

La biodégradation de matériaux polymères et composites

Résumé La production de matières plastiques continue de croître au niveau mondial, avec un intérêt de plus en plus marqué pour l'élaboration de polymères biosourcés et de matériaux composites. Cependant, quelle que soit l'origine des matériaux, une analyse de leur cycle de vie (ACV) est nécessaire pour estimer leur biodégradabilité.

Mots-clés **Polymères, matériaux composites, biodégradation aérobie ou anaérobie.**

Abstract **The biodegradation of polymer and composite materials**

The world production of plastics is continuously growing around the world with an increased interest for bio-based polymers or/and composite materials. Moreover, in the context of environmental regulations, life cycle analysis (LCA) of all these materials must be also investigated to evaluate their biodegradability.

Keywords **Polymers, composites, aerobic or anaerobic biodegradation.**



© Can Stock Photo/devon.

Depuis quelques décennies, la production des polymères synthétiques a augmenté exponentiellement : d'environ deux millions de tonnes (Mt) au début des années 1950, nous avons atteint plus de 300 Mt produites mondialement en 2015, avec un accroissement particulier de 100 Mt au cours de la dernière décennie [1]. Les applications concernent tous les secteurs économiques, de l'emballage usuel au paillage agricole, en passant par l'industrie du bâtiment, de l'automobile... et jusqu'aux matériaux très élaborés comme par exemple les matériaux à contact externe pour le secteur médical. Toutes ces productions et applications sont parfaitement décrites et répertoriées dans de nombreuses publications et rapports [2]. Jusqu'à présent, ces « matériaux plastiques » sont principalement obtenus à partir de polymères issus de la pétrochimie parmi lesquels les polyoléfinés sont quasi majoritaires. Bien évidemment, chacun connaît les enjeux environnementaux résultant de cette utilisation intensive de matières plastiques issues de carbone fossile si une filière de recyclage et de valorisation de leurs déchets n'est pas sérieusement mise en place, en particulier en France, même si une amélioration a été notée ces dernières années.

Une autre opportunité pour préserver l'environnement et éviter le déstockage de carbone fossile et les émissions de gaz

à effet de serre (GES) consiste en l'utilisation de ressources renouvelables pour formuler des polymères ayant les mêmes propriétés que ceux issus du carbone fossile. Cependant, le développement de ces matériaux biosourcés doit utiliser les gisements de végétaux les plus disponibles sans concurrencer les applications alimentaires. Il s'agit donc d'utiliser les composés lignocellulosiques (plutôt que des oléagineux) dont la déconstruction sélective n'est pas encore résolue, et si possible de valoriser les coproduits des industries agroalimentaires et autres.

Le département de l'Énergie des États-Unis (DoE) a d'ailleurs publié très précocement (au début des années 2000) la liste d'une dizaine de matières premières issues du carbone renouvelable identifiées comme « monomères » stratégiques [3]. Cependant, si l'utilisation du « végétal » pour l'obtention de polymères paraît d'intérêt, comme le montrent les travaux réalisés par de nombreux groupes industriels, il est impératif pour chaque cas et pour chaque famille de réaliser une analyse complète du procédé en résultant (ACV : analyse du cycle de vie, voir encadré p. 40). Cette analyse permet d'intégrer tous les éléments liés à la production, à la transformation, à la formulation et aux impacts environnementaux et sociétaux, en relation d'ailleurs avec la réglementation REACH [4].

Parmi toutes les propriétés recherchées, outre les propriétés d'usage, il y a la notion et la propriété de biodégradation, primordiale pour notre environnement.

