

# Les polymères biodégradables et biosourcés

## Des matériaux pour un futur durable

Luc Avérus

### Résumé

Les matériaux polymères biodégradables, et plus particulièrement ceux obtenus à partir de ressources renouvelables, présentent actuellement un attrait indiscutable dans le cadre du développement durable. Ils connaissent un fort développement (10 à 20 % par an) et cette croissance va se poursuivre dans le futur. Cependant, ils restent des matériaux « de niche », utilisés essentiellement dans certaines applications ciblées (emballage, agriculture, loisirs...), principalement à courte durée de vie, et ne sont donc pas totalement destinés à remplacer massivement les matières plastiques conventionnelles. Ces polymères biodégradables et biosourcés sont néanmoins très attractifs car ils ont des architectures macromoléculaires originales tout en proposant une nouvelle fin de vie, par exemple par compostage. Ce sont par ailleurs des matériaux à valeur ajoutée qui permettent de préserver l'équilibre et la pérennité des bioraffineries. Enfin, ils peuvent être considérés comme une réponse aux limitations des ressources pétrochimiques, tout en participant à la réduction des émissions de CO<sub>2</sub>.

### Mots-clés

**Polymère, biodégradable, biosourcé, amidon, poly(acide lactique), polyhydroxyalcanoate.**

### Abstract

#### **Biodegradable and biobased polymers: materials for a durable future**

The biodegradable polymer materials, especially those obtained from renewable resources, are now an indisputable evidence for a sustainable future. This evolution is translated by a growth rate (around 10-20% per year) and their development will continue in the future. However, they are mainly used in some "niche" applications (packaging, agriculture, recreation...), essentially for short lifetimes, and then are not considered to fully replace conventional plastics. Biobased and biodegradable polymers are attractive because they have unique macromolecular architectures while providing a new end of life, for example by composting. In addition, these materials are added values that preserve the balance and sustainability of biorefineries. Finally, they may be a response to the limitations of petrochemical resources while contributing to the reduction of CO<sub>2</sub> emissions.

### Keywords

**Polymer, biodegradable, biobased, starch, polylactic acid, polyhydroxyalkanoate.**

Il est actuellement évident que l'utilisation de polymères ayant une longue durée de vie pour des applications de courte durée (emballage, restauration, chirurgie, hygiène...) n'est pas tout à fait adéquate. Ceci est d'autant plus peu justifié que la préoccupation de préserver les écosystèmes et l'environnement est de plus en plus forte parmi nos concitoyens. En effet, les polymères durables et non renouvelables sont une source importante de pollution lorsqu'ils sont « dispersés » dans la nature. Les sacs plastiques par exemple sont bien connus pour affecter la vie sous-marine et constituent une source de pollution croissante. Par ailleurs, les matières plastiques conventionnelles affectent la gestion globale des déchets. Aussi les collectivités (municipalités, organismes régionaux ou nationaux) prennent de plus en plus conscience des économies importantes que permettraient des déchets maîtrisés et compostables, la valorisation classique des déchets plastiques présentant en effet certains inconvénients. La valorisation énergétique génère certaines émissions toxiques (dioxine par exemple) lorsqu'elle est mal maîtrisée. Quant à la valorisation matière, elle implique certaines limitations liées aux difficultés de trouver des débouchés économiquement viables ; elle peut créer en outre un

bilan écologiquement négatif, qui se traduit sur l'analyse du cycle de vie (ACV) du matériau en raison de la nécessité, dans presque tous les cas, de laver les déchets des matières plastiques. À ceci est associée une consommation d'énergie importante liée aux processus de broyage et de retransformation des matières plastiques.

Par conséquent, le potentiel des polymères biodégradables, et plus particulièrement ceux obtenus à partir de ressources renouvelables, est utilisé depuis longtemps, notamment pour des applications à courte durée de vie [1]. Toutefois, même s'ils connaissent des taux de croissance importants de 10 à 20 % par an, ces polymères sont utilisés à ce jour uniquement dans certaines applications ciblées (emballage, agriculture, loisirs...) [2].

Si l'on considère, par exemple, l'ensemble des polymères biodégradables et/ou biosourcés, une étude de marché récente présentée par l'association European Bioplastics [3] montre que leur capacité de production mondiale n'était en 2011 que d'environ 1,2 million de tonnes (Mt), dont 0,5 Mt pour les polymères biodégradables. Ceci est à comparer à la consommation de matières plastiques de 265 Mt au niveau mondial, dont 67 Mt rien que pour l'Europe en 2010 selon



Champ de maïs recouvert de films de polymères biodégradables.  
© Colin Smith/Wikimedia-CC-ASA-2.0.

Plastics-Europe [4]. Les études prospectives récentes, et notamment celle présentée par European Bioplastics, montrent que ces polymères en très forte croissance resteront des matériaux de niche pour les dix prochaines années et ne représenteront que quelques pourcents du marché global des matières plastiques. Ils ne sont donc pas envisagés pour remplacer totalement les matières plastiques conventionnelles.

Les polymères biodégradables et biosourcés sont cependant une approche intéressante pour notamment :

- développer des architectures macromoléculaires originales, qui pour certaines seraient difficiles à obtenir par des voies chimiques conventionnelles ;
- proposer une nouvelle fin de vie pour ces matériaux ; il est à noter que les matériaux compostables peuvent aussi être, par exemple, valorisés par recyclage classique ;
- obtenir des produits souvent à forte valeur ajoutée, participant à la viabilité et à la pérennité de certaines bioraffineries ;
- répondre aux limitations de ressources pétrochimiques à venir, notamment sur certaines fractions qui deviennent rares. En effet, certaines ressources fossiles limitées (pétrole...) pourraient être partiellement remplacées par des sources plus écologiques, renouvelables et issues de ressources agricoles ou du milieu marin, tout en participant à la réduction des émissions de CO<sub>2</sub>.

Dans ce panorama, les évolutions récentes autour des gisements et productions de gaz de schiste (principalement C1 à C4) brouillent totalement une vision d'avenir qui était déjà initialement complexe. Sans prendre en compte la problématique de la gestion de la ressource hydrique, il est à noter que les ressources agricoles correspondantes peuvent entrer en compétition avec le domaine alimentaire. Il n'existe cependant plus aucun projet industriel sur les matériaux biosourcés qui ne prenne pas en compte cette dernière problématique. De plus, il n'y a pas de réponses toutes faites à ces questions qui touchent plus particulièrement les ressources amidonnière, protéique et oléagineuse, par exemple. En effet, les ressources lignocellulosiques (bois, paille...) sont généralement moins en compétition avec le domaine alimentaire, ceci d'autant plus qu'elles sont souvent des coproduits (déchets) de diverses industries bien établies. Seule une étude longue, approfondie et dialectique permet d'obtenir une vision éclairée sur cette problématique, et ceci cas par cas.

