

Un matériau thermoplastique à base de protéine de lait



Date de création : avril 2014

Implantation : Saint-Jean-Bonnefonds (Saint-Étienne Métropole)

Secteur d'activité : plasturgie

Technologie : extrusion

Fondateurs : Marie-Hélène Gramatikoff, Frédéric Prochazka

Financement, subventions, crédits : Ministère de la recherche, Europe, Fonds d'investissements

Produits : granulés thermoplastiques hydrosolubles et biodégradables à base de protéine du lait

Une ambition : en lien avec les valeurs fondatrices de l'entreprise, proposer aux clients industriels des innovations à la pointe afin de leur permettre d'entrer sur de nouveaux marchés avec un produit plastique propre, biodégradable, plus efficace et plus sécurisant pour le consommateur et l'environnement

• <http://lactips.com>

ou d'acide lactique, mais ils ne représentent actuellement que 0,2 % du marché [2].

C'est principalement la fin de vie des matières plastiques qui pose problème. Le recyclage passe forcément par la collecte et le tri des déchets plastiques et leur diversité fait que le processus est très complexe [3]. Une solution alternative au recyclage est la valorisation du déchet plastique. Celle-ci peut être énergétique grâce à l'incinération ou retourner simplement à la terre grâce au compostage. C'est dans cette voie que s'inscrit le nouveau matériau développé par Lactips.

Les films fins à partir de protéines

Les protéines sont de bonnes candidates pour l'élaboration de matériaux plastiques biodégradables. Étant basées sur vingt-deux acides aminés constituant l'unité monomère, les protéines sont des polymères, généralement de grandes masses molaires, possédant une multitude de fonctions chimiques [4] et plusieurs types d'interactions et de structures avec des propriétés variables [5]. De nombreuses protéines ont déjà été employées pour produire des matériaux plastiques mais très peu ont trouvé des applications industrielles. Par exemple, le soja, le gluten et la zéine ont été étudiés pour le développement de matériaux comestibles et/ou biodégradables pour des applications dans l'emballage comestible.

Les premiers travaux sur les protéines du lait en tant que matières plastiques sont très anciens. Dans les années 1900, quelques travaux précurseurs ont montré qu'il était possible de faire des matières plastiques avec de la caséine, protéine principale du lait. Sa précipitation par coagulation du lait puis son immersion dans des bains de formaldéhyde ont permis la mise au point d'une matière très dure, imitant l'ivoire et usinable pour obtenir des objets de luxe [6]. Cette nouvelle matière, appelée galalithe, se fabriquait par voie humide. Cette méthode consistait en la dissolution de la caséine dans une solution alcaline, suivie d'une précipitation acide. Le précipité était ensuite pressé pour éliminer l'eau. Le produit obtenu était alors moulé sous pression et l'objet démoulé était trempé dans une solution de formol. Les produits obtenus par ce procédé étaient cassants. Cette voie a été remplacée par la voie sèche, la plus utilisée. Cette technique comportait plusieurs étapes : après avoir été broyée et mouillée, la caséine présure était mise en forme par boudinage. Une boudineuse (l'ancêtre de l'extrudeuse) permettait d'entraîner la matière jusqu'à une extrémité conique où une filière était fixée. Les baguettes, tubes ou rubans de matière obtenus étaient découpés et pressés à chaud, pour les transformer en d'autres formes, avant d'être démoulés puis immergés dans une solution de formaldéhyde à 4 ou 5 % jusqu'à ce que la réaction avec le formaldéhyde soit complète.

Après « formolage », la galalithe était séchée, d'abord à l'air froid, puis à l'air chaud à une température inférieure à 40 °C. Les opérations de finition comportaient le redressage, la rectification, le calibrage, l'emballage et le stockage. Son insolubilité dans tous les réactifs, son inflammabilité, sa grande

Les matières plastiques biosourcées

Une étude américaine publiée dans *Sciences Advances* en 2017 [1] et reprise par *Le Monde* et *Le Nouvel Observateur* (Arnaud Gonzague, le 23 mai 2018) fait état d'une production d'environ 8,3 milliards de tonnes de matières plastiques depuis 1950. Seulement 12 % de cette production ont été incinérés et 9 % recyclés ; le reste est soit stocké dans des décharges, soit dans la nature. Actuellement, dix tonnes de matières plastiques issues de ressources fossiles (pétrole ou gaz) sont produites chaque seconde dans le monde, soit environ 300 millions de tonnes par an. En parallèle à cette production, seuls quelques plastiques biodégradables sont aussi produits, principalement à partir d'amidon, de dérivés cellulotiques



Figure 1 - Objets de luxe fabriqués en galalithe.

résistance à la chaleur et son prix de revient ont fait de la galalithe une matière précieuse pour divers usages industriels jusque dans les années 1980 : confection de boutons, de poignées de cannes et de parapluies, de manches de couteaux, de touches de pianos (figure 1).