Biodégradabilité et biodégradation : des propriétés contrôlables

Le concept complexe et parfois ambigu de biodégradation (résultat de la biodégradabilité) est ancien et a d'abord été appliqué à certains produits en raison de leur impact sur l'environnement. La biodégradabilité appliquée aux matériaux polymères a déjà fait l'objet de nombreuses publications, arrêtés et normes, parmi lesquels une mise au point en 2005 par Hilaire Bewa pour l'ADEME [5] et un article de Richard-Emmanuel Eastes [6]. Comme préliminaire, on peut citer une remarque judicieuse formulée par ce dernier : « *un sac [d'emballage] biodégradable ne présente [...] aucun intérêt par rapport à un autre s'il doit finir sa vie dans une poubelle classique. Et même si le circuit de retraitement des déchets passe par un composteur industriel, il lui suffira d'être compostable pour s'y intégrer proprement.* »

Tout d'abord, la biodégradabilité d'un matériau ne préjuge en rien de l'origine des matières premières utilisées pour sa fabrication : contrairement à quelques slogans publicitaires, un matériau **biosourcé** (obtenu partiellement ou totalement à partir de constituants d'origine végétale) n'est pas intrinsèquement biodégradable (partiellement ou totalement). Le polyéthylène biosourcé issu de la canne à sucre n'est pas plus biodégradable qu'un polyéthylène issu du cracking par exemple.

Un produit est dit **biodégradable** « lorsqu'il réintègre sans nuisances un cycle de régénération de substances naturelles » [6]. Néanmoins, le terme « biodégradable » doit faire référence à la manière dont cette biodégradabilité a été déterminée (normes de spécification et de mesure/exemple OCDE) [5, 7]. Un produit est dit **compostable** lorsqu'il est susceptible de se dégrader dans un composteur industriel (température d'environ 70 °C). Il en résulte qu'un composé compostable n'est pas nécessairement biodégradable.

Ces deux propriétés peuvent maintenant être contrôlées lors de la conception du matériau de par la composition des polymères précurseurs, mais également par ajout de modificateurs (enzymes spécifiques) qui agiront comme catalyseurs de dégradation totale ou sélective dans des conditions choisies [8].

Une autre notion est également utilisée : celle de la fragmentation ; une substance (**oxo**)**fragmentable** peut être un composé (quelle que soit son origine) modifié par un ajout favorisant sa fragmentation en présence d'air. La même propriété de fragmentation peut être obtenue à partir d'additifs catalysant l'action de photons ou celle de l'eau [7]. La fragmentation ne conduit pas obligatoirement à un composé compostable ou biodégradable.

La respirométrie pour déterminer la biodégradation d'un matériau

Les méthodes de mesure de la biodégradabilité sont variées et parfois difficiles à mettre en œuvre. Elles se classent généralement en deux catégories : les tests de laboratoire et les tests de terrain. Parmi les premiers, la respirométrie aérobie (et la mesure du dégagement de CO₂) consiste à exposer le

matériau à une source de microorganismes dans un inoculum choisi. Pour les tests *in situ* dans les sols et les composts, les échantillons sont enfouis et les changements massiques sont estimés périodiquement.

Pour notre part, nous proposons une voie alternative consistant à mesurer la biodégradabilité d'un composé chimique, d'un matériau, lorsqu'il est placé dans un compost de référence ou dans un milieu naturel ou non modifié, en dispositif aérobie ou anaérobie (figure 1). Un milieu naturel peut être « additivé » pour étudier les effets des additifs sur la biodégradabilité.

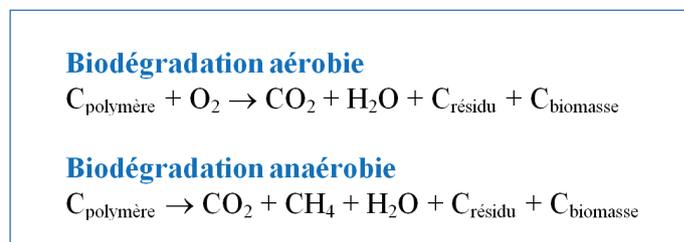


Figure 1.

Pour cela, un équipement spécifique d'une trentaine de réacteurs d'un volume individuel de trois litres utiles permet de suivre en continu la concentration en CO₂ ou en méthane (exprimée en ppm) émise par un milieu donné contenant le matériau étudié (figure 2).

Chacun des réacteurs fonctionne en totale indépendance et les paramètres réactionnels sont multiples. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer prioritairement la nature du milieu (terre, compost mûre, autre substrat), la nature de l'inoculum, l'humidité du milieu, la température (entre 28 et 58 °C), l'atmosphère (oxygénée, inerte), le flux gazeux.