Un certain nombre de termes utilisés dans cet article (biopolymère, biomacromolécule, biosourcé...) ont été récemment définis par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) et sont présentés dans un article de référence [5].

## Concepts : biodégradabilité et renouvellement

### Biodégradabilité et compostabilité

Il existe un certain nombre de normes, telles que la norme américaine ASTM D-5488-94d ou la norme européenne harmonisée EN 13432m, définissant des termes tels que biodégradable, compostable... qui sont largement utilisés, parfois mal, comme argument de promotion de matériaux dits « environnementaux ».

La norme NF EN 13432:2000 énonce les exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation. Acceptée par décision de la Commission européenne (2001/524/CE) et publiée au *Journal officiel des Communautés européennes*, elle est une référence en Europe dans le domaine. Elle définit la valorisation par compostage et biodégradation comme suit (selon que l'on se trouve en milieu aérobie ou anaérobie) : « sous l'action de micro-organismes en présence d'oxygène, décomposition d'un composé chimique organique en dioxyde de carbone, eau, et sels minéraux (minéralisation) avec apparition d'une nouvelle biomasse ; en l'absence d'oxygène, décomposition en dioxyde de carbone, méthane, sels minéraux et création d'une nouvelle biomasse. »

Il est à noter que les matériaux et constituants d'emballages d'origine naturelle qui n'ont pas été modifiés par des méthodes chimiques, tels que les lignocellulosiques, amidons..., sont reconnus comme biodégradables sans avoir besoin d'être soumis aux essais prévus par la norme correspondante. Ils doivent cependant être caractérisés chimiquement (identification des constituants, teneurs en métaux lourds, en carbone organique, en solides secs, en solides volatils...) et être conformes aux critères de désintégration et de qualité du compost, notamment en termes d'écotoxicité des résidus.

La norme NF EN 13432 a servi de base à l'élaboration de la norme NFU 52-001 « Matériaux biodégradables pour l'agriculture et l'horticulture », qui a pris effet le 20 février 2005. Il existe d'autres normes pour les matériaux biodégradables ; certaines sont équivalentes, comme la EN 14046:2003 et l'ISO 14855:1999 qui traitent de la détermination de la biodégradabilité en compost. Une série de normes permet de définir les conditions d'essai de biodégradabilité suivant le médium utilisé, comme par exemple les normes EN ISO 14851:2004 (aqueux, système aérobie, mesure de l'oxygène consommé), 14852:2004 (aqueux, système aérobie, mesure du CO<sub>2</sub> dégagé), 14853:2004 (aqueux, anaérobie), 17556:2004 (sol) et 14855:2005 (compost). Tous ces tests sont réalisés par comparaison avec un témoin.

• **Biodégradable** : afin de qualifier un matériau d'emballage biodégradable, la norme EN 13432:2000 prévoit la réalisation de tests :

- Conditions : (i) tests réalisés dans un milieu défini (eau douce, eau salée, sol) ; (ii) période de test de six mois maximum.
- Résultats physiques et effets sur le milieu : (i) la masse de départ du matériau doit être dégradée à 90 % ; (ii) les résidus

doivent donc représenter au maximum 10 % de la masse de départ du matériau testé ; (iii) le résultat de la biodégradation ne doit pas présenter d'effets écotoxiques sur le milieu.

• **Compostable** : afin de qualifier un matériau d'emballage compostable, la norme EN 13432:2000 prévoit la réalisation de tests :

- Conditions : (i) tests réalisés dans un composteur industriel (en andain ou en tas) ; (ii) période test de douze semaines maximum.

- Résultats physiques et effets sur le compost : (i) les résidus doivent représenter au maximum 10 % de la masse de départ du matériau testé ; (ii) la taille des résidus doit être inférieure à 2 mm (désintégration) ; (iii) il ne doit pas y avoir d'effets négatifs sur le processus de compostage ; (iv) le résultat du compostage ne doit pas présenter d'effets écotoxiques sur le compost.

Il est difficile de comparer les résultats obtenus selon diverses normes car, malheureusement, les conditions de tests (humidité, cycle de température...) varient en fonction de la norme utilisée.

Quelques règles générales permettent de prévoir l'évolution de la biodégradabilité. Par exemple, une augmentation de facteurs tels que le caractère hydrophobe, les masses molaires, la cristallinité ou la taille des zones cristallines altèrent la biodégradabilité. Au contraire, la présence par exemple de polysaccharides (cas de mélanges) favorise la biodégradation.

Il est à noter que la biodégradation ou le compostage représente une des fins de vie de ces matériaux. Comme la plupart des matériaux polymères, ils sont évidemment recyclables.

### Origine du carbone et développement durable

L'aspect *biodégradable* ou *compostable* d'un matériau fait référence à sa fin de vie. En revanche, l'aspect *biosourcé* ou *renouvelable* fait référence à son origine, et notamment à la nature du carbone (issu de la biomasse). Ceci est présenté dans la *figure 1* par la voie directe de synthèse (flèche oblique). Sur ce schéma, la ressource fossile (pétrole...) peut être vue comme un intermédiaire séquestrant, qui rallonge le cycle du carbone.

Les polymères qui sont à la fois biodégradables et biosourcés s'inscrivent donc dans une approche de développement durable au travers d'un cycle de vie durable représenté par la *figure 2*. On parle d'approche « cradle to cradle » (berceau au berceau), mais aussi de « réincarnation du carbone ». Les matériaux compostés permettent d'amender les sols, créant ainsi une nouvelle génération de biomasse qui se retrouvera par la suite dans une unité de transformation de la biomasse (bioraffinerie), jusqu'à l'obtention ou l'extraction du polymère biodégradable.

