

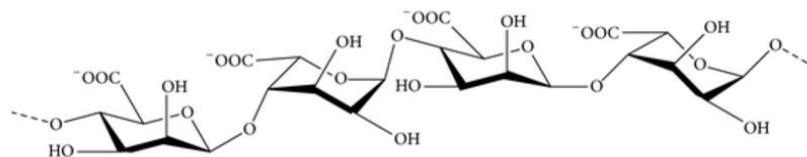


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة وهران للعلوم والتكنولوجيا محمد بوضياف
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohamed BOUDIAF »
Faculté de Chimie

Département : Génie des Matériaux

POLYCOPIE DE COURS SUR LES BIOPOLYMERES

Pour les étudiants en Master II Génie des Polymères



Dr. Radja MEGHERBI

Année universitaire 2020-2021

Préface

Cet ouvrage porte sur les biopolymères qui est l'une des matières que j'enseigne à l'université des sciences et de la technologie d'Oran M.B – Faculté de Chimie au Département de Génie des Matériaux. L'application des biopolymère est vaste. Elle intervient dans divers industries telles que l'industrie pharmaceutique et cosmétique, récupération du pétrole, biomédicale, l'emballage, etc.

Ce polycopié regroupe la synthèse des documents que j'ai utilisé dans mes cours de la matière « Biopolymère » depuis l'année 2017 à ce jour. Ce dernier est destiné aux étudiants en Master II Génie des polymères du domaine Sciences et Technologie et de la filière Génie des procédés.

Ce polycopié est constitué de cinq chapitres, à savoir:

Chapitre I : Généralités Sur les Biopolymères

Chapitre II : Biodégradation & Biodégradabilité

Chapitre III : Méthodes de Mesure de la Biodégradabilité

Chapitre IV : Polymères Biodégradables

Chapitre V : Propriétés & Applications des Biopolymères

Je souhaite que ce modeste ouvrage soit utile pour les étudiants en Master chimie et biologie intéressés par le domaine des biomatériaux et spécialement pour les étudiants en Master Génie des polymères et aussi il pourra servir aux enseignants et aux chercheurs qui s'intéressent aux biopolymères sans citer une discipline dans le domaine des sciences et technologie.

Dr. Radja MEGHERBI

Maitre de Conférences B

Département de Génie des Matériaux

Faculté de Chimie- USTO- M.B

Table des Matières

Chapitre I : Généralité sur les Biopolymères	1
I.1. Introduction	1
I.2. Quelques définitions	1
<i>I.2.1. Biopolymères ou bioplastique</i>	1
<i>I.2.2. Polymères biodégradables</i>	2
<i>I.2.3. Biomasse</i>	2
<i>I.2.4. Matériau Biosourcé</i>	2
<i>I.2.5. Biodégradation</i>	2
<i>I.2.6. Bioassimilation</i>	2
<i>I.2.7. Compostage</i>	3
<i>I.2.8. Fragmentation</i>	3
I.3. Classification des Biopolymères	3
I.4. Marché et production des biopolymères	6
Chapitre II : Biodégradation & Biodégradabilité	8
II.1 Définitions	8
II.2 Différence entre dégradation et biodégradation	8
II.3 Éléments, facteurs influençant la biodégradation	8
<i>II.3.1 Conditions de biodégradation</i>	8
II.3.2 Facteurs biologiques du milieu de dégradation	9
II.4. Différentes étapes de la biodégradation	11
<i>II.4.1. Première étape</i>	11
<i>II.4.2 Seconde étape</i>	11
II.5. Paramètres intervenant dans la biodégradation	12
<i>II.5.1. Paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation</i>	12
<i>II.5.2. Paramètres microbiologiques du milieu de dégradation</i>	12
<i>II.5.3. Structure et propriétés des polymères</i>	13
<i>II.5.4. Conditions de transformation et additifs incorporés dans le polymère</i>	13
Chapitre III : Méthodes de Mesure de la Biodégradabilité	14
III.1 Tests d'étude de la biodégradabilité des polymères	14
<i>III.1.1. Paramètres de mesure</i>	14
<i>III.1.2. Quelques tests de mesure de la biodégradabilité</i>	14

