1.1 Entretiens

6.1.1.1 Objectifs

Dans le cadre de cette étude, nous avons été amenés à interroger divers acteurs du développement des plastiques biosourcés et s'intéressant à leur gestion après usage, aux conséquences sur les filières actuelles de traitement et de valorisation des déchets, et aux filières qui pourraient leur être dédiées. Les entretiens avaient pour objectif de compléter les informations scientifiques obtenues à partir de la recherche documentaire : informations de type « avis d'experts », analyse de la situation actuelle et prospective, retour d'expériences... Pour cela, un guide d'entretien a été développé. Ce guide est présenté dans cette annexe 7.1. Les informations recueillies à partir de la vingtaine d'entretiens ont été anonymisées et intégrées dans le corps du rapport. L'objectif de ces entretiens est donc de disposer de l'avis d'experts du domaine sur la problématique de la fin de vie des plastiques biosourcés Conditions et conséquences de leur valorisation dans les filières actuelles de valorisation des déchets.

6.1.1.2 Conditions d'entretien

Nous précisons que nous ne sommes pas des professionnels et ne disposons pas d'une grande expérience sur la réalisation d'interview... Ces entretiens ont pour seuls objectifs de compléter nos connaissances scientifiques par l'avis de professionnels du domaine abordé, avec le respect de règles d'éthique élémentaires : objectivité ; transcription fidèle des informations recueillies ; anonymisation des informations ; demande d'autorisation de l'exploitation des informations anonymisées ; droit de regard sur les informations recueillies au cours de l'entretien. Les personnes enquêtées ont été invitées par email à participer à un entretien d'une trentaine de minutes. Elles ont été initialement informées du contexte (étude RECORD), de l'objectif et des conditions de l'entretien, de l'usage des informations recueillies, leur permettant d'accepter (ou non) l'entretien.

Au regard du nombre réduit d'entretiens, une quinzaine, les informations recueillies n'ont bien évidemment pas de valeur de représentativité d'opinion d'une typologie d'acteurs. Pour rappel, les informations recueillies ont principalement été utilisées pour compléter notre argumentation de la problématique abordée.

6.1.1.3 Présentation du guide d'entretien

6.1.1.3.1 Etape 1- introduction

Présentation du projet RECORD : contexte de la demande et objectifs ;

Présentation des conditions de l'entretien, conditions d'usage des informations.

6.1.1.3.2 Etape 2- Description de la structure et de son activité

Recueil des informations sur l'entité et la personne contactée :

ENTREPRISE / STRUCTURE	
Nom de la structure	
Activité	
CONTACT	
Nom /prénom	
Poste / activité	
Tél	
Email	

6.1.1.3.3 Etape 3- Questionnaire

1- CONTEXTE DES PLASTIQUES BIOSOURCES

Quelles sont, selon vous, les réglementations européenne et françaises en vigueur sur :

- Le recyclage des plastiques en général ?
- Les plastiques biosourcés :
 - Le recyclage des plastiques biosourcés ?
 - La commercialisation et l'usage des plastiques biosourcés ?

Par exemple la taxe sur le PLA, du fait de l'absence de filière de recyclage

Par exemple la loi sur les sacs de fruits et légumes)

- Existe-t-il selon vous, des modalités de contrôle de la production des plastiques biosourcés et de la gestion des plastiques en fin de vie qui pourraient être mises place,
 - Si oui, quelles sont-elles ?
 - Si oui, qui devrait être en charge de ce contrôle ?

2- EMERGENCE DES PLASTIQUES BIOSOURCES

- Part des plastiques biosourcés et/ou biodégradables (parmi tous les plastiques) :
 - Produite (France ou pays de l'interlocuteur), monde ?
 - Qui arrive en centre de tri (France, monde, ou dans le centre de tri de l'interlocuteur) ?
 - Recyclée ?
 - Avantages des plastiques biosourcés et/ou biodégradables
 - Noms des principaux plastiques biosourcés (les plus commercialisés et ceux que l'on retrouve le plus en centre de tri)
 - Principaux producteurs

3- PLASTIQUES BIOSOURCES ET CONSOMMATEURS

- Existe-t-il des programmes de sensibilisation des consommateurs ?
- Comment informer les ménages sur le tri de leurs déchets plastiques ?

4- FILIERES ACTUELLES DE GESTION DES PLASTIQUE EN FIN DE VIE

- Quelles sont, selon vous, les principaux problèmes rencontrés dans les filières actuelles de gestion des plastiques en fin de vie avec l'émergence de plastiques biosourcés ?
 - Quelles sont les filières actuelles de gestion de la fin de vie des plastiques biosourcés ?
 - Quelles sont les principales contraintes/problèmes liés à l'émergence des plastiques biosourcés ?
 - La différenciation ? Tri optique, flottaison... ?
 - Impact sur la qualité des produits recyclés? – Incompatibilité,
 - Toxicité ?
 - Développement de nouveaux procédés de traitement ?

5- FUTURES FILIERES POTENTIELLES

- Quelles sont les filières de gestion des plastiques biosourcés,
 - Existante ?
 - En développement ?

6.1.2 Recherche documentaire –rapports, thèses et articles scientifiques

6.1.2.1 Méthodologie

La première étape de notre programme de recherche est principalement axée sur une recherche approfondie de documents scientifiques portant sur les plastiques biosourcés et sur :

- Les conséquences du développement de l'offre sur les filières actuelles de gestion des déchets ;
- Leurs filières de traitement et de valorisation, possibles ou à venir.

L'information est foisonnante et multiformes : articles et ouvrages scientifiques (rapports, livres, thèses, etc.), programmes de recherche, réglementation, normes, brevets, prises de positions, articles de vulgarisation, ... et les sources..., multiples : bases de données bibliographiques (Web of sciences, Pubmed, Scopus,...), éditeurs nationaux et internationaux (Elsevier, Wiley, SAGE, Springer, ...), sites web d'associations professionnelles, structures nationales (ADEME, ANR, pôles scientifiques, ...), organisations internationales (ONU, UE et programme Horizon H2020, ...), LegiFrance, EurLex, INPI etc. Il est donc nécessaire de définir une stratégie de recherche d'informations utiles et pertinentes. Pour cela, plusieurs étapes sont considérées :

Cette recherche a été complétée par la recherche de documents par la consultation de sites internet :

- Rapports d'études : ADEME, ANR, associations professionnelles, Eco-organismes, ONG, sociétés, ressources documentaires pas toujours référencées dans les bases de données et outils web : web of Sciences, Google Scholar, etc. ;
- Brevets : INPI ;
- Thèses : <http://www.theses.fr> et base de données HAL <https://hal.archives-ouvertes.fr> .

6.1.2.2 Etude bibliométrique

Nous avons choisi dans un premier temps de nous concentrer sur une étude bibliométrique en vue de décrire le dynamisme scientifique sur les plastiques biosourcés et leur fin de vie et d'identifier les documents scientifiques d'intérêt pour ce programme. Cette étude bibliométrique a été réalisée sur une base de données et avec un travail de test et sélection des **mots-clés** les plus pertinents, et testés en association pour aborder les différentes facettes de notre étude. Les résultats de la bibliométrie sont présentés dans ce rapport d'avancement, dans le chapitre III, recherche documentaire. Les informations seront analysées sous plusieurs critères, selon les thèmes et sous-thèmes présélectionnés.

Il est important de prendre connaissance des travaux antérieurs pour contextualiser et étudier la dynamique de la recherche et de l'innovation sur la fin de vie des polymères biosourcés. Cette recherche bibliométrique permet ainsi de visualiser l'évolution de l'intérêt porté sur ce sujet ainsi que les principaux acteurs, par zone géographique, par type d'établissements et de documents publiés. De plus, il est possible d'utiliser cette approche pour déterminer les mots clés (et leurs combinaisons) pour identifier et sélectionner les publications les plus intéressantes. Par exemple, on peut se demander s'il est préférable d'employer le terme PLA, polylactide ou polylactic acid. L'objectif de cette étude de bibliométrie est avant tout d'effectuer une présélection des articles sur lesquels nous devons concentrer nos efforts.

6.1.2.3 Web of Science

Les deux outils de bibliométrie accessibles *via* le site de la bibliothèque Doc'INSA sont Scopus et Web of Science. L'analyse des résultats, obtenues en juillet 2019, s'est avérée plus complète sur Web of Science : il est en effet possible d'exporter les données sous Excel et de disposer, sous forme de tableaux, de l'ensemble des informations disponibles sur les documents sélectionnés : titres, auteurs et dates de publication. De plus, Web of Science présente l'avantage d'enregistrer l'historique des recherches, permettant ainsi de gérer le travail de recherche documentaire.

6.1.2.4 Présélection de mots-clés et de combinaisons

Une première liste de mots clés a été établie pour disposer d'une analyse globale du nombre de publications. Ces mots clés sont ensuite comparés afin de déterminer les plus pertinents et les plus utilisés. Les différentes combinaisons sur les plastiques biosourcés sont présentées dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Nombre de publications en fonction des différentes combinaisons possible sur le sujet des polymères biosourcés.

Mots clés utilisés	Nombre de publications
bio based polymers	2321
bio-based plastics	606
bio sourced polymers	98
bio-sourced plastics	21
bio-based plastics AND bio-based polymers	335
bio-based polymers AND bio-sourced polymers	13
(bio-based OR bio-sourced) AND (polymers OR plastics)	2689

En considérant seulement le terme « bio-based polymers », 368 résultats de publications sont perdus. Pour éviter la perte d'information, la combinaison (bio-based OR bio-sourced) AND (polymers OR plastics) sera donc utilisée dans la suite de cette étude.

Remarque : Bien que l'on retrouve très souvent les termes « bioplastiques » et « biopolymères » dans la littérature scientifique (environ 16 000 résultats), leur définition variant d'un article à un autre, ils ne seront donc pas employés en mots clés.

Il convient ensuite de définir les mots clés en anglais que l'on peut retrouver dans la littérature scientifique en lien avec la notion de « cycle de vie » et le « traitement de fin de vie des déchets ». Chaque terme est ajouté avec l'opérateur booléen AND, à la combinaison choisie (bio-based OR bio-sourced) AND (polymers OR plastics), tels que présentés dans le Tableau 36 de la page suivante. Le nombre de revues, d'articles, de chapitres de livres et de rapports de conférence sont précisés.

Tableau 36 : Nombre de publications en fonction des différentes combinaisons possible sur le sujet des polymères biosourcés.

Mots clés sur le recyclage et les déchets	Nombre de résultats en lien (AND) avec (bio-based OR bio-sourced) AND (polymers OR plastics)	Reviews	Articles	Chapitres de livre	Comptes rendus de conférence
-	2689	270	2214	69	213
EU waste legislation	1	1	0	0	0
Packaging	242	46	177	11	28
Renewable	846	121	678	16	58
Waste	250	36	185	8	32
Waste collection	3	0	3	0	0
Waste management	32	7	23	2	2
Waste recovery	23	4	19	0	1
Waste sorting	4	0	3	0	1
Valorization	39	7	29	0	4
Mechanical recycling	48	6	38	1	5
Organic recycling	11	0	10	0	1
Chemical recycling	37	7	27	0	4
Depolymerisation	27	4	23	0	1
Separate collection	0	0	0	0	0
Recyclable	31	3	26	1	3
Recycling	128	14	99	1	17
Reprocessing	10	0	10	0	0
Biodegradable	497	72	385	19	46
Biodegradation	112	15	88	3	10
Degradation	451	33	401	9	24
Digestion	16	2	13	0	1
Anaerobic digestion	13	2	10	0	1
enzymatic degradation	43	8	34	1	1
Composting	51	1	47	1	3
End of life	53	8	38	0	7
Life cycle assessment	107	12	85	3	11
Life cycle analysis	47	3	41	0	5
Circular economy	20	5	14	0	1
Environmental impact	151	25	118	3	12
Consumer perception	4	0	4	0	0
Market	101	16	71	6	16

6.1.2.5 Présentation des articles de revue sur les polymères biosourcés

Les articles scientifiques de *review* ayant pour but de faire connaître des travaux de recherche spécialisés dans un domaine spécifique, leur prise en compte dans cette bibliométrie est justifiée. En effet, le nombre de revues publiées sur les polymères biosourcés reflète la quantité d'informations communiquées autour de ce sujet et ainsi son dynamisme. Les Figure 55, Figure 56 et Figure 57 en sont des représentations possibles.

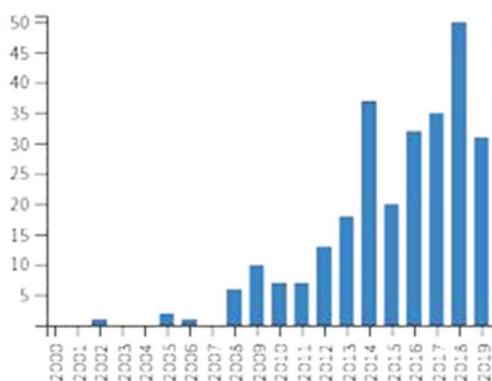


Figure 55 : Distribution des reviews par année de publication en lien avec les polymères biosourcés (Web of Science).

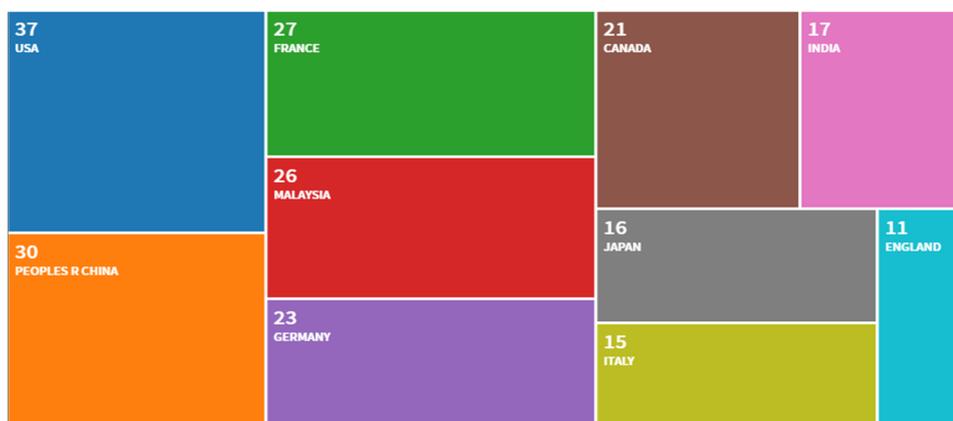


Figure 56 : Principaux pays publiant des revues sur les polymères biosourcés (Web of Science).

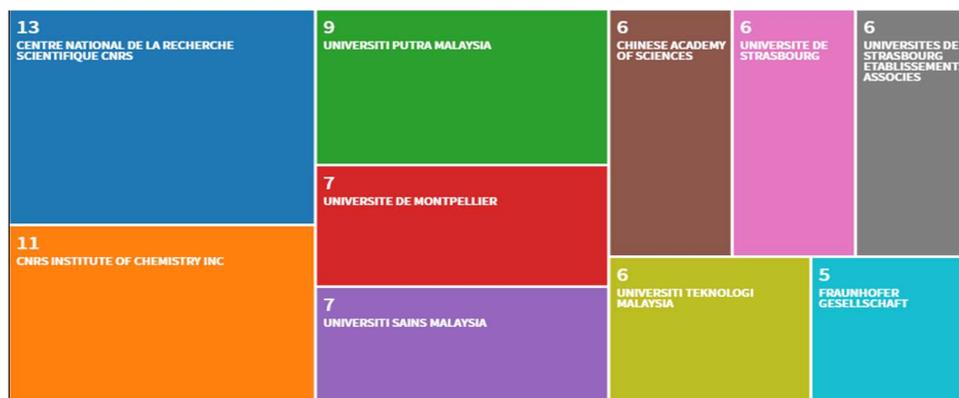


Figure 57 : Principaux établissements publiant des revues sur les polymères biosourcés (Web of Science).

Parmi les revues scientifiques qui publient le plus, on peut citer European Polymer Journal, Progress in Materials Science, Bioresources, Green Chemistry, Progress in Polymer Science, Environmental Science and Pollution Research, Current opinion in Green and Sustainable Chemistry.

Les pays les plus présents dans la recherche sur les plastiques biosourcés sont les Etats-Unis, la Chine, la France et la Malaisie. Si aux mots-clés présélectionnés sont ajoutés des mots-clés correspondant aux différents types de valorisation des déchets, on peut également citer l'Italie, l'Inde, l'Allemagne et le Japon.

La bibliométrie a été complétée en testant plusieurs combinaisons de mots-clés testés :

- Publications sur le recyclage mécanique et chimique, la valorisation biologique (**organic recycling**) et la biodégradation des polymères biosourcés ;
- Publications sur le recyclage mécanique des polymères biosourcés (**mechanical recycling**) ;
- Publications sur la valorisation biologique des polymères biosourcés (**organic recycling**) ;
- Publications sur le recyclage chimique des polymères biosourcés (**chemical recycling**) ;
- Publications sur la biodégradation des polymères biosourcés (**biodégradation**) ;

et

- Publications en fonctions des polymères :

- PLA
- PHA
- PET biosourcé
- PE biosourcé
- PEF
- PCL
- PBS
- PBAT
- Esters de cellulose

6.1.3 Recherche de normes techniques

La recherche documentaire d'articles et de rapports scientifiques *via* la bibliométrie a été complétée par la recherche des normes actuellement disponibles, à partir de cinq sources principales :

- *International Standards Organization (ISO and technical committee TC61 working on plastics, subcommittee SC5 on physical and chemical properties, and working group WG22 on biodegradable plastics)*, ;
- *American Standard for Testing Materials (ASTM et son groupe de travail D20.96)*, <http://www.astm.org> ;
- *European Committee for Standardization, (CEN)*, <https://www.cen.eu> ;
- *Normes AFNOR*, <https://www.afnor.org> ;
- *Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE)* <http://www.oecd.org>.

Les principales normes en lien avec les termes « plastiques », biosourcés » et « biodégradables » sont présentées dans les paragraphes suivants.

6.1.3.1 Synthèse des normes actuelles en lien avec le caractère « biosourcé »

Le développement grandissant, depuis les années 2000, des polymères biosourcés dans le marché de la plasturgie a créé un besoin de normalisation des méthodes de mesure de la teneur en carbone biosourcé de ces produits. Pour rappel, un plastique dit biosourcé est constitué en partie ou en totalité de ressources renouvelables, majoritairement issues de biomasses végétales. Il est donc possible, et même courant, que ces polymères soient un mélange de monomères biosourcés et pétro-sourcés. Ainsi, la mesure de la teneur en carbone biosourcé est un objectif majeur pour les industriels afin de communiquer sur le degré de matière issue de ressources renouvelables de leur produit. Cet objectif répond au contexte législatif imposé par le **Décret n° 2016-379 du 30 mars 2016 relatif aux modalités de mise en œuvre de la limitation des sacs en matières plastiques à usage unique**. Ce décret renseigne sur les taux de matières biosourcées à respecter dans le cadre des plastiques à usage unique, à savoir : 30 % à partir du 1er janvier 2017 ; 40 % à partir du 1er janvier 2018 ; 50 % à partir du 1er janvier 2020 et 60 % à partir du 1er janvier 2025. Cette mesure, en plus d'être un argument de vente et une réponse à un contexte législatif de plus en plus contraignant, peut également fournir une indication sur la voie de traitement/valorisation à choisir pour ces polymères.

Ainsi, la mesure de la teneur en carbone biosourcé d'un produit a fait l'objet de plusieurs séries de standards notamment chez ISO, CEN et ASTM :

- ISO 16620-1 à 5 (2015-2017) ;
- CEN 16640:2017, CEN 16785-1 à 2 (2016-2018) ;
- ASTM (D 6852:2002, D 6866:2018).

6.1.3.2 Présentation des normes associées aux polymères biosourcés et/ou biodégradables

6.1.3.2.1 Normes françaises et internationales en lien avec la biodégradabilité des polymères

Depuis les années 90, avec l'importance accrue accordée à la protection de l'environnement et en réponse à la pollution sans précédent causée par les déchets, un effort global de standardisation des méthodes permettant d'évaluer l'impact écologique d'un matériau a été fourni. De ce fait, il existe aujourd'hui une grande diversité de normes (nationales, européennes et internationales) plus ou moins harmonisées, traitant la fin de vie des matériaux d'emballage et plus spécifiquement des matériaux polymères type plastiques. Il est ainsi possible de prévoir le comportement à la biodégradation d'un polymère en fonction du type d'élimination qu'il subira : contrôlée ou incontrôlée. La Figure 58 ci-dessous présente les différentes voies potentielles de biodégradation des polymères plastiques en fonction de leur élimination, ainsi que les principales normes correspondantes.

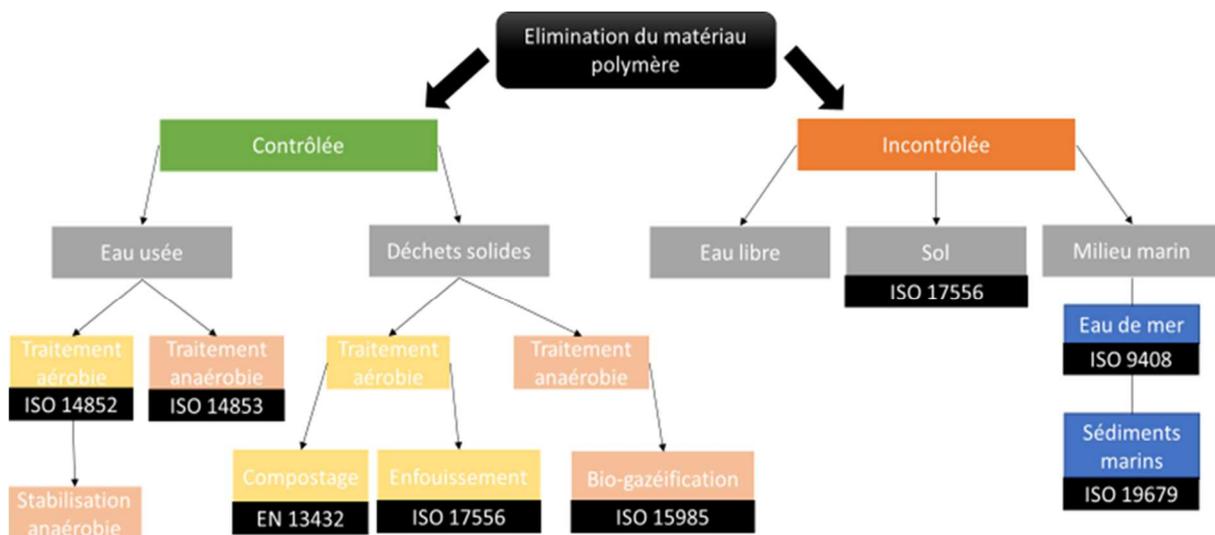


Figure 58 : Fin de vie de matériaux polymères et normes d'évaluation de la biodégradabilité.

Différents tests standardisés peuvent être mis en œuvre pour évaluer la biodégradabilité des matériaux polymères : on retrouve généralement l'aptitude du polymère à la fragmentation (désintégration), à la biodégradation aérobie et à la bioconversion en biogaz en condition anaérobie. Cependant, en fonction de chaque procédé évalué, il existe une variété de conditions opératoires : milieu de dégradation solide ou liquide, température, pH ... En fonction de chaque condition spécifique, une méthode normalisée d'évaluation de la biodégradation est disponible. En outre, pour chaque condition opératoire, différentes méthodes de mesures peuvent être préconisées. Par exemple, dans le cas d'une biodégradation aérobie en milieu aqueux, le taux de biodégradation pourra à la fois se calculer *via* le taux d'O₂ consommé (ISO 14851 :2019), mais aussi *via* la quantité de CO₂ dégagé (ISO 14852 :2018).

La norme internationale NF EN ISO 10210 (2017) « *Plastiques - Méthodes de préparation des échantillons pour les essais de biodégradation des matériaux plastiques* » présente les méthodes de préparation des échantillons de plastiques destinés aux essais de détermination de la biodégradabilité

aérobie et anaérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux, dans le sol, le compost contrôlé ou les boues digérées anaérobies. L'intérêt de cette norme est de fournir les préconisations nécessaires sur les dimensions des échantillons pour une meilleure reproductibilité des essais, et leur comparabilité.

6.1.3.2.1.1 Méthodes d'évaluation de la biodégradabilité en conditions aérobies

Parmi les nombreuses méthodes d'évaluation normées de la biodégradabilité aérobie d'un polymère, on retrouve principalement des estimations par analyses respirométriques. Ces mesures permettent de calculer le taux de biodégradation d'un polymère par mesure du CO₂ dégagé ou de l'O₂ consommé, ces absorptions et ces rejets étant directement proportionnels à la quantité de nutriments carbonés assimilés par les micro-organismes. L'évaluation par mesure du CO₂ dégagé est la plus répandue. En effet, la grande majorité des fabricants de plastiques biodégradables demandent des adéquations aux normes EN 13432, EN 14995 et NF U 52001, faisant appel à des mesures aérobies par le suivi du CO₂ produit. Cette méthode de mesure est préférable à la mesure de DBO car elle permet de quantifier le carbone minéralisé et de conclure sur la biodégradabilité ultime du polymère.

6.1.3.2.1.1.1 Environnement solide

La norme européenne de référence, EN 13432 (2000) « *Emballage - Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation* » (voir son équivalent ISO : 18606 2013 – « *Emballage et environnement — Recyclage organique* »), précise les critères de validation pour déterminer la possibilité de composter et de traiter en anaérobiose les emballages et les matériaux d'emballage en s'intéressant à quatre caractéristiques : 1) la biodégradabilité; 2) la désintégration en cours de traitement biologique; 3) l'effet sur le processus de traitement biologique ; et 4) l'effet sur la qualité du compost ainsi obtenu. Toutefois, les procédures décrites dans les normes citées dans la norme EN 13432 concernent principalement les essais réalisés dans des conditions de compostage industriel.

La norme ISO 17088 (2012) sur les « *Spécifications pour les plastiques compostables* » spécifie « les procédures et exigences relatives à l'identification et l'étiquetage des plastiques et des produits qui sont aptes à être récupérés par compostage aérobie ». Tout comme la norme européenne « emballage », quatre aspects sont considérés :

- **Biodégradabilité** : cette caractéristique doit être déterminée sur la procédure décrite dans la norme internationale (ISO 14855), dont ISO 14855-1 et-2 (2012) « *Évaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques dans des conditions contrôlées de compostage — Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré* » (Partie 1 : méthode générale ; 2 : Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré). Selon ces normes, la biodégradation aérobie ultime est « la décomposition d'un composé chimique organique par des micro-organismes en présence d'oxygène, en dioxyde de carbone, eau et sels minéraux de tous les autres éléments présents (minéralisation) et en une nouvelle biomasse ». Le matériau doit pouvoir atteindre 90% de biodégradation en moins de 6 mois, température de 58±2°C. Selon la norme ISO 18606 (2013), dans le cas d'un procédé de méthanisation, le taux de biodégradabilité en conditions anaérobies pourra être déterminé sur la base des procédures décrites dans les normes ISO 14853 (2016) « *Plastiques — Évaluation de la biodégradabilité anaérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux — Méthode par détermination de la production de biogaz* » et ISO 15985 (2014) « *Plastiques — Évaluation de la biodégradation anaérobie ultime dans des conditions de digestion anaérobie à teneur élevée en solides — Méthode par analyse du biogaz libéré* ». Toutefois, selon la norme ISO 18606, il n'y a pas de contrainte spécifique concernant le taux

de biodégradation anaérobie, dans la mesure où la plupart des installations de méthanisation effectue une seconde étape de stabilisation aérobie du digestat pour la production d'un compost ;

- **Désintégration** : Les conditions de détermination du degré de désintégration sont décrites dans les normes internationales ISO 16929 (2013) « *Plastiques — Détermination du degré de désintégration des matériaux plastiques dans des conditions de compostage définies lors d'un essai à échelle pilote* » et ISO 20200 (2004) « *Plastiques — Détermination du degré de désintégration de matériaux plastiques dans des conditions de compostage simulées lors d'un essai de laboratoire* ». La désintégration est définie dans cette norme : « cassure physique d'un matériau en très petits fragments ». La totalité des résidus supérieurs à 2 mm doit alors être inférieure à 10% de la masse initiale.

- **Ecotoxicité** : L'écotoxicité est évaluée par un test de croissance de plantes sur compost de biodégradation (test OCDE 208, ou ISO 11269-2 avec les modifications suggérées dans la norme EN 17033, Annexe B...), aucune différence avec le compost témoin ne doit être mise en évidence ;

- **Processus de compostage** : absence d'effets négatifs sur le déroulement du processus de compostage. Test de contrôle de compostage à échelle-pilote.

Un test de biodégradation aérobie en milieu solide (sol) est détaillé dans la norme ISO 17556 (2019) « *Plastiques -- Détermination de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques dans le sol par mesure de la demande en oxygène dans un respiromètre ou de la teneur en dioxyde de carbone libéré* ».

6.1.3.2.1.1.2 Environnement liquide

Le traitement aérobie des polymères plastiques peut également se dérouler en conditions liquides, en présence de différents types d'*inocula* ou milieux biologiquement actifs : boues activées, eaux de surface ou eau de mer.

Dans le cas des boues activées, les normes ISO 14851 (2019) « *Évaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux — Méthode par détermination de la demande en oxygène dans un respiromètre fermé* » et ISO 14852 (2018) « *Évaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux — Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré* » détaillent les conditions d'évaluation de la biodégradabilité d'un des matériaux plastiques, à savoir, une incubation en enceinte fermée, à l'obscurité ou sous lumière diffuse, avec une température comprise entre 20 et 25°C. Ces deux normes diffèrent par la méthode de mesure utilisée : détermination de la demande biologique en oxygène (DBO) pour la première, et mesure du CO₂ dégagé pour la seconde.

Une quantité importante de normes existe également au sujet du traitement aérobie des polymères plastiques en milieu marin. Il semble en effet pertinent d'évaluer la biodégradabilité d'un polymère dans un milieu où la pollution plastique est la plus concentrée à cause d'éliminations incontrôlées. Des standards sont également disponibles pour évaluer la biodégradabilité de matériaux polymères à l'interface sédiments marins/eau de mer.

6.1.3.2.1.2 Méthodes d'évaluation de la biodégradabilité en conditions anaérobies

Moins nombreuses, ces méthodes permettent également une estimation assez précise de la biodégradabilité d'un polymère. Elles font le plus souvent appel à des mesures de biogaz dégagé et à

l'analyse de ce biogaz afin de déterminer la quantité de CO₂ et de CH₄ produits par les micro-organismes, témoins de la minéralisation. L'évaluation de la biodégradabilité des polymères s'effectue le plus souvent dans un milieu composé de boues digérées (anaérobies) diluées ou non, dans des gammes de température allant du mésophile au thermophile.

6.1.3.2.1.2.1 Environnement liquide

La norme principale détaillant le traitement anaérobie en milieu aqueux, à savoir l'ISO 14853 (2016) « *Plastiques — Évaluation de la biodégradabilité anaérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux — Méthode par détermination de la production de biogaz* » s'effectue dans un milieu constitué de boues digérées et d'eau, mis à incuber pendant 60 jours en conditions mésophiles (à 35°C). Elle précise les critères de validation de l'essai :

Le matériau de référence (cellulose) doit atteindre une phase stationnaire qui représente plus de 70 % de biodégradation.

6.1.3.2.1.2.2 Environnement solide

Ce type de traitement anaérobie est caractérisé par une mise en incubation du polymère avec un inoculum de boues digérées à teneur élevée en solides en conditions thermophiles, à température de 52°C. La norme définissant les conditions opératoires et les critères de validation est l'ISO 15985 :2014, « *Plastiques -- Évaluation de la biodégradation anaérobie ultime dans des conditions de digestion anaérobie à teneur élevée en solides -- Méthode par analyse du biogaz libéré* ». Les mêmes critères de validation qu'en milieu liquide s'appliquent à cette norme :

Le matériau de référence (cellulose) doit atteindre une phase stationnaire qui représente plus de 70 % de biodégradation.

6.1.3.2.1.3 Autres tests standardisés

En plus du travail d'harmonisation des procédés techniques d'évaluation de la biodégradabilité d'un polymère, les organismes normalisateurs ont également rédigé des normes visant à apporter des spécifications pour la bonne compréhension et la mise en place de ces tests. On trouve par exemple des recommandations pour :

- La valorisation et le recyclage des déchets plastiques : ISO 15270 (2008) « *Plastiques — Lignes directrices pour la valorisation et le recyclage des déchets plastiques* ». Cette norme précise les différentes options pour la valorisation des déchets plastiques.

De plus, la plupart des tests standardisés font référence à d'autres normes permettant de compléter certains procédés évoqués, comme par exemple :

- La méthode de préparation des échantillons en vue de la réalisation des tests de biodégradation : ISO 10210 (2012) « *Plastiques — Méthodes de préparation des échantillons pour les essais de biodégradation des matériaux plastiques* » ;

- La mesure de l'activité antibactérienne du polymère : ISO 22196 (2011) « *Mesurage de l'action antibactérienne sur les surfaces en plastique et autres surfaces non poreuses* » ;

- L'évaluation de l'écotoxicité du polymère : OCDE 208 (2006) ;

- La détermination de l'inhibition de la production de gaz des bactéries anaérobies : ISO 13641-1 (2003). « *Qualité de l'eau — Détermination de l'inhibition de la production de gaz des bactéries anaérobies — Partie 1: Essai général* ».

6.1.3.2.1.4 Synthèse des principales normes d'évaluation de la biodégradabilité

Les principales normes sont présentées dans le Tableau 37 suivant, avec précisions sur les conditions opératoires et conditions de suivi de la biodégradation des polymères.

Tableau 37 : Synthèse des principales normes d'évaluation de la biodégradation des matériaux polymères en milieux biologiquement actifs.

Mécanismes étudiés	Type de respiration	Etat du milieu	Type de milieu	Type de mesure	Norme(s) associée(s)	
Biodégradation	Aérobie	Liquide	Marin	DBO	OCDE 306 :1992 NF EN ISO 9408 : 1999 OCDE 302 C : 2009 ISO 22403:2020	
				CO2 libéré	ISO/DIS 22766 (en développement) ASTM D 6691:2017 ASTM D 7991:2015 OCDE 310:2014	
				DCO	OCDE 306: 1992	
			Aqueux	DBO	ISO 14851 :2019	
				CO2 libéré	ISO 14852 :2018 OCDE 303: 2001 EPA 835 3120: 1996	
				Carbone organique dissous (COD)	OCDE 302 A :1981 OCDE 303: 2001 EPA 835 3100: 1996	
				DCO	OCDE 302 B : 1992	
		Solide	Sol	DBO et CO2 libéré	ISO 17556:2019	
				Marquage ¹⁴ C	OCDE 304 A: 1981 OCDE 307: 2002	
			Compost industriel	CO2 libéré	EN NF 13432 : 2000 ISO 14855 :2013 (=ASTM D 5338) BS 8274 :2011 EN 14995 :2007 ISO 18606:2013	
		Interface liquide solide	Sédiments marins	CO2 libéré	ISO 22404:2019 OCDE 308: 2002 ISO 19679:2016 ISO 22403:2020	
				DBO	ISO 18830 :2016	
		Anaérobie	Liquide	Aqueux	Biogaz produit	ISO 14853 :2017 EPA 835 3400: 1996
			Boues	Biogaz produit	ISO 11734 :1998 : composés organiques dans les boues de digesteur OCDE 311:2006 ISO 13975:2019 : < 15% MS (révision 2019)	
		Boues à teneur élevée en solides FFOM >20% MS	Biogaz produit	ISO 15985 :2014		
Fragmentation (Désintégration)	Aérobie	Solide	Compost	Tamis 2mm	ISO 16929 :2013 : essais pilotes de compostage ISO 20200 :2015 : essais de laboratoire EN NF 13432 :2000	
Fragmentation (Désintégration)	Aérobie	Eau marine	Milieu marin	Tamis 2mm	ISO 22766:2020 ISO 18606:2013	

6.1.3.2.1.5 Labels associés aux normes d'évaluation de la biodégradation de polymères

Après avoir présenté les normes existantes au sujet des plastiques biosourcés et/ou biodégradables, il apparaît important de faire la correspondance avec les labels associés. Le tableau suivant présente les principaux labels par pays et par normes associées.