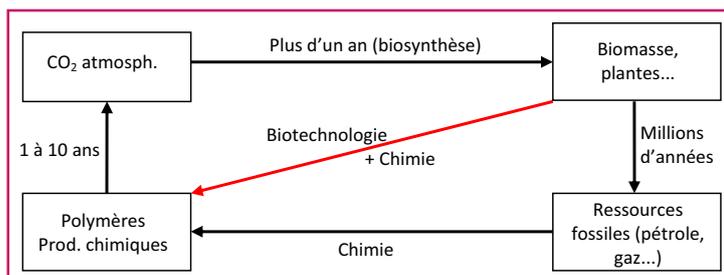


Figure 1 - Cycle du carbone et voies de synthèse des polymères (directe et indirecte).

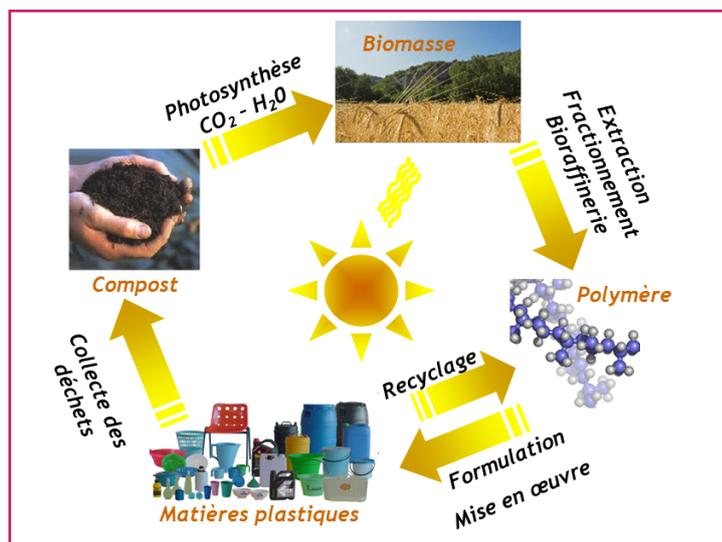


Figure 2 - Cycle de vie de polymères biodégradables et biosourcés (exemple : l'amidon).

### Classifications des polymères biodégradables

Les polymères biodégradables constituent un domaine à part entière, en expansion [2, 6-7]. Un grand nombre de ces polymères sont synthétisés ou formés dans la nature lors du cycle de croissance de tous les organismes. Certains micro-organismes et enzymes capables de les dégrader ont été identifiés [6].

Selon le processus de synthèse, différents groupes ou types de polymères biodégradables ont été classifiés ; la *figure 3* montre une proposition de classification [8]. On y dénombre quatre catégories différentes dont seules les trois premières catégories (a à c) sont obtenues à partir de ressources renouvelables :

- a- les polymères issus directement du fractionnement de la biomasse tels que les polymères d'agroressources ou agropolymères (l'amidon, la cellulose et les protéines par exemple) et leurs dérivés ;
- b- les polymères obtenus par production microbienne ou fermentation (les polyhydroxyalcanoates par exemple) ;
- c- les polymères synthétisés par voie conventionnelle et dont les monomères sont obtenus à partir d'agroressources et/ou par biotechnologie (le poly(acide lactique) par exemple) ;
- d- les polymères dont les monomères et les polymères sont obtenus de façon classique, par synthèse chimique à partir de ressources fossiles (le polycaprolactone par exemple). La tendance au niveau industriel est toutefois de remplacer la source de ces polymères par des matériaux biosourcés. C'est le cas par exemple du polybutylène succinate (PBS) qui était majoritairement issu de ressources fossiles jusqu'à récemment.

Nous pouvons classer les différents polymères biodégradables et biosourcés en deux grandes familles : les agropolymères (catégorie a) et les polyesters biodégradables (catégories b et c). Pour illustrer ces derniers, le prochain chapitre sera focalisé sur la description, de la synthèse à l'application, de polyesters biodégradables et biosourcés.

### Le cas des polyesters biodégradables et biosourcés

La *figure 4* montre les structures chimiques de différents polyesters biodégradables et biosourcés, produits industriellement.

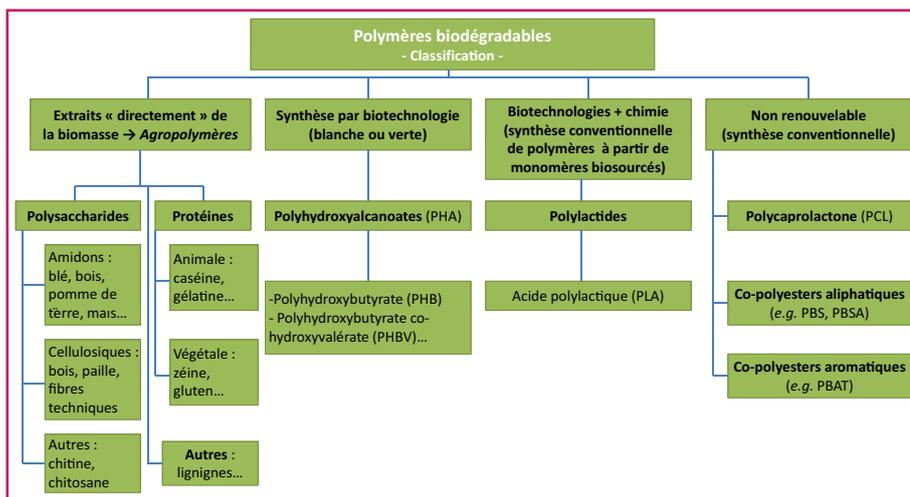


Figure 3 - Classification des polymères biodégradables (d'après [5]).

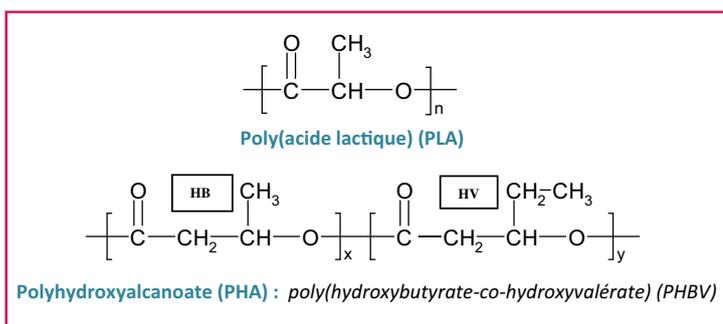


Figure 4 - Structures chimiques de différents polyesters biodégradables et biosourcés.