III.2. Méthodes de mesure de la biodégradabilité	15
III.2.1. Différentes formules pour mesurer la biodégradabilité	16
III.2.2. Abréviations utilisées dans la description des procédures d'évaluation de la biodégradation	16
III.3. Biodégradabilité de quelques polymères	17
III.3.1. Polysaccharides	17
III.3.2. Polyesters	17
III.3.3. Polylactide	17
Chapitre IV : Polymères Biodégradables	21
IV.1 Introduction	21
IV.2. Polymères naturels	21
IV.2.1 Polysaccharides	21
IV.2.1.1 Amidon	22
IV.2.1.2 Cellulose	25
IV.2.1.3 Chitine et chitosan	28
IV.2.2. Protéines	29
IV.2.3. Polymères d'origine bactérienne ou biopolyesters	29
IV.3 Polymères synthétiques	34
IV.3.1 Polylactide (PLA)	34
IV.3.1.1. Introduction	34
IV.3.1.2. Structure du monomère du PLA	35
IV.3.1.3. Procédé de synthèse du PLA	36
IV.3.2. Poly (alcool vinylique) (PVA)	39
IV.3.3 Polycaprolactone (PCL)	41
IV.3.4 Polyéthylène téréphtalate modifié (PET modifié)	42
IV.3.5 Autres polyesters aliphatiques et copolyesters aliphatiques-aromatiques	43
IV.3.5.1 Poly (triméthylène téréphtalate) PTT	43
IV.3.5.2 Poly (butylène succinate) PBS	44
IV.3.5.3 Poly (butylène succinate adipate) PBSA	44
IV.3.5.4 Poly (butylène adipate téréphtalate) PBAT	45

IV.4. Mélanges	48
<i>IV.4.1 Amidon et PET modifié</i>	48
<i>IV.4.2 Amidon et polycaprolactone</i>	48
<i>IV.4.3 Amidon et copolyesters aliphatiques-aromatiques</i>	48
<i>IV.4.4 Amidon et PHA</i>	49
<i>IV.4.5 PLA et copolyesters aliphatiques-aromatiques</i>	49
<i>IV.4.6. PLA et PHA</i>	50
<i>IV.4.7. Isosorbide et PET</i>	50
<i>IV.5. Polymères composites</i>	50
<i>IV.6. Polymères oxo-biodégradables</i>	51
Chapitre V : Propriétés et Applications des Biopolymères	52
V. 1. Introduction	52
V.2. Propriétés des biopolymères	52
<i>V.2.1. La biodégradabilité</i>	52
<i>V.2. 2. Propriété de perméabilité à la vapeur d'eau</i>	54
<i>V.2.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité</i>	54
<i>V.2.4. Propriétés chimiques</i>	55
<i>V. 2.5. Autres propriétés</i>	58
V.3 Applications	59
<i>V.3.1. En médecine et pharmacie</i>	59
<i>V. 3.2. En agriculture</i>	60
<i>V.3.3. En emballage</i>	61
<i>V.3.4. Autres applications</i>	62
<i>Références bibliographiques</i>	64

Chapitre I

Généralité sur les biopolymères

Chapitre I : Généralités sur les Biopolymères

I.1. Introduction

Les biopolymères regroupent suivant les définitions du comité européen de normalisation « CEN » à la fois les macromolécules biobasées, les macromolécules biodégradables et les macromolécules biocompatibles.

Les polymères biobasés, comme catégorie importante des produits biobasés, sont des molécules issues partiellement ou totalement de la biomasse. Ils proviennent donc en tout ou en partie de matières premières renouvelables.

Les polymères biobasés ne sont pas nécessairement biodégradables, de même que les polymères issus de ressources fossiles ne sont pas nécessairement non biodégradables.

Le **tableau I.1** montre comment toutes les combinaisons de renouvelabilité et de biodégradabilité peuvent se rencontrer pour les biopolymères.