Tableau 38 : Labels existant sur le marché des plastiques biosourcés et/ou biodégradables et correspondance avec les normes respectées

Normes	Labels associés	Organismes certificateurs	Pays
EN 13432		Vinçotte (détenu par TUV Austria)	Belgique
EN 13432 ou ASTM D6400		International Biodegradable Polymers Association and Working Groups	Allemagne
ISO 14851 et OCDE 301C		Biodegradable Plastics Society	Japon
EN 13432		Deutsches Institut für Normung	Pays-Bas
ASTM D6400		Biodegradable Products Institute	USA
EN 13432 et ISO 14851		Certiquality/CIC	Italie

6.2 SYNTHÈSE DES RÉGLEMENTATIONS EUROPÉENNE ET FRANÇAISE EN LIEN AVEC LA GESTION DES DÉCHETS ET LES PLASTIQUES

6.2.1 Plastiques et réglementation

Les conséquences de la consommation et dissémination de plastiques sur notre environnement sont encore mal connues et font actuellement l'objet de nombreux programmes de recherche en France, en Europe et dans le monde entier. Les externalités négatives potentielles avérées sont nombreuses et impliquent la nécessité de mettre en place une réglementation précise et argumentée sur les stratégies à adopter face à cet enjeu sanitaire et environnemental. Les réglementations européenne et française sont détaillées dans le chapitre de ce rapport, permettant de mieux saisir la stratégie adoptée par l'Union Européenne et la France face aux enjeux de la gestion de la fin de vie des plastiques. Cette stratégie se base principalement sur la réglementation concernant les déchets, la gestion des plastiques (de la production à leur fin de vie) et, plus globalement, sur les concepts de l'économie circulaire et de la bioéconomie.

6.2.2 Plastiques et contexte international

En juillet 2017, dans le cadre de son programme « National SWORD » le Ministre chinois de la Protection de l'Environnement a annoncé à l'Organisation Mondiale du Commerce que la Chine comptait interdire l'importation de certains déchets dès janvier 2018. Cette interdiction concerne 8 familles de déchets plastiques, les papiers en mélange, les matières textiles et les déchets provenant de la fabrication du fer ou de l'acier. Les licences d'importations des usines chinoises seront limitées, voire supprimées. Les plastiques concernés sont principalement issus des plastiques triés, en mélange, ou "à laver" (PE, films plastiques, styréniques, PVC, PET, PET bouteilles, PC des CD et DVD, autres déchets et rebuts plastiques). 9 Mt de plastiques sont ainsi concernées par cette interdiction chinoise. Pour l'Europe, et la France en particulier, il est donc nécessaire de trouver rapidement de nouvelles voies de valorisation car les centres de tri européens n'ont pas les capacités de stockage suffisantes sur le moyen-terme. La FEDEREC a appelé à la création de nouvelles usines de tri, de lavage ou de régénération en France et en Europe pour faire face à l'augmentation des volumes, liée d'une part à cette interdiction mais également liée à la limitation réglementaire des volumes de déchets plastiques dans les installations de stockage.

Plus récemment, les 187 états membres de la Convention de Bâle sur le contrôle des mouvements transfrontières de déchets dangereux et de leur élimination se sont réunis à Genève du 29 avril au 10 mai 2019. La décision a été prise d'encadrer les mouvements transfrontaliers de déchets plastiques dans le monde. Cette convention inclut les déchets plastiques qui sont dorénavant considérés comme des déchets nécessitant la mise en place d'une procédure d'accord préalable. Cette décision devrait permettre une plus grande traçabilité des flux mondiaux de déchets plastiques. Les bouteilles plastiques recyclables, avec bouchons adaptés, sont la seule exception de matière non soumise à cette procédure d'accord préalable. A partir du 1^{er} janvier 2020, toutes les cargaisons de déchets plastiques impropres au recyclage seront soumises à la procédure d'accord préalable de la convention. Les pays qui ne seraient pas en mesure de traiter ces déchets pourront donc les refuser.

6.2.3 Réglementation Européenne

- **Directive Européenne n°75-633 du 15 juillet 1975 relative aux déchets** : c'est l'acte fondateur présentant les orientations générales des membres de l'Union Européenne. Elle donne les bases fondamentales de la gestion des déchets, avec le principe de la réduction à la source de la production de déchets, les actions préventives contre la pollution, et le principe du pollueur-payeur. Cette Directive définit le régime de responsabilité élargie du producteur (REP) que la France a largement favorisé sur son territoire, avec la première REP datant de 1991 sur les emballages. Ce régime comprend un ensemble de mesures imposant aux producteurs d'assumer la responsabilité financière ou financière et organisationnelle de leurs déchets, y compris la collecte sélective, les opérations de tri et de traitement. *Le texte de cette directive a toutefois été abrogé par l'article 20 de la directive n° 2006/12/CE du 5 avril 2006.*

- **Directive Européenne du 91-156 du 18 mars 1991** modifie et complète la précédente Directive, en précisant les définitions relatives à la notion de valorisation, le traitement, l'élimination et fixe les principes : la prévention de la pollution, la réduction de la production de déchets et de leur nocivité, à la valorisation des déchets par la production d'énergie, le recyclage, le réemploi et toute autre opération favorisant la production de matière première secondaire à partir de déchets.

- **Directive Européenne sur les emballages et déchets d'emballages 94/62/CE, du 20 décembre 1994** : elle définit les objectifs de recyclage des emballages : au plus tard le 31 décembre 2008, 22,5% des plastiques devront être recyclés. Cette Directive a été modifiée : voir Directive (UE) n°2018/852 du 30 mai 2018 (JOUE n° L 150 du 14 juin 2018), Directive (UE) n° 2015/720 du Parlement européen et du Conseil du 29 avril 2015 (JOUE n° L 115 du 6 mai 2015) et Directive n° 2013/2/UE de la Commission du 7 février 2013 (JOUE n° L 37 du 8 février 2013) ;

- **Directive Européenne n°1999/31/CE du 26/04/99 concernant la mise en décharge des déchets**, modifiée par la Directive (UE) 2018/850 ;

- **Directive Européenne 2008/98/CE du 19 novembre 2008, relative aux déchets et abrogeant certaines directives** : c'est la réglementation sur les déchets avec la hiérarchisation de leur gestion de la source et à leur traitement, voire leur élimination. Elle fixe les objectifs de recyclage à atteindre d'ici 2020 (50% de déchets ménagers – sur la base de la production de 1995) devront être recyclés). Elle réaffirme les principes de base en termes de gestion des déchets et introduit de nouvelles exigences environnementales (<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:02008L0098-20150731&from=ET>) :

- La prévention et la réduction des déchets, notamment en agissant sur la conception, la fabrication et en favorisant dès que possible le réemploi ;
- La « hiérarchie » des modes de traitement des déchets en privilégiant, dans l'ordre : la réutilisation, le recyclage, les autres formes de valorisation, notamment énergétique et enfin l'élimination ;
- La protection de l'eau, l'air, le sol, la faune ou la flore ;

- Le transport des déchets qui doit être limité en distance et en volume ;
- L'information du public sur la gestion des déchets.

Cette Directive précise également la **définition des biodéchets** : « *Déchets biodégradables de jardin ou de parc, déchets alimentaires ou de cuisine issus des ménages, des restaurants, des traiteurs ou des magasins de vente au détail, déchets comparables provenant des usines de transformation de denrées alimentaires* ». Voir également : <https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/biodechets>

- **Directive européenne 2009/28/CE relative** à la promotion des énergies renouvelables :

- Objectif de 20 % d'énergie renouvelable en 2020 ;
- CSR : La fraction d'origine biogénique des CSR (papier, carton, bois, etc.). Cette fraction « *peut contribuer à l'atteinte des objectifs ; Ne concerne que la fraction biogénique des CSR, et non la fraction d'origine fossile, comme les plastiques : La fraction d'origine fossile des CSR ne peut pas contribuer à l'atteinte des objectifs d'énergie renouvelable* » (ADEME, 2012a).

- **Directive Européenne n° 2013/2/UE du 07/02/13 modifiant l'annexe I de la directive 94/62/CE du Parlement européen et du Conseil relative aux emballages et aux déchets d'emballages** (JOUE n° L 37 du 08 février 2013)

- **Directive Européenne n°2015/720 du 29/04/15 modifiant la directive 94/62/CE en ce qui concerne la réduction de la consommation de sacs en plastique légers** (JOUE n° L 115 du 6 mai 2015). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/fr/TXT/?uri=celex:32015L0720>

Directives Européennes du « Paquet économie circulaire » :

Source : <https://www.europarl.europa.eu/news/fr/press-room/20180411IPR01518/economie-circulaire-encourager-le-recyclage-et-reduire-la-mise-en-decharge>

Le « paquet économie circulaire » de l'UE comprend plusieurs Directives, avec des objectifs précis qui concernent également la gestion des déchets plastiques, en lien avec les différents flux de déchets, les déchets ménagers, les déchets d'emballages, et les biodéchets :

- *Le recyclage des déchets municipaux : un objectif affiché de 55% d'ici 2025 et de 65% pour 2035 ;*
- *Le recyclage des emballages : 65% devront être recyclés à partir de 2025 et 70% en 2030 ;*
- *Les déchets municipaux : <10% de déchets municipaux stockés en décharge en 2035 ;*
- *La responsabilité financière des producteurs relevant de ces régimes (REP) concernant la gestion de la phase de déchet de leurs produits est obligatoire en Europe (pour la France, c'était déjà le cas, avec 17 REP) ;*
- *La réduction du gaspillage alimentaire ;*

- *Les biodéchets : le tri à la source des biodéchets sera une obligation d'ici 2023 :*

- *Article 10 : les biodéchets doivent être soit triés et recyclés à la source, soit collectés séparément et non mélangés avec d'autres types de déchets.*

- *Article 22 : les États membres veillent à ce qu'au plus tard le 31 décembre 2023 [...], les biodéchets soient soit triés et recyclés à la source, soit collectés séparément et non mélangés avec d'autres types de déchets.*

- **Directive Européenne n°2018/850 du Parlement européen et du Conseil du 30 mai 2018 modifiant la directive 1999/31/CE concernant la mise en décharge des déchets.** https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=uriserv:OJ.L_.2018.150.01.0109.01.FRA&toc=OJ:L:2018:150:TOC (JOCE n° L 182 du 16 juillet 1999 et rect. JOCE n° L 282 du 5 novembre 1999)

- **Directive Européenne n°2018/851 du Parlement européen et du Conseil du 30 mai 2018 modifiant la directive 2008/98/CE relative aux déchets (directive-cadre).** https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=uriserv:OJ.L_.2018.150.01.0109.01.FRA&toc=OJ:L:2018:150:TOC (JOUE n° L 150 du 14 juin 2018)

- **Directive Européenne n°2018/852 du Parlement Européen et du Conseil, du 30 mai 2018, modifiant la directive 94/62/CE relative aux emballages et aux déchets d'emballages.** https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=uriserv:OJ.L_.2018.150.01.0141.01.FRA&toc=OJ:L:2018:150:TOC

Directive SUP :

- **Directive (UE) 2019/904 du Parlement Européen et du Conseil du 5 juin 2019 :** C'est la Directive Européenne dénommée SUP « Single-Use Plastics » relative à la réduction de l'incidence de certains produits en plastique sur l'environnement. Voir également le rapport de la Commission Européenne sur « *une stratégie européenne en matière de déchets plastiques dans l'environnement* » (2013) : <http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?pubRef=-//EP//TEXT+REPORT+A7-2013-0453+0+DOC+XML+V0//FR> et le rapport europa.eu/rapid/press-release_MEMO-19-1481_fr.pdf « *Rapport sur le paquet «économie circulaire»: questions et réponses* ». Plusieurs points :

- L'interdiction de certains produits à usage unique en plastique (cotons tiges, couverts, assiettes, pailles, bâtonnets mélangeurs, tiges pour ballons), des gobelets, des emballages alimentaires et des récipients pour boissons en polystyrène expansé et de tous les produits en plastiques oxodégradables ;

- Des mesures visant à réduire la consommation de récipients et gobelets à usage alimentaire en plastique, et le marquage et l'étiquetage de certains produits ;

- Un objectif visant à incorporer 25 % de plastiques recyclés dans les bouteilles PET à compter de 2025 et 30 % dans toutes les bouteilles en plastique à compter de 2030, ainsi qu'un objectif de collecte séparée de 90 % des bouteilles en plastique d'ici 2029 (77 % des bouteilles d'ici 2025) et l'introduction d'exigences de conception imposant d'attacher les bouchons aux bouteilles.

Récentes communications de la commission au parlement européen sur l'EC :

Pacte vert pour l'Europe (2019). COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE EUROPEAN COUNCIL, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS - The European Green Deal.

https://ec.europa.eu/info/sites/info/files/european-green-deal-communication_en.pdf

Le pacte vert pour l'Europe est la feuille de route pour une économie durable de l'UE.

COMMUNICATION DE LA COMMISSION AU PARLEMENT EUROPÉEN, AU CONSEIL, AU COMITÉ ÉCONOMIQUE ET SOCIAL EUROPÉEN ET AU COMITÉ DES RÉGIONS (2020). Un nouveau plan d'action pour une économie circulaire Pour une Europe plus propre et plus compétitive

<https://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/1/2020/FR/COM-2020-98-F1-FR-MAIN-PART-1.PDF>

Ce document précise les actions à mettre en œuvre pour atteindre les objectifs du pacte vert pour l'Europe.

6.2.4 Réglementation Française

La Loi relative à la Transition Energétique pour la Croissance Verte (LTECV) a mis en place l'interdiction des sacs plastiques à usage unique dans les commerces alimentaires et non-alimentaires. Depuis le 1^{er} juillet 2016, seuls des sacs plastique réutilisables, d'une épaisseur de plus de 50 microns, ou composés d'autres matières que le plastique (papier, tissu...) peuvent être distribués en caisse, que ce soit à titre gratuit ou onéreux. Et depuis le 1^{er} janvier 2017, cette interdiction s'applique également aux autres sacs distribués sur les lieux de vente (sacs mis à disposition dans les rayons fruits et légumes, fromagerie ou boucherie par exemple). Pour ces derniers, seuls restent autorisés les sacs biosourcés, avec une teneur minimale exigée en matière végétale qui augmente progressivement dans le temps (30% en 2017, 40% en 2018, 50% en 2020 et 60% en 2025), et compostables en compostage domestique. La partie « non biosourcée » des sacs provient toujours de dérivés du pétrole.

Cette loi entérine l'interdiction de la mise à disposition de gobelets, verres et assiettes jetables de cuisine pour la table en matières plastiques, à partir de 2020. Seuls les articles compostables en compostage domestique et constitués, pour tout ou partie, de matières biosourcées pourront continuer à être distribués. La teneur minimale biosourcée exigée est de 50% en 2020 et de 60% en 2025.

Par ailleurs, la loi pour la reconquête de la biodiversité prévoit quant à elle l'interdiction de mise sur le marché de gommages à microbilles plastique, à partir du 1^{er} janvier 2018, et de cotons tiges en plastique (à partir du 1^{er} janvier 2020). A noter que tous les emballages constitués de plastique oxo-fragmentable sont interdits depuis 2015. Un plastique oxo-fragmentable est dégradable mais non assimilable par les micro-organismes et non compostable conformément aux normes en vigueur applicables pour la valorisation des plastiques.

Enfin, la loi « anti-gaspillage » entérine de nombreuses décisions concernant la consommation de plastiques, et leur fin de vie dans un contexte de développement de l'économie circulaire, la protection de l'environnement et la réduction du gaspillage. Les principaux textes réglementaire et feuilles de routes sont détaillés par la suite.

- **LOI n° 2009-967 du 3 août 2009 de programmation relative à la mise en œuvre du Grenelle de l'environnement : c'est la Loi dite « Grenelle 1 ».** Cette loi fixe des objectifs qualitatifs et quantitatifs à l'action de l'État dans le domaine de l'environnement pour les prochaines années. Les mesures adoptées, et pour lesquelles les collectivités territoriales sont largement sollicitées, sont regroupées autour de l'habitat et de l'urbanisme, le transport, l'énergie, la biodiversité, la santé et l'environnement et la gestion des déchets. Dans le domaine de la gestion des matériaux plastiques et des déchets plus généralement, la loi fixe 3 objectifs principaux :

- **Réduire à la source la production de déchets** en responsabilisant fortement les producteurs, de la conception du produit à sa fin de vie : réduction de 7% par an pour les 5 prochaines années ;
- **Augmenter le recyclage** afin d'orienter un taux de recyclage de 35% (2012) et 45% (pour 2015) de déchets ménagers et assimilés ;
- **Diminuer de 15% la quantité de déchets partant en incinération, en enfouissement et en stockage**, d'ici à 2012.

- **LOI n° 2010-788 du 12 juillet 2010 portant engagement national pour l'environnement : C'est la Loi dite « Grenelle 2 », également appelée loi ENE.** Cette Loi Française complète, et développe l'approche territoriale de la « Loi Grenelle I ». Elle comprend plusieurs points importants concernant les plastiques, et les déchets en général. La responsabilité élargie des producteurs (telle que définie par l'Union Européenne) concerne dorénavant les produits consommés par les entreprises générant des déchets susceptibles d'être collectés dans les mêmes conditions que les déchets municipaux (Article L541-10-5 du Code de l'Environnement) :

- *Un dispositif harmonisé de consignes de tri sur les emballages ménagers est à définir avant le 1^{er} janvier 2011 et à appliquer avant le 1^{er} janvier 2015 : « Tout produit recyclable soumis à un dispositif de responsabilité élargie des producteurs fait l'objet d'une signalétique commune informant le consommateur que ce produit relève d'une consigne de tri » ;*

- *A partir du 1^{er} juillet 2011, « les grands magasins vendant des produits alimentaires et de grande consommation devront proposer à la sortie des caisses un point de reprise des déchets d'emballage issus des produits achetés dans cet établissement » ;*

- *Tri à la source des biodéchets de certaines catégories de gros détenteurs ou producteurs.*

- **LOI n°2015-992 du 18 août 2015 – dite Loi « (L)TECV » - Loi relative à la transition énergétique pour la croissance verte :**

Voir plusieurs sources disponibles et à consulter pour plus de détails :

https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/sites/default/files/FAQ_vaisselle_jetable_VF_Juin2017.pdf

<https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/fin-des-sacs-plastique>

<https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/loi-transition-energetique-croissance-verte>

- *Biodéchets des grands producteurs : l'Article 70 L. 541-21-1 du Code de l'environnement précise que, depuis le 1er janvier 2012, toutes les personnes qui produisent ou détiennent une quantité importante de biodéchets ont l'obligation de trier ces biodéchets et de les faire valoriser dans des filières adaptées ;*

- *Biodéchets et généralisation du tri à la source : les collectivités devront disposer de systèmes de collecte et/ou de solutions de compostage de proximité ;*

- *Sacs de caisse à usage unique : à partir de 2016, seuls des sacs plastiques réutilisables, d'une épaisseur de plus de 50 microns, ou composés d'autres matières que le plastique (papier, tissu, etc.), peuvent être distribués en caisse, que ce soit à titre gratuit ou onéreux ;*

- *Autres sacs à usage unique : cette interdiction s'applique depuis 2017 aux autres sacs distribués sur les lieux de vente. Seuls restent autorisés les **sacs biosourcés**, avec une teneur minimale exigée en matière végétale qui augmente progressivement dans le temps (40 % en 2018, 50 % en 2020 et 60 % en 2025), et **compostables en compostage domestique** ;*

- *Informations sur les sacs plastiques à usage unique : Le décret d'application de l'article 75 de la LTECV précise les indications qui devront figurer sur ces sacs plastiques à usage unique biodégradables pour informer le consommateur de leur gestion en fin de vie. Un marquage devra être apposé sur les sacs en plastique indiquant que celui-ci peut être utilisé pour le*

compostage domestique, en précisant les références de la norme correspondante ou en indiquant qu'il présente des garanties équivalentes ; qu'il peut faire l'objet d'un tri au sein d'une collecte séparée de biodéchets et ne doit pas être abandonné dans la nature ;

- Films de routage : **interdiction de l'utilisation des emballages plastiques non biodégradables et non compostables en compostage domestique** à partir de 2017 ;

- Vaisselle en plastique jetable : d'ici 2020, interdiction de la mise à disposition de gobelets, verres et assiettes jetables de cuisine pour la table en matière plastique, **sauf ceux compostables en compostage domestique et constitués, pour tout ou partie, de matières biosourcées** (Code de l'Environnement, Art. L. 541-10-5).

- Valorisation énergétique des déchets L'Article 70 précise qu'il est nécessaire d' « Assurer la valorisation énergétique des déchets qui ne peuvent être recyclés en l'état des techniques disponibles et qui résultent d'une collecte séparée ou d'une opération de tri réalisée dans une installation prévue à cet effet. Dans ce cadre, la préparation et la valorisation de combustibles solides de récupération (CSR) font l'objet d'un cadre réglementaire adapté. Afin de ne pas se faire au détriment de la prévention ou de la valorisation sous forme de matière, la valorisation énergétique réalisée à partir de combustibles solides de récupération doit être pratiquée soit dans des installations de production de chaleur ou d'électricité intégrées dans un procédé industriel de fabrication, soit dans des installations ayant pour finalité la production de chaleur ou d'électricité, présentant des capacités de production de chaleur ou d'électricité dimensionnées au regard d'un besoin local et étant conçues de manière à être facilement adaptables pour brûler de la biomasse ou, à terme, d'autres combustibles afin de ne pas être dépendantes d'une alimentation en déchets. L'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie remet tous les trois ans un rapport au Gouvernement sur la composition des combustibles solides de récupération et sur les pistes de substitution et d'évolution des techniques de tri et de recyclage ».

- Renforcement des systèmes REP existants : système de bonus-malus basé sur les performances de recyclage et création de nouveaux canaux de recyclage.

- LOI n° 2016-1087 du 8 août 2016 pour la reconquête de la biodiversité, de la nature et des paysages. Plusieurs points concernent les plastiques et la gestion de leur fin de vie.

- Interdiction des microbilles plastiques exfoliantes (2018) et des cotons tiges (2020) ;

- Article D. 543-226-1 du code de l'environnement : « Il est interdit de mélanger des biodéchets triés par leur producteur ou détenteur avec d'autres déchets n'ayant pas fait l'objet d'un même tri ».

Selon la source <http://atee.fr/biogaz/melanges-dintrants-biodechets-boues-et-autres-dechets> :

- « Note de la DGPR, paragraphe II.8 : « le tri réalisé par les TMB n'est pas un tri à la source, et n'est pas équivalent au tri à la source réalisé pour des biodéchets, emballés ou non. En conséquence, il est interdit de mélanger des biodéchets triés à la source (quel que soit leur stade de gestion : avant ou après compostage / méthanisation) avec les flux de déchets gérés par les TMB » ;
- Note de la DGPR, paragraphe II.9 : Il n'est pas possible d'utiliser une installation de TMB pour déconditionner des biodéchets emballés et « il est interdit de mélanger des OMR [ordures

ménagères résiduelles] avec des biodéchets emballés, flux qui n'ont pas fait l'objet d'un même tri. De plus, l'article R. 543-226 du code de l'environnement précise que [...] les biodéchets conditionnés peuvent être collectés dans leur contenant. Ceux-ci doivent alors être déconditionnés dans une installation adaptée avant de faire l'objet d'une valorisation organique » ; une installation de TMB n'est pas conçue initialement pour le déconditionnement de biodéchets emballés et n'est pas, à ce titre, une installation adaptée à ce déconditionnement. Les biodéchets doivent être déconditionnés dans des déconditionneurs prévus à cet effet, réalisant un pré-traitement uniquement de biodéchets triés à la source ;

- *Note de la DGPR, paragraphe II.10 : Il est « interdit de mélanger des biodéchets triés à la source (quel que soit leur stade de gestion) avec d'autres déchets issus d'un tri effectué sur des déchets en mélange » ;*
- *Note de la DGPR, paragraphe II.15 : les apports de « soupe » de déconditionnement issue de biodéchets emballés triés à la source vers des installations de compostage ou de méthanisation de FFOM issue de TMB ne sont pas autorisés. »*

- Décret n° 2016-288 du 10 mars 2016 portant diverses dispositions d'adaptation et de simplification dans le domaine de la prévention et de la gestion des déchets ;

- Décret n° 2016-1170 du 30 août 2016 relatif aux modalités de mise en œuvre de la limitation des gobelets, verres et assiettes jetables en matière plastique : Art. L.541-10-5 du Code l'environnement, modifié par la LOI n° 2016-1087 du 8 août 2016 — Art. 124 ; Art. R.543-72-1. ;

- Arrêté du 15 février 2016 relatif aux installations de stockage de déchets non dangereux : réglementation et normes strictes concernant les décharges ;

- Décret n° 2017-291 du 6 mars 2017 relatif aux conditions de mise en œuvre de l'interdiction de mise sur le marché des produits cosmétiques rincés à usage d'exfoliation ou de nettoyage comportant des particules plastiques solides et des bâtonnets ouatés à usage domestique dont la tige est en plastique.

- **LOI n°2018- 938 du 30 octobre 2018 pour l'équilibre des relations commerciales dans le secteur agricole et alimentaire et une alimentation saine, durable et accessible à tous. Loi sur l'« Alimentation » dite « EGalim », 2018**. Voir source : <https://agriculture.gouv.fr/egalim-tout-savoir-sur-la-loi-agriculture-et-alimentation> :

*- Interdiction des contenants alimentaires de cuisson, de réchauffe et de service en plastique en restauration collective des collectivités locales en 2025 ; Avec des exceptions en vigueur, à savoir une teneur minimale en **contenu biosourcé** (50 % en 2020 et 60 % en 2025) et la capacité **à se biodégrader en compostage domestique** (selon la norme NF T51-800) ;*

- Interdiction des touillettes et pailles en plastique dans la restauration, la vente à emporter, les cantines et les commerces alimentaires en 2020 ;

- Interdiction des bouteilles d'eau en plastique dans les cantines scolaires en 2020.

- **Feuille de route économie circulaire, dite FREC (2018)** : L'objectif de cette « feuille de route » est d'atteindre 100 % de collecte des déchets recyclables d'ici 2025 et de rendre le tri des déchets beaucoup plus simple pour les Français.

Voir source : <https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/feuille-route-economie-circulaire-frec>

Plusieurs mesures phares sont proposées, concernant les déchets pour les :

1- Citoyens et consommateurs - consommer de façon plus durable et trier plus et mieux les déchets » :

- *Allonger la durée de vie de nos produits pour protéger le consommateur ;*

- *Trier plus et mieux les déchets :*

- *Simplifier et harmoniser les règles de tri des déchets sur tout le territoire, aussi bien dans les foyers et les entreprises que dans l'espace public. D'ici 2022, tous les centres de tri seront modernisés et tous les Français pourront mettre tous les emballages dans le bac jaune. Harmoniser les couleurs des contenants ou couvercles des poubelles d'ici 2022 ;*

- *Accélérer la collecte des emballages recyclables, bouteilles plastiques et canettes, en priorité dans les zones urbaines les plus denses où les taux de collecte sont les plus bas, déployer dans les collectivités volontaires des dispositifs de « collecte solidaire » où chaque nouvelle bouteille ou canette collectée en plus contribuerait à un fond dédié à une grande cause environnementale, de santé ou de solidarité ;*

- *Améliorer le dispositif de pictogramme appelé Triman et rendre obligatoire, à compter de 2021, son apposition sur les emballages et les produits destinés aux ménages et relevant des filières de responsabilité élargie des producteurs. Le Triman sera accompagné d'une information sur le bon geste de tri ou d'apport des différents éléments constituant l'emballage et le produit. Pour éviter toute confusion quant au geste de tri ou au caractère recyclable ou non des matériaux, l'apposition sur les produits et les emballages de pictogrammes tels que le point vert sera interdite.*

2- « Collectivités locales - Recycler et valoriser plus de déchets » : le projet de feuille de route nationale pour l'économie circulaire en cours d'élaboration prévoit d'établir une liste évolutive de déchets ne pouvant plus être admis en décharge, mais également de modifier la fiscalité :

- *Faciliter le déploiement de la tarification incitative de la collecte des déchets, c'est-à-dire la tarification du service en fonction de la quantité de déchets produits, pour inciter les usagers à davantage trier et réduire le gaspillage ;*

- *Adapter la fiscalité pour rendre la valorisation des déchets moins chère que leur élimination, en réduisant le taux de la TVA sur les activités de prévention, la collecte séparée, le tri, la valorisation matière des déchets et en augmentant les tarifs de la taxe générale sur les activités polluantes (TGAP déchets) pour la mise en décharge et l'incinération.*

3- « Entreprises : mieux produire et mieux gérer les déchets » :

- *Étendre le dispositif pollueur-payeur à de nouveaux produits ;*

- *Intégrer l'écoconception, l'incorporation de matières recyclées, le réemploi et la réparation dans les pratiques des entreprises.*

- : LOI n°2020-105 du 10 février 2020 (Dernière modification : 12 février 2020), relative à la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire. Loi « Anti-Gaspillage »

<https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000041553759&dateTexte=20200416>

Plusieurs sources consultées pour la synthèse des points importants, associés aux plastiques :

<http://www.senat.fr/rapports/rapports-information.html>

<https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/loi-anti-gaspillage>

1- La loi prévoit l'interdiction progressive de tous les emballages en plastique à usage unique d'ici 2040 :

- Atteindre le zéro plastique jetable d'ici 2040 : fin de la mise sur le marché des emballages en plastique à usage unique d'ici à 2040, assortie de plans quinquennaux de réduction, de réutilisation et de réemploi ainsi que de recyclage (premier plan pour la période 2021/2026). Le gouvernement doit élaborer une stratégie nationale en concertation avec les filières industrielles Il est prévu l'accompagnement de la reconversion des entreprises concernées par ces mesures (article 1^{er} AD).
- Remplacer la vaisselle jetable des fast-food par de la vaisselle réutilisable ;
- Lutter contre le plastique du quotidien ;
- **Interdire la mention « biodégradable » sur les emballages et sacs ;**
- Interdire les boîtes en polystyrène expansé ;
- Interdire les sachets de thé en plastique ;
- Interdire les jouets en plastique offerts dans certains menus ;
- Interdire les confettis en plastique ;
- Interdire l'expédition sous emballage plastique des publications de presse et de publicité ;
- Favoriser le vrac pour réduire les emballages ;
- S'assurer de la pleine application de l'interdiction de mise à disposition des sacs en plastique ;
- Ajouter un filtre à microfibres de plastiques sur les lave-linge neufs ;
- Obliger les établissements recevant du public à s'équiper de fontaines à eau ;
- Interdire l'emballage plastique autour des fruits et légumes ;
- Mettre en place dans les supermarchés des bacs de récupération des emballages et suremballages ;
- Interdire les contenants de réchauffe en plastique destinés aux nourrissons et aux enfants en bas âge.

Programmation de l'interdiction de produits en plastique à usage unique (Articles 10, 10 bis AAA, 10 bis AB) :

- Au 1^{er} janvier 2020 :
 - o Assiettes 100% plastique ;
 - o Gobelets ;
 - o Verres.

- Au 1^{er} janvier 2021 :
 - o Assiettes avec film plastiques ;
 - o Pailles (hors usage médical) ;
 - o Couverts ;
 - o Confettis ;
 - o Piques à steak ;
 - o Couvercles à verre jetables ;
 - o Touillettes ;
 - o Contenants ou récipients en PSE destinés à la consommation sur place ou nomade ;
 - o Bouteilles en PSE pour boisson ;
 - o Tiges pour ballons (hors usages industriels et professionnels) ;
 - o Bouteilles en plastique dans les établissements recevant du public et à usage professionnel.

- Au 1^{er} janvier 2022 :
 - o Emballages pour les fruits et légumes (sauf conditionnement par lot de 1,5 kg ou risque de détérioration)
 - o Sachets de thé ou de tisanes en plastique non biodégradable ;
 - o Jouets dans les menus enfants en restauration ;
 - o Gobelets, assiettes, récipients et couverts dans le cadre d'un service de portage quotidien de repas à domicile (tous matériaux / produits réemployables en plastique autorisés) ;
 - o Emballages des publications de presse.

- Au 1^{er} janvier 2023 :
 - o Gobelets, couvercles, assiettes, récipients et couverts pour les repas servis dans les établissements de restauration (tous matériaux / produits réemployables en plastique autorisés).

- Au 1^{er} janvier 2025 :
 - o Contenants alimentaires de cuisson, de réchauffage et de service, dans les services de pédiatrie, d'obstétrique et de maternité.

2- Taux d'incorporation de matière recyclée :

Taux minimal d'incorporation de matière recyclée possible pour certaines catégories de produits et matériaux. Ces taux seront définis par décret (catégories, taux, trajectoire pluriannuelle, méthode de calcul et modalités de contrôle) après consultation des secteurs concernés (Article 7).

3- Les bouteilles plastiques

- Réduction de 50 % d'ici à 2030 du nombre de bouteilles en plastique à usage unique. Reprise des objectifs européens de collecte des bouteilles plastique pour boissons, à savoir, 77 % en 2025 et 90 % en 2029 (Article 8 bis) ;
- Les clauses contractuelles imposant la fourniture ou l'utilisation de bouteilles en plastique à usage unique dans le cadre d'événements sont réputées non écrites, sauf impossibilité (au 1er janvier 2021) (Article 10).

4- Réutilisation des emballages

- Stratégie nationale visant une proportion de 5 % d'emballages réemployés mis en marché en 2023 et de 10 % en 2027. Mise en place d'un observatoire du réemploi et de la réutilisation avant 2021 (Article 1^{er} AF).

5- Interdiction des produits à base de plastique oxodégradable :

- Interdiction au 1^{er} janvier 2021 de tous les produits fabriqués à base de plastique oxodégradable (Article 10).

6- Développement du vrac

Selon l'Article 5 bis B :

- Possibilité au consommateur d'être servi dans un contenant apporté par ses soins, visiblement propre et adapté au produit acheté ;
- Les commerces de vente de détail de plus de 400 m² doivent mettre à disposition des contenants, gratuitement ou non ;
- Mise en place d'une tarification plus basse pour les boissons à emporter vendues dans un récipient réemployable présenté par le consommateur.

7- Interdiction des microplastiques intentionnellement ajoutés

- Interdiction des microplastiques intentionnellement ajoutés dans les cosmétiques, les détergents, les produits d'entretien ou les dispositifs médicaux (2024 à 2027 selon les produits) (Article 10 bis A).

8- Prévenir les fuites des granulés de plastiques

À compter du 1^{er} janvier 2022, les sites de production, de manipulation et de transport de granulés de plastiques industriels sont dotés d'équipements et de procédures permettant de prévenir pertes et fuites dans l'environnement. Ces sites font l'objet d'inspections régulières par des organismes certifiés indépendants (Article 10).

Rapport du gouvernement sur les plastiques biosourcés, biodégradables et compostables :

Avant le 1^{er} janvier 2021, rapport du gouvernement au Parlement sur les impacts sanitaires, environnementaux et sociétaux des plastiques biosourcés, biodégradables et compostables sur l'ensemble de leur cycle de vie (Article 10 bis C).

6.3 DEFINITIONS

La recherche dans le secteur des polymères biosourcés, pétro-sourcés et potentiellement biodégradables requiert la participation de scientifiques issus de domaines variés (biotechnologie, chimie des polymères, génie des matériaux, génie des procédés...). Aussi, la terminologie employée au sein de chaque discipline est susceptible de varier selon de le domaine d'expertise. À ces acteurs de la recherche s'ajoutent les industriels, les consommateurs et les pouvoirs publics (nationaux et internationaux), possédant souvent une compréhension spécifique des termes relatifs à ce sujet. L'interdépendance entre ces différents acteurs impose un rappel de la terminologie utilisée afin d'éviter toute ambiguïté et incompréhension dans le cadre cette étude.

Selon la division « **bioplastique** » de la SPI (Society of Plastics Industry <https://www.plasticsindustry.org/>), l'uniformisation de la terminologie fait partie des quatre objectifs principaux de développement dans l'industrie des « **biopolymères** ». La SPI précise également que l'usage de termes n'étant pas clairement définis dans les normes ou standards est à éviter autant que possible. Il est en effet facile de percevoir l'ampleur des confusions apportées par une mauvaise terminologie : toujours selon la SPI, 85 % des consommateurs pensent que les termes « **biosourcé** » et « **renouvelable** » veulent aussi dire « **biodégradable** » (Lapointe 2012). Ces confusions entre l'origine du polymère (**biosourcé**) et sa gestion de fin de vie peuvent alors poser des problèmes importants au moment de l'élimination des déchets. On constate malheureusement que certains acteurs profitent de ses confusions pour apporter une image écologique à leurs produits, avec l'usage abusif de termes tels que « **biodégradable** » ou « **oxobiodégradable** » sans informations précises sur les conditions spécifiques de dégradation. Ce manque de précision suggère au consommateur que les produits peuvent rapidement se dégrader et se biodégrader sous n'importe quelles conditions, et peut encourager dans certains cas l'abandon volontaire dans l'environnement.

Les nombreux débats autour de l'utilisation du mot « bioplastique » sont également un exemple de l'importance de la terminologie choisie. Couramment utilisé dans les années 2000, son usage est déconseillé en raison de l'ambiguïté du préfixe « **bio** » (ADEME 2016b). Face aux confusions liées à ce terme, l'Union Internationale de Chimie Fondamentale et Appliquée (IUPAC) a déconseillé son utilisation en 2012 afin de le remplacer par le terme « **biosourcé** » (Vert et al. 2012). Cette nouvelle terminologie conduit à bien distinguer l'origine des polymères (biosourcés, pétrosourcés) et leur propriété de biodégradabilité.