### Les polyesters biosourcés

#### • Le poly(acide lactique) (PLA)

L'acide lactique peut être produit chimiquement ou biologiquement par fermentation d'hydrate de carbone avec par exemple des lactobacilles [9]. Il existe différentes voies d'élaboration du poly(acide lactique) (PLA) [10], appelé aussi parfois acide polylactique. La voie d'obtention industrielle classique de PLA de haute masse molaire est présentée figure 5. Elle est constituée de différentes étapes : les monomères (énantiomères D et L) sont condensés puis dépolymérisés et

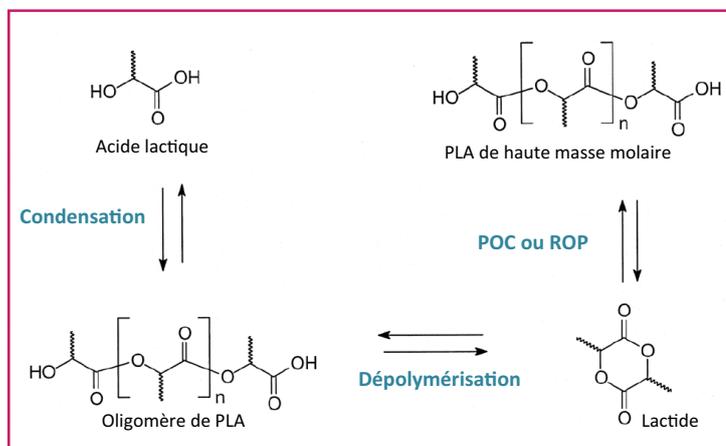


Figure 5 - Schéma de synthèse du PLA.

convertis en lactides, lesquels sont polymérisés par ouverture de cycle (POC ou ROP pour « ring opening polymerization ») pour obtenir un polymère de haute masse molaire [11-12]. Suivant le type de lactide utilisé (figure 6) et donc suivant le rapport L/D visé, on va synthétiser différents PLA.

À l'heure actuelle, le PLA est le polymère biodégradable qui possède l'un des plus forts potentiels en raison de son prix peu élevé (environ 2 €/kg) et de sa disponibilité sur le marché [7]. Sa production mondiale estimée en 2010 est de 113 000 t selon European Bioplastics. Leader sur ce marché, Cargill-NatureWorks-PTT a développé des procédés qui utilisent le maïs et d'autres matières premières pour produire différents grades de PLA en suivant le schéma présenté dans la figure 5. D'autres

sociétés telles que les japonaises Mitsui Chemicals, Mitsubishi, Shimadzu et Teijin, la belge Futerra (Total/Galactic), la néerlandaise Purac et la chinoise Zhejiang Hisun Biomaterials produisent différents PLA, avec une large gamme de rapports L/D. On peut trouver des PLLA (100 % L) qui présentent une cristallinité élevée. Il existe aussi des copolymères, poly(acide (D,L) lactique) (PDLLA), qui peuvent être amorphes. En effet, le rapport L/D contrôle une bonne partie des propriétés du PLA [13].

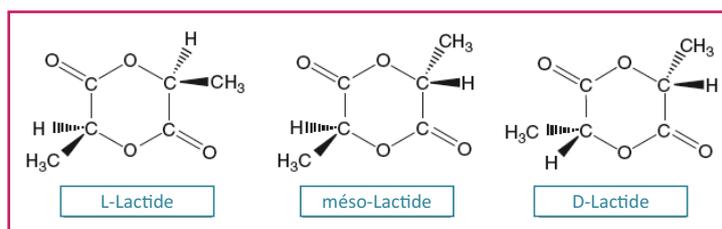


Figure 6 - Les différents types de lactide.

En fonction des conditions de préparation, le PLLA cristallise sous différentes formes [13]. La forme  $\alpha$  présente un diagramme de diffraction bien défini. Cette structure cristalline est plus stable que la  $\beta$  : sa température de fusion ( $T_f$ ) est de 185 °C, à comparer à 175 °C pour la  $\beta$ . Cette dernière peut être formée par un étirage élevé à haute température. Enfin, la forme  $\gamma$  est obtenue par cristallisation épitaxiale. Par ailleurs, il a été observé qu'un mélange (50/50) de PLLA et PDLA mène à un stéréocomplexe qui présente des propriétés mécaniques et thermiques supérieures à celles du pur PLLA ou du PDLA et une  $T_f$  élevée (230 °C).

Le PLA est un polymère rigide à température ambiante. Il cristallise lentement de façon analogue au poly(téréphtalate d'éthylène) (PET). Sa cinétique de cristallisation a été largement étudiée. Comme le PET, le PLA peut être orienté par traitement thermomécanique. L'orientation des chaînes augmente notamment sa résistance mécanique.

Sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est généralement comprise entre 50 et 80 °C, et peut évoluer par plastification. Le PLA peut être plastifié à l'aide d'oligomères d'acide lactique (O-LA) [14], de citrate [15] ou de polyéthylène glycols (PEG) de faibles masses molaires [14], voire même de polyadipates [16]. L'ajout de plastifiant augmente la mobilité de la chaîne, favorise l'organisation du PLA et accélère sa cristallisation. De manière globale, les propriétés

du PLA peuvent être largement modifiées par formulation [13, 17-18].

Les différentes propriétés du PLA et sa disponibilité favorisent son développement actuel dans des applications très diverses comme l'emballage, le biomédical, l'agriculture, l'hygiène, le loisir [19]... Cependant, l'orientation actuelle du PLA est d'aller vers des matériaux durables (à longue durée de vie) dans des secteurs tels que l'automobile ou la construction, où sa biodégradabilité n'est pas souhaitée.

Le PLA présente une cinétique de biodégradation dans les sols plus lente que d'autres polyesters aliphatiques. Il est présumé être biodégradable, bien que les rôles respectifs et relatifs de la dépolymérisation hydrolytique et de la dégradation enzymatique restent encore ouverts à débat. Il s'agit d'un processus en deux étapes avec dans un premier temps une dégradation abiotique (c'est-à-dire par simple hydrolyse de liaisons ester sans présence d'enzymes) avec réduction des masses jusqu'à un niveau d'oligomères, suivie d'une dégradation biotique avec la participation d'organismes ou micro-organismes par voie enzymatique. Les deux processus sont en partie superposés. Pour ce qui concerne la biodégradation dans le compost, les conditions adéquates ne se trouvent que dans des unités de compost industrielles avec une température élevée (supérieure à 50 °C) et une humidité relative élevée et constante pour promouvoir la minéralisation de ce polymère. La biodégradation du PLA ne génère aucune écotoxicité particulière [19].