Tableau I.1. Notions de renouvelabilité et de biodégradabilité pour les biopolymères (sur la base d'un document CEN)

Exemple	Origine du matériau	biodégradabilité
Polyhydroxyalkanoates (PHA) ; PLA, amidon	Renouvelable	biodégradable
Polycaprolactone (polyester aliphatique)	Non renouvelable	Biodégradable
Polyéthylène à base végétale	Renouvelable	Non biodégradable
Polyétheréthercétone (PEEK ; biocompatible)	Non renouvelable	Non biodégradable

I.2. Quelques définitions

I.2.1. Biopolymères ou bioplastique

Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. Comme reprise par l'Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Énergie (ADEME) en France, la définition de biopolymère fait référence aux polymères de la famille des bioproduits, le terme bio

indiquant l'utilisation de ressources biologiques renouvelables et non la biotechnologie. Les bioproduits désignent des produits non alimentaires tirés de la biomasse (plantes, algues, cultures, arbres, organismes marins et déchets biologiques produits par les ménages, la production alimentaire et la production animale) (Bewa, 2009).

Les biopolymères présentent la propriété d'être biodégradable, ce terme porte parfois à confusion, en particulier car il existe des polymères issus de ressources fossiles qui sont biodégradables.

1.2.2. Polymères biodégradables

Les polymères biodégradables peuvent être issus de ressources fossiles comme le poly (alcool vinylique (PVA), la polycaprolactone (PCL) ou encore le poly (butylène (PBS) ou de ressources biomassiques telles que (les polysaccharides, protéines, polymères d'origine bactérienne.....) Ces derniers répondent parfaitement aux préoccupations environnementales actuelles et ont fait l'objet de nombreux développements ces dernières années.

1.2.3. Biomasse

La biomasse est la matière organique d'origine végétale, animale, bactérienne ou fongique.

1.2.4. Matériau Biosourcé

C'est un matériau issu de la biomasse, d'origine animale (ex. : laine de mouton) ou végétale (ex. : bois, paille). On parle parfois aussi de biomatériaux ou d'agro-ressources.

1.2.5. Biodégradation

La biodégradation c'est décomposition de matières organiques par l'action des micro-organismes (bactéries, enzymes, champignons). Il s'agit d'une fragmentation avec modification chimique et perte des propriétés mécaniques. Le matériau est converti en dioxyde de carbone (CO_2), en eau (H_2O), et/ou en méthane (CH_4) et éventuellement en une nouvelle biomasse et des résidus.

1.2.6. Bioassimilation

Lors de la biodégradation qui se passe en plusieurs phases, le matériau va être bioassimilé. On parle alors de bioassimilation.

La bioassimilation étant la biodégradation complète du matériau, c'est-à-dire que là le matériau va être minéralisé pour donner du CO_2 , CH_4 , eau ou de la biomasse.

1.2.7. Compostage

Le compostage est un procédé de mélange de déchets organiques en fin de vie. Ces matériaux vont en fait se biodégrader pour donner un produit stable et sain sans apporter aucune toxicité au compost employé pour améliorer la qualité des sols. Le compostage va se faire grâce à des microorganismes.

1.2.8. Fragmentation

Le plastique biodégradable a également la capacité de se fragmenter. Cette fragmentation se passe en début de dégradation et est due à des processus, des agents extérieurs comme la dissolution dans l'eau, le broyage.

I.3. Classification des Biopolymères

Les bioplastiques peuvent être catégorisés selon plusieurs méthodes. Ils peuvent être classifiés selon leurs compositions chimiques, leurs méthodes de synthèse, leurs procédés de fabrication, leurs importances économiques ou leurs applications. Une classification selon l'origine des ressources (renouvelables ou non renouvelables) et la gestion en fin de vie (biodégradable ou non biodégradable) a également été couverte précédemment et est présentée par la figure I.1.

La figure I.2 ci-dessous représente les quatre groupes ainsi classifiés qui seront définis plus en détail en chapitre IV.

Groupe 1 : Les bioplastiques naturels issus directement de la biomasse (tableau I.2);

Groupe 2 : Les bioplastiques issus des microorganismes par fermentation microbienne;

Groupe 3 : Les bioplastiques obtenus par synthèse à partir de monomères renouvelables;

Groupe 4 : Les bioplastiques pétrochimiques biodégradables.