L'arrivée des plastiques traditionnels issus du pétrole dans les années 1950 et la toxicité du formaldéhyde ont fait disparaître petit à petit la galalithe.

De nos jours, les caséinates, dérivés alcalins solubles de la caséine, constituent une matière première intéressante pour le développement de matériaux plastiques. La structure « ouverte » et la capacité à former des liaisons hydrogène, électrostatiques et hydrophobes intermoléculaires (figure 2) donnent aux caséinates des propriétés de thermoplasticité et de filmabilité exploitables.

Plusieurs études se sont intéressées à la fabrication de films de caséinates en utilisant la voie solvant [7]. Cette méthode consiste à « étaler » une solution aqueuse de la protéine et d'un plastifiant sur une plaque (verre, téflon ou plexiglass), puis à décoller le film une fois que tout le solvant est évaporé. Néanmoins, si la voie solvant est parfaitement maîtrisée à l'échelle du laboratoire, elle n'est pas adaptée à l'échelle industrielle [8]. Par contre, le procédé d'extrusion bi-vis permet d'augmenter le potentiel commercial des matériaux à base de caséinate en les produisant en forts tonnages.

Nos premières expériences sur des protéines de lait

C'est sur ces bases du concept d'extrusion qu'en 2007, Gilles Assezat et Frédéric Prochazka ont débuté des recherches sur le développement d'un matériau thermoplastique à base du caséinate de sodium à l'Université Jean Monnet de Saint-Étienne. L'originalité de ces recherches réside dans l'utilisation d'un procédé industriel, l'extrusion, pour à la fois dénaturer et plastifier le caséinate et en faire des granulés

thermoplastiques. Ces granulés peuvent alors être transformés par toutes les techniques de la plasturgie. Le compoundage des caséinates a été réalisé avec une extrudeuse modulaire bi-vis co-rotative (figure 3). Le fourreau est constitué de neuf tronçons thermorégulés et les vis sont composées d'éléments de longueur et de pas déterminés.

Le caséinate de sodium est introduit dans la première zone de l'extrudeuse avec le plastifiant. La configuration de vis choisie permet de mélanger, cisailier et transporter la protéine plastifiée jusqu'à la filière ; la température du fourreau est aussi régulée. La filière utilisée est une filière de type jonc cylindrique de diamètre 4 mm. En sortie de filière, le jonc de caséinate plastifié est refroidi puis coupé par un granulateur. Les granulés (figure 3) peuvent alors être repris par toutes les technologies de la plasturgie et notamment par l'extrusion-gonflage qui permet de produire des films fins avec des épaisseurs inférieures à 50 microns (figure 3).

Les films ainsi produits sont alors complètement biodégradables, biosourcés, compostables, solubles à chaud comme à froid, imprimables, avec de bonnes propriétés barrière aux gaz et, parce qu'ils sont composés uniquement d'ingrédients alimentaires, ils sont aussi comestibles.

En 2008, après plusieurs mois d'essais, de réglages et de formulation, un granulé est produit et quelques mètres de film sont obtenus par extrusion-gonflage.

La fabrication des films de caséinate a été réalisée et un brevet est déposé auprès de l'Office européen des brevets [9]. C'est aussi le début d'une première thèse sur l'étude des propriétés de ce film hydrosoluble, qui a mis en évidence l'importance des interactions de ces matériaux avec l'eau [10]. Le matériau étant hydrosoluble, ses propriétés mécaniques dépendent fortement de l'humidité environnante. Cette relation est mise en évidence sur la figure 4 qui présente le module de Young et l'allongement à la rupture du caséinate de sodium en fonction du taux d'humidité pour trois taux de plastifiant. Ces résultats montrent clairement que l'augmentation de la concentration en plastifiant dans le matériau diminue le module de Young et augmente l'allongement à la rupture. En ce qui concerne l'action de l'eau, il apparaît d'après cette figure que la tenue mécanique du matériau est fortement influencée par l'humidité relative ambiante. Ces considérations conduisent à des propriétés d'usage très complexes et à une adaptation des formulations du matériau en fonction de l'environnement dans lequel il va être utilisé. Les conditions de stockage doivent elles aussi être contrôlées.