#### • Les polyhydroxyalcanoates (PHA)

Les PHA sont une famille de biopolymères intracellulaires synthétisés par de nombreuses bactéries, comme source de stockage d'énergie et de carbone [20]. Ils sont principalement produits à partir de ressources renouvelables par fermentation [21]. Une grande variété de bactéries accumule le PHA, entre 30 à 80 % de leur poids sec. Des études en biotechnologie ont montré que le PHA est produit dans des conditions de croissance contrôlées et équilibrées, en alimentant et affamant les micro-organismes en nutriments [22-23]. Selon les substrats hydrocarbonés et les micro-organismes utilisés, différents types de (co)polymères et d'architectures macromoléculaires peuvent être obtenus [21].

Les PHA sont considérés comme biodégradables ; on va donc les retrouver dans des applications correspondantes comme par exemple des emballages courts termes ou dans le secteur de l'agriculture. De plus, ils sont également considérés comme biocompatibles au contact des tissus vivants et peuvent être utilisés pour des applications biomédicales (encapsulation de médicaments, ingénierie tissulaire...).

Ils peuvent être dégradés par dégradation abiotique. Au cours de la biodégradation, les enzymes dégradent les produits résiduels jusqu'à la minéralisation totale.

Les PHA sont généralement classés en chaînes courtes (sCL : « small chains length ») et chaînes moyennes (mCL : « medium chains length »). Par exemple, les sCL-PHA sont à base de quatre ou cinq atomes de carbone dans leurs motifs de répétition, tandis que les mCL-PHA contiennent six atomes de carbone ou plus dans les unités répétitives.

Leur nomenclature et leur classification évoluent encore car de nouvelles structures continuent d'être découvertes. Le principal biopolymère de la famille des PHA est un homopolymère : le polyhydroxybutyrate (PHB). Le copolymère le plus courant est le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV), mais il en existe d'autres tels que le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyhexanoate) (PHBHx), le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyoctanoate) (PHBO) et le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyoctadecanoate) (PHBOd), par exemple.

Le *tableau I* présente la formule générique des PHA, où x est égal à 1 ou plus, et R peut être soit un atome hydrogène, soit un groupe allant jusqu'à C16, et les principaux homopolymères.

Le PHB ou P(3HB) est un polyester hautement cristallin (cristallinité supérieure à 50 %) avec une température de fusion élevée (Tf = 173-180 °C) par rapport aux autres polyesters biodégradables. Sa Tg est d'environ 5 °C.

Une large gamme d'homopolymères et de copolymères de PHA a été produite, dans la plupart des cas à l'échelle du laboratoire. Quelques-uns d'entre eux ont attiré l'intérêt d'industriels et ont été commercialisés au cours des deux dernières décennies. Le *tableau II* p. 88 montre que la production de PHA est partagée entre un grand nombre de sociétés : plus de 24 sociétés sont connues dans le monde pour y être impliquées.

Les PHA, encore plus que d'autres polyesters, sont sensibles aux conditions de traitement thermomécanique. Lors de l'extrusion, on peut obtenir une diminution rapide de la viscosité et de la masse molaire en augmentant le niveau de cisaillement, la température, et/ou le temps de séjour [21]. De manière globale, ils présentent une sensibilité aux traitements thermiques et thermomécaniques relativement importante [24-25], qui varie en fonction de l'architecture macromoléculaire. Lors de sa mise en œuvre, l'homopolymère présente une fenêtre de mise en œuvre étroite entre fusion et dégradation. Cette fenêtre est plus large pour le copolymère PHBV, d'où

Tableau I - Structure chimique générique des polyhydroxyalcanoates (PHA) et principales structures des homopolymères.

Dénomination chimique	Abréviation	Valeur de x	Groupe R
poly(3-hydroxypropionate)	P(3HP)	1	Hydrogène
poly(3-hydroxybutyrate)	P(3HB)	1	Méthyle
poly(3-hydroxyvalérate)	P(3HV)	1	Éthyle
poly(3-hydroxyhexanoate) ou poly(3-hydroxycaproate)	P(3HHx) ou P(3HC)	1	Propyle
poly(3-hydroxyhexanoate)	P(3HH)	1	Butyle
poly (3-hydroxyoctanoate)	P(3HO)	1	Pentyle
poly (3-hydroxynonanoate)	P(3HN)		Hexyle
poly(3-hydroxydecanoate)	P(3HD)	1	Heptyle
poly(3-hydroxyundecanoate)	P(3HUD) ou P(3Hud)	1	Octyle
poly(3-hydroxydodecanoate)	P(3HDD) ou P(3HDD)	1	Nonyle
poly(3-hydroxyoctadecanoate)	P(3HOD) ou P(3HOD)	1	Pentadecanoyle
poly(4-hydroxybutyrate)	P(4HB)	2	Hydrogène
poly(5-hydroxybutyrate)	P(5HB)	2	Méthyle
poly(5-hydroxyvalérate)	P(5HV)	3	Hydrogène

Tableau II - Principaux PHA commercialisés et producteurs.

Société	Pays	Nom commercial	PHA	Pilote/ échelle indus.
Biomatera	Canada	Biomatera	PHBV	Pilote
Biomer	Allemagne	Biomer	PHB, PHBV	Pilote
Bio-On	Italie	Minerv PHA	PHB, PHBV	Pilote
Kaneka	Japon	Kaneka	PHBHx	Pilote, ind. ?
Meredian	États-Unis	Meredian PHA	Copolymères	Pilote, ind. ?
Metabolix	États-Unis	Mirel	Copolymères	Pilote, ind. ?
PHB Industrial/ Copersucar	Brésil	Biocycle	PHB, PHBV	Pilote, semi-ind.
PolyFerm Canada	Canada	VersaMer PHA	PHBV et autres copolymères	Pilote
Tianan	Chine	Enmat	PHBV	Industriel
Tianjin & DSM	Chine	GreenBio	Copolymères à base de 3HB et 4HB	Pilote
Tianzhu	Chine	Tianzhu	PHBHx	Pilote

son développement. Pour ce dernier, les propriétés varient en fonction de la teneur en HV : une augmentation de cette teneur induit une augmentation de la résistance aux chocs et une diminution de Tf et Tg, de la cristallinité, de la perméabilité à l'eau et la résistance à la traction [21].