Face aux nombreuses ambiguïtés issues par la terminologie relative à ces « nouveaux polymères » - par opposition aux « polymères pétrosourcés » déjà fortement implantés sur le marché, il est donc nécessaire de rappeler les définitions établies pour une large gamme de termes employés, garantissant à la fois rigueur scientifique et compréhension pour tous les acteurs concernés. Ces termes doivent être scrupuleusement définis à l'aide de standards existants, ou, le cas échéant, à l'aide de travaux de recherches issus de la littérature scientifique. Vert et al. (2012) ont présenté les recommandations IUPAC (<https://iupac.org/>) pour la clarification de la terminologie associée aux polymères biosourcés et/ou biodégradables « Terminology Plastics », au même titre que l'étude RECORD sur l'« *Aide à la définition des déchets dits biodégradables, fermentescibles, méthanisables, compostables* » (RECORD 2001).

Les tableaux suivants présentent les définitions nécessaires à la compréhension de la problématique abordée. Ces définitions ont fait l'objet d'une standardisation et sont disponibles dans les normes traitant des polymères biosourcés et/ou biodégradables. La norme *ISO 472 Plastiques – Vocabulaire*

publiée en 1999 (<https://www.iso.org/fr/standard/44102.html>) et mise à jour en 2013, puis amendée en 2018 (<https://www.iso.org/fr/standard/45082.html>) a grandement contribué au travail d'harmonisation des termes liés à l'industrie plastique et à leurs usages.

6.3.1 Définitions des termes généraux

Tableau 39 : Termes relatifs à la compréhension globale.

Termes	Définitions	Référence de la définition
Additif <i>Additive</i>	Toute substance ajoutée aux polymères en faible quantité pour en améliorer ou en modifier une ou plusieurs propriétés <i>Any substance added to polymers to improve or modify one or more properties</i>	ISO 472 2013 (AMD1 (2018)
Aptitude au traitement biologique <i>Biological treatability</i>	Aptitude d'un matériau au compostage aérobie ou à la bio-gazéification anaérobie <i>The potential of a material to be aerobically composted or anaerobically biogasified</i>	ISO 472 2013 (AMD1 (2018)
Biodégradabilité ultime <i>Ultimate biodegradability</i>	Sous l'action de micro-organismes, en présence d'oxygène, décomposition d'un composé chimique organique en dioxyde de carbone, eau, et sels minéraux des autres éléments présents (minéralisation) et apparition d'une nouvelle biomasse. En l'absence d'oxygène, décomposition en dioxyde de carbone, méthane, sels minéraux et création d'une nouvelle biomasse <i>Breakdown of an organic chemical compound by micro-organisms in the presence of oxygen to carbon dioxide, water and mineral salts of any other elements present (mineralization) and new biomass or in the absence of oxygen to carbon dioxide, methane, mineral salts and new biomass.</i>	NF EN 13432 2000
Biomasse <i>Biomass</i>	Matériau d'origine biologique excluant les matériaux provenant de formations géologiques et/ou fossilisés (ex : partie ou totalité de plantes, arbres, animaux, micro-organismes, algues, organismes marins, etc.) <i>Biomass material of biological origin excluding material embedded in geological formations and/or fossilized (whole or parts of) plants, trees, algae, marine organisms, micro-organisms, animals, etc.</i>	NF EN 16575 2014
Biosourcé	1) Issu de la biomasse 2) Toute matière d'origine biologique à l'exclusion des matières intégrées dans des formations géologiques ou fossilisées <i>1) Product wholly or partly derived from biomass</i>	1) NF EN 16785-1 2015 2) décret du 30 août 2016
Boue activée <i>Activated sludge</i>	Biomasse produite au cours du traitement d'une eau résiduaire, par la croissance de bactéries et d'autres micro-organismes en présence d'oxygène dissous <i>Biomass produced in the aerobic treatment of wastewater by the growth of bacteria and other microorganisms in the presence of dissolved oxygen</i>	ISO 472 2013 (AMD1 (2018)
Boue digérée <i>Digested sludge</i>	Mélange des couches tassées de boues d'eaux usées et de boues activées, qui ont été incubées dans un digesteur anaérobie à environ 35 °C pour réduire la biomasse et l'odeur et pour améliorer la capacité d'assèchement de la boue. Elle se compose d'une association de bactéries méthanogènes et fermentatives anaérobies produisant du dioxyde de carbone et du méthane <i>Mixture of the settled sewage and activated sludge which have been incubated in an anaerobic digester at about 35C to reduce the biomass and odour and to improve the dewaterability of the sludge</i>	ISO 472 2013 (AMD1 (2018)
Charge <i>Filler</i>	Matière solide relativement inerte, ajoutée à un plastique, destinée à modifier sa résistance, sa stabilité, ses propriétés de mise en œuvre ou ses autres caractéristiques, ou à en réduire le coût <i>Relatively inert solid material added to a plastic to modify its strength, permanence, working properties or other qualities, or to lower costs</i>	ISO 472 2013 (AMD1 (2018)
Composite <i>Composite</i>	1) Produit solide comportant au moins deux phases distinctes comprenant un matériau de liaison (matrice) et un matériau sous forme particulaire ou fibreuse <i>Solid product consisting of two or more distinct phases, including a binding material (matrix) and a particulate or fibrous material</i>	ISO 472 2013 (AMD1 (2018)

	2) Produit solide consistant en deux couches ou plus (souvent disposées de façon symétrique) de film ou de feuille de plastique, de plastique alvéolaire normal ou syntactique, de métal, de bois, etc., avec ou sans adhésif entre les couches <i>Solid product consisting of two or more layers (often in a symmetrical assembly) of plastic film or sheet, normal or syntactic cellular plastic, metal, wood, composite according to definition 1, etc., with or without adhesive interlayers</i>	
Termes	Définitions	Référence de la définition
Mélange de polymères <i>Polymer blend</i>	Mélange macroscopiquement homogène de deux espèces différentes de polymère ou plus <i>A macroscopically homogeneous mixture of two or more different species of polymer</i>	ISO 472 2013 (AMD1 (2018)
Plastique <i>Plastic</i>	Matière qui contient, comme ingrédient essentiel, un « haut » polymère et qui, à une certaine étape de sa transformation en produit fini, peut être mise en forme par fluage <i>Material which contains as an essential ingredient a high polymer and which at some stage in its processing into finished products can be shaped by flow</i>	ISO 472 2013 (AMD1 (2018)
Plastique biodégradable <i>Biodegradable plastic</i>	Plastique dégradé dans lequel le processus de dégradation principal s'effectue naturellement sous l'action de microorganismes tels que bactéries, champignons et algues, et conduit à des fragments de masse moléculaire inférieure Degradable plastic in which the degradation process results in lower-molecular weight fragments produced by the action of naturally occurring microorganisms such as bacteria, fungi and algae	ISO 472 2013 (AMD1 (2018)
Plastique compostable <i>Compostable plastic</i>	Plastique subissant une dégradation par des processus biologiques pendant le compostage, produisant ainsi de l'eau, du CO ₂ , des composés inorganiques et de la biomasse à une vitesse semblable à celle des autres matériaux compostables et sans laisser de résidus visibles, reconnaissables ou toxiques <i>Plastic that undergoes degradation by biological processes during composting to yield CO₂, water, inorganic compounds and biomass at a rate consistent with other known compostable materials and leave no visible, distinguishable or toxic residue</i>	ISO 17088 (2012)
Plastique dégradé par hydrolyse <i>Hydrolytically-degradable plastic</i>	Plastique dégradé dans lequel le processus de dégradation résulte de l'hydrolyse <i>Degradable plastic in which the degradation results from hydrolysis</i>	ISO 472 2013 (AMD1 (2018)
Plastique photodégradable <i>Photodegradable plastic</i>	Plastique dégradé dans lequel la dégradation résulte de l'action naturelle de la lumière du jour <i>Degradable plastic in which the degradation results from the action of natural daylight</i>	ISO 472 2013 (AMD1 (2018)
Plastifiant <i>Plasticizer</i>	Substance de volatilité faible ou négligeable, incorporée à un plastique, destinée à abaisser son intervalle de ramollissement, faciliter sa mise en œuvre et augmenter sa flexibilité ou son extensibilité <i>Substance of low or negligible volatility incorporated in a plastic to lower its softening range and to increase its workability, flexibility or extensibility</i>	ISO 472 2013 (AMD1 (2018)
Polymère <i>Polymer</i>	Produit constitué de molécules caractérisées par un grand nombre de répétitions d'une ou de plusieurs espèces d'atomes ou de groupes d'atomes (motifs constitutionnels) reliés entre eux en quantité suffisante pour conduire à un ensemble de propriétés qui ne varient pratiquement pas avec l'addition ou l'élimination d'un seul ou d'un petit nombre de motifs constitutionnels <i>Substance composed of molecules characterized by the multiple repetition of one or more species of atoms or groups of atoms (constitutional units) linked to each other in amounts sufficient to provide a set of properties that do not vary markedly with the addition or removal of one or a few of the constitutional units</i>	ISO 472 2013 (AMD1 (2018)
Polymère semi-cristallin <i>Semi-crystalline polymer</i>	Polymère comportant des phases cristallines et amorphes <i>Polymer containing crystalline and amorphous phases</i>	ISO 472 2013 (AMD1 (2018)

Il est nécessaire d'attirer l'attention de ne pas confondre la définition de ces termes et les critères techniques définis dans les normes. Les critères techniques proposés dans les normes sont globalement nettement moins stricts que les définitions proposées.

Par ailleurs, la comparaison des définitions en anglais et en français tend à mettre en évidence une traduction de l'anglais vers le français pas totalement adaptée au langage courant, ni au langage technique.

6.3.2 Définitions des termes associés à la (bio)dégradation d'un polymère

Tableau 40 : Termes relatifs au processus de (bio)dégradation d'un polymère.

Termes	Définitions	Référence de la définition
Biodégradation <i>Biodegradation</i>	<p>1) Dégradation causée par une activité biologique, en particulier par une action enzymatique entraînant une modification significative de la structure chimique d'un matériau</p> <p>4) <i>Degradation caused by biological activity, especially by enzymatic action, leading to a significant change in the chemical structure of a material</i></p> <p>2) La biodégradation d'un matériau résulte d'un ensemble de phénomènes physiques, chimiques et biologiques successifs ou concomitants aboutissant dans tous les cas à une réorganisation de la biomasse et à un dégagement de CO₂ (et/ou de CH₄), d'H₂O, d'énergie (sous forme de chaleur), d'une éventuelle production de nouvelles molécules organiques et de possibles résidus minéraux</p>	<p>1 ISO 472 2013 AMD1 (2018)</p> <p>2) NF U52-001 (2005)</p>
Biodégradation aérobie ultime <i>Ultimate aerobic biodegradation</i>	<p>Décomposition d'un composé organique par des micro-organismes en présence d'oxygène, en dioxyde de carbone, eau et sels minéraux de tous les autres éléments présents (minéralisation) et en une nouvelle biomasse</p> <p><i>Breakdown of an organic compound by microorganisms in the presence of oxygen into carbon dioxide, water and mineral salts of any other elements present (mineralization) plus new biomass</i></p>	<p>ISO 17556 (2019)</p>
Biodégradation anaérobie ultime <i>Ultimate anaerobic biodegradation</i>	<p>Dégradation d'un composé organique en CO₂, méthane, eau et sel minéraux (minéralisation) plus une nouvelle biomasse sous l'action de micro-organismes en l'absence d'oxygène</p> <p><i>Breakdown of an organic compound by microorganisms in the absence of oxygen into carbon dioxide, methane, water and mineral salts of any other elements present (mineralization) plus new biomass</i></p>	<p>ISO/DIS 13975 (2018)</p>
Biodégradation anaérobie primaire <i>Primary anaerobic biodegradation</i>	<p>Changement structurel (transformation) d'un composé chimique par des micro-organismes, résultant dans la perte d'une propriété spécifique</p> <p><i>Structural change (transformation) of a chemical compound by microorganisms, resulting in the loss of a specific property</i></p>	<p>ISO 472 2013 AMD1 (2018)</p>
Bioaltération ou biodétérioration <i>Biodeterioration</i>	<p>Changement non désiré des propriétés d'un matériau, comme la couleur, la masse ou la solidité sous l'action de microorganismes</p> <p><i>Undesired change in the properties, such as colour, strength, mass, of a material due to the action of a microorganism</i></p>	<p>ISO 846 2019</p>
Bioassimilation <i>Bioassimilation</i>	<p>Conversion d'une substance en une biomasse via des procédés biochimiques</p> <p><i>Conversion of a substance into biomass by biochemical processes</i></p>	<p>Vert et al. « Terminology Plastics » 2012</p>
Compostage <i>Composting</i>	<p>Procédé aérobie destiné à produire du compost</p> <p><i>An aerobic process designed to produce compost</i></p>	<p>ISO 18606 2013 ISO 472 2013 AMD1 (2018)</p>

Termes	Définitions	Référence de la définition
Compost <i>Compost</i>	<p>Fertilisant obtenu par biodégradation d'un mélange constitué principalement de résidus végétaux, occasionnellement mixé avec d'autres matières organiques possédant un faible contenu minéral</p> <p>organic soil conditioner obtained by biodegradation of a mixture principally consisting of various vegetable residues, occasionally with other organic material, and having a limited mineral content</p>	<p>ISO 18606 2013</p> <p>ISO 472 2013</p> <p>AMD1 (2018)</p>
Décomposition	<p>Dégradation de substances organiques complexes en molécules plus simples ou en ions via des processus physiques, chimiques et/ou biologiques</p>	<p>ISO 11074 2015</p>
Dégradation <i>Degradation</i>	<p>Processus irréversible entraînant une modification significative de la structure d'un matériau, caractérisé par une perte de propriétés (par exemple intégrité, poids ou structure moléculaire, résistance mécanique) et/ou par une fragmentation ; la dégradation est influencée par des conditions environnementales et se déroule sur une période de temps comprenant une ou plusieurs étapes</p> <p><i>an irreversible process leading to a significant change in the structure of a material, typically characterized by a change of properties (e.g. integrity, molecular mass or structure, mechanical strength) and /or by fragmentation, affected by environmental conditions, proceeding over a period of time and comprising one or more steps</i></p>	<p>ISO 472 2013</p> <p>AMD1 (2018)</p>
Demande biochimique en oxygène (DBO) <i>Biochemical Oxygen Demand (BOD)</i>	<p>Concentration en masse de l'oxygène dissous consommé dans des conditions définies par l'oxydation biologique aérobie d'un composant chimique ou de matière organique contenu(e) dans l'eau, exprimée en milligrammes de consommation d'oxygène par milligramme ou gramme de composé d'essai</p> <p><i>The mass concentration of the dissolved oxygen consumed under specified conditions by the aerobic biological oxidation of a chemical compound or organic matter in water, expressed as milligrams of oxygen uptake per milligram or gram of test compound</i></p>	<p>ISO 472 2013</p> <p>AMD1 (2018)</p>
Dépolymérisation <i>Depolymerization</i>	<p>Retour d'un polymère à son (ses) monomère(s) ou à un polymère de masse moléculaire relative inférieure</p> <p><i>Reversion of a polymer to its monomer(s) or to a polymer of lower relative molecular mass</i></p>	<p>ISO 472 2013</p> <p>AMD1 (2018)</p>
Désintégration <i>Desintegration</i>	<p>Cassure physique d'un matériau en très petits fragments</p> <p><i>Physical breakdown of a material into very small fragments</i></p> <p>Décomposition physique d'un matériau en petits fragments</p> <p><i>Physical breakdown of a material into small fragments</i></p>	<p>ISO 17088</p> <p>ISO 16929</p> <p>ISO 20200</p> <p>ISO 472 2013</p> <p>AMD1 (2018)</p>

Termes	Définitions	Référence de la définition
Détérioration <i>Deterioration</i>	Changement permanent des caractéristiques physiques d'un plastique, mis en évidence par l'altération indésirable de ces caractéristiques <i>An irreversible change in the physical properties of a plastic evidenced by impairment of these properties</i>	ISO 472 2013 AMD1 (2018)
Digestion anaérobie (méthanisation) <i>Anaerobic digestion</i>	Processus de décomposition contrôlée de matériaux biodégradables en absence d'oxygène, à des températures adaptées aux bactéries mésophiles ou thermophiles, anaérobies ou anaérobies facultatives, qui vont convertir le matériau en biogaz riche en méthane, et en digestat <i>Process of controlled decomposition of biodegradable materials under managed conditions where free oxygen is absent, at temperatures suitable for naturally occurring mesophilic or thermophilic anaerobic and facultative bacteria species, that convert the inputs to a methane rich biogas and digestate</i>	ISO 18606 2013
Fractionnement <i>Fractionation</i>	Processus par lequel des espèces macromoléculaires différenciées les unes des autres par une caractéristique quelconque (composition chimique, masse moléculaire relative, ramification, stéréorégularité, etc.) sont séparées les unes des autres <i>Process by means of which macromolecular species differing in some characteristic (chemical composition, relative molecular mass, branching, stereoregularity, etc.) are separated from each other</i>	ISO 472 2013 AMD1 (2018)
Minéralisation <i>Mineralization</i>	Stade final de la biodégradation de la matière organique ou de substances organiques en dioxyde de carbone, en eau et en hydrures, en oxydes ou en d'autres sels minéraux <i>Process through which an organic substance becomes impregnated by or turned into inorganic substances</i>	NF EN ISO 11074 2015 Voir également : Vert et al. « Terminology Plastics » 2012
Vieillessement <i>Aging</i>	Ensemble de toutes les modifications chimiques ou physiques irréversibles se produisant dans un matériau au cours du temps <i>Entirety of all irreversible chemical and physical processes occurring in a material in the course of time</i>	ISO 472 2013 AMD1 (2018)
Vieillessement climatique <i>Weathering</i>	Effets subis par un matériau exposé à des conditions de plein air <i>Effects of exposure of a material to outdoor conditions</i>	ISO 472 2013 AMD1 (2018)

6.3.3 Définitions des termes associés à la fin de vie des matériaux polymères

Tableau 41 : Termes relatifs aux traitements et à la valorisation.

Termes	Définitions	Référence de la définition
Recyclage <i>Recycling</i>	Traitement de déchets plastiques aux fins de leur fonction initiale ou à d'autres fins, à l'exception de la valorisation énergétique <i>Processing of plastics waste materials for the original purpose or for other purposes, excluding energy recovery</i>	ISO 472 2013 AMD1 (2018)
Recyclage biologique <i>Biological recycling</i>	Traitement aérobie (compostage) ou anaérobie (digestion) de déchets plastiques biodégradables dans des conditions contrôlées, en utilisant des micro-organismes pour produire, en présence d'oxygène, des résidus organiques stabilisés, du dioxyde de carbone et de l'eau ou, en l'absence d'oxygène, des résidus organiques stabilisés, du méthane, du dioxyde de carbone et de l'eau <i>Aerobic (composting) or anaerobic (digestion) treatment of biodegradable plastics waste under controlled conditions using microorganisms to produce, in the presence of oxygen, stabilized organic residues, carbon dioxide or water or, in the absence of oxygen, stabilized organic residues, methane, carbon dioxide and water</i>	ISO 472 2013 AMD1 (2018)
Recyclage matière première (Recyclage chimique) <i>Feedstock recycling (Chemical recycling)</i>	Conversion en monomères ou production de nouvelles matières premières par une modification de la structure chimique des déchets plastiques par craquage, gazéification ou dépolymérisation, à l'exception de la valorisation énergétique et de l'incinération <i>Conversion to monomer or production of new raw materials by changing chemical structure of plastics waste through cracking, gasification or depolymerization, excluding energy recovery and incineration</i>	ISO 472 2013 AMD1 (2018)
Recyclage mécanique <i>Mechanical recycling</i>	Traitement de déchets plastiques en matière première secondaire ou produits sans modification significative de la structure chimique de la matière <i>Processing of plastics waste into secondary raw material or products without significantly changing the chemical structure of the material</i>	ISO 472 2013 AMD1 (2018)
Recyclage organique* <i>Organic recycling</i>	Traitement microbiologique contrôlé de déchets plastiques biodégradables dans des conditions aérobies ou anaérobies <i>Controlled microbiological treatment of biodegradable plastics waste under aerobic or anaerobic conditions</i>	ISO 472 2013 AMD1 (2018)
Valorisation <i>Recovery</i>	Traitement de déchets plastiques aux fins de leur fonction initiale ou à d'autres fins, y compris la valorisation énergétique <i>Processing waste material for the original purpose or for other purposes, including energy recovery</i>	ISO 472 2013 AMD1 (2018)
Valorisation matière <i>Material recovery</i>	Opérations de traitement de la matière comprenant le recyclage mécanique, le recyclage matière première (chimique) et le recyclage organique, mais à l'exclusion de la valorisation énergétique <i>Material-processing operations including mechanical recycling, feedstock (commercial) recycling and organic recycling, but excluding energy recovery</i>	ISO 472 2013 AMD1 (2018)

* Le terme de recyclage organique est défini dans la norme ISO 472 (2013), mais cela ne signifie pas que son emploi soit adapté au cas du traitement des plastiques biosourcés et/ou biodégradable dans un flux de déchets organiques fermentescibles.

6.4 FOCUS SUR LES MECANISMES DE BIODEGRADATION DES POLYMERES

La biodégradation des polymères est scindée en deux grandes étapes, quel que soit le polymère et les conditions environnementales considérés :

1) la fragmentation,

2) la minéralisation.

La fragmentation est caractérisée par différents processus pouvant interagir entre eux. Il est possible d'en distinguer deux types : la fragmentation due aux conditions physico-chimiques du milieu, facteurs dits abiotiques, et celle découlant de l'action de micro-organismes, facteurs biotiques. Parmi les mécanismes de fragmentation abiotique on trouve des phénomènes purement physiques tel que le stress mécanique, mais aussi des dégradations physico-chimiques, principalement dues à des réactions d'oxydation et d'hydrolyse qui vont avoir pour effet principal de cliver les liaisons du polymère. La fragmentation biotique aussi appelé « bio-fragmentation » est donc liée à l'action de micro-organismes qui, le plus souvent par le biais d'enzymes extracellulaires, vont s'attaquer aux polymères et entraîner une érosion du matériau. Cette attaque peut se produire soit à la surface des matériaux, soit en profondeur si le polymère présente une porosité suffisante permettant l'accessibilité des enzymes. Qu'il s'agisse d'une fragmentation biotique ou abiotique, cette étape va aboutir à une augmentation de la surface spécifique accessible aux micro-organismes.

La seconde étape consiste en la minéralisation et l'assimilation par les micro-organismes des polymères fragmentés. Les produits de la dépolymérisation ayant une masse molaire suffisamment faible (monomères, dimères) pour pénétrer les cellules des micro-organismes sont utilisés comme substrats organiques et finalement réduits à des molécules simples comme l'eau, le CO_2 , le CH_4 , et la formation d'une nouvelle biomasse microbienne (Grima 2002). La minéralisation ne conduit pas aux mêmes produits selon les conditions environnementales, et plus particulièrement en fonction de la présence d' O_2 . Dans le cas d'un test en condition aérobie, c'est-à-dire en présence d'oxygène, les produits principaux de la minéralisation seront le CO_2 , l'eau et une nouvelle biomasse (respiration aérobie), tandis qu'en conditions anaérobies (absence d'oxygène), les produits seront le CH_4 , le CO_2 et une nouvelle biomasse (fermentation type méthanogénèse). Ces principes sont illustrés dans la Figure 59.

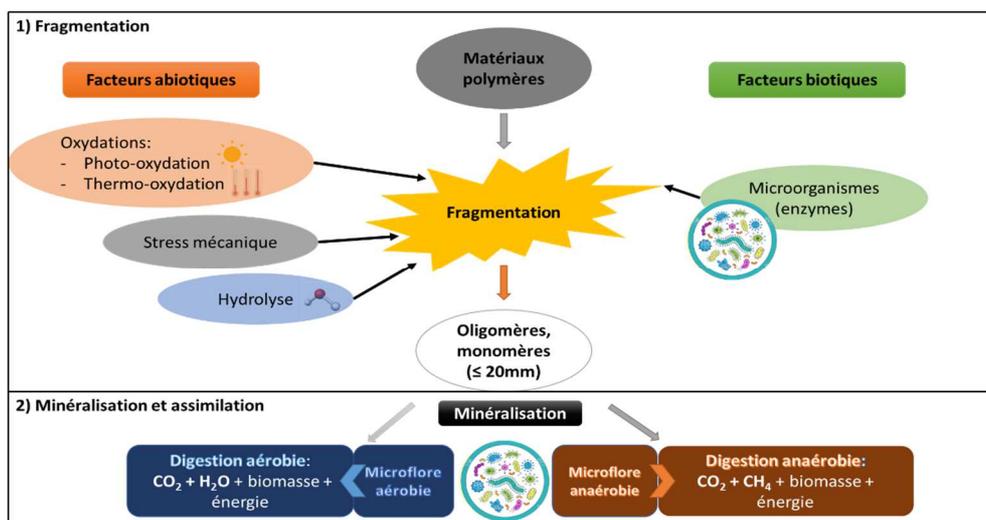


Figure 59 : Schéma simplifié du processus de biodégradation d'un polymère plastique, 1) Etape de fragmentation, 2) Etape d'assimilation et de minéralisation.

Ainsi, le mécanisme complet de la biodégradation d'un matériau polymère plastique, biosourcé ou non, peut s'illustrer de la façon suivante :

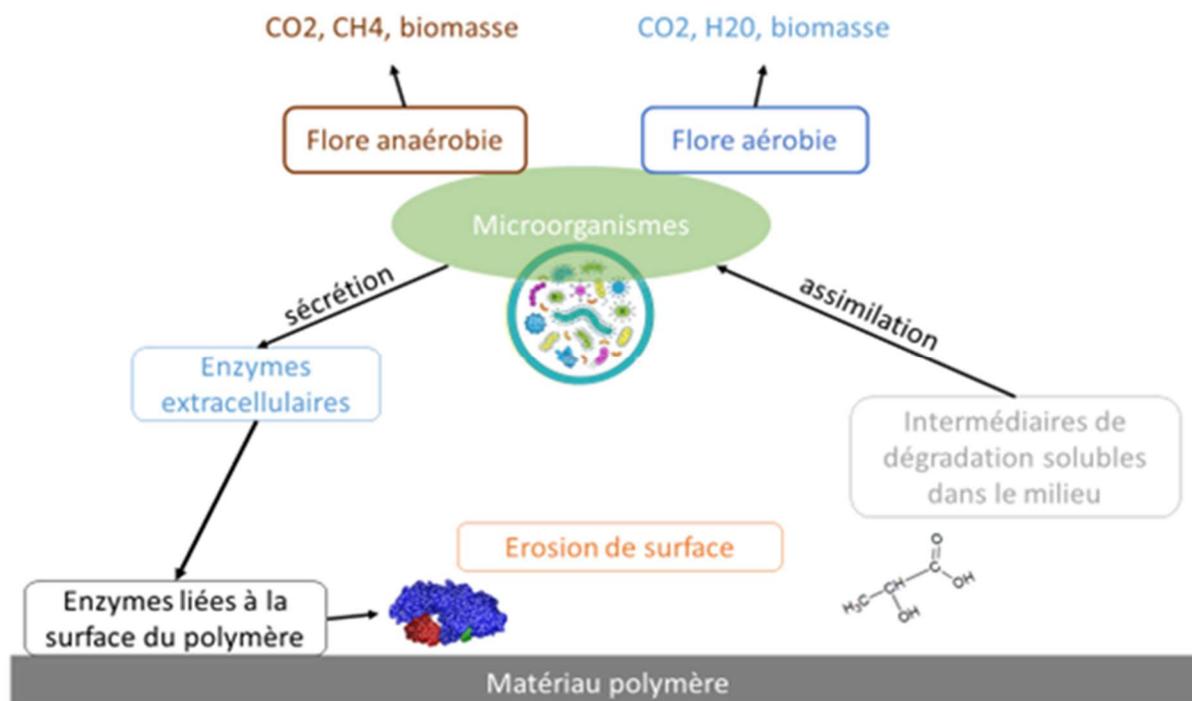


Figure 60 : Mécanisme de biodégradation d'un matériau polymère.

6.4.1 Dégradation abiotique des polymères

6.4.1.1 Hydrolyse chimique

On appelle hydrolyse le clivage d'une liaison moléculaire causé par l'eau. Cette réaction est catalysée par les acides ou les bases et a pour conséquence de diminuer considérablement la masse molaire du polymère, jusqu'à l'obtention d'une fragmentation au niveau macroscopique du matériau. Le mécanisme d'hydrolyse d'une liaison ester est présenté dans la Figure 61 ci-dessous :

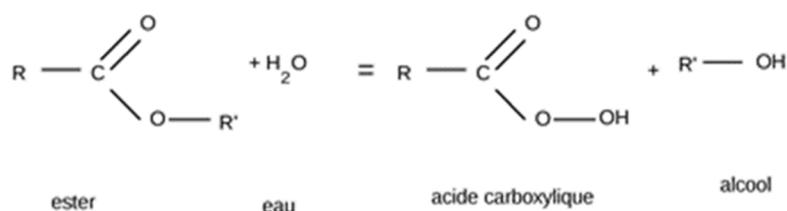


Figure 61 : Hydrolyse d'une liaison ester.

Les polyesters, polyamides, polysaccharides et polycarbonates sont particulièrement sujets à l'hydrolyse. De façon générale, les polymères synthétisés par polycondensation, c'est-à-dire en effectuant une polymérisation par élimination d'eau sont susceptibles de subir une hydrolyse. Dans le cas des liaisons esters, le sous-produit -COOH en fin de chaîne peut même catalyser l'hydrolyse, on parle alors d'autocatalyse (Grima 2002).

6.4.1.2 Oxydation

6.4.1.2.1 Photo-oxydation

Les réactions de photo-oxydation sont causées par les rayons UV émis par le soleil. Ces rayons, de par l'énergie qu'ils transmettent, vont exciter les atomes qu'ils atteignent et entraîner la formation de radicaux libres à la surface du polymère. Ces radicaux libres sont à l'origine de la réaction d'oxydation en chaîne d'oxydation du polymère illustrée par la Figure 62 :

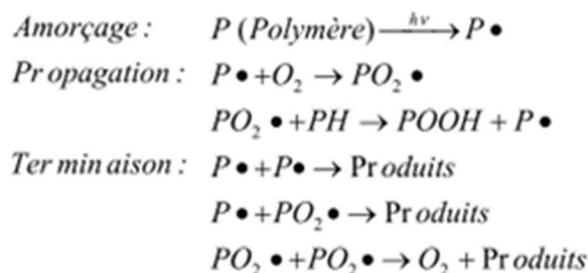


Figure 62 : Proposition de mécanisme de photo-oxydation (d'après Grima, 2002).

6.4.1.2.2 Thermo-oxydation

Des phénomènes d'oxydations induits par la chaleur du milieu peuvent également participer à la dégradation des matériaux. En effet, l'action combinée de l'oxygène et de la chaleur peut dégrader la plupart des polymères, même les plus résistants, par la formation de radicaux libres. Néanmoins, les températures très élevées requises pour cette réaction étant quasi impossibles à obtenir en milieu naturel, celle-ci ne sera pas détaillée dans cette étude.

6.4.2 Dégradation biologique des polymères - biodégradation

6.4.2.1 Hydrolyse enzymatique

L'hydrolyse biologique est catalysée par des enzymes extracellulaire (c'est-à-dire excrétées par les cellules microbiennes), en général des dépolymérases. Les liaisons glycosidiques, peptidiques et esters sont affectées par ce type de réaction (Grima 2002). L'hydrolyse enzymatique peut se dérouler de deux manières différentes : dans le premier cas des endo-enzymes provoquent la rupture des liaisons esters au hasard de la chaîne carbonée du polyester libérant ainsi des polymères de masse molaire plus faible, cela se traduisant par une diminution significative de la masse molaire moyenne du polymère résiduel. Le deuxième cas correspond à l'action des exo-enzymes qui hydrolysent spécifiquement les liaisons esters situées en bout de chaîne, libérant des monomères, la masse molaire moyenne du polymère n'en étant que très peu affectée alors qu'une perte de masse globale peut être observée.

6.4.2.2 Oxydation enzymatique

L'oxydation enzymatique est due à l'attaque du polymère par un large groupe d'enzymes appelées oxydoréductases sécrétées par les micro-organismes présents dans le milieu. Elle conduit à une biodégradation superficielle du matériau, les enzymes ne pouvant agir qu'en surface du fait de leur taille importante. Les monomères de surface ainsi libérés pourront être assimilés par les micro-organismes durant l'étape de minéralisation.

6.4.2.3 Minéralisation

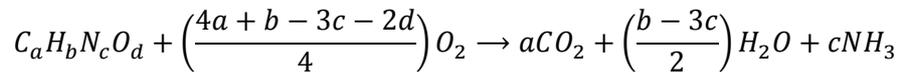
C'est l'étape finale de la biodégradation, la **biodégradation ultime**. Les monomères et oligomères formés au cours de la fragmentation vont être assimilés par les micro-organismes et utilisés pour leur métabolisme. Cette étape conduit à la création d'une nouvelle biomasse microbienne (assimilation) et à l'excrétion de composés biocompatibles avec la microflore responsable de la minéralisation : CO₂ et CH₄ principalement pour une microflore anaérobie et, CO₂, H₂O pour une microflore aérobie.

La détermination de la biodégradation ultime est généralement basée sur la consommation de O₂ ou la production de CO₂ au cours des essais en conditions aérobies.

La détermination de la biodégradation ultime est basée sur la production de CH₄ au cours des essais en conditions anaérobies.

6.4.2.3.1 Biodégradation ultime en conditions aérobies

Il est possible d'écrire les équations de la minéralisation en partant d'un composé organique de formule générique C_aH_bN_cO_d. La biodégradation ultime se résume par la réaction suivante :



Avec l'hypothèse que l'azote est converti en NH₃.

Détermination du taux de bioconversion

Ce taux de bioconversion peut être déterminé soit à partir du suivi de la consommation d'O₂, soit à partir du suivi de la production de CO₂.

Sur la base de la consommation d'oxygène : la biodégradabilité aérobie est déterminée par le test de mesure de la Demande Biologique en Oxygène (DBO). C'est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les matières organiques (biodégradables) par voie biologique (oxydation des matières organiques biodégradables par des micro-organismes). Pour déterminer le taux de biodégradabilité aérobie (%), il suffit de comparer la DCO_{th} et la DBO_x, selon l'équation suivante :

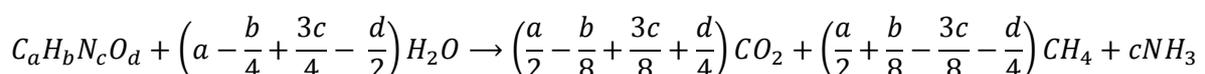
$$BD_{Aéro} = \frac{DBO_n(mg_{O_2} \cdot g_{MS}^{-1})}{DCO_{th}(mg_{O_2} \cdot g_{MS}^{-1})} \times 100$$

Avec n : n jours d'incubation

Ce taux de bioconversion peut bien évidemment être également déterminé sur la base de la production du CO₂.

6.4.2.3.2 Biodégradation ultime en conditions anaérobies

De même il est possible d'écrire les équations de la minéralisation en partant d'un composé organique générique C_aH_bN_cO_d. On obtient ainsi :



Détermination du taux de bioconversion

Ce taux de bioconversion est systématiquement déterminé à partir du suivi de la production de méthane. Connaissant la DCO_{th} du produit étudié, il sera possible de déterminer le taux de biodégradabilité à partir de la production de méthane (PBM cumulé après n jours d'incubation). En effet, 1 g de DCO dégradé correspond à la production de 350 NmL de méthane :

$$BD_{Anaé} = \frac{PBM_n (NmL_{CH_4} \cdot g_{MS}^{-1})}{0,35 \times DCO_{th} (mg_{O_2} \cdot g_{MS}^{-1})} \times 100$$

Avec :

NmL : normaux mL de méthane : Volume de méthane exprimé dans les conditions normales de pression et de température (CNPT).

Le volume d'une mole de gaz (CNTP) à la pression $p^\circ=1\text{atm}$ et

à la température $T^\circ=273\text{ K}$ est de : $V_m = \frac{RT^\circ}{p^\circ}$

Cette détermination du taux de bioconversion doit se baser sur la production de méthane, et non sur celle du CO₂. La raison est simple : le CO₂ est d'une part un gaz partiellement soluble dans l'eau et, d'autre part, conduit à réagir dans la phase liquide en fonction du pH : formation de carbonates et de bio-carbonates. Par conséquent, le suivi volumétrique et analytique (composition du ciel gazeux) ne permet pas de calculer le taux de bioconversion.