La dégradabilité d'un matériau peut donc être étudiée dans divers milieux et en continu, simulant ainsi des conditions assez proches des conditions usuelles (milieux solides : naturel-terre agricole, dont la composition varie d'un territoire à un autre, compost-culture hors sol... ; milieux liquides : eau ou autres selon usages).

Le nombre important de réacteurs disponibles et mis en œuvre lors d'une étude permet d'assurer la reproductibilité des résultats puisque la biodégradabilité mesurée résulte du suivi d'au moins trois essais simultanés.

En outre, depuis 2016, Valagro est en capacité de répondre aux exigences de normes telles que ISO 14855 « Évaluation de la biodégradabilité ultime des matériaux plastiques dans des conditions contrôlées de compostage – Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré ».

La plateforme d'évaluation a une certification Cofrac [9], le domaine d'application s'étendant de la mesure de la biodégradation à toutes les études demandant un suivi précis et continu de l'émission de CO₂ ou de CH₄ (ex. : minéralisation de matières organiques).

Des cas concrets de dégradation de matériaux biosourcés

Sur cinq exemples de dégradation de différents matériaux (voir figure 3), on peut facilement observer que dans des conditions standard correspondant à la norme visée, la cellulose utilisée comme matériau biosourcé de référence est biodégradée en gaz carbonique (pour la partie carbonée) à 80 % dans un délai de 60 jours, alors qu'un polymère durable comme le polyéthylène n'est pas modifié.

Qu'est-ce que l'ACV ?

L'analyse du cycle de vie (ACV) est l'outil le plus abouti en matière d'évaluation globale et multicritère des impacts environnementaux. Cette méthode normalisée permet de mesurer les effets quantifiables de produits ou de services sur l'environnement.

L'ACV recense et quantifie, tout au long de la vie des produits, les flux physiques de matière et d'énergie associés aux activités humaines. Elle évalue les impacts potentiels puis interprète les résultats obtenus en fonction de ses objectifs initiaux.

Une approche « cycle de vie »

Qu'il s'agisse d'un bien, d'un service, voire d'un procédé, toutes les étapes du cycle de vie d'un produit sont prises en compte pour l'inventaire des flux, du « berceau à la tombe » : extraction des matières premières énergétiques et non énergétiques nécessaires à la fabrication du produit, distribution, utilisation, collecte et élimination.

• Source : ADEME (18/06/2018).



Figure 2 - Équipement de biodégradation par respirométrie (photo Valagro Recherche, DR).

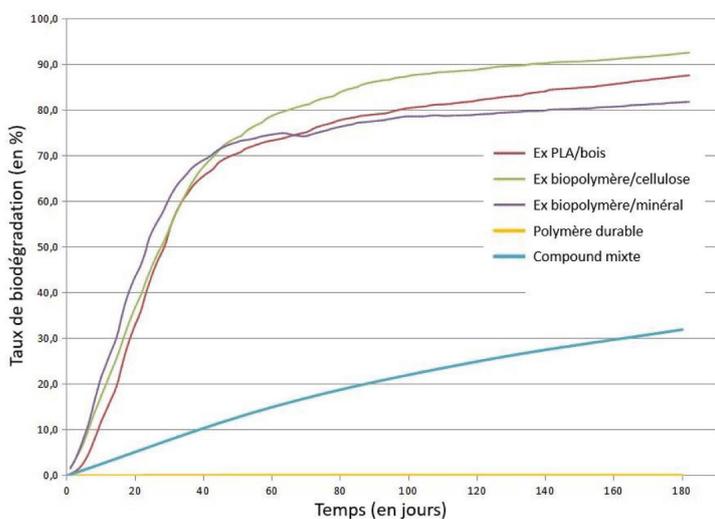


Figure 3 - Évolution de la biodégradation de divers matériaux biosourcés ou non en milieu compost industriel.

Nous remarquons de plus que des biopolymères PLA (acide polylactique)/bois sont également biodégradés à une vitesse assez semblable à celle de la cellulose. Il en est de même de la fraction organique d'un matériau mixte biopolymère/minéral. Par contre, dans le cas d'un « compound mixte » (matériau résultant de l'association de composants biosourcés et fossiles), la biodégradabilité est intermédiaire entre celles mesurées pour les cas ci-dessus.