En ce qui concerne la biodégradabilité, la cinétique de dégradation enzymatique est variable en fonction de la cristallinité, de la structure et de l'histoire thermomécanique du matériau. Les copolyesters bactériens sont plus facilement biodégradables que leurs équivalents obtenus par synthèse chimique [7].

La production mondiale de PHA est plus faible que celle du PLA : selon European Bioplastics, la capacité mondiale de production de PHA en 2010 est estimée à 88 000 t.

Depuis plus de dix ans, de nouvelles voies de synthèse sont à l'étude au niveau industriel. Metabolix (États-Unis) a développé une production de PHA à partir de cultures génétiquement modifiées. En 2010, cette société a annoncé qu'elle avait obtenu des essais concluants de production de PHA sur des plants de tabac modifiés, issus de biotechnologies vertes.

La production de PHA peut être destinée à remplacer partiellement les polymères synthétiques non dégradables dans différentes applications telles que l'emballage, l'agriculture, les loisirs, la restauration rapide, l'hygiène ainsi que le biomédical [20-21].

## Les agropolymères : cas de l'amidon

Les agropolymères sont principalement extraits de plantes. Ce sont pour la plupart des biopolymères biodégradables. Il existe différentes familles telles que les polysaccharides, les protéines, les lignines, les tanins..., ayant en commun un caractère relativement hydrophile. La plupart d'entre eux peuvent être traités directement, plastifiés, utilisés en tant que charges, ou chimiquement modifiés.

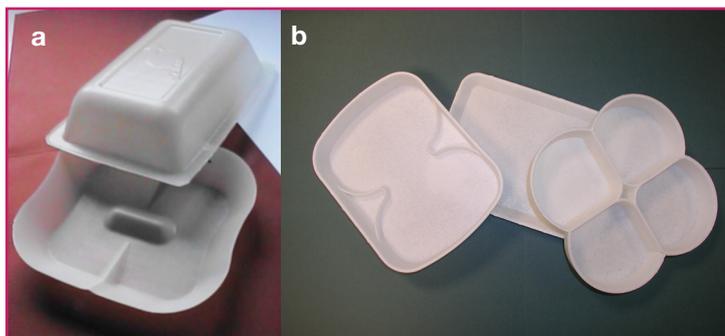
Les polysaccharides sont les biomacromolécules les plus abondantes dans la biosphère. Ces glucides complexes constitués de liaisons glycosidiques sont l'un des principaux éléments structurels des plantes et animaux exosquelettes (cellulose, carraghénane, chitine...).

Le thème de la cellulose et de ses dérivés a été largement traité dans différents ouvrages, notamment dans le volume 13 du Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP) intitulé *Les polymères naturels : structure, modifications, applications* [26]. La cellulose est l'agropolymère le plus abondant sur Terre. Il s'agit d'un polymère linéaire constitué d'unités de D-glucose liées par des liaisons  $\beta$  (1-4) et synthétisé par les plantes et les bactéries. Pour obtenir un matériau thermoplastique, la cellulose est modifiée, par exemple par acétylation pour obtenir l'acétate de cellulose.

Outre l'ouvrage du GFP, les matériaux à base de protéines ont également été abondamment traités dans différents ouvrages [27]. Aussi, la suite de ce chapitre sera principalement orientée sur un seul exemple d'agropolymère : l'amidon. La production mondiale de matériaux à base d'amidon pour des applications « bioplastiques » est loin d'être négligeable : selon European Bioplastics, elle a été estimée à 118 000 t en 2010, c'est-à-dire qu'elle est supérieure ou équivalente à celle du PLA.

### L'amidon natif

L'amidon est l'élément de stockage principal des ressources botaniques (céréales, légumineuses et tubercules). Il s'agit d'une matière première largement disponible sur Terre. Par exemple, la production européenne d'amidon était de 9 Mt en 2011, dont environ 40 % pour des applications non alimentaires très variées (papier, textile, bâtiment, adhésifs...).



Barquettes alimentaires à base d'amidon plastifié (a) et d'amidon expansé (b).

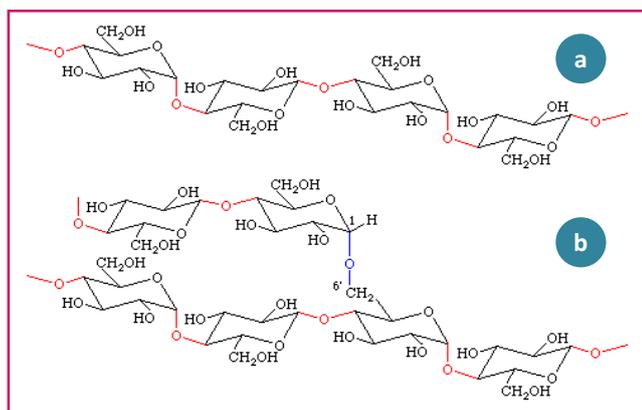


Figure 7 - Structures chimiques simplifiées de l'amylose (a) et de l'amylopectine (b).

Ses principales productions industrielles sont essentiellement basées sur quatre ressources : le maïs (76 %), le manioc (12 %), le blé (7 %) et la pomme de terre (4 %). Les autres amidons représentent moins de 1 %. Les principales zones productrices sont l'Amérique du Nord (33 %), la Chine (33 %), l'Europe (18 %), l'Asie du Sud (11 %), l'Amérique du Sud (5 %). L'ensemble Amérique du Nord, Chine et Europe représente au total 84 % de la production mondiale d'amidon, bien qu'il ne corresponde qu'à environ un tiers de la population mondiale.

L'amidon est un polysaccharide constitué d'unités D-glucose. Il est composé principalement de deux biomacromolécules différentes : l'amylose et l'amylopectine. L'amylose est linéaire avec peu de ramifications (*figure 7a*). Elle est formée essentiellement, mais pas uniquement, de liaisons  $\alpha$  (1-4) et a une masse molaire de  $10^5$ - $10^6$ . Les chaînes sont sous forme d'hélices simples ou doubles. L'amylopectine est un polymère hautement ramifié avec une masse molaire élevée ( $10^7$ - $10^9$ ) (*figure 7b*). Elle est formée de liaisons  $\alpha$  (1-4), mais aussi de liaisons  $\alpha$  (1-6) constituant les nombreux points de ramification qui ont lieu toutes les 22-70 unités de glucose [28].