6.5 FICHES TECHNIQUES SUR LES PRINCIPALES NORMES ASSOCIEES AUX POLYMERES BIOSOURCES ET/OU BIODEGRADABLES

6.5.1 Méthodes d'évaluation de la teneur en carbone biosourcé

6.5.1.1 Procédures standardisées

La mesure de la teneur en carbone biosourcé d'un produit est exprimée en taux de carbone biosourcé en fonction du COT (carbone organique total) selon l'ASTM D6866. La norme NF EN 16640 et les normes ISO 16620-1 à 4 permettent quant à elles de reporter le résultat biosourcé comme fraction du carbone total (CT). La méthode principalement utilisée pour calculer ce taux est le marquage au ¹⁴C suivi de différents types d'analyses en fonction de la norme choisie : le comptage par scintillation liquide (Liquid Scintillation Counting – LSC), la Beta Ionisation (BI) et la Spectrométrie de Masse Accélérée (Accelerated Mass Spectrometry – AMS).

Les normes NF EN 16640 et ISO 16620 sont les normes de référence pour la réglementation française sur la détermination du caractère biosourcé pour les plastiques à usage unique (Décret n° 2016-379 du 30 mars 2016 relatif aux modalités de mise en œuvre de la limitation des sacs en matières plastiques à usage unique, JORF n°0076 du 31 mars 2016).

Références normatives :

ASTM D6866 – Standard test method for determining the biobased (carbon) content of solid, liquid and gaseous samples using radiocarbon analysis. <https://www.astm.org/Standards/D6866.htm>

ISO 16620-1 (2015). Plastiques — Teneur biosourcée — Partie 1 : Principes généraux <https://www.iso.org/fr/standard/63766.html>

ISO 16620-2 (2015). Plastiques — Teneur biosourcée — Partie 2 : Détermination de la teneur en carbone biosourcé. Cette norme a été récemment révisée en 2019. <https://www.iso.org/fr/standard/63767.html>

ISO 16620-3 (2015). Plastiques — Teneur biosourcée — Partie 3 : Détermination de la teneur en polymère synthétique biosourcé. <https://www.iso.org/fr/standard/63768.html>

ISO 16620-4 (2016). Plastiques - Teneur biosourcée - Partie 4 : Détermination de la teneur en masse biosourcée. <https://www.iso.org/fr/standard/63817.html>

NF EN 16640 (2017). Produits biosourcés - Teneur en carbone biosourcé - Détermination de la teneur en carbone biosourcé par la méthode au radiocarbone. <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-en-16640/produits-biosources-teneur-en-carbone-biosource-determination-de-la-teneur-en-carbone-biosource-par-la-methode-au-radiocarbo/article/894640/fa187727>

NF EN 16785-1 (2016). Produits biosourcés - Teneur biosourcée - Partie 1 : détermination de la teneur biosourcée par une analyse au radiocarbone et une analyse élémentaire - Produits biosourcés - Détermination de la teneur biosourcée par une analyse au radiocarbone et une analyse élémentaire. <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-en-16785-1/produits-biosources-teneur-biosourcee-partie-1-determination-de-la-teneur-biosourcee-par-une-analyse-au-radiocarbone-et-une-anal/article/822405/fa184743>

6.5.1.2 Labels associés aux procédures standardisées

Afin de pouvoir communiquer sur le caractère biosourcé des produits commercialisés, il est nécessaire pour les industriels de disposer des labels de certification de la part biosourcée de leur produit. Différents organismes ont donc créé des labels répondant aux normes citées, notamment l'ASTM D6866, permettant au consommateur de mieux connaître l'impact écologique du produit ou emballage qu'il achète. Ces labels sont présentés dans le Tableau 42.

Tableau 42 : Labels indiquant la teneur en carbone biosourcé d'un produit.

Normes	Labels associés	Organismes certificateurs	Pays
ASTM D6866		TÜV Austria (anciennement détenu par Vinçotte)	Belgique
ASTM D6866		Taiwan's Environmental Protection Administration	Taiwan
ASTM D6866		Japan BioPlastics Association	Japon
ASTM D6866		DIN-Geprüft	Allemagne
ASTM D6866		USDA	USA

6.5.2 Biodégradation aérobie en milieu solide - conditions de compostage industriel contrôlé

Norme AFNOR NF EN 13432 Novembre 2000 - Emballage - Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation - Programme d'essai et critères d'évaluation de l'acceptation finale des emballages. <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-en-13432/emballage-exigences-relatives-aux-emballages-valorisables-par-compostage-et-biodegradation-programme-d-essai-et-criteres-d-evalu/article/726060/fa049121>

Cette norme européenne précise les exigences pour les méthodes expérimentales associées à l'évaluation de l'aptitude à composter et à traiter en anaérobiose, les emballages et matériaux d'emballage. Quatre caractéristiques sont considérées :

- 1- La biodégradabilité ;
- 2- La désintégration en cours de traitement biologique ;
- 3- L'effet sur le processus de traitement biologique ;
- 4- L'effet sur la qualité du compost ainsi obtenu.

Cette norme est de nature réglementaire, associée à la Directive Européenne 94/62/CE relatives aux emballages et déchets d'emballages.

Tableau 43 : Fiche 1 - Biodégradation aérobie en milieu solide - conditions de compostage industriel contrôlé.

Norme	EN NF 13432
Domaine d'application	Matériaux d'emballages biodégradables
Milieu de biodégradation	Compost
Caractéristiques visées	Biodégradabilité, désintégration, son effet sur le processus et qualité du compost obtenu
Paramètres à respecter sur le matériau à dégrader	Informations sur les constituants du matériau, présence ou non de substances dangereuses, COT, MS et MV (voir taux acceptés en annexes)
Témoin positif de référence	Cellulose microcristalline type Avicel® (CCM pour la norme 14855-1)
Protocoles d'évaluation	<p>Biodégradation aérobie : NF EN ISO 14855 NF EN ISO 14855-1 (2013). Évaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques dans des conditions contrôlées de compostage - Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré - Partie 1 : méthode générale (rem : utilisation de vermiculite possible, en remplacement d'un compost mature) NF EN ISO 14855-2 (dernière version : 2018), Détermination de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques dans des conditions contrôlées de compostage — Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré — Partie 2: Mesure gravimétrique du dioxyde de carbone libéré lors d'un essai de laboratoire</p> <p>Désintégration : NF EN ISO 16929 (2019) - Plastiques - Détermination du degré de désintégration des matériaux plastiques dans des conditions de compostage définies lors d'un essai à échelle pilote</p> <p>Qualité du compost : Se référer également aux normes nationales (NFU 44051 et NFU 44095) et européennes de qualité du compost)</p>
Caractéristiques procédé aérobie	<p>Biodégradation : incubation pendant maximum 6 mois, cette durée peut être allongée ou écourtée en fonction de l'atteinte de la phase stationnaire, T de 58±2°C, suivi par mesure de la quantité de CO₂ libérée (cf ISO 14855 -1) ; > 90% en moins de 6 mois</p> <p>Désintégration : compostage d'une durée maximale de 12 semaines (moins de 10% au-dessous de 2 mm), suivi de la perte de masse, et identification des particules plastiques > 2 mm</p>

Norme	EN NF 13432
Ecotoxicité	Le taux de germination avec composts : supérieur à 90% de celui du compost témoin (recommandation) cf OCDE 208 https://doi.org/10.1787/20745826
Conditions de validation	Biodégradation : L'emballage testé doit être converti à >90% du niveau de CO ₂ théorique, susceptible d'être produit au bout de 6 mois Désintégration : la fraction de taille supérieure à 2mm ne doit pas dépasser 10% de la masse sèche après 12 semaines d'incubation La qualité du compost doit correspondre aux recommandations
Statut	Publiée
Date de publication	20/10/2000
Mise à jour	/
Références à d'autres normes	EN 13193, EN 13427, ISO 14851, ISO 14852, ISO 14855, OCDE 208

6.5.3 Biodégradation aérobie en milieu solide - conditions de compostage domestique

Norme française *NF T51-800 (2015) - Plastiques - Spécifications pour les plastiques aptes au compostage domestique*. <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-t51-800/plastiques-specifications-pour-les-plastiques-aptés-au-compostage-domestique/article/830793/fa060127>

Mêmes principes que la norme précédent NF EN 13432, mais des conditions de compostage domestique : durée plus élevée et températures d'essais inférieures.

Un projet de norme internationale sur le compostage domestiques des matériaux plastiques est en cours de discussion.

Tableau 44 : Fiche 2 - Biodégradation aérobie en milieu solide - conditions de compostage domestique.

Norme	NF T51-800
Domaine d'application	Compostage domestique 4 aspects traités : <ul style="list-style-type: none"> - La biodégradation, - La désintégration, - Les effets négatifs sur le processus biologique de compostage, - Les effets négatifs sur la qualité du compost obtenu (métaux et autres substances toxiques pour l'environnement)
Milieu de biodégradation	Compost domestique (tout compost non industriel)
Caractéristiques visées	Biodégradabilité aérobie ultime (NF EN ISO 14855-1 ou NF EN ISO 14855-2), désintégration et son effet sur le processus et qualité du compost obtenu
Paramètres à respecter sur le matériau à dégrader	Informations sur les constituants du matériau, présence ou non de substances dangereuses, COT, MS et MV
Témoin positif de référence	cellulose microcristalline
Protocoles d'évaluation	Compostage aérobie contrôlé : NF EN ISO 14855-1 ou NF EN ISO 14855-2, Ou, si ces tests ne sont pas adaptés au type et aux propriétés du matériau soumis à l'essai : NF EN ISO 14851 (2019) - Évaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux - Méthode par détermination de la demande en oxygène dans un respiromètre fermé ou la NF EN ISO 14852 (2018) - Évaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux - Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré
Caractéristiques procédé aérobie	Biodégradation : température ambiante (25±5°C) < 30°C ; durée : 356 jours maximum. 90% de la conversion du carbone en CO ₂ (biodégradation absolue). Désintégration : NF EN ISO 20200 (2016) pour essai labo (méthode quantitative), ou ISO 16929 (2013) pour essai pilote (méthode qualitative sur cadre photo. Après 180 jours de compostage contrôlé, pas plus de 10 % de sa masse sèche initiale présent après tamisage à l'aide d'un tamis de 2 mm.
Ecotoxicité	Taux de germination avec composts : supérieur à 90% de celui du compost témoin (recommandation) cf OCDE 208 https://doi.org/10.1787/20745826
Conditions de validation	NF EN ISO 14855-1 : dont matériau de référence biodégradé à 70% après 45 jours
Statut	Publié
Date de publication	2015
Mise à jour	-
Références à d'autres normes	NF EN 13432, NF EN 14995, ISO 18606. NF EN ISO 14851, NF EN ISO 14852, NF EN ISO 14855-1, NF EN ISO 14855-2, NF EN ISO 20200, ISO 16929

6.5.4 Biodégradation aérobie en milieu solide - conditions d'enfouissement dans le sol

Tableau 45 : Fiche 3 - Biodégradation aérobie en milieu solide - conditions d'enfouissement dans le sol.

Norme	EN ISO 17556 (2019) -Plastiques — Détermination de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques dans le sol par mesure de la demande en oxygène dans un respiromètre ou de la teneur en dioxyde de carbone libéré
Domaine d'application	Matériaux plastiques contenant des additifs et polymères naturels ou synthétiques
Milieu de biodégradation	Sol
Caractéristiques visées	Biodégradabilité aérobie ultime dans le sol
Paramètres à respecter sur le matériau à dégrader	Le matériau ne doit pas inhiber les microorganismes présents dans le test, la COT du matériau doit être connue (cf ISO 8245), ThCO ₂ (production théorique de CO ₂) et DThO (demande théorique en O ₂) doivent être calculés
Témoin positif de référence	Poudre de cellulose microcristalline, CCM ou poly-B-hydroxybutyrate
Protocoles d'évaluation	Mesure de la quantité d'oxygène consommée ou de la quantité de CO ₂ produite
Caractéristiques procédé	Biodégradation : L'incubation doit avoir lieu dans l'obscurité ou sous une lumière diffuse, dans une enceinte maintenue à une température constante de 20 à 28°C ± 2 °C, préférentiellement 25°C, Arrêt du test quand le taux de biodégradation devient stable ou après 6 mois au plus tard
Ecotoxicité	/
Conditions de validation	a) le taux de biodégradation du matériau de référence est supérieur à 60% à la phase stationnaire ou à la fin du test b) Les taux de DBO des blancs sont inférieurs à 20% de la moyenne au plateau ou à la fin du test
Statut	Publiée
Date de publication	2003
Mise à jour	2019
Références à d'autres normes	ISO 10381-6, ISO 10390, ISO 10634, ISO 10694, ISO 11274

6.5.5 Biodégradation aérobie en milieu liquide – boues activées

Tableau 46 : Fiche 4 - Traitement aérobie en milieu liquide – boues activées.

Norme	ISO 14852 (2018) - Évaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux — Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré
Domaine d'application	Matériaux plastiques contenant des additifs et polymères naturels ou synthétiques
Milieu de biodégradation	Milieu aqueux
Caractéristiques visées	Biodégradabilité ultime en condition aérobie en milieu aqueux fermé
Paramètres à respecter sur le matériau à dégrader	Le matériau ne doit pas inhiber les micro-organismes présents dans l'inoculum (ISO 8192) Connaître la masse du matériau et sa DBO _{th} et le COT (cf ISO 8245), concentration min de matériau de 100 mg/l correspondant à une DThO d'environ 170 mg/l ou à environ 60 mg/l de COT
Témoin positif de référence	Aniline, cellulose microcristalline, filtres de cellulose ou poly-β-hydroxybutyrate
Protocoles d'évaluation	Évaluation de la biodégradation du matériau par mesure du dioxyde de carbone libéré
Caractéristiques procédé	Biodégradation : L'incubation doit avoir lieu dans l'obscurité ou sous une lumière diffuse dans une enceinte exempte de vapeurs inhibitrices pour les micro-organismes, à température constante, entre 20 °C et 25 °C avec une précision de ± 1 °C, ou à toute autre température appropriée en fonction de l'inoculum utilisé et de l'environnement d'essai retenu
Ecotoxicité	/
Conditions de validation	Le taux de biodégradation du matériau de référence doit être supérieur à 60% à la fin de l'essai ; Les valeurs de DBO dans les trois blancs sont dans les 20% de la moyenne de la phase stationnaire ou de la fin de l'essai.
Statut	Publiée
Date de publication	1999
Mise à jour	2018
Références à d'autres normes	ISO 8245 :1999, ISO 9408 :1999, ISO 10634 :1995, ISO/TR 15462 :1996

6.5.6 Biodégradation anaérobie en milieu solide – boues anaérobie à teneur élevée en solides

Tableau 47 : Fiche 5 - Biodégradation anaérobie en milieu solide – boues anaérobie à teneur élevée en solides – conditions thermophiles de température.

Norme	ISO 15985 (2014).Plastiques - Évaluation de la biodégradation anaérobie ultime dans des conditions de digestion anaérobie à teneur élevée en solides — Méthode par analyse du biogaz libéré
Domaine d'application	Matériaux plastiques contenant des additifs et polymères naturels ou synthétiques
Milieu de biodégradation	Boues à teneur élevée en solide (20% de MS)
Caractéristiques visées	Biodégradation anaérobie ultime et désintégration dans des conditions de digestion anaérobie à teneur élevée en solides
Paramètres à respecter sur le matériau à dégrader	Le matériau ne doit pas inhiber les microorganismes présents dans le test (cf ISO 13641-1 ou ISO 13641-2) ; La teneur en carbone du matériau doit être connue ; Le matériau d'essai doit avoir une surface maximale d'environ 2 cm × 2 cm
Témoin positif de référence	Cellulose microcristalline CCM < 20 µm
Protocoles d'évaluation	Mesure de la quantité de biogaz produit pendant incubation avec un inoculum méthanogène, mesure de la désintégration du matériau et de la perte de masse
Caractéristiques procédé	Biodégradation : L'incubation doit avoir lieu dans l'obscurité ou sous une lumière diffuse, dans une enceinte maintenue à une température constante de 52 °C ± 2 °C = CONDITIONS THERMOPHILES , l'inoculum doit provenir d'un digesteur anaérobie utilisant des déchets ménagers prétraités comme unique charge, pH compris entre 7,5 et 8,5
Ecotoxicité	/
Conditions de validation	a) le pourcentage de biodégradation pour le matériau de référence est supérieur à 70 % après 15 jours, b) la différence entre les pourcentages de biodégradation du matériau de référence dans les différents digesteurs est inférieure à 20 % de la valeur moyenne
Statut	Publiée
Date de publication	2004
Mise à jour	2014
Références à d'autres normes	ISO 8245 (1999) Qualité de l'eau — Lignes directrices pour le dosage du carbone organique total (COT) et du carbone organique dissous (COD) ISO 11734 (1995) : Qualité de l'eau — Évaluation de la biodégradabilité anaérobie "ultime" des composés organiques dans les boues de digesteurs — Méthode par mesurage de la production de biogaz. Test adapté pour les produits solubles (et non pour les polymères, insolubles dans l'eau)

6.5.7 Biodégradation anaérobie en milieu liquide – boues anaérobies à faible teneur en solide

Tableau 48 : Fiche 6 - Biodégradation anaérobie en milieu liquide – boues anaérobies à faible teneur en solide – conditions mésophiles de température.

Normes	ISO 14853 (2016). Plastiques — Évaluation de la biodégradabilité anaérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux — Méthode par détermination de la production de biogaz
Domaine d'application	Matériaux plastiques contenant des additifs et polymères naturels ou synthétiques
Milieu de biodégradation	Milieu aqueux : boue anaérobie avec une teneur en MS dans les essais comprise entre 1 et 3 g/l
Caractéristiques visées	Biodégradabilité en condition anaérobie en milieu aqueux
Paramètres à respecter sur le matériau à dégrader	Le matériau ne doit pas inhiber les micro-organismes présents dans le test (ISO 13641-1 or ISO 13641-2) ; La teneur en carbone du matériau doit être connue ; Le matériau est ajouté sous forme de poudre et à une concentration de 20 à 200mg/L
Témoin positif de référence	poly- β -hydroxybutyrate, cellulose ou poly(éthylène glycol) 400
Protocoles d'évaluation	Mesure de la quantité de biogaz produit (= Volume de CO ₂ organique + inorganique dissous et CH ₄ produits) après incubation du matériau avec un inoculum de boue digérée rincée et diluée (concentration totale des solides comprise entre 1 et 3g/L)
Caractéristiques procédé	Biodégradation : Respecter une période de jeûne de l'inoculum de 7 jours max à 35± 2°C, possibilité également de pré-incuber l'inoculum avec les échantillons les moins dégradables afin de diminuer la phase de latence. Ajuster le pH de la solution de dégradation à 7±0,2, 35± 2°C, durée maximum de 60, et jusqu'à 90 jours maximum si pas de plateau atteint avant.
Ecotoxicité	/
Conditions de validation	Si le matériau de référence atteint un plateau représentant >70% de biodégradation max théorique. Si le pH à la fin du test est non compris entre 7 ± 1, une biodégradation insuffisante a eu lieu, le test devrait être répété en utilisant un milieu avec une meilleure capacité tampon. Si moins de 70 % biodégradation est observée avec le témoin positif (sur la base des mesures de la quantité de biogaz dans le ciel gazeux et dans le carbone inorganique dissous) et la différence entre le % de biodégradation du matériau de référence dans les différents flacons est >20 % de la valeur moyenne, le test est invalide et doit être répété avec un nouvel inoculum
Statut	Publiée
Date de publication	2005
Mise à jour	2016
Références à d'autres normes	ISO 8245, ISO 13641, ISO 7827, ISO 11734, ISO 11923: Water quality

6.6 FICHES TECHNIQUES SUR LES PRINCIPAUX POLYMERES BIOSOURCES

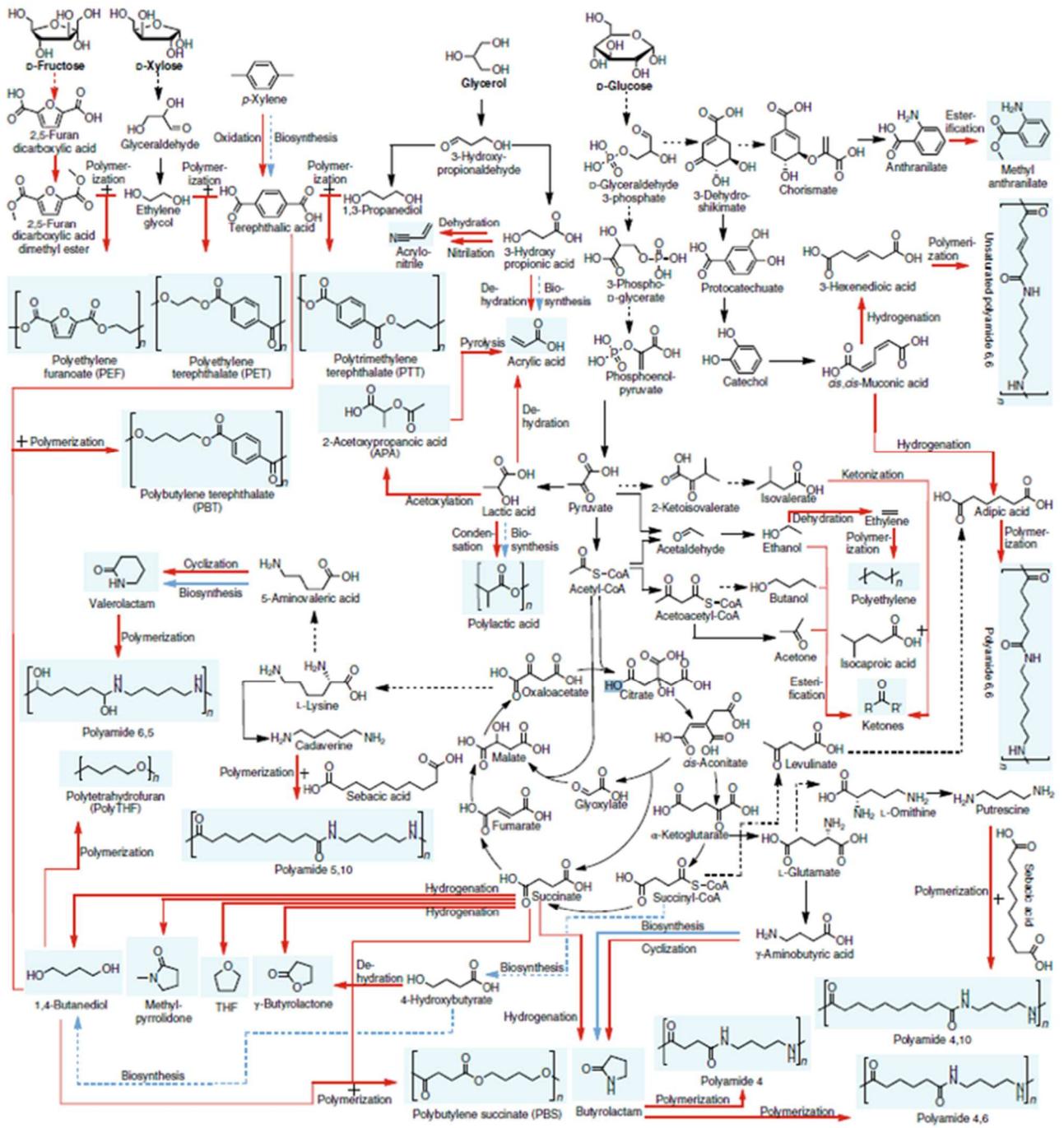


Figure 63 : Voies de production de composés chimiques issus de ressources biologiques. Les flèches en rouge traduisent un procédé de synthèse chimique, les flèches bleues traduisent une voie de synthèse biologique (Lee et al., 2019).

6.6.1 Polyhydroxyalkanoates (PHAs)

6.6.1.1 Bibliométrie réalisée en juillet 2019, avec Web of Science

Tableau 49 : Choix des mots-clés sur le PHA.

Mots clés	Nombre de résultats
PHA	63
polyhydroxyalkanoates	93
PHA OR polyhydroxyalkanoates	120 publications dont 24 reviews, 8 comptes rendus de conférence et 5 chapitres de livre

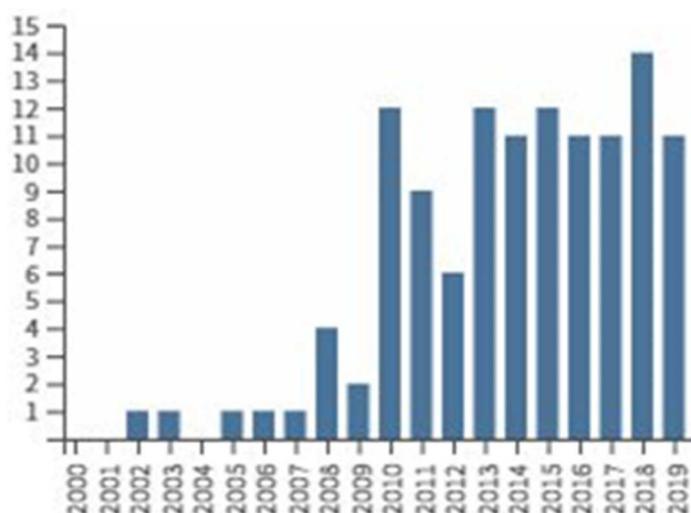
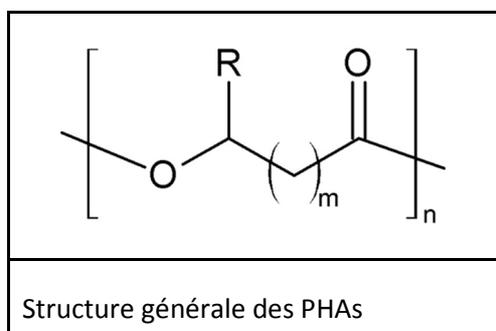


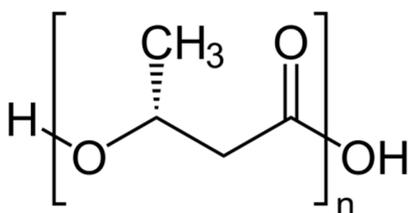
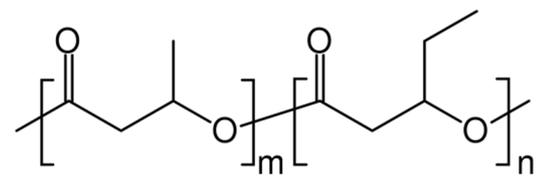
Figure 64 : Distribution des documents par année de publication sur les PHA.

6.6.1.2 Structure du polymère



Les PHAs sont des polymères d'hydroxycanoates divers (différentes unités R) reliés par des liaisons ester. Quand le nombre de carbone du monomère est <5, on parle de PHAs à chaîne carbonée courte notés PHA-scl (small chain length-PHA), par exemple le PHB. Si les monomères ont entre 6 et 12 atomes de carbone, il s'agit de PHAs à chaîne carbonée de longueur moyenne (medium chain length-PHA ou PHA-mcl) et quand il y a plus de 12 carbones, il s'agit des PHAs à longue chaîne, notés PHA-lcl (long chain length-PHA) (Pérez-Rivero et Hernandez-Raque 2017).

Tableau 50 : Caractéristiques structurales des polymères de la famille des PHA.

Valeur de m	Nature de R	Nom du PHA	nom populaire
$m = 1$	H	Poly(3-hydroxypropionate)	P3HP
	CH ₃	Poly(3-hydroxybutyrate)	P3HB/PHB
	C ₂ H ₅	Poly(3-hydroxyvalerate)	P3HV/PHV
	C ₃ H ₇	Poly(3-hydroxyhexanoate)	P3HHx
	C ₅ H ₁₁	Poly(3-hydroxyoctanoate)	P3HO
	C ₇ H ₁₅	Poly(3-hydroxydecanoate)	P3HD
	C ₁₁ H ₂₃	Poly(3-hydroxytetradecanoate)	P3HTD
	C ₁₅ H ₃₁	Poly(3-hydroxyoctadecanoate)	P3HOD
$m = 2$	H	Poly(4-hydroxybutyrate)	P4HB
$m = 3$	H	Poly(5-hydroxyvalerate)	P5HV
			
(poly(β -hydroxybutyrate) ou PHB)		PHBV copolymère	

Les compositions les plus produites sont PHB ($m=1$; $R=CH_3$) ainsi que les copolymères PHB avec PHV ($m=1$; $R=C_2H_5$), appelé PHBV (Pérez-Rivero et Hernandez-Raque 2017).

Le PHB est un polymère isostatique stéréo-régulier de configuration 100% R qui permet un haut niveau de dégradabilité (Bugnicourt et al. 2014).

6.6.1.3 Origine et synthèse

Produit dans la nature par fermentation bactérienne de sucres ou lipides par des bactéries pour stocker du carbone et de l'énergie, ils sont synthétisés et stockés dans le cytoplasme des cellules bactériennes grâce à une enzyme nommée la PHA synthase.

Plus de 300 bactéries ont été identifiées comme productrices de PHAs. La plupart de ces bactéries sont du genre halobacteriaceae (Gélinas 2013). Le type de PHA qui sera produit dépend des PHA synthases

que comportent ces bactéries (il existe quatre classes de PHA synthases), de la source de carbone et de la route métabolique utilisées par le microorganisme (Pérez-Rivero et Hernandez-Raque 2017).

Synthèse du PHB : la bactérie convertit la source de carbone en acétate. Puis, une coenzyme A (CoA) vient former une liaison chimique avec l'acétate et forme l'acetyl-CoA. Deux molécules d'acetyl-CoA forment alors l'acétoacetyl-CoA par condensation qui sera immédiatement réduite en une structure monomère, hydroxybutyryl-CoA. Le PHB est finalement formé spontanément par polymérisation du monomère. L'intégralité de ce processus se fait à l'intérieur même des bactéries (Gélinas 2013).

6.6.1.4 Méthodes de Production

De manière générale, le processus de production de PHAs consiste en plusieurs étapes, comprenant la fermentation qui est suivie d'une étape de séparation de la biomasse, du séchage de la biomasse, de l'extraction de PHA, du séchage de PHA et de l'emballage (Pérez-Rivero et Hernandez-Raque 2017).

Les bactéries sont entretenues dans un milieu (substrat) à haute concentration de carbone ainsi que d'autres éléments nutritifs afin qu'elles se multiplient. Les sources nutritives (azote, phosphore, etc.) sont ensuite réduites et les bactéries, privées de nourriture, accumulent des granules de PHA en s'approvisionnant du substrat (Bruzaud 2015).

Les sucres, comme le glucose et le sucrose, sont les principales sources de substrat utilisées pour la production à grande échelle de PHA ainsi que l'amidon de maïs. D'autres sources sont étudiées telles que des acides gras, formés d'acide carboxylique, glycérol mais également des huiles végétales (huile de soja, de palme, de maïs) (Gélinas 2013). On pourra alors tendre vers les sources de carbones les moins coûteuses issus des résidus (solides ou liquides) du traitement des céréales, sous-produits de l'industrie laitière, mélasse, huiles usagées, etc. (Pérez-Rivero et Hernandez-Raque 2017).

6.6.1.5 Propriétés physiques et chimiques

Tableau 51 : Propriétés physiques et chimiques de polymères de la famille des PHA.

	PHB	PHBV (5%HV)	PHBV (20%HV)	Source
Masse volumique [g/cm ³]	1.25			<i>Natureplast</i>
Tg [°C]	2	-1 - 0	-5 - 0	<u>(Pérez-Rivero et Hernandez-Raque 2017)</u>
Tf [°C]	177	160 - 170	130 - 145	
Module d'élasticité en traction[GPa]	15 - 40	2 - 4	0.8 - 3	
Résistance à la traction [MPa]	1.5 - 3	30	20	
Elongation avant rupture [%]	< 5	< 5	< 5 - 50	
Degrés de cristallinité [%] (généralement retrouvés)	40 - 70	40		

Propriétés des PHAs

- > Polymères Thermoplastiques
- > Très coûteux à synthétiser
- > Insolubles dans l'eau et relativement résistants à la dégradation hydrolytique en conditions neutres
- > Soluble dans le chloroforme et autres hydrocarbures chlorés
- > Bonne résistance aux UV
- > Faible résistance aux acides et aux bases
- > Biocompatibles pour des applications médicales
- > Plus denses que l'eau, facilitant leur biodégradation anaérobie dans les sédiments
- > Non toxiques
- > Moins collants que les polymères traditionnels à l'état fondu
- > PHB très imperméable à l'eau, très hydrophobe
- > Faible stabilité thermique.

(Bugnicourt et al. 2014; Wertz 2016)

6.6.1.6 Production actuelle et usages

En 2018, les PHAs représentent 1,4% de la capacité mondiale de production de polymères biosourcés et/ou biodégradables, soit près de 30 000 tonnes (European Bioplastics 2018).

Tableau 52 : Principaux producteurs mondiaux de PHA (Wertz, 2016).

Société	Type de polymère	Capacité annuelle	Localisation
Newlight Technologies	PHA	45.000 kg	Californie du Sud
Meridian (DaniMer)	PHA	300.000 t annoncé 15.000t réel	Géorgie (USA)
Metabolix	PHA (Mirel)	10.000 t	Leon (Espagne)
Biomer	PHB	1000 t	Krailig (Allemagne)
Bio-on	PHA (Minerv)	10.000 t	Bologne (Italie)
Ecomann	PHA	Non spécifié	Shenzhen (Chine)
GreenBio	PHA	10.000 t	Tianjin (China)

Depuis 2010, les collectivités locales des régions Bretagne et Pays de Loire ont soutenu financièrement deux projets successifs : Biocomba et Phapack. L'objectif est de mettre au point un procédé de fabrication par des bactéries marines d'un polyester de la famille des PHA. Le procédé mis au point comprend quatre étapes principales (Wertz, 2016) :

- > Croissance et multiplication de bactéries marines mises en culture dans un bioréacteur avec un substrat riche en carbone (substrat de déchets alimentaires).
- > Transvasement dans un autre bioréacteur où l'apport en éléments nutritifs est réduit. Sans nourriture, les bactéries font des réserves et accumulent des granulés de PHA.
- > Destruction de la membrane de bactéries pour libérer le contenu intracellulaire.
- > Après filtration, récupération des granulés de PHA.

En 2015, 3 sites du groupe Cristal Union sont en compétition pour accueillir une unité de production de PHA, investissement de 70 millions d'euros, supposée produire 5000 t/an puis 10 000 t/an à posteriori.

6.6.1.7 Fin de vie

Les applications actuelles des PHA sont marginales, Concernant la fin de vie, les plastiques utilisés pour les applications agricoles se dégradent, les déchets médicaux ne finissent pas dans les mêmes flux de recyclage que les plastiques utilisés dans les emballages. Cependant, compte tenu de sa masse volumique (plus élevée que l'eau) et sa température de fusion (180 °C, bien plus faible que le PET), le PHA poserait des problèmes proches de ceux observés avec le PLA s'il venait à être présent dans les flux de tri traditionnels, au milieu de déchets PET (Alaerts, Augustinus, et Van Acker 2018). Les PHA ne sont pas recyclés dans les structures de valorisation existantes.

6.6.2 Esters de cellulose

6.6.2.1 Bibliométrie réalisée en juillet 2019, avec Web of Science

Tableau 53 : Choix des mots-clés sur les esters de cellulose.

Mots clés	Nombre de publications sur Web of Science
cellulose ester	24 publications dont 3 reviews, 3 comptes rendus de conférence et 1 chapitre de livre

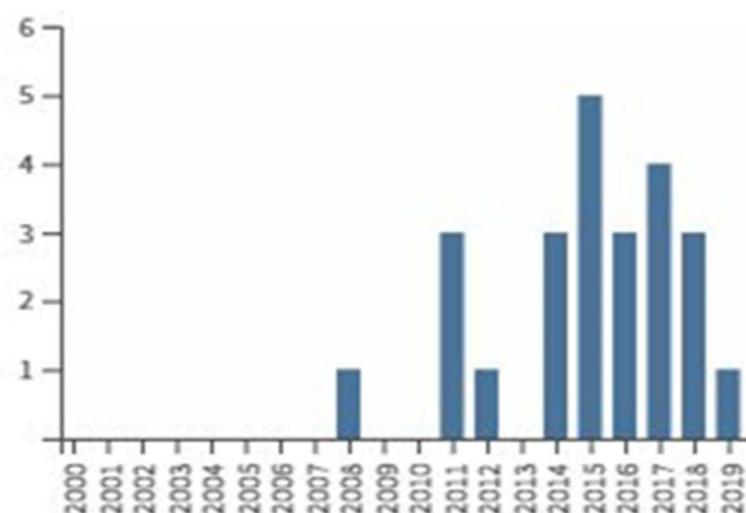
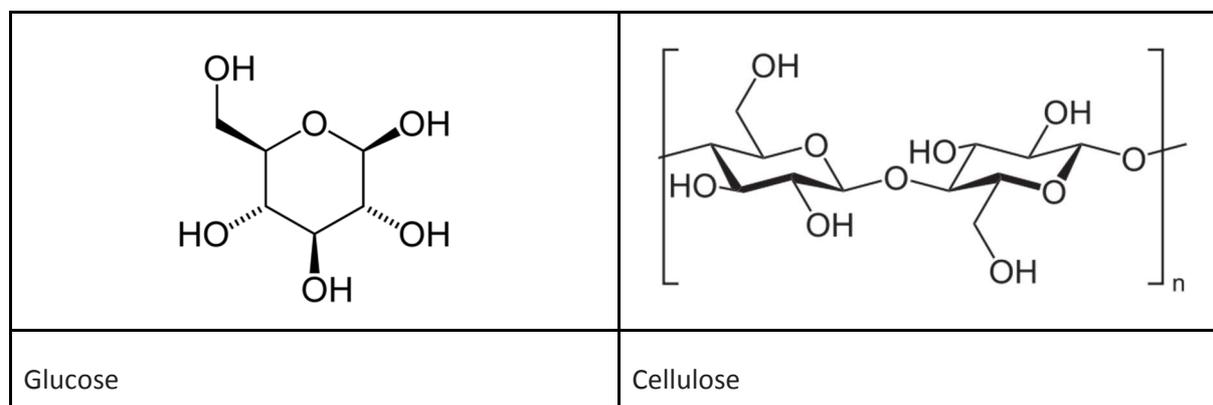


Figure 65 : Distribution des documents par année de publication sur les esters de cellulose.