Ces quelques exemples, dont la liste n'est évidemment pas exhaustive, montrent que la biodégradabilité d'un matériau partiellement ou totalement biosourcé peut être rapide ou

contrôlée. Ceci peut également être constaté à partir de polymères d'origine fossile, mais la variabilité observée avec des matériaux formulés *via* des agroressources est plus importante.

Nota: cette méthode peut évidemment être utilisée pour étudier des pellets et/ou les objets finis en résultant.

La biodégradabilité enfin mesurée tous azimuts

Une méthode dite de respirométrie utilisant des quantités significatives de composts naturels ou recomposés permet de mesurer la biodégradabilité de matériaux variés biosourcés ou non dans des conditions représentatives de milieux réels et reproductibles. On peut ainsi étudier les différents paramètres gouvernant la dégradation pour évaluer la stabilité, la recyclabilité... d'un matériau, quelle que soit son origine. Nous pouvons également étudier et déterminer les processus de dégradation à partir d'une analyse fine et quantitative des espèces formées au cours des étapes aérobies ou anaérobies.

[1] Loubry M., Croissance et valorisation des matières plastiques à l'horizon 2020, *L'Act. Chim.*, **2017**, 422-423, p. 20.

[2] Averous L., Caillol S., Cramail H., Polymères biosourcés, principaux enjeux et perspectives, *L'Act. Chim.*, **2017**, 422-423, p. 68.

[3] *Top value added chemicals from biomass, Vol. I: Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas*, US Dept of Energy – Biomass, T. Weryp, G. Petersen (eds), **2004** (www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf); *Top value added chemicals from biomass, Vol. II: Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin*, US Dept of Energy, Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), J.E. Holladay, J.J. Bozell, J.F. White, D. Johnson (eds), **2007** (www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-16983.pdf).

[4] La réglementation REACH, Ministère de la Transition écologique et solidaire, www.ecologique-solidaire.gouv.fr/reglementation-reach

[5] Bewa H., *Biodégradabilité et polymères biodégradables : Note de synthèse I*, ADEME, 2005 (www.ademe.fr/biodegradabilite-matériaux-polymères-biodegradables-note-synthese-i).

[6] Eastes R.-E., Biodégradable, compostable, biosourcé... quelles différences?, *The Conversation*, 2017 (<http://theconversation.com/biodegradable-compostable-biosourcé-quelles-différences-75728>).

[7] César G., Gastaldi E., *Polymères rapidement biodégradables*, *Techniques de l'ingénieur*, 2018.

[8] Latieule S., Nouvelle avancée dans le recyclage chimique du PET pour Carbios, *Formule Verte*, 2018, www.formule-verte.com/nouvelle-avancee-dans-le-recyclage-chimique-du-pet-pour-carbios

[9] www.cofrac.fr

Éric LEROY,

chef de projet plasturgie, Valagro Recherche, Poitiers.

Sandra MARTIN,

directrice générale de Futuramat, Dissay.

Pascal PRÉVOST,

directeur général de Anjal, Beaumont Saint-Cyr.

Jérôme GUILLARD,

professeur à l'Université de Poitiers, Institut de Chimie des Matériaux de Poitiers (IC2MP), UMR CNRS 7285, Équipe Synthèse Organique.

Joël BARRAULT*,

directeur de recherche émérite au CNRS, conseiller scientifique chez Valagro Recherche, Poitiers.

*joel2.barrault@gmail.com



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants au service des enseignants

Tous les *Bup* de 1907 à ce jour
en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Publication numérique mensuelle
avec impression papier trimestrielle



Consultation du *Bup* en ligne
par articles et par numéro avec BupDoc

- ◆ Pour tous : 1907 → 2013
- ◆ Pour les abonnés : 2014 → 2018



Un congrès organisé chaque année
par une académie différente



Le site : <http://www.udppc.asso.fr>

Espace Labo

Textes statutaires et documents
Gestion du laboratoire...

Espace Collège

Programmes
Liens intéressants

Espace Lycée

Enquêtes
Programmes...

Documents thématiques

Autour de la classification périodique
Métrologie...

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61 - secretariat.national@udppc.asso.fr