L'amidon montre une organisation granulaire concentrique spécifique [8], à partir du hile. L'amylose et les régions de ramification de l'amylopectine forment principalement les zones amorphes. L'amylopectine est le composant dominant des zones cristallines de l'amidon natif avec les organisations en double hélice sur les chaînons pendants (ramifications).

Selon la ressource botanique, les granules d'amidon ont des dimensions allant du micron à plusieurs centaines de micromètres, avec une très grande variété de formes. Selon l'origine botanique, la composition de l'amidon est variable. Alors que les teneurs en amylose sont classiquement entre 20 et 30 %, certaines espèces de plantes mutantes présentent des compositions spécifiques. On peut trouver de l'amidon riche en amylose dans le cas de l'amylomais (jusqu'à 80 %) et de l'amidon très riche en amylopectine avec les maïs cireux (> 99 %).

Après les différentes étapes industrielles de fractionnement et de raffinage, l'amidon obtenu présente quelques traces de lipides, de gluten et de phosphate. Ces coproduits peuvent interférer sur les propriétés de l'amidon, par exemple par la formation de complexes lipidiques, ou par des réactions de Maillard (avec le gluten) lors de la mise en œuvre [28].

### L'amidon plastifié (amidon thermoplastique)

Mis à part pour des applications en tant que charge pour la production de plastiques renforcés, l'amidon natif est

généralement modifié et transformé [28] ; c'est le cas par exemple de l'amidon déstructuré ou gélatinisé. L'agent de déstructuration est habituellement de l'eau. On obtient la gélatinisation de l'amidon par combinaison d'eau (teneur élevée) et de température. La gélatinisation entraîne la déstructuration de l'amidon, en formant une pâte visqueuse avec réduction de Tf et de Tg. Selon le niveau de déstructuration et la quantité d'eau utilisée, on peut obtenir différents produits pour des applications très diverses. Nous pouvons par exemple obtenir des structures alvéolaires avec une teneur en eau assez élevée. Ces structures cellulaires (mousses) ont été développées pour obtenir des emballages et conditionnements choc, des matériaux isothermes et isolants phoniques [8].

En diminuant la teneur en eau (moins de 20 % en poids), la température de fusion se rapproche de la température de dégradation de l'amidon. Par exemple, Tf est égale à 220-240 °C pour l'amidon sec, à comparer à 220 °C qui est la température de début de dégradation de l'amidon [8].

Pour pallier la perte en eau lors de la mise en œuvre et une forte dégradation du matériau, mais aussi pour éviter par exemple la formation de structures alvéolaires en sortie d'extrudeuse, on utilise un plastifiant non volatil tel que le glycérol ou d'autres polyols (sorbitol, xylitol, fructose, polyéthylène glycol...) [8, 28]. Des mélanges de ces différents polyols sont aussi employés [29]. D'autres plastifiants notamment azotés (urée, dérivés d'ammonium, amines...) peuvent être aussi utilisés. Les amidons plastifiés ainsi élaborés sont communément appelés « amidons thermoplastiques » ou TPS (« thermoplastic starch ») [8]. Les premiers brevets et articles dans le domaine ont été publiés à la fin des années 1980. L'amidon plastifié combine l'amidon, un plastifiant non volatil à point d'ébullition élevé et souvent de l'eau. Il est généralement transformé en utilisant des machines de plasturgie conventionnelles (extrudeuse, presse à injecter...) [8].

### Problématiques et stratégies

En tant que matériau, l'amidon plastifié présente des propriétés intéressantes : c'est un matériau largement disponible qui est à la fois biodégradable et renouvelable. En outre, par rapport à des thermoplastiques synthétiques, il est plutôt bon marché (environ 0,5 €/kg). L'amidon plastifié peut être facilement élaboré et mis en œuvre avec des machines de transformation conventionnelle de plasturgie. Il présente, en fonction du niveau de plastifiant et de la ressource botanique, un large éventail de propriétés et comportements. Mais malheureusement, en tant que mono-matériau, diverses limites le handicapent pour trouver facilement de nouvelles applications. Par exemple, l'amidon plastifié montre une grande sensibilité à l'humidité, des propriétés mécaniques plutôt faibles par rapport aux polymères synthétiques conventionnels et une forte évolution des propriétés après mise en œuvre. Pour surmonter ces faiblesses, différentes stratégies ont été élaborées au cours des dernières décennies.

La modification chimique de l'amidon s'est développée depuis la première moitié du XX<sup>e</sup> siècle, dans la continuité des recherches sur la cellulose modifiée. En 1942, Mullen et Pacsu ont publié une analyse critique sur la méthode de préparation de différents esters d'amidon [8]. En 1943, les mêmes auteurs ont présenté une utilisation industrielle de ces composés [8]. Depuis, une très abondante littérature a été publiée sur ce sujet. L'estérification de l'amidon (par exemple par acétylation) améliore sa résistance à l'eau [30],

mais peut réduire sa biodégradabilité à partir d'un certain degré de substitution (DS). On peut contrôler DS entre 0 et 3 pour obtenir un caractère hydrophobe précis. Par ailleurs, ces amidons modifiés peuvent être plastifiés, par exemple avec des citrates.

Toutefois, cette stratégie de modification chimique est fortement limitée dans la mesure où la toxicité et la diversité des sous-produits obtenus au cours des réactions chimiques sont un point très limitant. Ceci augmente le coût des étapes de synthèse de par la nécessité d'une purification et d'une élimination des sous-produits formés. Par ailleurs, ces réactions chimiques ont souvent un impact sur la longueur des chaînes de polysaccharide, qui sont partiellement dégradées lors de la synthèse. Les propriétés mécaniques respectives sont diminuées [8]. Ces amidons modifiés ne remplissent pas toutes les exigences pour se substituer à l'amidon dans ses applications classiques. Cependant, de nouveaux produits commerciaux ont très récemment vu le jour et trouvent de nouveaux marchés. Il s'agit notamment de matériaux obtenus par greffage sur l'amidon. C'est le cas du Gaïalene® (Roquette, France), obtenu récemment par greffage avec des polyoléfinés, et qui est donc non biodégradable.

Depuis une ou deux décennies, une autre stratégie plus prometteuse et souvent plus respectueuse de l'environnement a été développée. Il s'agit d'une approche par formulation, en associant l'amidon plastifié, et en formant des systèmes hétérophasés avec d'autres composants tels que des composés biodégradables (pour préserver la biodégradabilité d'ensemble) et/ou des renforts et charges (pour modifier certaines propriétés physiques et mécaniques). On peut obtenir ainsi différentes structures (composites, nano-composites, multicouches, mélanges...) [31] avec des propriétés modifiées souvent adaptées aux applications visées.