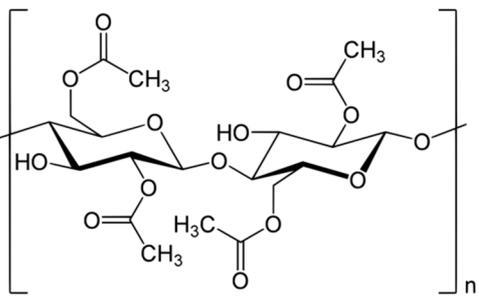
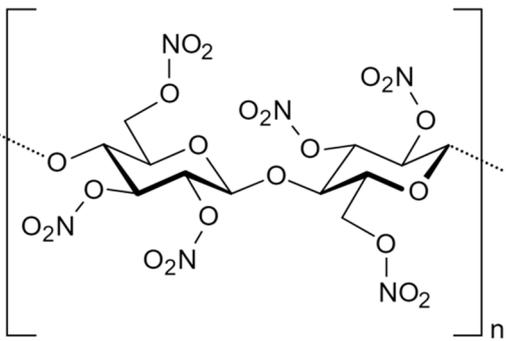
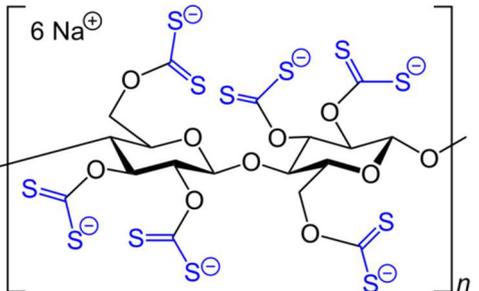
6.6.2.2 Structure du monomère et du polymère

L'acétate de cellulose est le plus commun des dérivés thermoplastiques de la cellulose. Dans l'industrie plastique, plus particulièrement dans l'industrie de l'emballage, seul l'acétate de cellulose est largement utilisé (Gélinas, 2013).

Glucose et cellulose



Ester de cellulose

	
Acétates de cellulose	Nitrate de cellulose
	
Viscose (xanthate de cellulose) ou "Cellophane"	

6.6.2.1 Origine et synthèse

La cellulose pratiquement pure est tirée principalement du cotonnier, mais également à partir du bois et de certaines algues. Son hydrolyse acide conduit au glucose. Il existe des dérivés de la cellulose comme la viscose, molécule qui se coagule au contact des acides afin d'aboutir à de la cellophane ou des fils de rayonne, ou encore de l'acétate de cellulose vendue sous le nom de soie artificielle.

L'Acétate de cellulose est obtenue par estérification de la cellulose par une ou plusieurs molécules d'acide acétique (CH_3COOH). D'autres esters sont utilisés pour les mêmes applications mais dont les conditions d'utilisations requièrent des propriétés différentes. On trouve par exemple des propionates (réaction des fonctions alcool de la cellulose avec $\text{CO-CH}_2\text{-CH}_3$) ou des acéto-butyrates (réaction des fonctions alcool avec CO-CH_3 et $\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$).

6.6.2.2 Propriétés physiques et chimiques

Les caractéristiques mécaniques de différentes celluloses sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau 54 : Présentation des principales caractéristiques des celluloses actuellement disponibles sur le marché.

	Acétate de cellulose (CA)	Acétate-Butyrate de cellulose (CAB)	Propionate de cellulose (CP)
Masse volumique [g/cm ³]	1.22 - 1.34	1.15 - 1.22	1.17 - 1.24
Tg [°C]	100 - 130	80 - 120	80 - 120
Tf [°C]	Amorphe	Amorphe	Amorphe
Module d'élasticité en traction [GPa]	0.6 - 2.8	0.4 - 1.7	0.45 - 1.4
Résistance à la traction [MPa]	13 - 67	18 - 48	14 - 50
Elongation avant rupture [%]	6 - 70	40 - 90	30 - 100
Degré de cristallinité [%]	Amorphe	Amorphe	Amorphe

Propriétés générales des esters de cellulose (sources : Baron et al., (2019) ; Jarroux, (2010); Gélinas, (2013) :

- > Bonnes résistances chimiques et aux UV
- > Bonne résistance aux huiles et graisses
- > Amorphes donc transparents
- > antistatique
- > Absorbent très facilement l'humidité pouvant entraîner des variations de dimension.

6.6.2.3 Production actuelle et usages

6.6.2.3.1 Production

Les esters de cellulose représentent moins de 1.5% de la capacité mondiale de production de polymères biosourcés et/ou biodégradables en 2018, soit moins de 30 000 tonnes (European bioplastics, 2018).

6.6.2.3.2 Produits

- > Montures de lunette, manches de pinceaux, d'outils, stylos, articles de bureau
- > Boîtiers de protection
- > Films et emballages (alimentaires en majorité), sachets d'ustensiles jetables
- > Pellicules, supports d'émulsion photographiques
- > Vernis, adhésifs
- > Filtres à cigares, cigarettes

Sources : Baron et al., (2019) ; Jarroux, (2010); Gélinas, (2013).

6.6.2.4 *Fin de vie*

Aucune donnée sur le recyclage des esters de cellulose.

La biodégradation de l'acétate de cellulose requiert la présence d'enzymes estérases, contrairement à la cellulose qui n'a besoin que d'enzymes cellulases pour se biodégrader. L'acétate peut également être modérément photodégradé. Il est possible d'augmenter significativement la cinétique de biodégradation par ajout de dioxyde de titane. La cellulose et ses dérivés sont dégradables, mais ces derniers le sont plus difficilement (Gélinas, 2013).

6.6.3 Acide polylactique (PLA)

6.6.3.1 Bibliométrie réalisée en juillet 2019, avec Web of Science

Tableau 55 : Choix des mots clés sur le PLA.

Mots clés	Nombre de résultats
PLA	321
polylactic acid	151
polylactide	163
PLA OR polylactide OR polylactic acid	407 publications dont 50 comptes rendus de conférence, 41 reviews et 12 chapitres de livre

En affinant les mots clés (combinaison AND avec les différents types de recyclage), il en résulte 11 documents publiés sur le recyclage mécanique des PLA, 6 sur le recyclage chimique, 3 sur la valorisation biologique et 30 sur la biodégradation. Ces résultats sont cohérents avec les précédents : peu d'études sont menées sur le recyclage chimique et la valorisation biologique. Dans un premier temps, le terme PLA seul est approprié, mais pour couvrir un plus large ensemble de publications reliées au PLA, et notamment à son traitement de fin de vie, il est nécessaire de le combiner avec polylactic acid et polylactide.

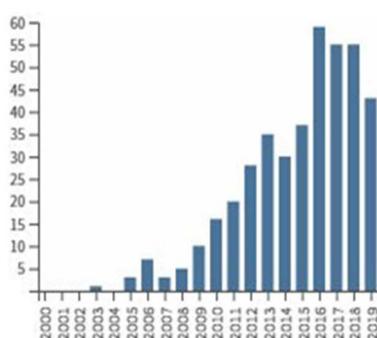


Figure 66 : Distribution des documents par année de publication sur les PLA.

6.6.3.2 Structure du monomère et du polymère

L'acide lactique est une molécule chirale. Il existe deux énantiomères, voir Figure 67. L'énantiomère L (S) qui donne du PLLA est produit à l'état naturel, même s'il est possible d'obtenir des énantiomères D (R) à l'aide de bactéries modifiées (appelés PDLA).

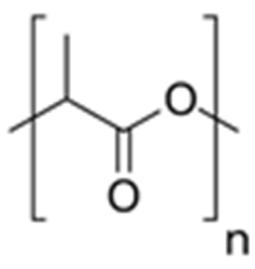
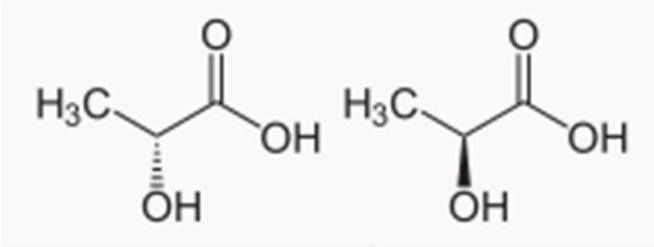
	
Poly(acide lactique) - PLA	Acide lactique : énantiomère R (à gauche) et S (à droite)

Figure 67 : Acide lactique et polymère PLA.

6.6.3.3 Origine et synthèse

L'acide lactique est issu de la production de maïs, de betterave, de tapioca ou encore de canne à sucre. Dans un premier temps, l'amidon est hydrolysé afin de produire du sucre. Il est ensuite transformé en acide lactique par fermentation.

Réaction chimique : Le glucose, l'adénosine di phosphate (ADP) et le phosphate inorganique (Pi) produisent de l'acide lactique et de l'adénosine triphosphate (ATP) :



La première voie de synthèse du PLA est présentée dans la figure ci-dessous. Cette voie de synthèse du PLA est la polycondensation directe de l'acide lactique en milieu solvant, mais il en résulte du PLA de faible masse moléculaire (Quentin 2004). L'eau de condensation est éliminée en opérant sous un vide poussé.

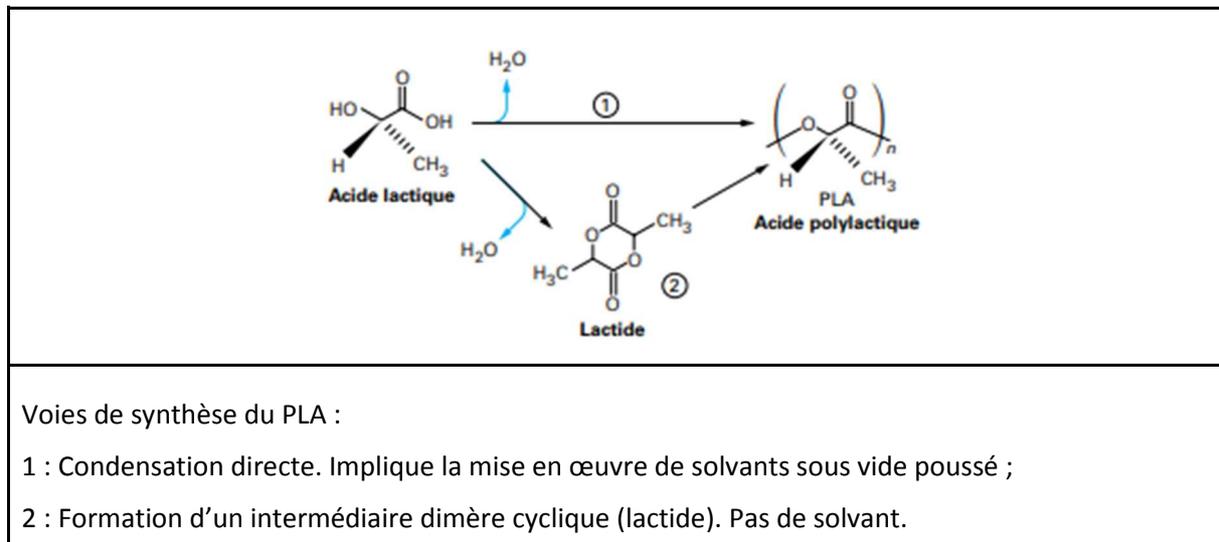


Figure 68 : Voies de synthèse de la production de polymères PLA (d'après Quentin, 2014).

La seconde voie de synthèse correspond à l'ouverture de cycle du lactide (voir Figure 69) qui permet d'obtenir des masses moléculaires plus élevées de PLA. L'acide polylactique est polymérisé en oligomères, puis ces oligomères sont dépolymérisés en dimères cycliques : des lactides. On obtient un lactide cyclique par condensation de deux molécules d'acide lactique. Les lactides sont ensuite

polymérisés par ouverture de chaîne (ROP : Ring Opening Polymerization) en présence d'un catalyseur et dans certains cas d'un amorceur. Le catalyseur le plus intéressant et utilisé est l'octanoate d'étain SnOct2 (Quentin 2004). Lors de l'étape d'amorçage, celui-ci réagit avec un alcool pour former un alcoolate d'étain. Cette voie est la voie de synthèse de la plupart des PLA commerciaux (Quentin 2004; Penu et Helou 2017). Cette polycondensation par ouverture du cycle conduit aux polymères D et L en différentes proportions, en fonction des paramètres d'élaboration utilisés. Les polymères riches en motifs L (clockwise) sont cristallins, ceux qui sont riches en isomères D (15 %) peuvent être amorphes.

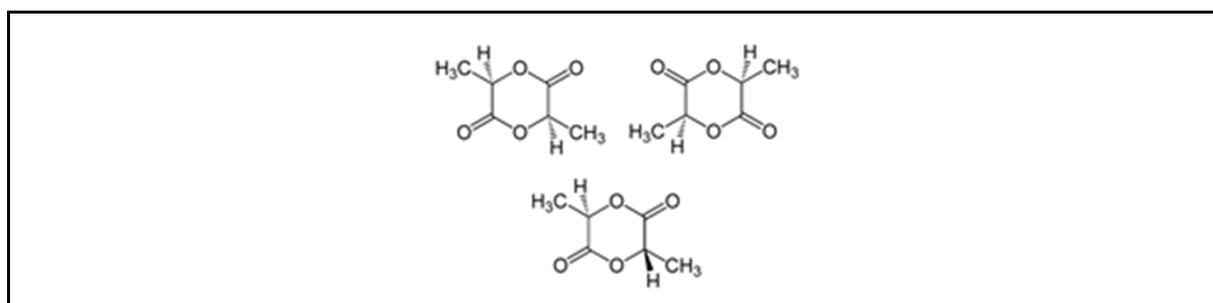


Figure 69 : Stéréo-isomères du lactide (diester cyclique de l'acide lactique) D-lactide, L-lactide, méso lactide.

6.6.3.4 Propriétés physiques et chimiques

Les caractéristiques mécaniques des PLA sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau 56 : Présentation des principales caractéristiques des PLA actuellement disponibles sur le marché.

Caractéristiques	PLA	Source
Masse volumique [g.cm ⁻³]	1.21-1.25	Biron, 2014
Tg [°C]	50-60	Penu et al., 2017
Tf [°C]	130-175	Penu et al., 2017
Module d'élasticité en traction [GPa]	2.6-3.8	Biron, 2014
Résistance à la traction [MPa]	41-62	Biron, 2014
Elongation avant rupture [%]	2.5-11	Biron, 2014
Taux de cristallinité du PLLA [%]	37	Wertz, 2016

Propriétés générales du PLA (sources : Greene 2007; Penu et Helou 2017) :

- > Brillant et Transparent ;
- > Insoluble dans l'eau ;
- > Soluble dans le THF, le chloroforme et le dichlorométhane ;
- > Perméabilité à l'oxygène (23 °C, 0% d'humidité relative) : 100-800 cm³/m² par jour ;
- > Perméabilité à l'eau (38 °C, 90% d'humidité relative) : 80-200 g/m² par jour ;
- > Non toxique.

Informations complémentaires sur le PLA

Les polymères composés à 100% de PDLA ou de PLLA sont semi cristallins, un mélange des deux (15% de PDLA) peut conduire à une structure amorphe (Penu et al., 2017). La diminution de la teneur en PDLA permet l'apparition de cristaux de PLA avec des températures de fusion pouvant atteindre 180°C pour les PLLA.

6.6.3.5 Production actuelle et usages

6.6.3.5.1 Production

En 2018, le PLA représente 10.3% de la capacité mondiale de production de polymères biosourcés et/ou biodégradables, soit environ 217 000 tonnes (European bioplastics, 2018).

Les principaux types de grades de PLA commerciaux sont :

- PLLA à base de minimum 99,5 % d'unités monomères L ;
- PLA standard contenant un mélange de 85-99,5 % d'unités monomères L et d'unités monomères D ;
- PDLA à base de 100 % d'unités monomères D ;
- Stéréocomplexe composé de 50 % de PLLA et de 50 % de PDLA (température de fusion des cristaux autour de 230°C)

Les principaux producteurs de PLA sont Natureworks (EU, 150 000 tonnes par an), Total Corbion PLA depuis décembre 2018 (siège au Pays Bas et production en Thaïlande, 75 000 tonnes par an).

6.6.3.5.2 Usage

60% du volume de PLA est utilisé dans l'emballage alimentaire et les couverts et barquettes jetables. Ses propriétés de perméabilité à l'eau le rendent intéressant pour les films alimentaires. Le PLA est également utilisé comme fibres textiles et prothèses biocompatibles (Penu et al., 2017). Des additifs de nucléation sont ajoutés pour augmenter la résistance à la température.

Le recyclage du PLA est très peu développé en raison de la taille limitée du marché et de la quantité insuffisante de gisements.

De plus, les séparateurs optiques des tapis de tri ne sont pas toujours capables de le différencier du PET, alors que son recyclage est généralement incompatible avec le recyclage du PET sans adaptation technique coûteuse. Le recyclage mécanique du PLA avec le PET pose donc plusieurs problèmes (Alaerts, Augustinus, et Van Acker 2018) :

- La différence entre les températures de transition vitreuse entraîne une baisse de la transparence lors du traitement PET ;

- Le recyclage mécanique du PET peut être gêné par la présence de PLA qui fond à une température très inférieure à celle du PET. A la température de fusion du PET, le PLA se dégrade (rupture des chaînes, libération de groupe fonctionnels et phénomène de jaunissement du PET), et cela peut conduire à l'agglomération des paillettes ;
- Les pastilles de PLA peuvent s'agglomérer autour des pastilles de rPET et gêner son recyclage !
- Le recyclage chimique (dépolymérisation) :
 - 1) par hydrolyse : production d'acide lactique qui peut être réutilisé ;
 - 2) alcoolyse : formation d'esters utilisés ensuite comme solvants industriels. L'usine de production de Total Corbion en Thaïlande possède également une unité de dépolymérisation du PLA. L'entreprise Carbios a développé en 2017 un procédé enzymatique rapide permettant la valorisation de déchets de PLA (<https://carbios.fr>).
- Autre voie : le back biting (réaction inverse de la synthèse par ouverture de cycle) : dépolymérisation thermique en présence de catalyseurs.

6.6.4 Polybutyrate ou polybutylène adipate téréphtalate (PBAT)

6.6.4.1 Bibliométrie réalisée en juillet 2019, avec Web of Science

Tableau 57 : Choix des mots-clés sur le PBAT.

Mots clés	Nombre de publications sur Web of Science
PBAT	19
Polybutylene adipate terephthalate	2
PBAT OR Polybutylene adipate terephthalate	19 publications dont 3 comptes rendus de conférence

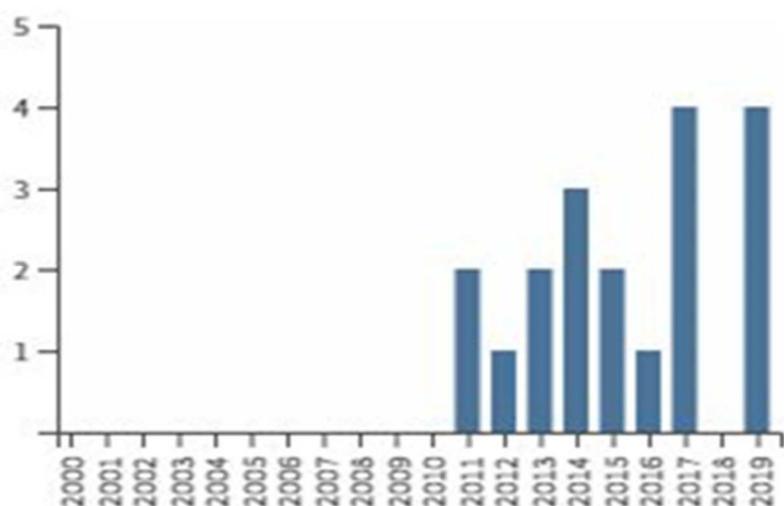


Figure 70 : Distribution des documents par année de publication sur les PBAT.

6.6.4.2 Structure du monomère et du polymère

Le PBAT (cf. Figure 71) est un copolyester semi-aromatique biodégradable qui peut être facilement modelé et transformé. Ses propriétés sont similaires à celles du PE et il peut donc être utilisé pour les mêmes applications.

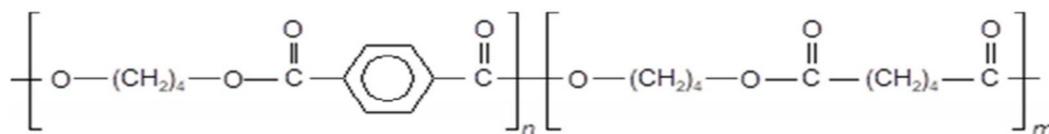


Figure 71 : Formule chimique du polybutylène adipate téréphtalate (PBAT) (de Carvalho, Nascimento Filho, et Diniz 2018).

6.6.4.3 Origine et synthèse

Le polyester d'acide adipique est synthétisé par polycondensation des monomères d'acide adipique $C_6H_{10}O_4$ et de 1,4 butanediol $C_4H_{10}O_2$ avec formation d'eau. La longueur des chaînes est contrôlée par un excès de diol lors de la réaction.

Le polyester de dimethyl terephthalate DMT est synthétisé par polycondensation de DMT $C_{10}H_{10}O_4$ avec du 1,4 butanediol avec formation de méthanol (P. Zhao et al. 2010).

Le PBAT est un plastique pétrosourcé peut être produit (de Carvalho, Nascimento Filho, et Diniz 2018) avec Le tetrabutoxytitanium (TBOT) comme catalyseur. Il en résulte un copolymère aléatoire, dont la répétition des monomères ne peut pas être contrôlée (P. Zhao et al. 2010).

6.6.4.4 Propriété physiques et chimiques

Les caractéristiques mécaniques du PBAT sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau 58 : Présentation des principales caractéristiques des PBAT actuellement disponibles sur le marché.

Caractéristiques	PBAT	Sources
Masse volumique (Eastman Eastar Bio 14 766) [g/cm ³]	1.21	
Tg [°C]	-30	Carvalho, 2019
Tf [°C]	110-120	
Module d'Young [GPa]	0.04	
Résistance à la traction [MPa]	>84	
Elongation avant rupture [%]	>200	
Taux de cristallinité du PBAT [%]	10-15	

Propriétés du PBAT

- > Polymère thermoplastique hydrophile
- > Haute flexibilité
- > Forte résilience
- > Faibles propriétés de barrière à la vapeur d'eau : 12.8 g mm/m² par jour

(de Carvalho, Nascimento Filho, et Diniz 2018; Sangroniz et al. 2019)

Informations complémentaires sur le polymère

Du fait de l'absence d'une structure ordonnée (structure aléatoire), le PBAT ne peut pas atteindre des forts taux de cristallinité (de Carvalho, Nascimento Filho, et Diniz 2018).

6.6.4.5 Production actuelle et usages

6.6.4.5.1 Production dans le monde

En 2018, le PBAT représente 7.2% de la capacité mondiale de production de polymères biosourcés et/ou biodégradables, soit environ 150 000 tonnes (European bioplastics). Les principaux producteurs de PBAT sont BASF (sous les noms EcoflexR et EcovioR), Bio-Fed en Allemagne, Jinhui Zhaolong (EcoWorld), la société américaine Eastman Chemical (Eastar Bio) et Novamont (sous le nom de Origo-Bi) en Italie.

6.6.4.5.2 Produits

Le PBAT est commercialisé principalement sous forme de films plastiques et d'emballages alimentaires. Sa grande flexibilité et sa biodégradabilité en font un bon additif pour les plastiques rigides biodégradables. On le trouve souvent combiné à du PLA et de l'amidon.

6.6.4.6 Fin de vie

Il n'existe pas de filière spécifique pour ce plastique : s'il est séparé en centre de tri, il est orienté vers la filière d'incinération. Le PBAT est potentiellement biodégradable et compostable. La biodégradation du PBAT à 58°C après 45 jours est d'environ 67% dans un compost de fumier, de 45% dans un compost de déchets de cuisine et de 34% dans un compost de résidus de jardin (Kijchavengkul et al. 2010).

6.6.5 Polybutylène succinate (PBS)

6.6.5.1 Bibliométrie réalisée en juillet 2019, avec Web of Science

Tableau 59 : Choix des mots-clés sur le PBS.

Mots clés	Nombre de publications sur Web of Science
PBS	46
Polybutylene succinate	13
PBS OR Polybutylene succinate	50 publications dont 4 reviews, 1 compte rendu de conférence et 2 chapitres de livre

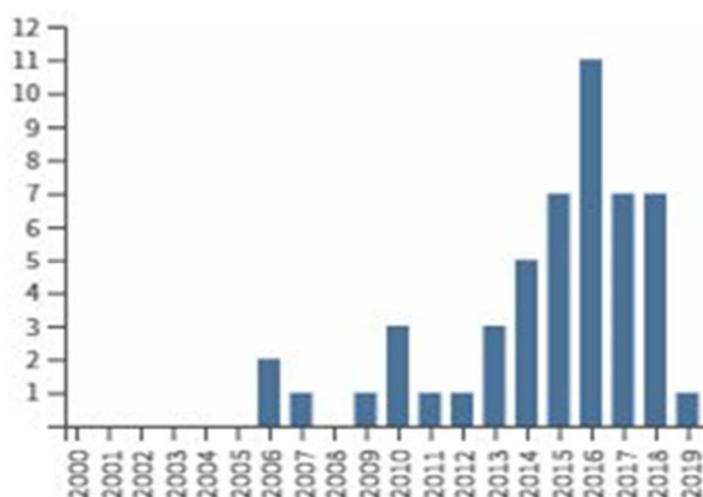


Figure 72 : Distribution des documents par année de publication sur les PBS.

6.6.5.2 Structure du monomère et du polymère

Le PBS est un polyester à l'origine issu de ressources fossiles, mais qui peut aujourd'hui provenir de ressources renouvelables à 100%, comme le glucose et le saccharose. Ce matériau est utilisé dans des domaines très divers tels que l'emballage, la médecine et l'agriculture. Le polybutylène succinate $(C_3H_{12}O_4)_n$ est produit à partir des monomères d'acide succinique et de 1,4 butanediol (cf. Figure 73).

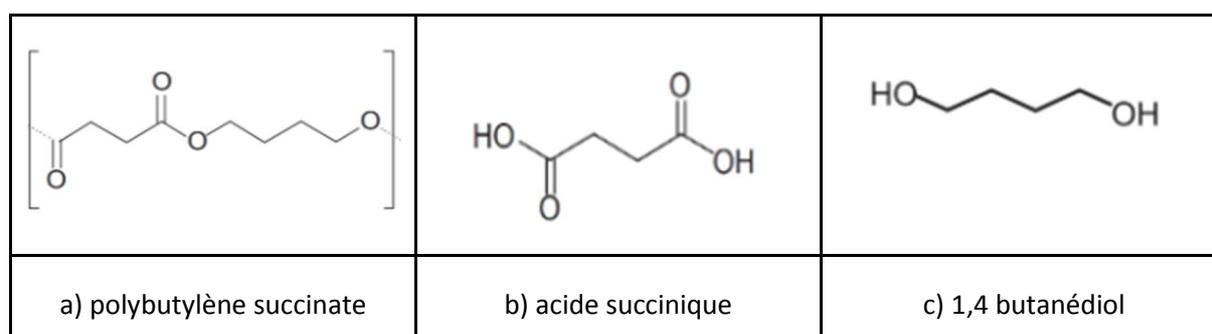


Figure 73 : Présentation du PBS et les deux principaux monomères utilisés pour sa synthèse.

6.6.5.3 Origine et synthèse

De façon conventionnelle, l'acide succinique est produit par hydrogénation d'anhydride maléique. Les monomères d'origine fossile sont les plus couramment utilisés mais des alternatives ont été étudiées pour remplacer l'un ou les deux réactifs. En particulier, l'acide succinique peut être produit à partir d'amidon (issu de la canne à sucre par exemple), de glucose ou de cellulose par fermentation avec des levures ou bactéries. Pour le 1,4-butanediol une voie d'obtention à partir de biosourcé peut être l'hydrogénation de l'acide succinique biosourcé (Freyermouth 2015).

Différentes voies de synthèse de ce polymère existent (Adamopoulou, Papaspyrides, et Vouyiouka 2012) :

- Par transestérification/estérification en deux étapes : réaction du diméthyle succinate avec le butanediol en présence d'un catalyseur, puis polycondensation à l'état fondu ou en solution ;
- Par polymérisation directe, basée sur la stœchiométrie des réactifs (diacides et diols) en présence d'un catalyseur ;
- Par condensation puis extension de chaîne ;
- Par polymérisation enzymatique ;
- Par polyestérification directe sous microondes.

6.6.5.4 Propriétés physiques et chimiques

Les caractéristiques mécaniques du PBS sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau 60 : Présentation des principales caractéristiques des PBS actuellement disponibles sur le marché.

Caractéristiques	PBS	Sources
Masse volumique (g/cm ³)	1,23 1,26 (Bionolle)	(Wyart 2007) Adamopoulou, 2012
Tg [°C]	-45 à -10 -32 (Bionolle)	Wyart, 2007 Adamopoulou, 2012
Tf [°C]	90 à 120	Wyart, 2007
Module en flexion (MPa)	470	Wyart, 2007
Résistance à la traction (MPa)	21-57 (Bionolle)	Adamopoulou, 2012
Elongation avant rupture (%)	230-700 (Bionolle linéaire)	Adamopoulou, 2012
Taux de cristallinité du PBS [%]	35-45	(Chivrac 2012)

Propriétés du PBS

- > Matériau blanc sans odeur
- > Polymère thermoplastique
- > Insoluble dans l'eau
- > Soluble dans le chloroforme et le HFIP, les oligomères sont solubles dans le THF
- > Perméabilité à l'oxygène : 281 cm³/m² jour bar (PBS sous le nom de Bionolle)
- > Faible perméabilité au CO₂ : 2867 cm³/m² jour bar (PBS sous le nom de Bionolle)
- > Facilité d'impression
- > Contact avec les produits alimentaires autorisés.

Sources : (Siracusa et al. 2008)

6.6.5.5 Production actuelle et usages

6.6.5.5.1 Production

En 2018, le PBS représente 4.6% de la capacité mondiale de production de polymères biosourcés et/ou biodégradables, soit environ 100 000 tonnes (European bioplastics, 2018).

Tableau 61 : Producteurs de PBS et copolymères dans le monde (Adamopoulou, Papaspyrides, et Vouyiouka 2012).

Manufacturer	Product
Hexing Chemical, China	PBS and copolymers
Bioamber	Renewable modified PBS (mPBS)
Xinfu Pharmaceutical, China	PBS, PBSA
Jinfa Tech, China	PBSA
Anqing Hexing Chemical Co , China	PBS
BASF, Germany	Ecoflex
Eastmann, USA	East Bio
Showa, Japan	Bionolle
Mitsubishi Chemical, Japan	GS Pla
Mitsubishi Gas chemicals, Japan	Iupec
Nippon Shokubai, Japan	Lunare
Ube, Japan	ETERNACOLL 3050
Ire Chemical, Korea	Enpol
SK Chemicals	Skygreen

6.6.5.5.2 Produits

Les propriétés mécaniques du PBS sont similaires à celles des polymères les plus utilisés. En 2003, 50% de la production totale de PBS était utilisée dans l'agriculture comme films plastiques principalement (paillage plastique, serres) pour ses propriétés de biodégradabilité et 25% dans le packaging. En 2020, le pourcentage dans le secteur du packaging atteindrait 57,5% (Adamopoulou, Papaspyrides, et Vouyiouka 2012).

6.6.5.6 *Fin de vie*

- Recyclage mécanique : ce recyclage est limité ;
- Recyclage chimique : le PBS est facilement hydrolysable en présence d'eau et se décompose en monomères comme les acides organiques et polyols ;
- Incinération : ne génère pas d'acides ou gaz toxiques.

(Adamopoulou, Papaspyrides, et Vouyiouka 2012)

6.6.6 Polycaprolactone (PCL)

6.6.6.1 Bibliométrie réalisée en juillet 2019, avec Web of Science

Tableau 62 : Choix des mots-clés sur la PCL.

Mots clés	Nombre de publications sur Web of Science
PCL	35
Polycaprolactone	29
PCL OR Polycaprolactone	47 publications dont 4 reviews, 5 comptes rendus de conférence et 4 chapitres de livre

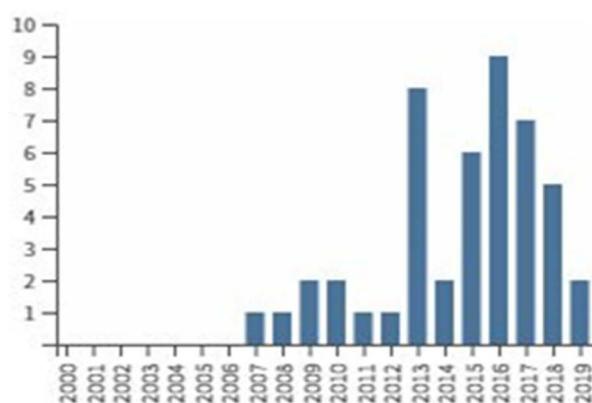
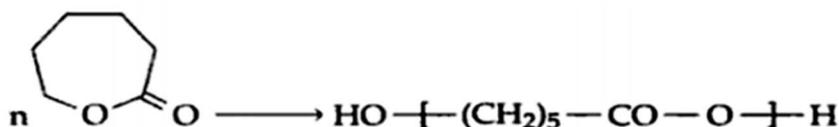


Figure 74 : Distribution des documents par année de publication sur les PCL.

6.6.6.2 Structure du monomère et du polymère

La polycaprolactone (PCL) est un polyester aliphatique semi cristallin thermoplastique biodégradable. Ce polyester est compatible avec un grand nombre de polymères thermoplastiques et peut être utilisé comme additif ou plastifiant pour améliorer la flexibilité (Polymer Properties database), ainsi que dans le domaine de l'emballage (Guirous 2011). La polycaprolactone est majoritairement obtenue par ouverture du cycle d'un monomère tel que la caprolactone.



ϵ - caprolactone

poly (ϵ -caprolactone)

Figure 75 : Formules chimiques du monomère de ϵ - caprolactone et de la poly (ϵ - caprolactone) (Guirous, 2011).

6.6.6.3 Origine et synthèse

Le monomère le plus utilisé pour produire la PCL est la caprolactone, obtenue par la réaction de Bayer Villiger avec la cyclohexanone. Les monomères peuvent aussi provenir de ressources renouvelables comme le propanediol produit par fermentation du glycérol, ou l'acide succinique produit par fermentation de carbohydrates (glucose, fructose, maltose) (Guirous, 2011).

La PCL est généralement synthétisée par ouverture de cycle avec un catalyseur. Cette méthode est efficace d'un point de vue thermodynamique, elle permet de contrôler l'architecture et la masse molaire des polymères (Guirous, 2011). L'ouverture du cycle est provoquée par la présence d'un hétéroatome dans l'anneau et conduit à la propagation. Les catalyseurs utilisés sont des métaux tels que l'aluminium, le zinc, l'étain.

Cette polymérisation peut s'effectuer par voie chimique (cationique, anionique, coordination insertion), par voie enzymatique ou par voie électrochimique.

Une autre voie de synthèse existe, la polycondensation, mais elle est peu utilisée car les temps de réaction sont longs et les masses molaires faibles (quelques milliers) (Guirous, 2011). Elle s'effectue par condensation de l'acide hydroxycaproïque (César et al. 2009).