À la suite de cette étude, de nouveaux travaux ont été effectués. Il a été montré que la fabrication de films actifs pour

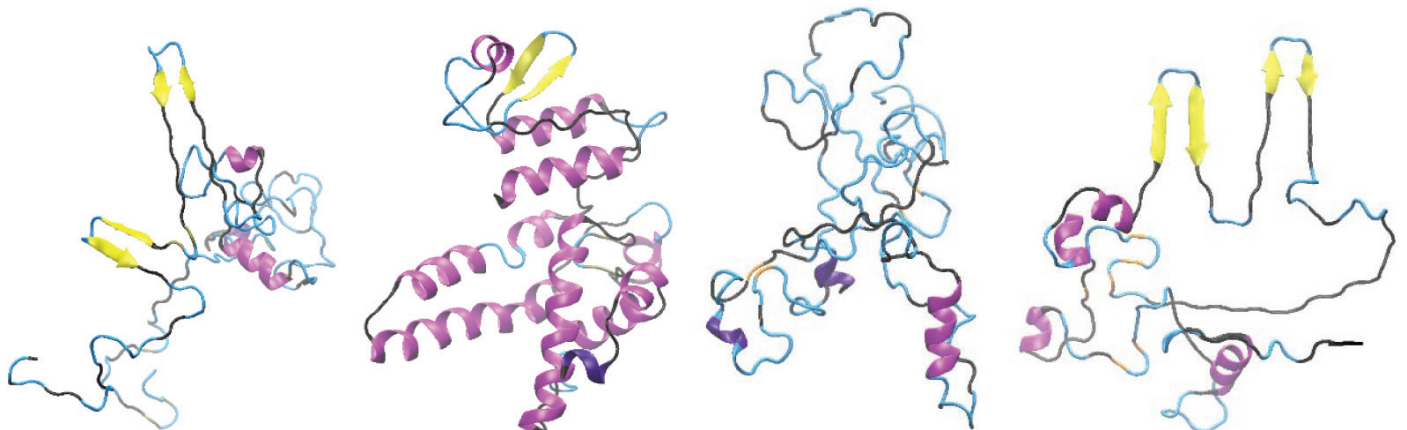


Figure 2 - Représentation schématique des quatre protéines caséine α S1, caséine α S2, caséine β et caséine κ (de gauche à droite) composant le caséinate de sodium.