## Remerciements

L'auteur tient à remercier vivement l'ensemble des chercheurs (collègues français et étrangers, collaborateurs, post-doctorants, doctorants, masters...) qui l'ont accompagné avec bienveillance depuis 1996 dans ce domaine de recherche passionnant et dynamique, ainsi que l'ensemble des financeurs, que ce soit des entreprises ou des institutions nationales et internationales qui lui ont fait confiance. Il remercie particulièrement Stéphanie Laurichesse pour sa patience lors de la relecture de cet article.

## Notes et références

- [1] Halary J.L., Avérous L., Borredon M.E., Bourbigot S., Boutevin B., Bunel C. *et al.*, Matériaux polymères et développement durable, *L'Act. Chim.*, **2010**, 338-339, p. 41.
- [2] Steinbuechel A., *Biopolymers - General Aspects and Special Applications*, Wiley-VCH, **2003**.
- [3] <http://en.european-bioplastics.org>
- [4] [www.plasticseurope.org](http://www.plasticseurope.org)
- [5] Vert M., Doi Y., Hellwich K.H., Hess M., Hodge P., Kubisa P. *et al.*, Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012), *Pure Appl. Chem.*, **2012**, 84(2), p. 377.
- [6] Chandra R., Rustgi R., *Biodegradable polymers*, *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, 23(7), p. 1273.
- [7] Avérous L., Pollet E., *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*, L. Avérous, E. Pollet (eds), Springer, **2012**, p. 13-39.
- [8] Avérous L., *Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review*, *J. Macromol. Sci.: Polym. Rev.*, **2004**, 44(3), p. 231.

- [9] Södergård A., Stolt M., Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, 27(6), p. 1123.
- [10] Jacobsen S., Degee P.H., Fritz H.G., Dubois P.H., Jerome R., Polylactide (PLA): a new way of production, *Polym. Eng. Sci.*, **1999**, 39(7), p. 1311.
- [11] Okada M., Chemical syntheses of biodegradable polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, 27(1), p. 87.
- [12] Albertsson A.-C., Varma I.K., Aliphatic polyesters: synthesis, properties and applications, *Adv. Polym. Sci.*, **2002**, 157, p. 1.
- [13] Avérous L., *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics*, William Andrew Publishing, Boston, **2013**, p. 171-188.
- [14] Martin O., Avérous L., Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, *Polymer*, **2001**, 42(14), p. 6209.
- [15] Labrecque L.V., Kumar R.A., Dave V., Gross R.A., McCarthy S.P., Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid), *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, 66(8), p. 1507.
- [16] Martino V.P., Ruseckaite R.A., Jiménez A., Avérous L., Correlation between composition, structure and properties of poly(lactic acid)/polyadipate-based nano-biocomposites, *Macromol. Mater. Eng.*, **2010**, 295(6), p. 551.
- [17] Courgneau C., Domenek S., Guinault A., Avérous L., Ducruet V., Analysis of the structure-properties relationships of different multiphase systems asBed on plasticized poly(lactic acid), *J. Polym. Environ.*, **2011**, 19(2), p. 362.
- [18] Courgneau C., Domenek S., Lebossé R., Guinault A., Avérous L., Ducruet V., Effect of crystallization on barrier properties of formulated polylactide, *Polym. Int.*, **2012**, 61(2), p. 180.
- [19] Domenek S., Courgneau C., Ducruet V., *Biopolymers: Biomedical and Environmental Applications*, S. Kalia, L. Avérous (eds), John Wiley & Sons, **2011**, p. 183.
- [20] Sudesh K., Abe H., Doi Y., Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters, *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, 25(10), p. 1503.
- [21] Pollet E., Avérous L., *Biopolymers - New Materials for Sustainable Films and Coatings*, D. Plackett (ed), John Wiley & Sons, **2011**, p. 65-86.
- [22] Albuquerque M.G.E., Martino V., Pollet E., Avérous L., Reis M.A.M., Mixed culture polyhydroxyalkanoate (PHA) production from volatile fatty acid (VFA)-rich streams: Effect of substrate composition and feeding regime on PHA productivity, composition and properties, *J. Biotechnol.*, **2011**, 151(1), p. 66.
- [23] Escapa I.F., Morales V., Martino V.P., Pollet E., Avérous L., García J.L. *et al.*, Disruption of  $\beta$ -oxidation pathway in *Pseudomonas putida* KT2442 to produce new functionalized PHAs with thioester groups, *Appl. Microbiol. Biot.*, **2011**, 89(5), p. 1583.
- [24] Bordes P., Hablot E., Pollet E., Avérous L., Effect of clay organomodifiers on degradation of polyhydroxyalkanoates, *Polym. Degrad. Stabil.*, **2009**, 94(5), p. 789.
- [25] Hablot E., Bordes P., Pollet E., Avérous L., Thermal and thermo-mechanical degradation of poly(3-hydroxybutyrate)-based multiphase systems, *Polym. Degrad. Stabil.*, **2008**, 93(2), p. 413.
- [26] [www.gfp.asso.fr/livres-gfp](http://www.gfp.asso.fr/livres-gfp)
- [27] Zhang L., Zeng M., *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, M. Belgacem, A. Gandini (eds), Elsevier, **2008**, p. 479-493.
- [28] Xie F., Halley P.J., Avérous L., Rheology to understand and optimize processability, structures and properties of starch polymeric materials, *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, 37(4), p. 595.
- [29] Chivrac F., Pollet E., Dole P., Avérous L., Starch-based nano-biocomposites: Plasticizer impact on the montmorillonite exfoliation process, *Carbohydr. Polym.*, **2010**, 79(4), p. 941.
- [30] Fringant C., Desbrières J., Rinaudo M., Physical properties of acetylated starch-based materials: Relation with their molecular characteristics, *Polymer*, **1996**, 37(13), p. 2663.
- [31] Avérous L., Pollet E., Biorenewable nanocomposites, *MRS Bull.*, **2011**, 36(9), p. 703.



**Luc Avérous**

est professeur à l'ECPM-Université de Strasbourg et leader du groupe de recherche BioTeam\*.

\* UMR 7515, Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, F-67087 Strasbourg Cedex 2.  
Courriel : luc.averous@unistra.fr  
[www.biodeg.net](http://www.biodeg.net)