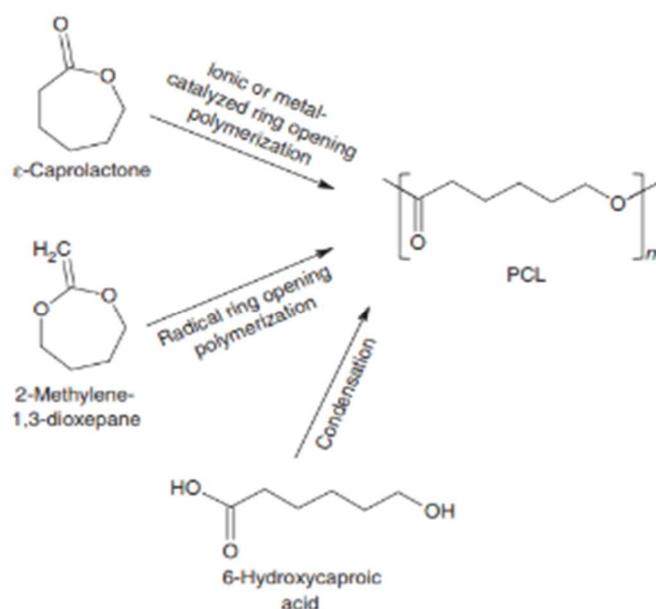


Figure 76 : Voies de synthèse de la PCL, par ouverture de cycle avec un catalyseur à partir de la ϵ -caprolactone, par ouverture de cycle avec un radical et par polycondensation (Polycaprolactone).

6.6.6.4 Propriétés physiques et chimiques

Les caractéristiques de la PCL sont présentées dans le tableau de la page suivante.

Tableau 63 : Présentation des principales caractéristiques des PCL actuellement disponibles sur le marché.

Caractéristiques	PCL	Sources
Masse volumique à 23°C [g.cm ⁻³]	1.145	(Castelan 2010)
Tg [°C]	-66	
Tf [°C]	60	
Module d'élasticité en traction [MPa]	435	
Résistance à la traction (5,08cm/min) [MPa]	24,8	
Allongement à la rupture (5,08cm/min) [%]	800	
Taux de cristallinité du PCL [%]	67-68	Guirous (2011)

Propriétés de la PCL

- > Hydrophobe
- > Perméabilité à la vapeur d'eau à 25°C : 177 g/m²/jour (Solvay CAPA 680)
- > Insoluble dans l'eau
- > Biocompatible et non toxique
- > Soluble dans le chloroforme, le dichlorométhane, le benzène, le toluène
- > Peu soluble dans l'acétone, l'acétate d'éthyle
- > Insoluble dans les alcools, les huiles, l'éther diéthylique
- > Miscible avec le PVC et le polycarbonate
- > Masse volumique : 1,11 g/cm³

(Sources ; Solvay CAPA 680); Guirous 2011 ; Raquez et al, 2012).

6.6.6.5 Production actuelle et usages

6.6.6.5.1 Production dans le monde

En 2018, la PCL représente moins de 1.5% de la capacité mondiale de production de polymères biosourcés et/ou biodégradables, soit moins de 30 000 tonnes (European bioplastics, 2018).

6.6.6.5.2 Produits

La PCL est utilisée dans le domaine de la chimie industrielle comme additif pour améliorer les propriétés d'utilisation de certaines résines, comme plastifiant dans les emballages et les adhésifs (Guirous 2011). Sa température de fusion faible lui permet d'être facilement façonné, ce qui en fait un bon matériau pour les impressions 3D (Polymer Properties database). On trouve aussi du PCL dans le domaine du biomédical et de l'agriculture (films pour emballage) (Guirous 2011).

La polycaprolactone est commercialisée sous le nom de Shapelock (EU), Polymorph (RU), Instamorph, PlastiMake en Australie, et Friendly Plastic (Material sample shop).

On peut également copolymériser la caprolactone avec le lactide pour obtenir des matrices flexibles avec une faible cristallinité, ce qui favorise la biodégradation. Le tableau suivant donne des propriétés de polymères et copolymères d'acide lactique avec la caprolactone.

Tableau 64 : Propriétés des polymères et copolymères d'acide lactique et de caprolactone.

Polymères/copolymères	Cristallinité	Point de fusion (°C)	Matériau	Vitesse de dégradation
100 % D,L-lactide	Faible	53	Vitreux	Moyenne
100% caprolactone	Elevé	60	Dur	Lente
50/50 copolymère	Non	Non	Caoutchouteux	Rapide
25/75 caprolactone/lactide	Non	Non	Elastomère	Moyenne
15/85 caprolactone/lactide	Faible	133	Dur	Moyenne
10/90 caprolactone/lactide	moyenne	151	Vitreux	Moyenne

6.6.6.6 Fin de vie

6.6.6.6.1 Biodégradation

Les cinétiques de biodégradation des PCL dépendent de leur taux de cristallisation, de leur masse moléculaire et de la morphologie du polymère. Sa dégradation commence par la diffusion de l'eau dans les parties amorphes. Les liaisons ester sont ensuite cassées par réaction d'hydrolyse (dans la partie amorphe puis cristalline). La réaction est auto-catalysée par les acides carboxyliques formés lors de l'hydrolyse et peut aussi être catalysées par des enzymes.

6.6.6.6.2 Recyclage

Les Gisements de PCL sont trop faibles pour développer une filière de recyclage.

6.6.7 Polyéthylène biosourcé (PE)

6.6.7.1 Bibliométrie réalisée en juillet 2019, avec Web of Science

Tableau 65 : Choix des mots-clés sur le PE biosourcé.

Mots clés	Nombre de publications sur Web of Science
PE	4
Polyethylene	196
PE OR polyethylene	197 publications dont 25 reviews, 26 comptes rendus de conférence et 8 chapitres de livre

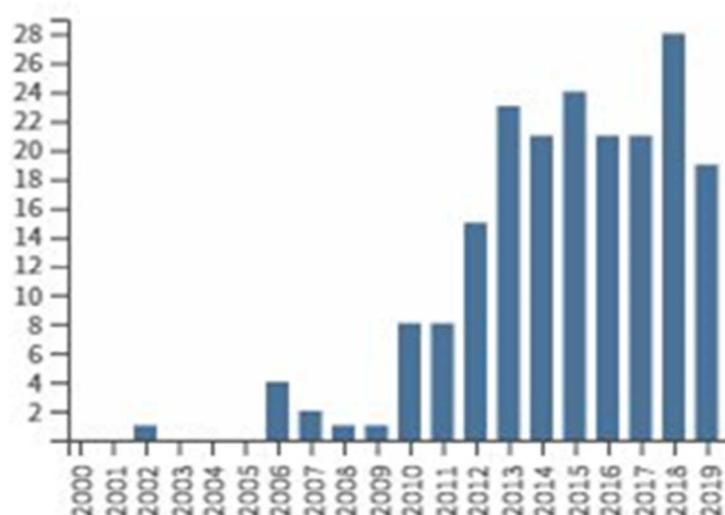


Figure 77 : Distribution des documents par année de publication sur les PE biosourcés.

6.6.7.2 Structure du monomère et du polymère

L'éthylène est une molécule achirale. Le polymère issu de sa polymérisation, le polyéthylène, existe sous cinq formes :

- Haute densité ou High Density en anglais (PEHD ou HDPE) : structure linéaire ;
- Basse densité ou Low Density en anglais (PEBD ou LDPE) : structure ramifiée ;
- Linear Low-Density Polyethylene (LLDPE);
- High Molecular Weight HMW-;
- Ultrahigh Molecular Weight UHMW.

Le polyéthylène se retrouve en majorité sous sa forme HDPE et LDPE. Ses autres formes étant des sous-ensembles. Par exemple, le Linear Low Density PolyEthylene (LLDPE) est un polyéthylène basse densité muni de "courtes branches" tandis que le LDPE présentera plutôt des branches longues.

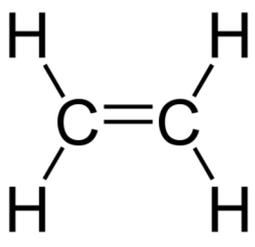
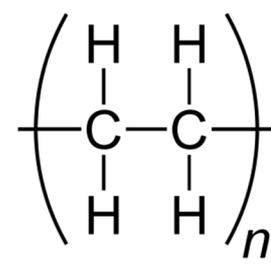
	
Monomère éthène (ou éthylène)	Polyéthylène

Figure 78 : Formule chimique du polyéthylène et de son monomère.

6.6.7.3 Origine et synthèse

6.6.7.3.1 Pétrosourcé

L'éthylène pétrosourcé s'obtient à partir des gaz naturels riches en éthane aux Etats-Unis ou par ou des distillats légers du pétrole (naphta) en Europe. L'éthène est récupéré de ces sources puis converti en éthylène par vapocraquage (Gélinas, 2013).

6.6.7.3.2 Biosourcé

Le polyéthylène biosourcé est produit à partir de la fermentation du glucose générant de l'éthanol. Ce glucose est extrait principalement de la canne à sucre, du maïs, de la betterave à sucre et de la canne à sucre. Elle est ainsi principalement utilisée pour la production industrielle. On effectue l'extraction des sucres par pression puis à la fermentation et à la distillation de celui-ci pour obtenir de l'éthanol. L'éthanol est déshydraté à l'aide de catalyseurs à une certaine température afin d'en produire de l'éthylène et de l'eau. Enfin on sépare l'éthylène avant de procéder à la polymérisation (Gélinas, 2013).

6.6.7.3.3 Synthèse

Le polyéthylène polymérise par polymérisation en chaîne de l'éthylène.

Le polyéthylène basse densité (LDPE) est issu de l'homopolymérisation radicalaire de l'éthylène. Les centres actifs sont des radicaux, très réactifs, dont une forte proportion pourra effectuer un transfert de chaîne : une chaîne en croissance peut transmettre son activité à une autre chaîne polymère, laquelle va alors être capable de former des ramifications. Ces ramifications sont caractéristiques du polyéthylène basse densité.

Le polyéthylène haute densité (HDPE) est principalement issu de l'homopolymérisation ionique. Les espèces ioniques ne réagissant pas entre elles, la terminaison est très lente voire inexistante dans ce mode de polymérisation. Il n'y a alors quasiment pas de ramification et on obtient des chaînes linéaires, caractéristiques du polyéthylène haute densité.

6.6.7.4 Propriétés physiques et chimiques

6.6.7.4.1 Basse densité

- > semi-opaque, blanchâtre
- > souple, flexible et dur même à basses températures
- > Faible résistance thermique
- > Bonne résistance chimique mais peut se rompre sous charges
- > Faible résistance aux UV (dans son état non modifié)

> Faibles propriétés de protection hormis avec l'eau

6.6.7.4.2 Haute densité

> semi-opaque, blanchâtre

> nombreuses propriétés similaires au PE basse densité

> nettement plus rigide que le PEBD

> meilleure résistance chimique que PEBD

> Résistance aux impacts élevée, cependant moins que le PEBD

> Bonnes propriétés électriques notamment à hautes fréquences, cependant inférieures au PEBD

> Meilleure propriétés de protection, restent néanmoins peu remarquables

6.6.7.5 Production actuelle et usages

6.6.7.5.1 Production dans le monde

En 2018, le PE d'origine biosourcée représente 9,5% de la capacité mondiale de production de polymères biosourcés et/ou biodégradables, soit près de 200 000 tonnes (European bioplastics, 2018).

6.6.7.5.2 Usages

PE Basse densité

> revêtements chimiquement résistants

> Films d'emballage

> Isolation des câbles d'emballage, âme des câbles UHF

PE Haute densité

> conteneurs, réservoirs d'essence

> bouteilles alimentaires obtenues par soufflage

> tuyaux, tubes et profilés

> films d'emballages

6.6.7.6 Fin de vie

6.6.7.6.1 Recyclage mécanique

Le polyéthylène est actuellement recyclé dans les filières traditionnelles, il est en majorité recyclé par traitement mécanique. Il peut être trié manuellement par des opérateurs, par technique de flottaison ou infrarouge.

6.6.7.6.2 Autres voies potentielles pour la fin de vie

De récentes études présentent de nouvelles voies de traitement de fin de vie, telle que la dégradation de ce plastique en carburant liquide et en cire. Enfin, ce plastique peut également être converti en carburant pour fournir de l'énergie.

6.6.8 Polyéthylène 2,5-furandicarboxylate ou Polyethylene Fuoranate (PEF)

6.6.8.1 Bibliométrie réalisée en juillet 2019, avec Web of Science

Tableau 66 : Choix des mots-clés sur le PEF.

Mots clés	Nombre de publications sur Web of Science
PEF	23
Polyethylene furanoate	7
PEF OR Polyethylene furanoate	23 publications dont 3 reviews et 1 compte rendu de conférence

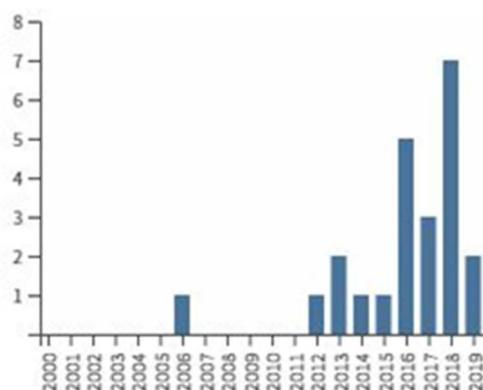


Figure 79 : Distribution des documents par année de publication sur les PEF.

6.6.8.2 Structure du monomère et du polymère

Acide 2,5-Furandicarboxylique (FDCA)	Ethylene glycol

Figure 80 : Formule chimique du PEF et de ses monomères.

6.6.8.3 Origine et synthèse

Origine du monomère principal

L'acide 2,5-Furandicarboxylique est principalement issu de la fermentation de dérivés hexoses et notamment de fructoses. Il peut être synthétisé de différentes manières :

- Déshydratation des dérivés hexoses
- Oxydation de composés furanes (2,5-disubstituted furans)
- Conversion catalytique de dérivés furanes

Les fermentations alcooliques nécessitent des températures et pressions très fortes, solvants organiques, oxydants, catalyseurs en sels métalliques (chers ou polluants), bien que des recherches sont en cours pour synthétiser cet acide dans des conditions moins impactantes (Rajesh et al. 2018).

Synthèse du polymère

Le PEF peut être obtenu par polycondensation de l'acide 2,5-Furandicarboxylique et de l'éthylène glycol. Il peut également être produit par ouverture de cycles d'oligomères cycliques (Rosenboom et al. 2018).

6.6.8.4 Propriétés physiques et chimiques

Les caractéristiques du PEF sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau 67 : Présentation des principales caractéristiques du PEF, et du PET.

	<i>PEF</i>	<i>PET</i>	<i>Source</i>
Masse volumique [g/cm ³]	1.43	1.36 - 1.40	<i>Avalon industries www.avalon-industries.com Biron, 2014</i>
Tg [°C]	84 - 90	80	<i>Avalon industries Biron, 2014</i>
Tf [°C]	195 - 265	250 - 270	<i>Avalon industries Biron, 2014</i>
Module d'élasticité en traction [GPa]	3 - 3.5	2.1 - 3.1	<i>Avalon industries Biron, 2014</i>
Résistance à la traction [MPa]	ND	42	<i>Biron, 2014</i>
Elongation avant rupture [%]	ND	70	<i>Biron, 2014</i>
Degré de cristallinité [%] (dans le commerce)	ND		

Propriétés du PEF

- > 100% biosourcé ;
- > Propriété barrière à O₂ 6 fois supérieure au PET ;
- > Propriété barrière à CO₂ et H₂O 2 fois supérieure au PET ;
- > Peut réduire de près de 50% la consommation d'énergie non-renouvelable pour la fabrication, en comparaison avec PET ;
- > Réduit de près de 50% les émissions de gaz à effet de serre pour la fabrication, en comparaison avec PET.

(Source : Hatti-Kaul et al. 2020)

6.6.8.5 *Production actuelle et usages*

6.6.8.5.1 Production

Le PEF n'est pas encore actuellement commercialisé. Aujourd'hui, quelques grands groupes tels que Coca-Cola soutiennent des projets de développement de filières de production de PEF, notamment Avantium (<https://www.avantium.com>) (en partenariat avec Synvina, <https://www.synvina.com>), entreprise néerlandaise qui lance la construction d'une usine pour le PEF d'ici 2023.(Alaerts, Augustinus, et Van Acker 2018)

6.6.8.5.2 Usages

Il n'existe très peu de produits en PEF sur le marché actuel. Ses propriétés à la fois très similaires mais légèrement supérieures au PET font de lui un candidat pour le substituer dans certaines applications. Il pourrait faire son apparition en premier lieu sur le marché des bouteilles, emballages multicouches et emballages alimentaires.

6.6.8.6 *Fin de vie*

Le produit n'étant pas encore commercialisé, il n'a pas encore sa place dans les filières de fin de vie. Cependant, compte tenu des propriétés barrières exceptionnelles de ce matériau, il est fort probable que sa mise en place sur le marché s'opère à très grande vitesse, lui assurant sa place dans de futurs flux de recyclages (Alaerts et Al., 2018).

Des recherches sur l'impact du PEF sur les produits en PET recyclés suggèrent qu'une contamination du PET par le PEF à hauteur de 2% n'a aucun impact négatif (sur le produit recyclé) pour ce qui est de ses propriétés, sa qualité, sa couleur et sa transparence. On note en outre un impact nul sur la transparence du PET contaminé par le PEF à hauteur de 5%, ce qui laisse supposer que PET et PEF sont miscibles à l'état solide en de telles proportions (Alaerts et Al., 2018).

Synvina prévoit de faire recycler ses bouteilles en PEF directement avec les bouteilles en PET. A posteriori, si nécessaire, un flux destiné uniquement au PEF sera instauré, le séparant des bouteilles en PET via des appareils de tri optique (Synvina, <https://www.synvina.com>).

7 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 2ACR. 2018. « Comprendre les plastiques pour les rendre plus circulaires ». Association Alliance Chimie Recyclage - 2ACR.
- Abou-Zeid, D M, RJ Muller, et W D Deckwer. 2001. « Degradation of natural and synthetic polyester under anaerobic conditions ». *Journal of Biotechnology* 86: 113-26.
- Abou-Zeid, Dunja Manal, Rolf Joachim Müller, et Wolf Dieter Deckwer. 2004. « Biodegradation of aliphatic homopolyesters and aliphatic-aromatic copolyesters by anaerobic microorganisms ». *Biomacromolecules* 5 (5): 1687-97. <https://doi.org/10.1021/bm0499334>.
- Abou-Zeid, Dunja-Manal, Rolf-Joachim Müller, et Wolf-Dieter Deckwer. 2001. « Degradation of Natural and Synthetic Polyesters under Anaerobic Conditions ». *Journal of Biotechnology* 86 (2): 113-26. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(00\)00406-5](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(00)00406-5).
- . 2004. « Biodegradation of Aliphatic Homopolyesters and Aliphatic-Aromatic Copolyesters by Anaerobic Microorganisms ». *Biomacromolecules* 5 (5): 1687 - 97. <https://doi.org/10.1021/bm0499334>.
- Achilias, D S. 2008. « RECYCLING TECHNIQUES OF POLYOLEFINS FROM PLASTIC WASTES ». *Global NEST Journal* 10 (1): 9.
- Adamcová, Dana, Jan Zloch, Martin Brtnický, et Magdalena Daria Vaverková. 2019. « Biodegradation/Disintegration of Selected Range of Polymers: Impact on the Compost Quality ». *Journal of Polymers and the Environment* 27 (4): 892 - 99. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01393-3>.
- Adamopoulou, Eirini, C D Papaspyrides, et S Vouyiouka. 2012. « Poly(Butylene Succinate): A Promising Biopolymer ». School of Chemical Engineering - Athens - Greece. <http://dione.lib.unipi.gr/xmlui/bitstream/handle/unipi/5575/Adamopoulou.pdf?sequence=2&isAllowed=y>.
- ADELPHÉ. 2017. « Bilan et perspectives 2018-2022 ».
- . 2019. « Guide bonus malus.pdf ».
- ADEME. 2003. « Enquête sur l'état de l'art et les perspectives des techniques de tri automatique des déchets ».
- . 2009. « Campagne nationale de caractérisation des ordures ménagères ». ADEME.
- . 2011. « SYNTHÈSE ET RETOMBÉES DE 20 ANS D'ÉTUDES ET TRAVAUX DE RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT FINANCÉS PAR L'ADEME SUR LE RECYCLAGE DES PLASTIQUES ». ADEME.
- . 2012a. « ÉTAT DE L'ART DE LA PRODUCTION ET DE L'UTILISATION DE COMBUSTIBLES SOLIDES DE RECUPERATION ».
- . 2012b. « ETAT DE L'ART DES TECHNOLOGIES D'IDENTIFICATION ET DE TRI DES DECHETS ». ADEME.
- . 2014a. « Emballages industriels, commerciaux et ménagers ».
- . 2014b. « ÉTUDE DE FAISABILITÉ POUR L'UTILISATION DES REFUS DES UNITÉS DE TRI-COMPOSTAGE DES ORDURES MÉNAGERES COMME COMBUSTIBLES SOLIDES DE RÉCUPÉRATION (CSR) ». ADEME.
- . 2014c. « IDENTIFICATION DES GISEMENTS ET VALORISATION DES MATERIAUX BIOSOURCES EN FIN DE VIE EN FRANCE ». ADEME.

- . 2014d. « TRAITEMENT MECANO-BIOLOGIQUE (TMB) ». ADEME.
- . 2015a. « IMPACT SANITAIRE ET ENVIRONNEMENTAL DU COMPOSTAGE DOMESTIQUE - PARTIE A : BIBLIOGRAPHIE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX ».
- . 2015b. « Marchés actuels des produits biosourcés et évolutions à horizons 2020 et 2030 ». ADEME.
- . 2015c. « Méthanisation - Fiche technique ». ADEME.
- . 2016a. « MÉTHODES ET PROTOCOLES POUR CARACTERISER LES COMBUSTIBLES ISSUS DE DÉCHETS : MESURE DE LA FRACTION RENOUVELABLE, VÉRIFICATION QUE LES COMPOSANTS NE SONT PAS VALORISABLES SOUS FORME DE MATIÈRE ».
- . 2016b. « Plastiques biodégradables - Les fiches techniques de l'ADEME. » ADEME.
- . 2017. « Bilan National du Recyclage 2005-2014 - Rapport final ». ADEME.
- . 2018. « COMMENT RÉUSSIR LA MISE EN OEUVRE DU TRI A LA SOURCE DES BIODÉCHETS ».
- . 2019a. « Compostage domestique et industriel des sacs plastiques compostables domestiquement et des sacs en papier ». ADEME.
- . 2019b. « Déchets - chiffres clés 2018.pdf ». ADEME.
- . 2019c. « Impact environnemental des sacs d'emballage fruits et légumes ».
- . 2019d. « Le compostage et le paillage ».
- . 2019e. « Modecom 2017 - Campagne nationale de caractérisation des déchets ménagers et assimilés - Premiers résultats sur les ordures ménagères résiduelles - Synthèse ». ADEME.
- . 2019f. « Point sur Les TECHNOLOGIES GAZÉIFICATIONS DE DÉCHETS HÉTÉROGÈNES ». ADEME. https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/fiche-technique-gazeifications-dechets-201901_2.pdf.
- Adhikari, Bijaya K, Anne Trémier, José Martinez, et Suzelle Barrington. 2010. « Home and Community Composting for On-Site Treatment of Urban Organic Waste: Perspective for Europe and Canada ». *Waste Management & Research* 28 (11): 1039 - 53. <https://doi.org/10.1177/0734242X10373801>.
- Akutsu-Shigeno, Yukie, Yusuke Adachi, Chise Yamada, Kieko Toyoshima, Nobuhiko Nomura, Hiroo Uchiyama, et Toshiaki Nakajima-Kambe. 2006. « Isolation of a Bacterium That Degrades Urethane Compounds and Characterization of Its Urethane Hydrolase ». *Applied Microbiology and Biotechnology* 70 (4): 422-29. <https://doi.org/10.1007/s00253-005-0071-1>.
- Alaerts, Luc, Michael Augustinus, et Karel Van Acker. 2018. « Impact of Bio-Based Plastics on Current Recycling of Plastics ». *Sustainability* 10 (5): 1487. <https://doi.org/10.3390/su10051487>.
- Ammala, Anne, Stuart Bateman, Katherine Dean, Eustathios Petinakis, Parveen Sangwan, Susan Wong, Qiang Yuan, Long Yu, Colin Patrick, et K.H. Leong. 2011. « An Overview of Degradable and Biodegradable Polyolefins ». *Progress in Polymer Science* 36 (8): 1015 - 49. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.12.002>.
- Araújo, Rita, Carla Silva, Alexandre O'Neill, Nuno Micaelo, Georg Guebitz, Cláudio M. Soares, Margarida Casal, et Artur Cavaco-Paulo. 2007. « Tailoring Cutinase Activity towards Polyethylene Terephthalate and Polyamide 6,6 Fibers ». *Journal of Biotechnology* 128 (4): 849 - 57. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2006.12.028>.
- Ariffin, Hidayah, Haruo Nishida, Mohd Ali Hassan, et Yoshihito Shirai. 2010. « Chemical Recycling of Polyhydroxyalkanoates as a Method towards Sustainable Development ». *Biotechnology Journal* 5 (5): 484-92. <https://doi.org/10.1002/biot.200900293>.

- Arkatkar, Ambika, J. Arutchelvi, M. Sudhakar, Sumit Bhaduri, Parasu Veera Uppara, et Mukesh Doble. 2009. « Approaches to Enhance the Biodegradation of Polyolefins ». *The Open Environmental Engineering Journal* 2 (1): 68-80. <https://doi.org/10.2174/1874829500902010068>.
- Arrieta, Marina P., Juan López, Alberto Hernández, et Emilio Rayón. 2014. « Ternary PLA–PHB–Limonene Blends Intended for Biodegradable Food Packaging Applications ». *European Polymer Journal* 50 (janvier): 255-70. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.11.009>.
- Arrieta, M.P., J. López, E. Rayón, et A. Jiménez. 2014. « Disintegrability under Composting Conditions of Plasticized PLA–PHB Blends ». *Polymer Degradation and Stability* 108 (octobre): 307-18. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.034>.
- ASTM. 2020. « ASTM D7611M - 20 - STANDARD PRACTICE FOR CODING PLASTIC MANUFACTURED ARTICLES FOR RESIN IDENTIFICATION ».
- Austin, Harry P., Mark D. Allen, Bryon S. Donohoe, Nicholas A. Rorrer, Fiona L. Kearns, Rodrigo L. Silveira, Benjamin C. Pollard, et al. 2018. « Characterization and Engineering of a Plastic-Degrading Aromatic Polyestherase ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 115 (19): E4350-57. <https://doi.org/10.1073/pnas.1718804115>.
- Avérous, Luc. 2004. « Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review ». *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 44 (3): 231 - 74. <https://doi.org/10.1081/MC-200029326>.
- Badia, J.D., et A. Ribes-Greus. 2016. « Mechanical Recycling of Polylactide, Upgrading Trends and Combination of Valorization Techniques ». *European Polymer Journal* 84 (novembre): 22-39. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.09.005>.
- Banaee, M., et S.H. Tavassoli. 2012. « Discrimination of Polymers by Laser Induced Breakdown Spectroscopy Together with the DFA Method ». *Polymer Testing* 31 (6): 759 - 64. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.04.010>.
- Banerjee, A., K. Chatterjee, et G. Madras. 2014. « Enzymatic Degradation of Polymers: A Brief Review ». *Materials Science and Technology* 30 (5): 567 - 73. <https://doi.org/10.1179/1743284713Y.0000000503>.
- Barrena, Raquel, Xavier Font, Xavier Gabarrell, et Antoni Sánchez. 2014. « Home Composting versus Industrial Composting: Influence of Composting System on Compost Quality with Focus on Compost Stability ». *Waste Management* 34 (7): 1109 - 16. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.02.008>.
- Barth, Markus, Thorsten Oeser, Ren Wei, Johannes Then, Juliane Schmidt, et Wolfgang Zimmermann. 2015. « Effect of Hydrolysis Products on the Enzymatic Degradation of Polyethylene Terephthalate Nanoparticles by a Polyester Hydrolase from *Thermobifida Fusca* ». *Biochemical Engineering Journal* 93 (janvier): 222-28. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2014.10.012>.
- Bastioli, Catia. 1998. « Properties and Applications of Mater-Bi Starch-Based Materials ». *Polymer Degradation and Stability* 59 (1-3): 263-72. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00156-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00156-0).
- Bátori, Veronika, Dan Åkesson, Akram Zamani, Mohammad J. Taherzadeh, et Ilona Sárvári Horváth. 2018. « Anaerobic Degradation of Bioplastics: A Review ». *Waste Management* 80 (octobre): 406-13. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.040>.
- Bayard, R., et R. Gourdon. 2010. « Traitement biologique des déchets ». *Techniques de l'Ingénieur*, 28.
- Beigbeder, Joana, Lata Soccalingame, Didier Perrin, Jean-Charles Bénézet, et Anne Bergeret. 2019. « How to Manage Biocomposites Wastes End of Life? A Life Cycle Assessment Approach (LCA) Focused on Polypropylene (PP)/Wood Flour and Polylactic Acid (PLA)/Flax Fibres Biocomposites ». *Waste Management* 83 (janvier): 184 - 93. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.11.012>.

- Ben Said, Anouar, Cécile Guinot, Jean-Christophe Ruiz, Agnès Grandjean, Patrice Dole, Catherine Joly, et Yvan Chalamet. 2016. « Supercritical CO₂ Extraction of Contaminants from Polypropylene Intended for Food Contact: Effects of Contaminant Molecular Structure and Processing Parameters ». *The Journal of Supercritical Fluids* 110 (avril): 22 - 31. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.12.010>.
- Benbelkacem, H., R. Bayard, A. Abdelhay, Y. Zhang, et R. Gourdon. 2010. « Effect of Leachate Injection Modes on Municipal Solid Waste Degradation in Anaerobic Bioreactor ». *Bioresource Technology* 101 (14): 5206-12. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.049>.
- Benn, N. 2019. « Biomethane Production from Biodegradable Plastics ». USA: Marquette University.
- Benn, N., et D. Zitomer. 2018. « Pretreatment and Anaerobic Co-Digestion of Selected PHB and PLA Bioplastics ». *Frontiers in Environmental Science* 5 (janvier): 93. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2017.00093>.
- Bernhard, Marco, Jan P. Eubeler, Sabine Zok, et Thomas P. Knepper. 2008. « Aerobic Biodegradation of Polyethylene Glycols of Different Molecular Weights in Wastewater and Seawater ». *Water Research* 42 (19): 4791-4801. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.08.028>.
- Bogaert, J-C. 2011. Chemical recycling of PLA by alcoholysis, issued 2011.
- Boyandin, A. N., S. V. Prudnikova, M. L. Filipenko, E. A. Khrapov, A. D. Vasil'ev, et T. G. Volova. 2012a. « Biodegradation of polyhydroxyalkanoates by soil microbial communities of different structures and detection of PHA degrading microorganisms ». *Applied Biochemistry and Microbiology* 48 (1): 28-36. <https://doi.org/10.1134/S0003683812010024>.
- Boyandin, A. N., S. V. Prudnikova, M. L. Filipenko, E. A. Khrapov, A. D. Vasil'ev, et T. G. Volova. 2012b. « Biodegradation of Polyhydroxyalkanoates by Soil Microbial Communities of Different Structures and Detection of PHA Degrading Microorganisms ». *Applied Biochemistry and Microbiology* 48 (1): 28-36. <https://doi.org/10.1134/S0003683812010024>.
- Briassoulis, Demetres, Anastasia Pikasi, et Miltiadis Hiskakis. 2019. « End-of-Waste Life: Inventory of Alternative End-of-Use Recirculation Routes of Bio-Based Plastics in the European Union Context ». *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 49 (20): 1835 - 92. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1591867>.
- Brüster, B., F. Addiego, F. Hassouna, D. Ruch, J.-M. Raquez, et P. Dubois. 2016. « Thermo-Mechanical Degradation of Plasticized Poly(Lactide) after Multiple Reprocessing to Simulate Recycling: Multi-Scale Analysis and Underlying Mechanisms ». *Polymer Degradation and Stability* 131 (septembre): 132-44. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.07.017>.
- Bruzaud, Stéphane. 2015. « Des déchets, des bactéries et des bioplastiques ». *La Recherche*, n° 499: 4.
- Budwill, Karen, Phillip M. Fedorak, et William J. Page. 1992. « Methanogenic Degradation of Poly(3-Hydroxyalkanoates) ». *Applied and Environmental Microbiology* 58 (4): 1398 - 1401. <https://doi.org/10.1128/AEM.58.4.1398-1401.1992>.
- Bugnicourt, E., P. Cinelli, A. Lazzeri, et V. Alvarez. 2014. « Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of Synthesis, Characteristics, Processing and Potential Applications in Packaging ». *Express Polymer Letters* 8 (11): 791-808. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.82>.
- Burkersroda, Friederike von, Luise Schedl, et Achim Göpferich. 2002. « Why Degradable Polymers Undergo Surface Erosion or Bulk Erosion ». *Biomaterials* 23 (21): 4221-31. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00170-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00170-9).
- Calmon, A., S. Guillaume, V. Bellon-Maurel, P. Feuilloley, et Françoise F. 1999. « Evaluation of Material Biodegradability in Real Conditions-Development of a Burial Test and an Analysis Methodology Based on Numerical Vision ». *Journal of Environmental Polymer Degradation* 7 (3): 10. <https://doi.org/doi.org/10.1023/A:1022849706383>.

- Carné Sánchez, A., et S.R. Collinson. 2011. « The Selective Recycling of Mixed Plastic Waste of Polylactic Acid and Polyethylene Terephthalate by Control of Process Conditions ». *European Polymer Journal* 47 (10): 1970-76. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.07.013>.
- Carvalho, Laura H. de, Alvaro A. N. Nascimento Filho, et D. M. Diniz. 2018. « PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF EXTRUDED PBAT/ORGANOCLAY FILMS ». In *Proceedings of the 4th Brazilian Conference on Composite Materials*, 711-16. Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro. <https://doi.org/10.21452/bccm4.2018.12.01>.
- Cassagnau, P., Skander Mani, et V. Massardier-Nageotte. 2011. PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE COMPOSITION A BASE DE POLYMÈRE A FLUIDITÉ CONTRÔLÉE. WO2013093364A1, filed 2011, et issued 2011.
- Cassagnau, P., V. Massardier-Nageotte, F. Melis, et F. Viot. 2012. Method for granulating polymers and product produced by this method. US10189970B2, filed 2012, et issued 2012.
- Castelan, Guy. 2010. « Polymères biodégradables ». *Techniques de l'Ingénieur*, 28.
- Castro-Aguirre, E., F. Iñiguez-Franco, H. Samsudin, X. Fang, et R. Auras. 2016. « Poly(Lactic Acid)—Mass Production, Processing, Industrial Applications, and End of Life ». *Advanced Drug Delivery Reviews* 107 (décembre): 333-66. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.03.010>.
- César, M.E.F., P.D.S.C. Mariani, L.H. Innocentini-Mei, et E.J.B.N. Cardoso. 2009. « Particle Size and Concentration of Poly(ϵ -Caprolactone) and Adipate Modified Starch Blend on Mineralization in Soils with Differing Textures ». *Polymer Testing* 28 (7): 680 - 87. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.05.002>.
- Chandra, R, et R. Rustgi. 1998. « Biodegradables Polymers ». *Prog. Polym. Sci.* 23: 63.
- Changwichan, Kunnika, Thapat Silalertruksa, et Shabbir Gheewala. 2018. « Eco-Efficiency Assessment of Bioplastics Production Systems and End-of-Life Options ». *Sustainability* 10 (4): 952. <https://doi.org/10.3390/su10040952>.
- Charnay, F. 2005. « Compostage des déchets urbains dans les Pays en Développement : élaboration d'une démarche méthodologique pour une production pérenne de compost ». Limoges: UNiversité de Limoges.
- Chartier, F. 2013. « La chimie analytique verte ». *Techniques de l'Ingénieur*, 29.
- « Chemische recycling in het afvalbeleid ». 2019. Delft University. <https://www.cedelft.eu/en/publications/2441/chemical-recycling-in-waste-policy>.
- Chivrac, F. 2012. « Intégrer des matières plastiques issues de ressources renouvelables : additivation des biopolyesters ». *Techniques de l'Ingénieur*, 7.
- Cho, H. S., H. S. Moon, M. Kim, K. Nam, et J. Y. Kim. 2011a. « Biodegradability and biodegradation rate of poly(caprolactone)-starch blend and poly(butylene succinate) biodegradable polymer under aerobic and anaerobic environment ». *Waste Management* 31 (3): 475 - 80. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.10.029>.
- Cho, H.S., H.S. Moon, M. Kim, K. Nam, et J.Y. Kim. 2011b. « Biodegradability and Biodegradation Rate of Poly(Caprolactone)-Starch Blend and Poly(Butylene Succinate) Biodegradable Polymer under Aerobic and Anaerobic Environment ». *Waste Management* 31 (3): 475 - 80. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.10.029>.
- Cho, K., J. Lee, et K. Kwon. 2001. « Hydrolytic Degradation Behavior of Poly(Butylene Succinate)s with Different Crystalline Morphologies ». *Journal of Applied Polymer Science* 79 (6): 1025 - 33. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010207\)79:6<1025::AID-APP50>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010207)79:6<1025::AID-APP50>3.0.CO;2-7).