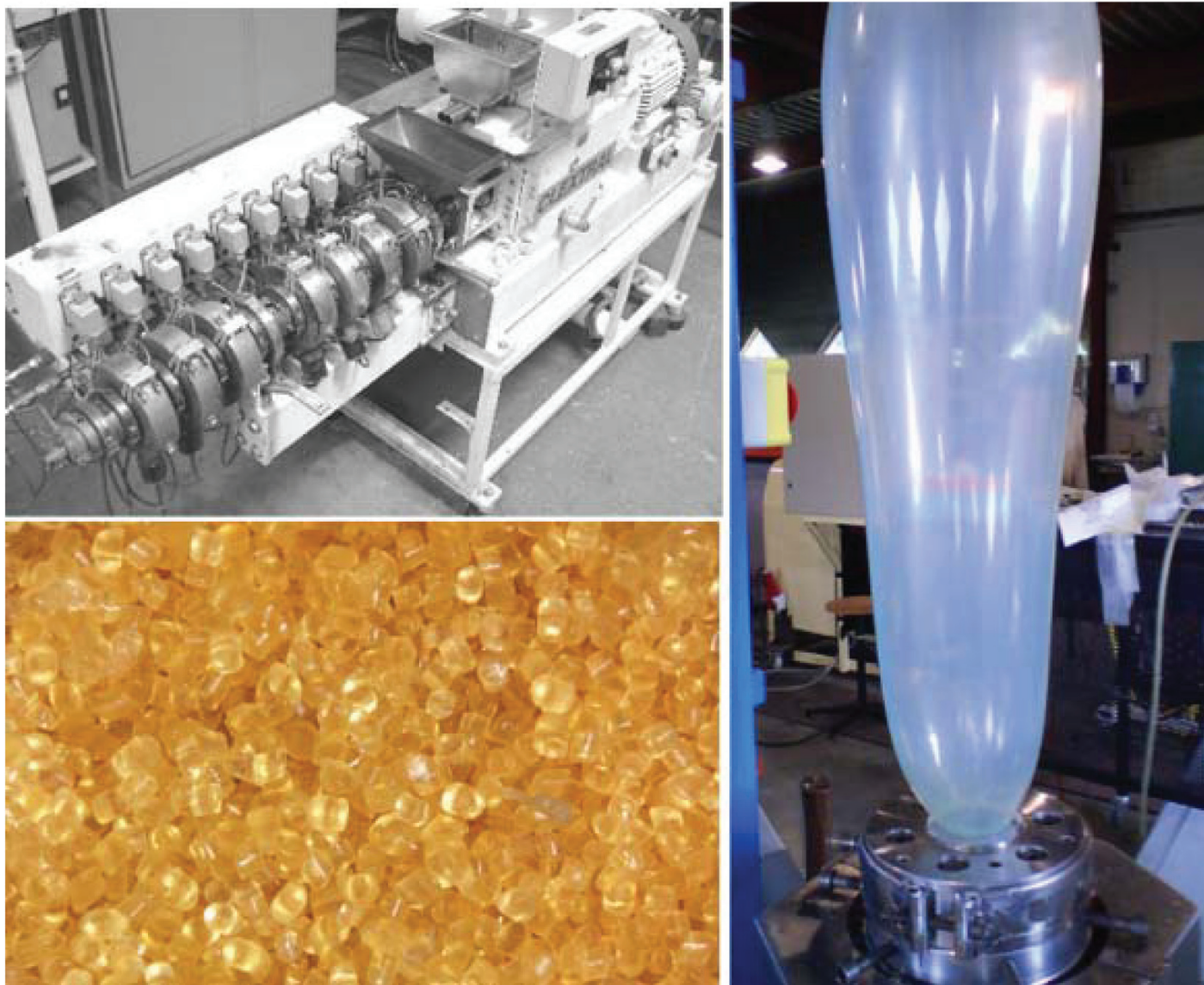


Figure 3 - Extrudeuse bi-vis, granulés thermoplastiques et film gonflé.

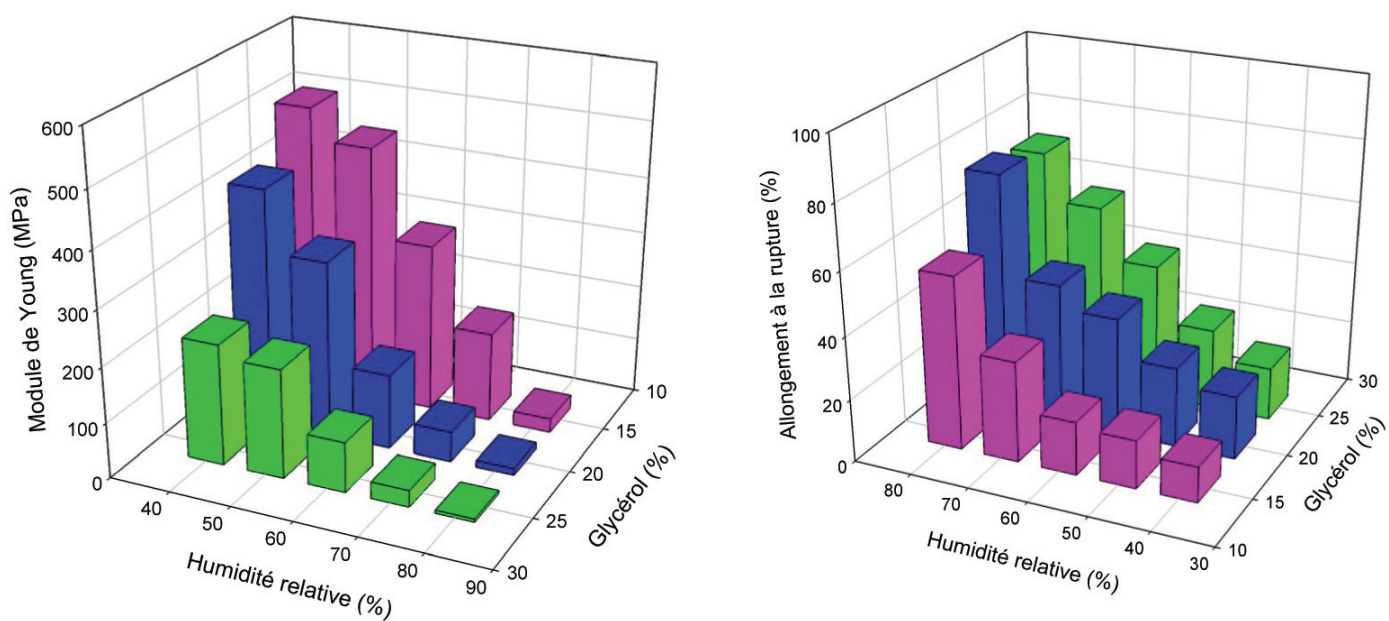


Figure 4 - Évolution des propriétés mécaniques de films de caséinate en fonction du taux de plastifiant (glycérol) et de l'humidité relative (■ 17 % gly. ; ■ 25 % gly. ; ■ 33 % gly.).

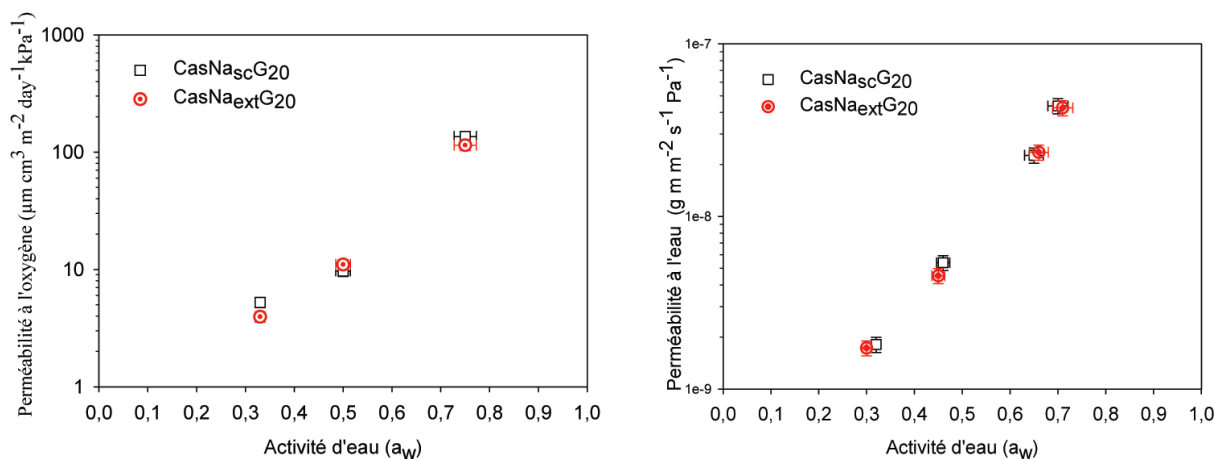


Figure 5 - Évolution des propriétés barrière à l'oxygène (à gauche) et perméabilité à la vapeur d'eau (à droite) des fils de caséinate en fonction de l'activité de l'eau dans l'air.

l'emballage alimentaire était réalisable à partir du caséinate de sodium [11]. Ces matériaux ont de plus de bonnes propriétés « barrière à l'oxygène » [12] et à la vapeur d'eau comme le montre la *figure 5*. On remarque sur cette figure que les propriétés barrière aux gaz des films sont fortement influencées par l'humidité relative et que la perméabilité semble augmenter exponentiellement pour les humidités relatives élevées.

La biodégradabilité du matériau issu de la protéine du lait a également été évaluée. Des tests ont été menés selon la norme ISO 14851 (biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux).

La méthode utilisée consiste en la mesure de la demande en oxygène dans un respiromètre fermé (les résultats sont présentés sur la *figure 6*). On peut observer sur ce graphique que le matériau Lactips se dégrade très rapidement en quelques jours. Il est intéressant de comparer cette dégradation à celle du PVOH, polymère hydrosoluble issu du pétrole, qui dans le même temps atteint 20 % de biodégradation. Ces résultats ont permis d'obtenir auprès d'organismes reconnus les certifications « Ok Home compost » et « Ok biodegradable water » pour le film hydrosoluble Lactips (*figure 7*).