- Chomnutcha Boonmee, Charnwit Kositanont. 2016. « Degradation of Poly(Lactic Acid) under Simulated Landfill Conditions ». *Environment and Natural Resources Journal* 14: 2. <https://doi.org/10.14456/ENNRJ.2016.8>.
- Chomon, P. 2008. « Emballages plastiques - Polymères utilisés ». *Techniques de l'Ingénieur*, 26.
- Cinelli, P., M. Seggiani, N. Mallegni, V. Gigante, et A. Lazzeri. 2019. « Processability and Degradability of PHA-Based Composites in Terrestrial Environments ». *International Journal of Molecular Sciences* 20 (2): 284. <https://doi.org/10.3390/ijms20020284>.
- CITEO. 2019. « Test de compostage électromécanique de bouteilles plastique en PLA : synthèse de l'étude Citeo-Les Alchimistes 2019 ». https://bo.citeo.com/sites/default/files/2019-09/Citeo_synthese_experimentation_compostage_PLA_20190926.pdf.
- Commission Européenne, et EUNOMIA. 2020. « Relevance of Biodegradable and Compostable Consumer Plastic Products and Packaging in a Circular Economy ». Commission Européenne.
- Conseil National de l'Emballage. 2019. « Matières recyclées et emballages ».
- Constans, Laure, Maxime Rouez, Marion Lespielle, Justine Auclair, Benjamin Percheron, Virginie Decottignies, et Marie-Claire Magnié. 2019. « Plastiques compostables : biodégradabilité anaérobie et contribution à la production de méthane ». *Déchets, sciences et techniques*, n° N°82. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.4211>.
- Cornell, David D. 2007. « Biopolymers in the Existing Postconsumer Plastics Recycling Stream ». *Journal of Polymers and the Environment* 15 (4): 295-99. <https://doi.org/10.1007/s10924-007-0077-0>.
- Coszach, P., J-C. Bogaert, et J. Willocq. 2012. Chemical recycling of PLA by hydrolysis, issued 2012.
- Coszach, Philippe, Jean-Christophe Bogaert, et Jonathan Willocq. 2013. « (54) CHEMICAL RECYCLING OF PLA BY HYDROLYSIS », 7.
- COTREP. 2018. « COTREP - Note préliminaire - Le Polyéthylène Furanoate (PEF) ».
- . 2019. « COTREP - Avis général - Les emballages souples compostables – comportement en centre de tri ».
- Cristina, Annesini Maria, Augelletti Rosaria, Frattari Sara, et Gironi Fausto. 2016. « PLA Recycling by Hydrolysis at High Temperature ». In , 020011. Naples, Italy. <https://doi.org/10.1063/1.4949585>.
- Day, M., K. Shaw, et D. Cooney. 1994a. « Biodegradability: An assessment of commercial polymers according to the Canadian method for anaerobic conditions ». *Journal of Environmental Polymer Degradation* 2 (2): 121-27. <https://doi.org/10.1007/BF02074780>.
- . 1994b. « Biodegradability: An Assessment of Commercial Polymers According to the Canadian Method for Anaerobic Conditions ». *Journal of Environmental Polymer Degradation* 2 (2): 121-27. <https://doi.org/10.1007/BF02074780>.
- Deguchi, T, M Kakezawa, et T Nishida. 1997. « Nylon Biodegradation by Lignin-Degrading Fungi. » *Applied and Environmental Microbiology* 63 (1): 329 - 31. <https://doi.org/10.1128/AEM.63.1.329-331.1997>.
- Deguchi, Tetsuya, Yoshihisa Kitaoka, Masaaki Kakezawa, et Tomoaki Nishida. 1998. « Purification and Characterization of a Nylon-Degrading Enzyme ». *Applied and Environmental Microbiology* 64 (4): 1366-71. <https://doi.org/10.1128/AEM.64.4.1366-1371.1998>.
- Deroiné, M. 2014. « Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin ». Thèse, France: Université de Bretagne-Sud.

- Deroiné, Morgan, Guy César, Antoine Le Duigou, Peter Davies, et Stéphane Bruzard. 2015. « Natural Degradation and Biodegradation of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) in Liquid and Solid Marine Environments ». *Journal of Polymers and the Environment* 23 (4): 493-505. <https://doi.org/10.1007/s10924-015-0736-5>.
- Doka, G. 2003. « General Introduction Waste Material Compositions Municipal Waste Collection - Data v1.0 (2003) ». - Doka Life Cycle Assessments, Zürich.
- Dvorackova, M., P. Svoboda, L. Kostka, et S. Pekarova. 2015. « Influence of Biodegradation in Thermophilic Anaerobic Aqueous Conditions on Crystallization of Poly(Butylene Succinate) ». *Polymer Testing* 47 (octobre): 59-70. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.08.006>.
- Dvorackova, Marie, Petr Svoboda, Lukas Kostka, et Silvie Pekarova. 2015. « Influence of biodegradation in thermophilic anaerobic aqueous conditions on crystallization of poly(butylene succinate) ». *Polymer Testing* 47: 59-70. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.08.006>.
- Eberl, Anita, Sonja Heumann, Tina Brückner, Rita Araujo, Artur Cavaco-Paulo, Franz Kaufmann, Wolfgang Kroutil, et Georg M. Guebitz. 2009. « Enzymatic Surface Hydrolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) and Bis(Benzoyloxyethyl) Terephthalate by Lipase and Cutinase in the Presence of Surface Active Molecules ». *Journal of Biotechnology* 143 (3): 207 - 12. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2009.07.008>.
- ECOS. 2019. « FOR BETTER NOT WORSE: APPLYING ECODESIGN PRINCIPLES TO PLASTICS IN THE CIRCULAR ECONOMY ».
- Ellen MacArthur Foundation. 2017. « THE NEW PLASTICS ECONOMY: RETHINKING THE FUTURE OF PLASTICS & CATALYSING ACTION ». Ellen MacArthur Foundation.
- European Bioplastics. 2018. « Bioplastics Market Data 2018 - Global Production Capacities of Bioplastics 2018-2023 ». European Bioplastics.
- . 2019. « Bioplastics - Facts and figures ». European Bioplastics.
- Fan, Y., H. Nishida, T. Mori, Y. Shirai, et T. Endo. 2004. « Thermal Degradation of Poly(l-Lactide): Effect of Alkali Earth Metal Oxides for Selective l,l-Lactide Formation ». *Polymer* 45 (4): 1197-1205. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.12.058>.
- FBR BP Biorefinery & Sustainable Value Chains, FBR Sustainable Chemistry & Technology, Biobased Products, Martien van den Oever, Karin Molenveld, Maarten van der Zee, et Harriëtte Bos. 2017. « Bio-Based and Biodegradable Plastics : Facts and Figures : Focus on Food Packaging in the Netherlands ». Wageningen: Wageningen Food & Biobased Research. <https://doi.org/10.18174/408350>.
- Federle, Thomas W., Morton A. Barlaz, Charles A. Pettigrew, Kathy M. Kerr, Joseph J. Kemper, Barbara A. Nuck, et Lee A. Schechtman. 2002. « Anaerobic biodegradation of aliphatic polyesters: Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyoctanoate) and poly(ε-caprolactone) ». *Biomacromolecules* 3 (4): 813-22. <https://doi.org/10.1021/bm025520w>.
- Fontanella, S., S. Bonhomme, M. Koutny, L. Husarova, J.-M. Brusson, Jean-Paul Courdavault, Silvio Pitteri, et al. 2010. « Comparison of the Biodegradability of Various Polyethylene Films Containing Pro-Oxidant Additives ». *Polymer Degradation and Stability* 95 (6): 1011 - 21. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.009>.
- Freyermouth, F. 2015. « Etude et modification des propriétés du poly(butylène succinate), un polyester biosourcé et biodégradable ». INSA de Lyon.
- Fukushima, K., C. Abbate, D. Tabuani, M. Gennari, et G. Camino. 2009. « Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites ». *Polymer Degradation and Stability* 94 (10): 1646 - 55. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.001>.

- Gamerith, C., B. Zartl, A. Pellis, Frédérique F., A. Marty, E. H. Acero, et G. M. Guebitz. 2017. « Enzymatic Recovery of Polyester Building Blocks from Polymer Blends ». *Process Biochemistry* 59 (août): 58-64. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2017.01.004>.
- Gartiser, Stefan, Mathis Wallrabenstein, et Gabi Stiene. 1998a. « Assessment of Several Test Methods for the Determination of the Anaerobic Biodegradability of Polymers », 15.
- . 1998b. « Assessment of Several Test Methods for the Determination of the Anaerobic Biodegradability of Polymers 1 ». *Journal of Environmental Polymer Degradation* 6 (3): 159-73.
- Gashti, Mazeyar Parvinzadeh, Reza Assefipour, Amir Kiumarsi, et Mahyar Parvinzadeh Gashti. 2013. « ENZYMATIC SURFACE HYDROLYSIS OF POLYAMIDE 6,6 WITH MIXTURES OF PROTEOLYTIC AND LIPOLYTIC ENZYMES ». *Preparative Biochemistry and Biotechnology* 43 (8): 798-814. <https://doi.org/10.1080/10826068.2013.805623>.
- Gélinas, L. 2013. « PLASTIQUES BIOSOURCÉS : ÉTUDE DE LEUR PERFORMANCE ENVIRONNEMENTALE COMPARATIVEMENT AUX PLASTIQUES PÉTROCHIMIQUES ». Univ. Sherbrooke, England.
- Georgousopoulou, Ioanna-Nektaria, Stamatina Vouyiouka, Patrice Dole, et Constantine D. Papispyrides. 2016. « Thermo-Mechanical Degradation and Stabilization of Poly(Butylene Succinate) ». *Polymer Degradation and Stability* 128 (juin): 182 - 92. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.012>.
- Gere, D., et T. Czigany. 2020. « Future Trends of Plastic Bottle Recycling: Compatibilization of PET and PLA ». *Polymer Testing* 81 (janvier): 106160. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106160>.
- Geyer, B., G. Lorenz, et A. Kandelbauer. 2016. « Recycling of Poly(Ethylene Terephthalate) – A Review Focusing on Chemical Methods ». *Express Polymer Letters* 10 (7): 559 - 86. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2016.53>.
- Goheen, S. M., et R. P. Wool. 1991. « Degradation of Polyethylene–Starch Blends in Soil ». *Journal of Applied Polymer Science* 42 (10): 2691-2701. <https://doi.org/10.1002/app.1991.070421007>.
- Gómez, Eddie F., et Frederick C. Michel. 2013. « Biodegradability of Conventional and Bio-Based Plastics and Natural Fiber Composites during Composting, Anaerobic Digestion and Long-Term Soil Incubation ». *Polymer Degradation and Stability* 98 (12): 2583 - 91. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.018>.
- Göpferich, Achim. 1996. « Mechanisms of Polymer Degradation and Erosion » 17 (2): 12.
- Greene, Joseph. 2007a. « Biodegradation of compostable plastics in green yard-waste compost environment ». *Journal of Polymers and the Environment* 15 (4): 269 - 73. <https://doi.org/10.1007/s10924-007-0068-1>.
- . 2007b. « Biodegradation of Compostable Plastics in Green Yard-Waste Compost Environment ». *Journal of Polymers and the Environment* 15 (4): 269 - 73. <https://doi.org/10.1007/s10924-007-0068-1>.
- . 2012. « PLA and PHA Biodegradation in the Marine Environment ».
- Grima, Sophie. 2002. « Biodégradation de matériaux polymères à usage agricole : étude et mise au point d'une nouvelle méthode de test, analyse des produits de dégradation et impact environnemental ».
- Grizzi, I, H Garreau, S Li, et M Vert. 1995. « Hydrolytic Degradation of Devices Based on Poly[m-Lactic Acid] Size- Dependence » 16 (4): 7.
- Guebitz, Georg M., et Artur Cavaco-Paulo. 2008. « Enzymes Go Big: Surface Hydrolysis and Functionalisation of Synthetic Polymers ». *Trends in Biotechnology* 26 (1): 32 - 38. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2007.10.003>.

- Guirous, H. 2011. « Synthèse Et Caractérisation De La Polycaprolactone ». Thèse, Université M'Hamed Bougara Boumerdes - Algérie. <http://dlibrary.univ-boumerdes.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/479/1/Guirous%20Houria.pdf>.
- Gutierrez-Wing, Maria T., Benjamin E. Stevens, Chandra S. Theegala, Ioan I. Negulescu, et Kelly A. Rusch. 2010. « Anaerobic Biodegradation of Polyhydroxybutyrate in Municipal Sewage Sludge ». *Journal of Environmental Engineering* 136 (7): 709 - 18. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000208](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000208).
- Hagen, Rainer. 2014. METHOD AND APPARATUS FOR RECOVERING LACTIDE FROM POLYLACTIDE OR GLYCOLIDE FROM POLYGLYCOLIDE, issued 2014. <https://patents.google.com/patent/US20140316097A1/en>.
- Harst, Eugenie van der, José Potting, et Carolien Kroeze. 2014. « Multiple Data Sets and Modelling Choices in a Comparative LCA of Disposable Beverage Cups ». *Science of The Total Environment* 494-495 (octobre): 129-43. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.084>.
- Haruo, Nishida. 2007. Method of recovering lactide from polylactic acid or derivative thereof, issued 2007.
- Hatti-Kaul, Rajni, Lars J. Nilsson, Baozhong Zhang, Nicola Rehnberg, et Stefan Lundmark. 2020. « Designing Biobased Recyclable Polymers for Plastics ». *Trends in Biotechnology* 38 (1): 50-67. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2019.04.011>.
- Hermann, B.G., L. Debeer, B. De Wilde, K. Blok, et M.K. Patel. 2011. « To Compost or Not to Compost: Carbon and Energy Footprints of Biodegradable Materials' Waste Treatment ». *Polymer Degradation and Stability* 96 (6): 1159 - 71. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.026>.
- Herrero Acero, Enrique, Doris Ribitsch, Anita Dellacher, Sabine Zitzenbacher, Annemarie Marold, Georg Steinkellner, Karl Gruber, Helmut Schwab, et Georg M. Guebitz. 2013. « Surface Engineering of a Cutinase from *Thermobifida Cellulosilytica* for Improved Polyester Hydrolysis: Surface Engineering of a Cutinase ». *Biotechnology and Bioengineering* 110 (10): 2581-90. <https://doi.org/10.1002/bit.24930>.
- Ho, Kai-Lai G., Anthony L Pometto, Arnoldo Gadea-Rivas, Jorge A. Briceno, Augusto Rojas, G Ho K-L, a L Pometto, et P N Hinz. 1999. « Degradation of polylactic acid (PLA) plastic in Costa Rican soil and Iowa State University compost rows ». *Journal of Environmental Polymer Degradation* 7 (4): 173-77. <https://doi.org/10.1023/A:1022874530586>.
- Ho, Kai-Lai G, Anthony L Pometto, et Paul N Hinz. 1999. « Effects of Temperature and Relative Humidity on Polylactic Acid Plastic Degradation ». *Journal of environmental polymer degradation* 7 (2): 83-92. <https://doi.org/10.1023/A:1021808317416>.
- Hodge, R M, Graham H Edward, et George P Simon. 1996. « Water Absorption and States of Water in Semicrystalline Poly(Vinyl Alcohol) Films ». *Polymer* 37 (8): 6.
- Höglund, Anders, Minna Hakkarainen, et Ann-Christine Albertsson. 2010. « Migration and Hydrolysis of Hydrophobic Polylactide Plasticizer ». *Biomacromolecules* 11 (1): 277 - 83. <https://doi.org/10.1021/bm901157h>.
- Hoshino, Akira, Maso Tsuji, Masanori Momochi, Akiko Mizutani, Hideo Sawada, Setsuo Kohnami, Hiroki Nakagomi, Michio Ito, Hisato Saida, Munehiro Ohnishi, Michimasa Hirata, Masao Kunioka, Masahiro Funabashi, et al. 2007. « Study of the determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions ». *Journal of Polymers and the Environment* 15 (4): 275-80. <https://doi.org/10.1007/s10924-007-0078-z>.
- Hoshino, Akira, Maso Tsuji, Masanori Momochi, Akiko Mizutani, Hideo Sawada, Setsuo Kohnami, Hiroki Nakagomi, Michio Ito, Hisato Saida, Munehiro Ohnishi, Michimasa Hirata, Masao Kunioka,

- Masahiro Funabash, et al. 2007. « Study of the Determination of the Ultimate Aerobic Biodegradability of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions: Method by Gravimetric Method of Evolved Carbon Dioxide Using Microbial Oxidative Degradation Analyzer (MODA) ». *Journal of Polymers and the Environment* 15 (4): 275 - 80. <https://doi.org/10.1007/s10924-007-0078-z>.
- Hottle, Troy A., Melissa M. Bilec, et Amy E. Landis. 2013. « Sustainability Assessments of Bio-Based Polymers ». *Polymer Degradation and Stability* 98 (9): 1898 - 1907. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.016>.
- . 2017. « Biopolymer Production and End of Life Comparisons Using Life Cycle Assessment ». *Resources, Conservation and Recycling* 122 (juillet): 295 - 306. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.03.002>.
- Huang, Jan-Chan, Aditya S. Shetty, et Ming-Song Wang. 1990. « Biodegradable Plastics: A Review ». *Advances in Polymer Technology* 10 (1): 23-30. <https://doi.org/10.1002/adv.1990.060100103>.
- Husarova, Lucie, Silvie Pekarova, Petr Stloukal, Pavel Kucharzyk, Vincent Verney, Sophie Commereuc, Audrey Ramone, et Marek Koutny. 2014. « Identification of important abiotic and biotic factors in the biodegradation of poly(l-lactic acid) ». *International Journal of Biological Macromolecules* 71: 155-62. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.04.050>.
- Husárová, Lucie, Silvie Pekařová, Petr Stloukal, Pavel Kucharzyk, Vincent Verney, Sophie Commereuc, Audrey Ramone, et Marek Koutny. 2014. « Identification of Important Abiotic and Biotic Factors in the Biodegradation of Poly(l-Lactic Acid) ». *International Journal of Biological Macromolecules* 71 (novembre): 155-62. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.04.050>.
- IfBB - Institute for Bioplastics and biocomposites. 2019. « Biopolymers- Facts and Statistics ». IfBB - Institute for Bioplastics and biocomposites. <https://www.ifbb-hannover.de/en/facts-and-statistics.html>.
- Ishigaki, Tomonori, Wataru Sugano, Akane Nakanishi, Masafumi Tateda, Michihiko Ike, et Masanori Fujita. 2004. « The Degradability of Biodegradable Plastics in Aerobic and Anaerobic Waste Landfill Model Reactors ». *Chemosphere* 54 (3): 225 - 33. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00750-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00750-1).
- Itävaara, Merja, Sari Karjomaa, et Johan Fredrik Selin. 2002a. « Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions ». *Chemosphere* 46 (6): 879 - 85. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00163-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00163-1).
- Itävaara, Merja, Sari Karjomaa, et Johan-Fredrik Selin. 2002b. « Biodegradation of Polylactide in Aerobic and Anaerobic Thermophilic Conditions ». *Chemosphere* 46 (6): 879 - 85. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00163-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00163-1).
- Ito, T., et T. Taguchi. 2019. Methode for recovering lactide, issued 2019. <https://patents.google.com/patent/WO2017130551A1/en>.
- Jarerat, Amnat, Yutaka Tokiwa, et Hideo Tanaka. 2006. « Production of Poly(l-Lactide)-Degrading Enzyme by Amycolatopsis Orientalis for Biological Recycling of Poly(l-Lactide) ». *Applied Microbiology and Biotechnology* 72 (4): 726-31. <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0343-4>.
- Jarroux, Nathalie. 2008. « Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications ». *Techniques de l'Ingénieur*, 21.
- Jbilou, Fouzia, Patrice Dole, Pascal Degraeve, Catherine Ladavière, et Catherine Joly. 2015. « A Green Method for Polybutylene Succinate Recycling: Depolymerization Catalyzed by Lipase B from Candida Antarctica during Reactive Extrusion ». *European Polymer Journal* 68 (juillet): 207-15. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.039>.

- Jeyakumar, D., J. Chirsteen, et Mukesh Doble. 2013. « Synergistic Effects of Pretreatment and Blending on Fungi Mediated Biodegradation of Polypropylenes ». *Bioresource Technology* 148 (novembre): 78-85. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.074>.
- Jossé, Camille, Valérie Massardier, Lhoussain Khrouz, Philippe Cassagnau, et Frederic Viot. 2016. « Elaboration of Low Viscosity and High Impact Polypropylene Blends through Reactive Extrusion ». *Polymer Engineering & Science* 56 (4): 418 - 26. <https://doi.org/10.1002/pen.24267>.
- Kaihara, Sachiko, Yasushi Osanai, Kimihito Nishikawa, Kazunobu Toshima, Yoshiharu Doi, et Shuichi Matsumura. 2005. « Enzymatic Transformation of Bacterial Polyhydroxyalkanoates into Repolymerizable Oligomers Directed towards Chemical Recycling ». *Macromolecular Bioscience* 5 (7): 644-52. <https://doi.org/10.1002/mabi.200500030>.
- Kale, Gaurav, Rafael Auras, et Sher Paul Singh. 2007. « Comparison of the Degradability of Poly(Lactide) Packages in Composting and Ambient Exposure Conditions ». *Packaging Technology and Science* 20 (1): 49-70. <https://doi.org/10.1002/pts.742>.
- Kale, Gaurav, Rafael Auras, Sher Paul Singh, et Ramani Narayan. 2007. « Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions ». *Polymer Testing* 26 (8): 1049 - 61. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.07.006>.
- Kale, Gaurav, Thitisilp Kijchavengkul, Rafael Auras, Maria Rubino, Susan E. Selke, et Sher Paul Singh. 2007. « Compostability of Bioplastic Packaging Materials: An Overview ». *Macromolecular Bioscience* 7 (3): 255-77. <https://doi.org/10.1002/mabi.200600168>.
- Karamanlioglu, Mehlika, Ashley Houlden, et Geoffrey D. Robson. 2014. « Isolation and characterisation of fungal communities associated with degradation and growth on the surface of poly(lactic) acid (PLA) in soil and compost ». *International Biodeterioration and Biodegradation* 95 (PB): 301-10. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.09.006>.
- Karamanlioglu, Mehlika, et Geoffrey D. Robson. 2013. « The Influence of Biotic and Abiotic Factors on the Rate of Degradation of Poly(Lactic) Acid (PLA) Coupons Buried in Compost and Soil ». *Polymer Degradation and Stability* 98 (10): 2063 - 71. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.004>.
- Kassouf, Amine, Jacqueline Maalouly, Douglas N. Rutledge, Hanna Chebib, et Violette Ducruet. 2014. « Rapid Discrimination of Plastic Packaging Materials Using MIR Spectroscopy Coupled with Independent Components Analysis (ICA) ». *Waste Management* 34 (11): 2131 - 38. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.06.015>.
- Kasuya, Ken-ichi, Ko-ichi Takagi, Shin-ichi Ishiwatari, Yasuhiko Yoshidab, et Yoshibarui Doi. 1998. « Biodegradabilities of various aliphatic polyesters in natural waters ». *Polymer Degradation and Stability* 59: 327-32.
- Kawai, Fusako, Takeshi Kawabata, et Masayuki Oda. 2019. « Current Knowledge on Enzymatic PET Degradation and Its Possible Application to Waste Stream Management and Other Fields ». *Applied Microbiology and Biotechnology* 103 (11): 4253-68. <https://doi.org/10.1007/s00253-019-09717-y>.
- Kijchavengkul, Thitisilp, Rafael Auras, Maria Rubino, Mathieu Ngouajio, et R. Thomas Fernandez. 2008a. « Assessment of aliphatic-aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part I: Field study ». *Chemosphere* 71 (9): 1607-16. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.01.037>.
- . 2008b. « Assessment of Aliphatic–Aromatic Copolyester Biodegradable Mulch Films. Part II: Laboratory Simulated Conditions ». *Chemosphere* 71 (9): 1607 - 16. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.01.037>.

- Kijchavengkul, Thitisilp, Rafael Auras, Maria Rubino, Mathieu Ngouajio, et R. Thomas Fernandez. 2006. « Development of an Automatic Laboratory-Scale Respirometric System to Measure Polymer Biodegradability ». *Polymer Testing* 25 (8): 1006 - 16. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.06.008>.
- Kijchavengkul, Thitisilp, Rafael Auras, Maria Rubino, Susan Selke, Mathieu Ngouajio, et R. Thomas Fernandez. 2010. « Biodegradation and Hydrolysis Rate of Aliphatic Aromatic Polyester ». *Polymer Degradation and Stability* 95 (12): 2641 - 47. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.018>.
- Kolstad, Jeffrey J., Erwin T.H. Vink, Bruno De Wilde, et Lies Debeer. 2012. « Assessment of Anaerobic Degradation of Ingeo™ Polylactides under Accelerated Landfill Conditions ». *Polymer Degradation and Stability* 97 (7): 1131 - 41. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.003>.
- Kondo, Reiko, Kazunobu Toshima, et Shuichi Matsumura. 2002. « Lipase-Catalyzed Selective Transformation of Polycaprolactone into Cyclic Dicaprolactone and Its Repolymerization in Supercritical Carbon Dioxide », 5.
- Krasowska, Katarzyna, Aleksandra Heimowska, et Magda Morawska. 2016. « Environmental Degradability of Polycaprolactone under Natural Conditions ». Édité par M. Filipowicz, M. Dudek, T. Olkusi, et K. Styszko. *E3S Web of Conferences* 10: 00048. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20161000048>.
- Krause, Max J., et Timothy G. Townsend. 2016. « Life-Cycle Assumptions of Landfilled Poly(lactic Acid) Underpredict Methane Generation ». *Environmental Science & Technology Letters* 3 (4): 166-69. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00068>.
- Krueger, Martin C., Hauke Harms, et Dietmar Schlosser. 2015. « Prospects for Microbiological Solutions to Environmental Pollution with Plastics ». *Applied Microbiology and Biotechnology* 99 (21): 8857-74. <https://doi.org/10.1007/s00253-015-6879-4>.
- Kunioka, Masao, Fumi Ninomiya, et Masahiro Funabashi. 2006. « Biodegradation of Poly(Lactic Acid) Powders Proposed as the Reference Test Materials for the International Standard of Biodegradation Evaluation Methods ». *Polymer Degradation and Stability* 91 (9): 1919-28. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.03.003>.
- . 2009a. « Biodegradation of poly(butylene succinate) powder in a controlled compost at 58°C evaluated by naturally-occurring carbon 14 amounts in evolved CO₂ based on the ISO 14855-2 method ». *International Journal of Molecular Sciences* 10 (10): 4267 - 83. <https://doi.org/10.3390/ijms10104267>.
- . 2009b. « Biodegradation of Poly(Butylene Succinate) Powder in a Controlled Compost at 58 °C Evaluated by Naturally-Occurring Carbon 14 Amounts in Evolved CO₂ Based on the ISO 14855-2 Method ». *International Journal of Molecular Sciences* 10 (10): 4267 - 83. <https://doi.org/10.3390/ijms10104267>.
- Kyrikou, Ioanna, et Demetres Briassoulis. 2007. « Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review ». *Journal of Polymers and the Environment* 15 (2): 125 - 50. <https://doi.org/10.1007/s10924-007-0053-8>.
- Lackner, Maximilian. 2015. « Bioplastics ». In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, édité par John Wiley & Sons Inc, 1 - 41. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/0471238961.koe00006>.
- Lacoste, J.-F., V. Bounor-Legaré, M.-F. Llauro, C. Monnet, P. Cassagnau, et A. Michel. 2005. « Functionalization of Poly(Ethylene Terephthalate) in the Melt State: Chemical and Rheological Aspects: Functionalization of PET in the Melt State ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 43 (11): 2207-23. <https://doi.org/10.1002/pola.20696>.

- Lamartine & Scharff J-P. 1998. « Esterification ». *Techniques de l'Ingénieur*, J5800 V1.
- Lapointe, R. 2012. « BIOPLASTIQUES BIODÉGRADABLES, COMPOSTABLES ET BIOSOURCÉS POUR LES EMBALLAGES ALIMENTAIRES, DISTINCTIONS SUBTILES MAIS SIGNIFICATIVES ».
- Lee, Kwangyeol. 2012. (54) TAGS FOR THE SORTING OF PLASTICS. US 8,574,384 B1, issued 2012.
- Lefaux, Sandra. 2005. « Biodégradation de films polymères à usage agricole : Caractérisation physico-chimique des résidus et identification biomoléculaire des bactéries actives. » Maine.
- Lenz, Robert W. 1993. « Biodegradable Polymers ». *Advances in Polymer Science* 107: 40.
- Li, Suming, Aurélie Girard, Henri Garreau, et Michel Vert. 2000. « Enzymatic Degradation of Polylactide Stereocopolymers with Predominant D-Lactyl Contents ». *Polymer Degradation and Stability* 71 (1): 61-67. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00152-X](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00152-X).
- Lim, Jun Wei, Daphne Wan Qing Ting, Kai-Chee Loh, Tianshu Ge, et Yen Wah Tong. 2018. « Effects of Disposable Plastics and Wooden Chopsticks on the Anaerobic Digestion of Food Waste ». *Waste Management* 79 (septembre): 607 - 14. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.08.033>.
- Livi, Sébastien, Valeria Bugatti, Manuel Marechal, Bluma G. Soares, Guilherme M. O. Barra, Jannick Duchet-Rumeau, et Jean-François Gérard. 2015. « Ionic Liquids–Lignin Combination: An Innovative Way to Improve Mechanical Behaviour and Water Vapour Permeability of Eco-Designed Biodegradable Polymer Blends ». *RSC Advances* 5 (3): 1989 - 98. <https://doi.org/10.1039/C4RA11919C>.
- Loredo-Treviño, Araceli, Gerardo Gutiérrez-Sánchez, Raúl Rodríguez-Herrera, et Cristóbal N. Aguilar. 2012. « Microbial Enzymes Involved in Polyurethane Biodegradation: A Review ». *Journal of Polymers and the Environment* 20 (1): 258-65. <https://doi.org/10.1007/s10924-011-0390-5>.
- Lucas, Nathalie, Christophe Bienaime, Christian Belloy, Michèle Queneudec, Françoise Silvestre, et José-Edmundo Nava-Saucedo. 2008. « Polymer Biodegradation: Mechanisms and Estimation Techniques – A Review ». *Chemosphere* 73 (4): 429 - 42. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.064>.
- Lyu, Suping, James Schley, Brian Loy, Deanna Lind, Christopher Hobot, Randall Sparer, et Darrel Untereker. 2007. « Kinetics and Time - Temperature Equivalence of Polymer Degradation ». *Biomacromolecules* 8: 2301-10.
- Marten, Elke, Rolf-Joachim Müller, et Wolf-Dieter Deckwer. 2003. « Studies on the Enzymatic Hydrolysis of Polyesters I. Low Molecular Mass Model Esters and Aliphatic Polyesters ». *Polymer Degradation and Stability* 80 (3): 485 - 501. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00032-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00032-6).
- . 2005. « Studies on the Enzymatic Hydrolysis of Polyesters. II. Aliphatic–Aromatic Copolyesters ». *Polymer Degradation and Stability* 88 (3): 371 - 81. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.001>.
- Masaki, K., N. R. Kamini, H. Ikeda, et H. Iefuji. 2005. « Cutinase-Like Enzyme from the Yeast *Cryptococcus* Sp. Strain S-2 Hydrolyzes Polylactic Acid and Other Biodegradable Plastics ». *Applied and Environmental Microbiology* 71 (11): 7548 - 50. <https://doi.org/10.1128/AEM.71.11.7548-7550.2005>.
- Massardier-Nageotte, V., C. Pestre, T. Cruard-Pradet, et R. Bayard. 2006. « Aerobic and Anaerobic Biodegradability of Polymer Films and Physico-Chemical Characterization ». *Polymer Degradation and Stability* 91 (3): 620 - 27. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.02.029>.

- Matsumura, Shuichi, Hiroki Ebata, Reiko Kondo, et Kazunobu Toshima. 2001. « Organic Solvent-Free Enzymatic Transformation of Poly(ϵ -Caprolactone) into Repolymerizable Oligomers in Supercritical Carbon Dioxide », 5.
- Matsumura, Shuichi, Hiroki Ebata, et Kazunobu Toshima. 2000. « A New Strategy for Sustainable Polymer Recycling Using an Enzyme: Poly(ϵ -Caprolactone) », 4.
- Mergaert, J., C. Anderson, A. Wouters, J. Swings, et K. Kersters. 1992. « Biodegradation of Polyhydroxyalkanoates ». *FEMS Microbiology Letters* 103 (2 - 4): 317 - 21. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.1992.tb05853.x>.
- Mergaert, J, A Webb, C Anderson, A Wouters, et J Swings. 1993. « Microbial degradation of poly (3-hydroxybutyrate) and poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in soils ». *Applied and Environmental Microbiology* 59 (10): 3233-38.
- Mergaert, J, A Webb, C Anderson, A Wouters, et J Swings'. 1993. « Microbial Degradation of Poly(3-Hydroxybutyrate) and Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate) in Soils ». *APPL. ENVIRON. MICROBIOL.* 59: 6.
- Mittal, Alok, R.K. Soni, Krishna Dutt, et Swati Singh. 2010. « Scanning Electron Microscopic Study of Hazardous Waste Flakes of Polyethylene Terephthalate (PET) by Aminolysis and Ammonolysis ». *Journal of Hazardous Materials* 178 (1 - 3): 390 - 96. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.092>.
- Mohanty, A K, M Misra, et L T Drzal. 2002. « Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World », 8.
- Mohee, R., G.D. Unmar, A. Mudhoo, et P. Khadoo. 2008. « Biodegradability of Biodegradable/Degradable Plastic Materials under Aerobic and Anaerobic Conditions ». *Waste Management* 28 (9): 1624-29. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.07.003>.
- Motoyama, Toru, Takayuki Tsukegi, Yoshihito Shirai, Haruo Nishida, et Takeshi Endo. 2007. « Effects of MgO Catalyst on Depolymerization of Poly-L-Lactic Acid to L,L-Lactide ». *Polymer Degradation and Stability* 92 (7): 1350-58. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.014>.
- Mueller, Rolf-Joachim. 2006. « Biological Degradation of Synthetic Polyesters—Enzymes as Potential Catalysts for Polyester Recycling ». *Process Biochemistry* 41 (10): 2124 - 28. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2006.05.018>.
- Müller, Rolf-Joachim, Ilona Kleeberg, et Wolf-Dieter Deckwer. 2001. « Biodegradation of Polyesters Containing Aromatic Constituents ». *Journal of Biotechnology* 86 (2): 87 - 95. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(00\)00407-7](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(00)00407-7).
- Müller, Rolf-Joachim, Hedwig Schrader, Jörn Profe, Karolin Dresler, et Wolf-Dieter Deckwer. 2005. « Enzymatic Degradation of Poly(Ethylene Terephthalate): Rapid Hydrolyse Using a Hydrolase From *T. Fusca* ». *Macromolecular Rapid Communications* 26 (17): 1400 - 1405. <https://doi.org/10.1002/marc.200500410>.
- Musiół, Marta, Wanda Sikorska, Grażyna Adamus, Henryk Janeczek, Marek Kowalczyk, et Joanna Rydz. 2016. « (Bio)Degradable Polymers as a Potential Material for Food Packaging: Studies on the (Bio)Degradation Process of PLA/(R,S)-PHB Rigid Foils under Industrial Composting Conditions ». *European Food Research and Technology* 242 (6): 815 - 23. <https://doi.org/10.1007/s00217-015-2611-y>.
- Nakajima-Kambe, T., Y. Shigeno-Akutsu, N. Nomura, F. Onuma, et T. Nakahara. 1999. « Microbial Degradation of Polyurethane, Polyester Polyurethanes and Polyether Polyurethanes ». *Applied Microbiology and Biotechnology* 51 (2): 134-40. <https://doi.org/10.1007/s002530051373>.
- Nakajima-Kambe, Toshiaki, Fumiko Onuma, Yukie Akutsu, et Tadaatsu Nakahara. 1997. « Determination of the Polyester Polyurethane Breakdown Products and Distribution of the

- Polyurethane Degrading Enzyme of *Comamonas Acidovorans* Strain TB-35 ». *Journal of Fermentation and Bioengineering* 83 (5): 456 - 60. [https://doi.org/10.1016/S0922-338X\(97\)83000-0](https://doi.org/10.1016/S0922-338X(97)83000-0).
- Napper, Imogen E., et Richard C. Thompson. 2019. « Environmental Deterioration of Biodegradable, Oxo-Biodegradable, Compostable, and Conventional Plastic Carrier Bags in the Sea, Soil, and Open-Air Over a 3-Year Period ». *Environmental Science & Technology* 53 (9): 4775 - 83. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06984>.
- Narancic, Tanja, Steven Verstichel, Srinivasa Reddy Chaganti, Laura Morales-Gamez, Shane T. Kenny, Bruno De Wilde, Ramesh Babu Padamati, et Kevin E. O'Connor. 2018. « Biodegradable Plastic Blends Create New Possibilities for End-of-Life Management of Plastics but They Are Not a Panacea for Plastic Pollution ». *Environmental Science & Technology* 52 (18): 10441 - 52. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02963>.
- Narayan, Ramani, Wei-Min Wu, et S Criddle. 2013. (54) LACTIDE PRODUCTION FROM THERMAL, issued 2013.
- Negrin, M., E. Macerata, G. Consolati, F. Quasso, L. Genovese, M. Soccio, M. Giola, N. Lotti, A. Munari, et M. Mariani. 2018. « Gamma Radiation Effects on Random Copolymers Based on Poly(Butylene Succinate) for Packaging Applications ». *Radiation Physics and Chemistry* 142 (janvier): 34-43. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.05.011>.
- Niaounakis, Michael. 2019. « Recycling of Biopolymers – The Patent Perspective ». *European Polymer Journal* 114 (mai): 464-75. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.02.027>.
- Noboru. 2006. Noboru 2006.pdf, issued 2006.
- Odelius, Karin, Anders Höglund, Sanjeev Kumar, Minna Hakkarainen, Anup K. Ghosh, Naresh Bhatnagar, et Ann-Christine Albertsson. 2011. « Porosity and Pore Size Regulate the Degradation Product Profile of Polylactide ». *Biomacromolecules* 12 (4): 1250 - 58. <https://doi.org/10.1021/bm1015464>.
- Ohtaki, Akihito, Noriaki Sato, et Kiyohiko Nakasaki. 1998. « Biodegradation of Poly-ε-Caprolactone under Controlled Composting Conditions », 7.
- Okajima, Sachiko, Reiko Kondo, Kazunobu Toshima, et Shuichi Matsumura. 2003. « Lipase-Catalyzed Transformation of Poly(Butylene Adipate) and Poly(Butylene Succinate) into Repolymerizable Cyclic Oligomers ». *Biomacromolecules* 4 (6): 1514-19. <https://doi.org/10.1021/bm034043u>.
- Okuwaki, Akitsugu. 2004. « Feedstock Recycling of Plastics in Japan ». *Polymer Degradation and Stability* 85 (3): 981-88. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.01.023>.
- Omura, Masaki, Takayuki Tsukegi, Yoshihito Shirai, Haruo Nishida, et Takeshi Endo. 2006. « Thermal Degradation Behavior of Poly(Lactic Acid) in a Blend with Polyethylene ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (9): 2949-53. <https://doi.org/10.1021/ie051446x>.
- Owen, W.F., D.C. Stuckey, J.B. Healy, L.Y. Young, et P.L. McCarty. 1979. « Bioassay for Monitoring Biochemical Methane Potential and Anaerobic Toxicity ». *Water Research* 13 (6): 485-92. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(79\)90043-5](https://doi.org/10.1016/0043-1354(79)90043-5).
- Pantani, Roberto, et Andrea Sorrentino. 2013. « Influence of Crystallinity on the Biodegradation Rate of Injection-Moulded Poly(Lactic Acid) Samples in Controlled Composting Conditions ». *Polymer Degradation and Stability* 98 (5): 1089 - 96. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.005>.
- Papadopoulou, Athena, Katrin Hecht, et Rebecca Buller. 2019. « Enzymatic PET Degradation ». *CHIMIA International Journal for Chemistry* 73 (9): 743-49. <https://doi.org/10.2533/chimia.2019.743>.