Enfin, lors d'une dernière étape de recherche et développement, il a été montré qu'il était possible de produire des films actifs antimicrobiens à base de caséine par un procédé d'extrusion [13].

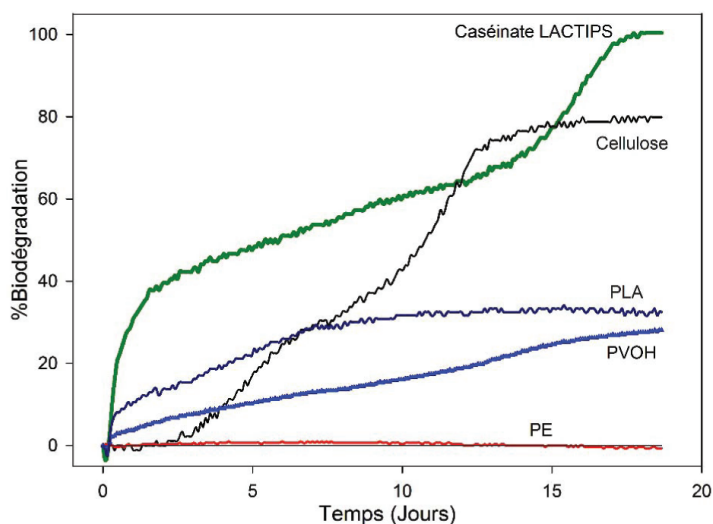


Figure 6 - Biodégradabilité du matériau Lactips comparée à celles du polyéthylène (PE), de l'acide polylactique (PLA), de l'alcool polyvinylique (PVOH) et de la cellulose.



Figure 7 - Certifications « Ok Home compost » et « Ok biodegradable water » obtenues par le film hydrosoluble Lactips.

La création de Lactips

À partir de l'ensemble de ces travaux, réalisés par des chercheurs doctorants, Marie-Hélène Gramatikoff a créé Lactips en 2014, et ceci en utilisant une licence exclusive du brevet universitaire de Gilles Assezat et Frédéric Prochazka déposé en 2010 et étendu à l'Europe en 2012 [9].

Afin d'accompagner Mme Gramatikoff dans la création et le développement de la société, Frédéric Prochazka a bénéficié de l'article 25.2 du statut des enseignants-chercheurs qui lui a permis de passer 20 % de son temps dans la société tout en restant personnel de l'université. En juillet 2015, Lactips a remporté le Grand Prix du jury i-Lab du ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation, accompagné d'un financement de 250 000 euros et procédé à une levée de fonds en décembre 2015 d'un montant de 1,2 million d'euros. Ce budget a permis de structurer la société : embauche de salariés et achat de matériel d'équipement. Une dizaine de personnes ont ainsi été recrutées, principalement en R & D, et plusieurs machines ont été installées pour permettre la production des granulés thermo-plastiques ainsi que des bobines de films fins hydrosolubles. Ces investissements et ces premières productions ont alors permis de faire connaître la société et d'identifier un portefeuille important de clients potentiels.

En 2017, un financement européen H2020 (instrument PME) est obtenu permettant le développement rapide des emballages hydrosolubles pour la détergence, et plus particulièrement des emballages de tablettes ou poudres de lave-vaisselle (*figure 8*).

Entièrement biodégradable, ce plastique ne laisse aucun résidu dans l'environnement. En effet, le matériau se dissout rapidement dans l'eau sans coller ni boucher les filtres pour ce qui concerne les poudres de lavage. Les matières restantes sont ensuite dégradées par les microorganismes présents dans l'eau, de sorte que le matériau ne présente aucune toxicité aquatique. Cet emballage est destiné à remplacer les matériaux souples fabriqués à partir d'alcool polyvinylique (PVA).



Figure 8 - Exemple d'un emballage soluble Lactips pour une poudre de détergence.

En juillet 2018, Lactips a procédé à une augmentation de capital de 3,4 millions d'euros. Cette levée de fonds a été souscrite par Demeter, déjà présent au capital depuis 2015, ainsi que par BASF, BNP Paribas et Crédit Agricole Loire Haute-Loire Capital Innovation. Cette transaction venait couronner quatre années de développement intense et permettre d'engager des moyens pour l'industrialisation, la commercialisation et la continuité du développement produit avec des perspectives de croissance élevée.