- Park, K.I., et M. Xanthos. 2009. « A Study on the Degradation of Polylactic Acid in the Presence of Phosphonium Ionic Liquids ». *Polymer Degradation and Stability* 94 (5): 834 - 44. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.030>.
- Park, Tae Gwan. 1994. « Degradation of Poly(o,L-Lactic Acid) Microspheres: Effect of Molecular Weight ». *Journal of Controlled Release*, 13.
- Paszun, Daniel, et Tadeusz Szychaj. 1997. « Chemical Recycling of Poly(Ethylene Terephthalate) », 11.
- Peelman, Nanou, Peter Ragaert, Bruno De Meulenaer, Dimitri Adons, Roos Peeters, Ludwig Cardon, Filip Van Impe, et Frank Devlieghere. 2013. « Application of Bioplastics for Food Packaging ». *Trends in Food Science & Technology* 32 (2): 128 - 41. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2013.06.003>.
- Pellis, A., C. Gamerith, G. Ghazaryan, A. Ortner, E. Herrero Acero, et G. M. Guebitz. 2016. « Ultrasound-Enhanced Enzymatic Hydrolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) ». *Bioresource Technology* 218 (octobre): 1298-1302. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.106>.
- Pellis, Alessandro, Karolina Haernvall, Christian M. Pichler, Gagik Ghazaryan, Rolf Breinbauer, et Georg M. Guebitz. 2016. « Enzymatic Hydrolysis of Poly(Ethylene Furanoate) ». *Journal of Biotechnology* 235 (octobre): 47-53. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2016.02.006>.
- Penu, Christian, et Marion Helou. 2017. « Acide polylactique (PLA) ». *Techniques de l'Ingénieur*, 20.
- Pérez-Rivero, C., et G. Hernandez-Raque. 2017. « Polyhydroxycanoates : une alternative 'bio' aux plastiques traditionnels ». *Innovations Agronomiques* 58: 15.
- Petrovic, Zoran S., et James Ferguson. 1991. « POLYURETHANE ELASTOMERS ». *Prog. Polym. Sci.* 16: 695-836.
- Piemonte, V. 2011. « Bioplastic Wastes: The Best Final Disposition for Energy Saving ». *Journal of Polymers and the Environment* 19 (4): 988-94. <https://doi.org/10.1007/s10924-011-0343-z>.
- Piemonte, V., S. Sabatini, et F. Gironi. 2013. « Chemical Recycling of PLA: A Great Opportunity Towards the Sustainable Development? » *Journal of Polymers and the Environment* 21 (3): 640-47. <https://doi.org/10.1007/s10924-013-0608-9>.
- « Plastics – The Facts 2018 - An analysis of European plastics production, demand and waste data ». 2018. PlasticsEurope.
- PlasticsEurope. 2019. « Plastics - the Facts 2019 - An analysis of European plastics production, demand and waste data ». PlasticsEurope - Association of Plastics Manufacturers. https://www.plasticseurope.org/application/files/1115/7236/4388/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf.
- Quentin, Jean-Pierre. 2004. « Polycondensation des polyesters saturés ». *Techniques de l'Ingénieur*, 15.
- Ragaert, Kim, Laurens Delva, et Kevin Van Geem. 2017. « Mechanical and Chemical Recycling of Solid Plastic Waste ». *Waste Management* 69 (novembre): 24 - 58. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>.
- Rajesh, RO, Tharangattumana Krishnan Godan, Ashok Pandey, et Parameswaran Binod. 2018. « Whole Cell Based Biocatalytic Production of 2,5-Furan Dicarboxylic Acid ». *INDIAN J EXP BIOL*, 5.
- RECORD. 2001. « RECORD 0118 (2001) R Bayard et al - Biodé.pdf ». RECORD.
- . 2009. « Freins et développements de la filière biogaz : les besoins en recherche et développement ».
- . 2015. « Recyclage chimique des déchets plastiques : Situation et perspectives. Etat de l'art et avis d'experts ». RECXORD.

- Reimann, D O. 2009. « CEWEP Energy Report II », 22.
- Rémy, E. 2014. « LES PLASTIQUES BIOSOURCÉS PRÉSENTENT-ILS MOINS D'IMPACTS NÉGATIFS POUR L'ENVIRONNEMENT QUE LES PLASTIQUES ISSUS DE LA PÉTROCHIMIE? »
- Rémy, Elyse. 2014. « LES PLASTIQUES BIOSOURCÉS PRÉSENTENT-ILS MOINS D'IMPACTS NÉGATIFS POUR L'ENVIRONNEMENT QUE LES PLASTIQUES ISSUS DE LA PÉTROCHIMIE? » UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE.
- Ribitsch, Doris, Enrique Herrero Acero, Katrin Greimel, Inge Eiteljoerg, Eva Trotscha, Giuliano Freddi, Helmut Schwab, et Georg M. Guebitz. 2012. « Characterization of a New Cutinase from *Thermobifida Alba* for PET-Surface Hydrolysis ». *Biocatalysis and Biotransformation* 30 (1): 2-9. <https://doi.org/10.3109/10242422.2012.644435>.
- Ribitsch, Doris, Enrique Herrero Acero, Katrin Greimel, Anita Dellacher, Sabine Zitzenbacher, Annemarie Marold, Rosario Diaz Rodriguez, et al. 2012. « A New Esterase from *Thermobifida Halotolerans* Hydrolyses Polyethylene Terephthalate (PET) and Polylactic Acid (PLA) ». *Polymers* 4 (1): 617-29. <https://doi.org/10.3390/polym4010617>.
- Ronkvist, Åsa M., Wenchun Xie, Wenhua Lu, et Richard A. Gross. 2009. « Cutinase-Catalyzed Hydrolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) ». *Macromolecules* 42 (14): 5128 - 38. <https://doi.org/10.1021/ma9005318>.
- Rosenboom, Jan-Georg, Diana Kay Hohl, Peter Fleckenstein, Giuseppe Storti, et Massimo Morbidelli. 2018. « Bottle-Grade Polyethylene Furanoate from Ring-Opening Polymerisation of Cyclic Oligomers ». *Nature Communications* 9 (1): 2701. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05147-y>.
- Rossi, Vincent, Nina Cleeve-Edwards, Lars Lundquist, Urs Schenker, Carole Dubois, Sebastien Humbert, et Olivier Jolliet. 2015. « Life Cycle Assessment of End-of-Life Options for Two Biodegradable Packaging Materials: Sound Application of the European Waste Hierarchy ». *Journal of Cleaner Production* 86 (janvier): 132-45. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.08.049>.
- Rudeekit, Yosita, Jaruayporn Numnoi, Monchai Tajan, Phasawat Chaiwutthinan, et Thanawadee Leejarkpai. 2008. « Determining Biodegradability of Polylactic Acid under Different Environments ». *Journal of Metals, Materials and Minerals* 18 (2): 83-87.
- Rudnik, E., et D. Briassoulis. 2011a. « Comparative Biodegradation in Soil Behaviour of two Biodegradable Polymers Based on Renewable Resources ». *Journal of Polymers and the Environment* 19 (1): 18-39. <https://doi.org/10.1007/s10924-010-0243-7>.
- . 2011b. « Degradation behaviour of poly(lactic acid) films and fibres in soil under Mediterranean field conditions and laboratory simulations testing ». *Industrial Crops and Products* 33 (3): 648-58. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.12.031>.
- . 2011c. « Comparative Biodegradation in Soil Behaviour of Two Biodegradable Polymers Based on Renewable Resources ». *Journal of Polymers and the Environment* 19 (1): 18 - 39. <https://doi.org/10.1007/s10924-010-0243-7>.
- . 2011d. « Degradation Behaviour of Poly(Lactic Acid) Films and Fibres in Soil under Mediterranean Field Conditions and Laboratory Simulations Testing ». *Industrial Crops and Products* 33 (3): 648-58. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.12.031>.
- Rychter, Piotr, Michał Kawalec, Michał Sobota, Piotr Kurcok, et Marek Kowalczyk. 2010a. « Study of aliphatic-aromatic copolyester degradation in sandy soil and its ecotoxicological impact ». *Biomacromolecules* 11 (4): 839-47. <https://doi.org/10.1021/bm901331t>.
- . 2010b. « Study of Aliphatic-Aromatic Copolyester Degradation in Sandy Soil and Its Ecotoxicological Impact ». *Biomacromolecules* 11 (4): 839-47. <https://doi.org/10.1021/bm901331t>.

- Saadi, Zoubida, Guy Cesar, Hilaire Bewa, et Ludovic Benguigui. 2013. « Fungal Degradation of Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) in Soil and in Compost ». *Journal of Polymers and the Environment* 21 (4): 893-901. <https://doi.org/10.1007/s10924-013-0582-2>.
- Saadi, Zoubida, Aurore Rasmont, Guy Cesar, Hilaire Bewa, et Ludovic Benguigui. 2012. « Fungal Degradation of Poly(L-Lactide) in Soil and in Compost ». *Journal of Polymers and the Environment* 20 (2): 273-82. <https://doi.org/10.1007/s10924-011-0399-9>.
- Saha, Swapan K., et Hideto Tsuji. 2006. « Hydrolytic Degradation of Amorphous Films Of L-Lactide Copolymers with Glycolide And D-Lactide ». *Macromolecular Materials and Engineering* 291 (4): 357-68. <https://doi.org/10.1002/mame.200500386>.
- Sangroniz, Ainara, Leire Sangroniz, Alba Gonzalez, Antxon Santamaria, Javier del Rio, Marian Iriarte, et Agustin Etxeberria. 2019. « Improving the Barrier Properties of a Biodegradable Polyester for Packaging Applications ». *European Polymer Journal* 115 (juin): 76-85. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.03.026>.
- Scaffaro, Roberto, Marco Morreale, Filippo Mirabella, et Francesco Paolo La Mantia. 2011. « Preparation and Recycling of Plasticized PLA ». *Macromolecular Materials and Engineering* 296 (2): 141-50. <https://doi.org/10.1002/mame.201000221>.
- Schrader, J.A., K.G. McCabe, D. Grewell, et W.R. Graves. 2017. « Bioplastics and Biocomposites for Sustainable Horticultural Containers: Performance and Biodegradation in Home Compost ». *Acta Horticulturae*, n° 1170 (juillet): 1101 - 8. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2017.1170.142>.
- Šerá, Jana, Petr Stloukal, Petra Jančová, Vincent Verney, Silvie Pekařová, et Marek Koutný. 2016. « Accelerated Biodegradation of Agriculture Film Based on Aromatic-Aliphatic Copolyester in Soil under Mesophilic Conditions ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 64 (28): 5653-61. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b01786>.
- Shen, Li, Ernst Worrell, et Martin K. Patel. 2010. « Open-Loop Recycling: A LCA Case Study of PET Bottle-to-Fibre Recycling ». *Resources, Conservation and Recycling* 55 (1): 34 - 52. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.06.014>.
- Shi, Bo, et Doris Palfery. 2010. « Enhanced Mineralization of PLA Meltblown Materials Due to Plasticization ». *Journal of Polymers and the Environment* 18 (2): 122 - 27. <https://doi.org/10.1007/s10924-010-0190-3>.
- Shin, Pyong, Myung Kim, et Jong Kim. 1997. « Biodegradability of degradable plastics exposed to anaerobic digested sludge and simulated landfill conditions ». *Journal of Polymers and the Environment* 5 (1): 33-39. <https://doi.org/10.1007/BF02763566>.
- Shin, Pyong Kyun, Myung Hee Kim, et Jong Min Kim. 1997. « Biodegradability of Degradable Plastics Exposed to Anaerobic Digested Sludge and Simulated Landfill Conditions ». *Journal of Environmental Polymer Degradation* 5 (1): 33-39.
- Shogren, R. L., W. M. Doane, D. Garlotta, J. W. Lawton, et J. L. Willett. 2003a. « Biodegradation of starch/poly(lactic acid)/poly(hydroxyester-ether) composite bars in soil ». *Polymer Degradation and Stability* 79 (3): 405-11. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00356-7](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00356-7).
- Shogren, R.L., W.M. Doane, D. Garlotta, J.W. Lawton, et J.L. Willett. 2003b. « Biodegradation of Starch/Poly(lactic Acid)/Poly(Hydroxyester-Ether) Composite Bars in Soil ». *Polymer Degradation and Stability* 79 (3): 405-11. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00356-7](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00356-7).
- Shukla, S.R., et Ajay M. Harad. 2006. « Aminolysis of Polyethylene Terephthalate Waste ». *Polymer Degradation and Stability* 91 (8): 1850 - 54. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.11.005>.

- Singh, R.P, J.K Pandey, D Rutot, Ph Degée, et Ph Dubois. 2003. « Biodegradation of Poly(ϵ -Caprolactone)/Starch Blends and Composites in Composting and Culture Environments: The Effect of Compatibilization on the Inherent Biodegradability of the Host Polymer ». *Carbohydrate Research* 338 (17): 1759-69. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(03\)00236-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(03)00236-2).
- Sinha, Vijaykumar, Mayank R. Patel, et Jigar V. Patel. 2010. « Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review ». *Journal of Polymers and the Environment* 18 (1): 8 - 25. <https://doi.org/10.1007/s10924-008-0106-7>.
- Sintim, Henry Y., et Markus Flury. 2017. « Is Biodegradable Plastic Mulch the Solution to Agriculture's Plastic Problem? » *Environmental Science & Technology* 51 (3): 1068-69. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06042>.
- Siracusa, Valentina, Pietro Rocculi, Santina Romani, et Marco Dalla Rosa. 2008. « Biodegradable Polymers for Food Packaging: A Review ». *Trends in Food Science & Technology* 19 (12): 634-43. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.07.003>.
- Solaro, Roberto, Andrea Corti, et Emo Chiellini. 1998a. « A New Respirometric Test Simulating Soil Burial Conditions for the Evaluation of Polymer Biodegradation », 6.
- . 1998b. « A New Respirometric Test Simulating Soil Burial Conditions for The Evaluation of Polymer Biodegradation ». *Journal Of Environmental Polymer Degradation* 6 (4): 203 - 8. <https://doi.org/10.1023/A:1021877732070>.
- Son, Hyeoncheol Francis, In Jin Cho, Seongjoon Joo, Hogyun Seo, Hye-Young Sagong, So Young Choi, Sang Yup Lee, et Kyung-Jin Kim. 2019. « Rational Protein Engineering of Thermo-Stable PETase from *Ideonella Sakaiensis* for Highly Efficient PET Degradation ». *ACS Catalysis* 9 (4): 3519-26. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00568>.
- Song, J. H., R. J. Murphy, R. Narayan, et G. B. H. Davies. 2009. « Biodegradable and Compostable Alternatives to Conventional Plastics ». *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364 (1526): 2127-39. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0289>.
- Song, Xiuyan, Fusheng Liu, Hui Wang, Chan Wang, Shitao Yu, et Shiwei Liu. 2018. « Methanolysis of Microbial Polyester Poly(3-Hydroxybutyrate) Catalyzed by Brønsted-Lewis Acidic Ionic Liquids as a New Method towards Sustainable Development ». *Polymer Degradation and Stability* 147 (janvier): 215-21. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.12.009>.
- Song, Xiuyan, Hui Wang, Chan Wang, Fusheng Liu, Shitao Yu, Shiwei Liu, et Ziyang Song. 2019. « Chemical Recycling of Bio-Based Poly(3-Hydroxybutyrate) Wastes Under Methanolysis Condition Catalyzed by Fe-Containing Magnetic Ionic Liquid ». *Journal of Polymers and the Environment* 27 (4): 862-70. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1347-8>.
- Soroudi, Azadeh, et Ignacy Jakubowicz. 2013. « Recycling of Bioplastics, Their Blends and Biocomposites: A Review ». *European Polymer Journal* 49 (10): 2839 - 58. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.07.025>.
- « SPHERE (2019) - Rapport d'Info - LES BIOPLASTIQUES BIODÉGRADABLES ET COMPOSTABLES.pdf ». 2019.
- Spierling, Sebastian, Eva Knüpffer, Hannah Behnsen, Marina Mudersbach, Hannes Krieg, Sally Springer, Stefan Albrecht, Christoph Herrmann, et Hans-Josef Endres. 2018. « Bio-Based Plastics - A Review of Environmental, Social and Economic Impact Assessments ». *Journal of Cleaner Production* 185 (juin): 476-91. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.014>.
- Spierling, Sebastian, Carolin Röttger, Venkateshwaran Venkatachalam, Marina Mudersbach, Christoph Herrmann, et Hans-Josef Endres. 2018. « Bio-Based Plastics - A Building Block for the Circular Economy? » *Procedia CIRP* 69: 573-78. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2017.11.017>.
- Srinivasan, G., et D. Greweel. 2006. Depolymerisation of Polylactic acid, issued 2006.

- Stagner, Jacqueline. 2016. « Methane Generation from Anaerobic Digestion of Biodegradable Plastics – a Review ». *International Journal of Environmental Studies* 73 (3): 462 - 68. <https://doi.org/10.1080/00207233.2015.1108607>.
- Stloukal, Petr, Alena Kalendova, Hannelore Mattausch, Stephan Laske, Clemens Holzer, et Marek Koutny. 2015. « The Influence of a Hydrolysis-Inhibiting Additive on the Degradation and Biodegradation of PLA and Its Nanocomposites ». *Polymer Testing* 41 (février): 124-32. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.10.015>.
- Stloukal, Petr, et Pavel Kucharczyk. 2017. « Acceleration of Polylactide Degradation under Biotic and Abiotic Conditions through Utilization of a New, Experimental, Highly Compatible Additive ». *Polymer Degradation and Stability* 142 (août): 217 - 25. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.06.024>.
- Stloukal, Petr, Vincent Verney, Sophie Commereuc, Josef Rychly, Lyda Matisova-Rychlá, Vladimir Pis, et Marek Koutny. 2012a. « Assessment of the interrelation between photooxidation and biodegradation of selected polyesters after artificial weathering ». *Chemosphere* 88 (10): 1214 -19. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.072>.
- . 2012b. « Assessment of the Interrelation between Photooxidation and Biodegradation of Selected Polyesters after Artificial Weathering ». *Chemosphere* 88 (10): 1214 - 19. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.072>.
- Takahashi, Yosuke, Sachiko Okajima, Kazunobu Toshima, et Shuichi Matsumura. 2004. « Lipase-Catalyzed Transformation of Poly(Lactic Acid) into Cyclic Oligomers ». *Macromolecular Bioscience* 4 (3): 346-53. <https://doi.org/10.1002/mabi.200300094>.
- Tischer, Wilhelm, et Frank Wedekind. 1999. « Immobilized Enzymes: Methods and Applications ». In *Biocatalysis - From Discovery to Application*, édité par Wolf-Dieter Fessner, A. Archelas, D. C. Demirjian, R. Furstoss, H. Griengl, K. -E. Jaeger, E. Morís-Varas, et al., 200:95-126. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/3-540-68116-7_4.
- Tokiwa, Yutaka, Buenaventurada Calabia, Charles Ugwu, et Seiichi Aiba. 2009. « Biodegradability of Plastics ». *International Journal of Molecular Sciences* 10 (9): 3722 - 42. <https://doi.org/10.3390/ijms10093722>.
- Totaro, Grazia, Paola Marchese, Maria Barbara Banella, Laura Sisti, Annamaria Celli, Vincent Verney, et Sophie Commereuc. 2014. « Ageing of PCCD Aliphatic Polyesters: Effect of Stereochemistry and Ionic Chain Terminals ». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 292 (octobre): 42-48. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.06.019>.
- Tournier, V., C. M. Topham, A. Gilles, B. David, C. Folgoas, E. Moya-Leclair, E. Kamionka, et al. 2020. « An Engineered PET Depolymerase to Break down and Recycle Plastic Bottles ». *Nature* 580 (7802): 216-19. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2149-4>.
- Tserki, V., P. Matzinos, E. Pavlidou, D. Vachliotis, et C. Panayiotou. 2006. « Biodegradable Aliphatic Polyesters. Part I. Properties and Biodegradation of Poly(Butylene Succinate-Co-Butylene Adipate) ». *Polymer Degradation and Stability* 91 (2): 367 - 76. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.035>.
- Tsuji, Hideto, Hiroyuki Daimon, et Koichi Fujie. 2003. « A New Strategy for Recycling and Preparation of Poly(L-Lactic Acid): Hydrolysis in the Melt ». *Biomacromolecules* 4 (3): 835 - 40. <https://doi.org/10.1021/bm034060j>.
- Tsuneizumi, Yota, Maiko Kuwahara, Kohei Okamoto, et Shuichi Matsumura. 2010. « Chemical Recycling of Poly(Lactic Acid)-Based Polymer Blends Using Environmentally Benign Catalysts ». *Polymer Degradation and Stability* 95 (8): 1387 - 93. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.01.019>.

- Tuominen, Jukka, Janne Kylmä, Anu Kapanen, Olli Venelampi, Merja Itävaara, et Jukka Seppälä. 2002. « Biodegradation of lactic acid based polymers under controlled composting conditions and evaluation of the ecotoxicological impact ». *Biomacromolecules* 3 (3): 445-55. <https://doi.org/10.1021/bm0101522>.
- Tuominen, Jukka, Janne Kylmä, Anu Kapanen, Olli Venelampi, Merja Itävaara, et Jukka Seppälä. 2002. « Biodegradation of Lactic Acid Based Polymers under Controlled Composting Conditions and Evaluation of the Ecotoxicological Impact ». *Biomacromolecules* 3 (3): 445 - 55. <https://doi.org/10.1021/bm0101522>.
- ul-Islam, Shahid, éd. 2019. *Integrating Green Chemistry and Sustainable Engineering*. 1^{re} éd. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781119509868>.
- Urgun-Demirtas, Meltem, Dileep Singh, et Krishna Pagilla. 2007. « Laboratory Investigation of Biodegradability of a Polyurethane Foam under Anaerobic Conditions ». *Polymer Degradation and Stability* 92 (8): 1599-1610. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.04.013>.
- Vargas, B. A. Welt, A. Teixeira, P. Pullammanappallil, M. Balaban, et C. Beatty. 2009. « Biodegradation of Treated Polylactic Acid (PLA) under Anaerobic Conditions ». *Transactions of the ASABE* 52 (3): 1025-30. <https://doi.org/10.13031/2013.27371>.
- Vert, Michel, Yoshiharu Doi, Karl-Heinz Hellwich, Michael Hess, Philip Hodge, Przemyslaw Kubisa, Marguerite Rinaudo, et François Schué. 2012. « Terminology for Biorelated Polymers and Applications (IUPAC Recommendations 2012) ». *Pure and Applied Chemistry* 84 (2): 377-410. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-10-12-04>.
- Vink, Erwin T.H., David A. Glassner, Jeffrey J. Kolstad, Robert J. Wooley, et Ryan P. O'Connor. 2007. « ORIGINAL RESEARCH: The Eco-Profiles for Current and near-Future NatureWorks® Polylactide (PLA) Production ». *Industrial Biotechnology* 3 (1): 58 - 81. <https://doi.org/10.1089/ind.2007.3.058>.
- Volova, Tatiana G., Svetlana V. Prudnikova, Olga N. Vinogradova, Darya A. Syrvacheva, et Ekaterina I. Shishatskaya. 2017. « Microbial Degradation of Polyhydroxyalkanoates with Different Chemical Compositions and Their Biodegradability ». *Microbial Ecology* 73 (2): 353 - 67. <https://doi.org/10.1007/s00248-016-0852-3>.
- Wang, Dongbo, Jianwei Zhao, Guangming Zeng, Yinguang Chen, Philip L Bond, et Xiaoming Li. 2015. « How Does Poly(Hydroxyalkanoate) Affect Methane Production from the Anaerobic Digestion of Waste-Activated Sludge? ». *Environmental Science & Technology* 49 (20): 12253 - 62. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03112>.
- Wang, Hao, Dafu Wei, Anna Zheng, et Huining Xiao. 2015a. « Soil burial biodegradation of antimicrobial biodegradable PBAT films ». *Polymer Degradation and Stability* 116: 14 - 22. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.03.007>.
- . 2015b. « Soil Burial Biodegradation of Antimicrobial Biodegradable PBAT Films ». *Polymer Degradation and Stability* 116 (juin): 14 - 22. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.03.007>.
- Wang, Shunli, Keri A. Lydon, Evan M. White, Joe B. Grubbs, Erin K. Lipp, Jason Locklin, et Jenna R. Jambeck. 2018. « Biodegradation of Poly(3-Hydroxybutyrate- Co -3-Hydroxyhexanoate) Plastic under Anaerobic Sludge and Aerobic Seawater Conditions: Gas Evolution and Microbial Diversity ». *Environmental Science & Technology* 52 (10): 5700 - 5709. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06688>.
- Wei, Ren, et Wolfgang Zimmermann. 2017a. « Biocatalysis as a Green Route for Recycling the Recalcitrant Plastic Polyethylene Terephthalate ». *Microbial Biotechnology* 10 (6): 1302 - 7. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.12714>.

- . 2017b. « Microbial Enzymes for the Recycling of Recalcitrant Petroleum-based Plastics: How Far Are We? » *Microbial Biotechnology* 10 (6): 1308 - 22. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.12710>.
- Wei, Wei, Qi-Su Huang, Jing Sun, Xiaohu Dai, et Bing-Jie Ni. 2019. « Revealing the Mechanisms of Polyethylene Microplastics Affecting Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge ». *Environmental Science & Technology* 53 (16): 9604 - 13. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02971>.
- Weinberger, Simone, Judit Canadell, Felice Quartinello, Bahar Yeniad, Andrea Arias, Alessandro Pellis, et Georg Guebitz. 2017. « Enzymatic Degradation of Poly(Ethylene 2,5-Furanoate) Powders and Amorphous Films ». *Catalysts* 7 (11): 318. <https://doi.org/10.3390/catal7110318>.
- Wendelin, G. 2007. METHOD FOR THE PRETREATMENT, REPROCESSING OR RECYCLING OF THERMOPLASTIC MATERIAL, issued 2007.
- Weng, Yun Xuan, Yu Juan Jin, Qing Yang Meng, Lei Wang, Min Zhang, et Yu Zhong Wang. 2013. « Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions ». *Polymer Testing* 32 (5): 918-26. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.05.001>.
- Weng, Yun Xuan, Xiu Li Wang, et Yu Zhong Wang. 2011. « Biodegradation behavior of PHAs with different chemical structures under controlled composting conditions ». *Polymer Testing* 30 (4): 372-80. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.02.001>.
- Weng, Yun Xuan, Ying Wang, Xiu Li Wang, et Yu Zhong Wang. 2010. « Biodegradation behavior of PHBV films in a pilot-scale composting condition ». *Polymer Testing* 29 (5): 579-87. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.04.002>.
- Weng, Yun-Xuan, Yu-Juan Jin, Qing-Yang Meng, Lei Wang, Min Zhang, et Yu-Zhong Wang. 2013. « Biodegradation Behavior of Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (PBAT), Poly(Lactic Acid) (PLA), and Their Blend under Soil Conditions ». *Polymer Testing* 32 (5): 918-26. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.05.001>.
- Weng, Yun-Xuan, Xiu-Li Wang, et Yu-Zhong Wang. 2011. « Biodegradation Behavior of PHAs with Different Chemical Structures under Controlled Composting Conditions ». *Polymer Testing* 30 (4): 372-80. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.02.001>.
- Weng, Yun-Xuan, Ying Wang, Xiu-Li Wang, et Yu-Zhong Wang. 2010. « Biodegradation Behavior of PHBV Films in a Pilot-Scale Composting Condition ». *Polymer Testing* 29 (5): 579 - 87. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.04.002>.
- Wertz, Jean-Luc. 2016. « Polymères biobasés : amidon, PLA, PHA, PE et PET », 54.
- Witt, U., R.-J. Müller, et W.-D. Deckwer. 1996. « Evaluation of the Biodegradability of Copolyesters Containing Aromatic Compounds by Investigations of Model Oligomers ». *Journal of Environmental Polymer Degradation* 4 (1): 9-20. <https://doi.org/10.1007/BF02083878>.
- Wu, Chin-San. 2003. « Physical Properties and Biodegradability of Maleated-Polycaprolactone/Starch Composite ». *Polymer Degradation and Stability* 80 (1): 127 - 34. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00393-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00393-2).
- Wyart, Daniel. 2007. « Les polymères biodégradables ». *Techniques de l'Ingénieur*, 28.
- Yagi, Hisaaki, Fumi Ninomiya, Masahiro Funabashi, et Masao Kunioka. 2009a. « Anaerobic biodegradation tests of poly(lactic acid) under mesophilic and thermophilic conditions using a new evaluation system for methane fermentation in anaerobic sludge ». *International Journal of Molecular Sciences* 10 (9): 3824-35. <https://doi.org/10.3390/ijms10093824>.

- . 2009b. « Anaerobic Biodegradation Tests of Poly(Lactic Acid) under Mesophilic and Thermophilic Conditions Using a New Evaluation System for Methane Fermentation in Anaerobic Sludge ». *International Journal of Molecular Sciences* 10 (9): 3824 - 35. <https://doi.org/10.3390/ijms10093824>.
- . 2012. « Anaerobic Biodegradation of Poly (Lactic Acid) Film in Anaerobic Sludge ». *Journal of Polymers and the Environment* 20 (3): 673-80. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0472-z>.
- . 2014. « Mesophilic Anaerobic Biodegradation Test and Analysis of Eubacteria and Archaea Involved in Anaerobic Biodegradation of Four Specified Biodegradable Polyesters ». *Polymer Degradation and Stability* 110 (décembre): 278 - 83. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.08.031>.
- Yamano, Naoko, Atsuyoshi Nakayama, Norioki Kawasaki, Noboru Yamamoto, et Seiichi Aiba. 2008. « Mechanism and Characterization of Polyamide 4 Degradation by Pseudomonas Sp. » *Journal of Polymers and the Environment* 16 (2): 141-46. <https://doi.org/10.1007/s10924-008-0090-y>.
- Yang, Hea S., Jin S. Yoon, et Mal N. Kim. 2004. « Effects of storage of a mature compost on its potential for biodegradation of plastics ». *Polymer Degradation and Stability* 84 (3): 411 - 17. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.01.014>.
- Yang, Hea-Sun, Jin-San Yoon, et Mal-Nam Kim. 2004. « Effects of Storage of a Mature Compost on Its Potential for Biodegradation of Plastics ». *Polymer Degradation and Stability* 84 (3): 411-17. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.01.014>.
- Yang, Y. 2012. Method for preparing refined lactide from recovered polylactic acid, issued 2012.
- Yates, Madeleine R., et Claire Y. Barlow. 2013. « Life Cycle Assessments of Biodegradable, Commercial Biopolymers—A Critical Review ». *Resources, Conservation and Recycling* 78 (septembre): 54-66. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.06.010>.
- Zanzig, Julie, et Carmen Scholz. 2003. « Effects of Poly(Ethylene Glycol) on the Production of Poly(*-Hydroxybutyrate) by Azotobacter Vinelandii UWD ». *Journal of Polymers and the Environment* 11 (4): 145-54.
- Żenkiewicz, Marian, Józef Richert, Piotr Rytlewski, Krzysztof Moraczewski, Magdalena Stepczyńska, et Tomasz Karasiewicz. 2009. « Characterisation of Multi-Extruded Poly(Lactic Acid) ». *Polymer Testing* 28 (4): 412-18. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.01.012>.
- Zhang, Catherine, Sahas Rathi, Julie Goddard, Kara Constantine, et Peter Collins. 2013. « The Effect of UV Treatment on the Degradation of Compostable Polylactic Acid », 6.
- Zhang, Jing, Xiu Ping Lu, et Ting Liang Chu. 2011. « Properties Analysis of Biodegradable Material P(3HB-co-4HB) ». *Advanced Materials Research* 380: 168 - 72. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.380.168>.
- Zhao, Jian-Hao, Xiao-Qing Wang, Jun Zeng, Guang Yang, Feng-Hui Shi, et Qing Yan. 2005. « Biodegradation of Poly(Butylene Succinate) in Compost ». *Journal of Applied Polymer Science* 97 (6): 2273-78. <https://doi.org/10.1002/app.22009>.
- Zhao, Peng, Wanqiang Liu, Qingsheng Wu, et Jie Ren. 2010. « Preparation, Mechanical, and Thermal Properties of Biodegradable Polyesters/Poly(Lactic Acid) Blends ». *Journal of Nanomaterials* 2010: 1-8. <https://doi.org/10.1155/2010/287082>.
- Zhou, Q., et M. Xanthos. 2008. « Nanoclay and Crystallinity Effects on the Hydrolytic Degradation of Polylactides ». *Polymer Degradation and Stability* 93 (8): 1450-59. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.014>.

Zumstein, Michael Thomas, Arno Schintlmeister, Taylor Frederick Nelson, Rebekka Baumgartner, Dagmar Wobken, Michael Wagner, Hans-Peter E. Kohler, Kristopher McNeill, et Michael Sander. 2018. « Biodegradation of Synthetic Polymers in Soils: Tracking Carbon into CO₂ and Microbial Biomass ». *Science Advances* 4 (7): eaas9024. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aas9024>.