Lactips développe maintenant un nouveau domaine d'applications en direction du secteur de l'agroalimentaire. En effet, puisque le matériau principal développé ne contient que des composants alimentaires, il a été proposé de produire un film fin comestible. Cette orientation permet de répondre à de nombreuses demandes d'emballages comestibles et des projets finalisés sont en cours d'étude. Des emballages unidoses pour des poudres ou des aliments secs sont en préparation.

Lactips est à ce jour une jeune société employant 36 salariés, structurée en plusieurs services, avec une capacité de production de 300 tonnes par an de granulés thermoplastiques à base de protéine du lait et avec un objectif financier de 20 millions de chiffre d'affaires dans les toutes prochaines années.

Des films hydrosolubles et comestibles

La société Lactips a été créée en 2014 à partir de travaux effectués dans le Laboratoire d'ingénierie des matériaux polymères (IMP) de l'Université de Saint-Étienne pour développer un matériau (bioplastique) hydrosoluble et biodégradable à partir de la caséine du lait. Ce type de matériau était déjà connu depuis de nombreuses années, mais l'utilisation d'une

nouvelle technique de mise en forme, l'extrusion, et les conditions particulières de cisaillement de la matière dans des conditions inhabituelles de température et de pression ont permis d'atteindre les objectifs recherchés. La startup va maintenant installer sa production et son laboratoire dans une nouvelle usine (d'environ 3 000 m²) dans la vallée du Gier (Loire) pour accroître la capacité de production bien au-delà des 400 tonnes par an de granulés en raison du développement non seulement des emballages hydrosolubles, mais également de films comestibles pour le secteur agroalimentaire.

- [1] Geyer R., Jambeck J., Lavender Law K., Production, use, and fate of all plastics ever made, *Sci. Adv.*, **2017**, 3, p. e1700782.
- [2] Künkel A. et al., Polymers, biodegradable, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, **2016**.
- [3] Kervenal J., Quel devenir pour les déchets plastiques ?, *L'Act. Chim.*, **2018**, 434, p. 33.
- [4] Petersen K. et al., Potential of biobased materials for food packaging, *Trends Food Sci. Technol.*, **1999**, 10, p. 52.
- [5] Rouilly A., Rigal L., Agro-materials: a bibliographic review, *J. Macromol. Sci. Part C: Polym. Rev.*, **2002**, 42, p. 441.
- [6] Genin G., À propos de l'emploi de la caséine dans la fabrication des matières plastiques, *Le Lait*, **1938**, 18, p. 45.
- [7] Chen H., Formation and properties of casein films and coating, in *Protein-Based Films and Coatings*, CRC Press, **2002**, p. 181.
- [8] Frinault A., Gallant D.J., Bouchet B., Dumont J.P., Preparation of casein films by a modified wet spinning process, *J. Food Sci.*, **1997**, 62, p. 744.
- [9] Assezat G., Prochazka F., Casein and/or caseinate thermoplastic granule, composition, and method for producing same, WO 2012/010421 A1, **2012**.
- [10] Belyamani I., Développement d'un matériau thermoplastique biodégradable et hydrosoluble à base de protéine du lait, Thèse de doctorat, Université de Saint-Étienne, **2011**.
- [11] Colak B.Y., Utilisation du caséinate de sodium pour la fabrication de films actifs pour l'emballage alimentaire : étude des propriétés barrières aux gaz, de l'activité antimicrobienne et de la biodégradabilité, Thèse de doctorat, Université de Saint-Étienne, **2014**.
- [12] Colak B.Y., Gouanve F., Degraeve P., Espuche E., Prochazka F., Study of the influences of film processing conditions and glycerol amount on the water sorption and gas barrier properties of novel sodium caseinate films, *J. Membr. Sci.*, **2015**, 478, p. 1.
- [13] Chevalier E., Développement et caractérisation de matériaux antimicrobiens extrudés à base de caséines : mise au point d'étiquettes bio-résistantes pour l'optimisation de la traçabilité en fromagerie, Thèse de doctorat, Université de Saint-Étienne, **2017**.

Frédéric PROCHAZKA*, maître de conférences, et **Gilles ASSEZAT**, ingénieur d'étude, au laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP), UMR CNRS 5223, Université Jean Monnet, Saint-Étienne.

* Courriel : prochazka@lactips.com