« Biopolymères » est un terme générique qui regroupe trois grandes catégories sur la base des matières premières d'origine et des caractéristiques de dégradation biologique. On différencie ainsi :

- Les biopolymères provenant de matières premières renouvelables et biodégradables.
- Les biopolymères provenant de matières premières renouvelables non biodégradables.
- Les biopolymères provenant de matières premières fossiles et biodégradables.

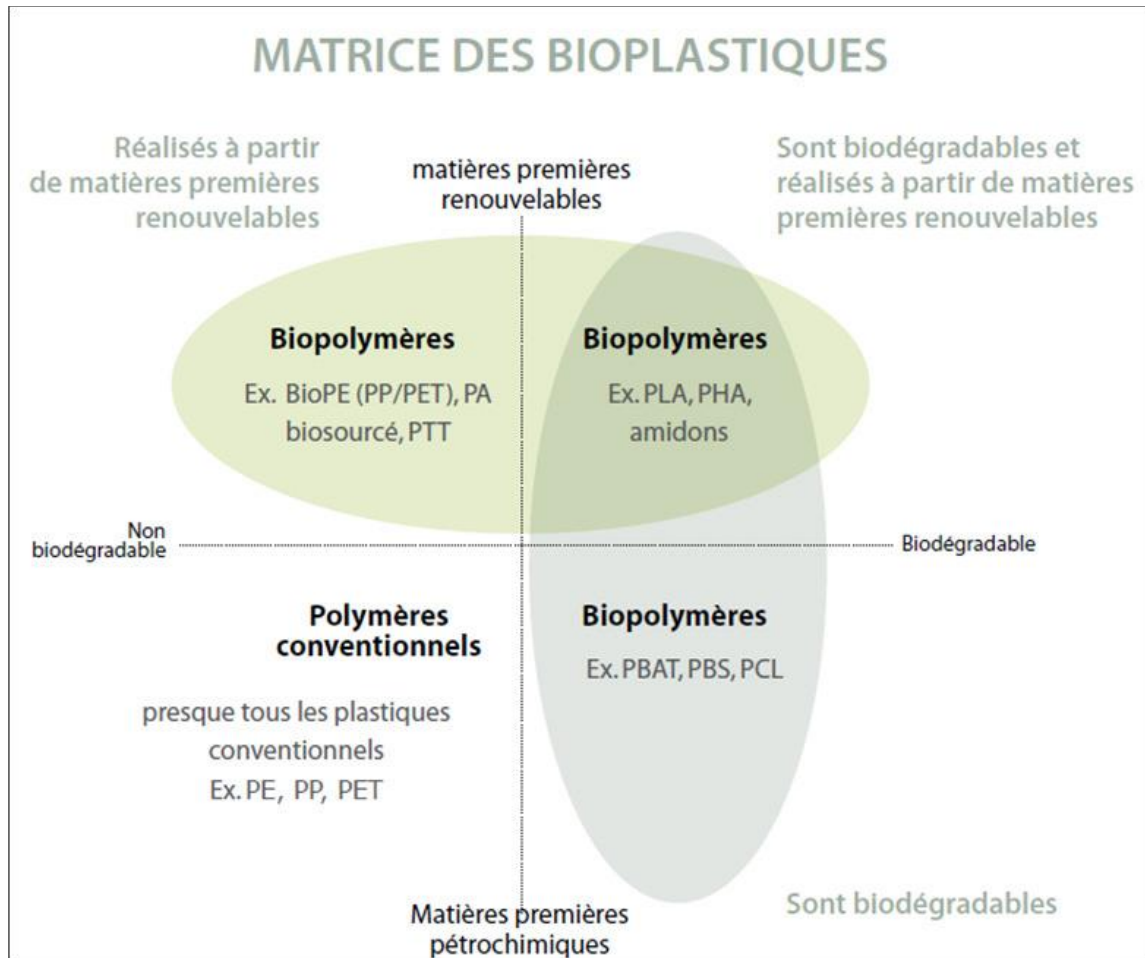


Figure I.1. Matrice des bioplastiques (Tiré de preventpack, 2012, p.1)

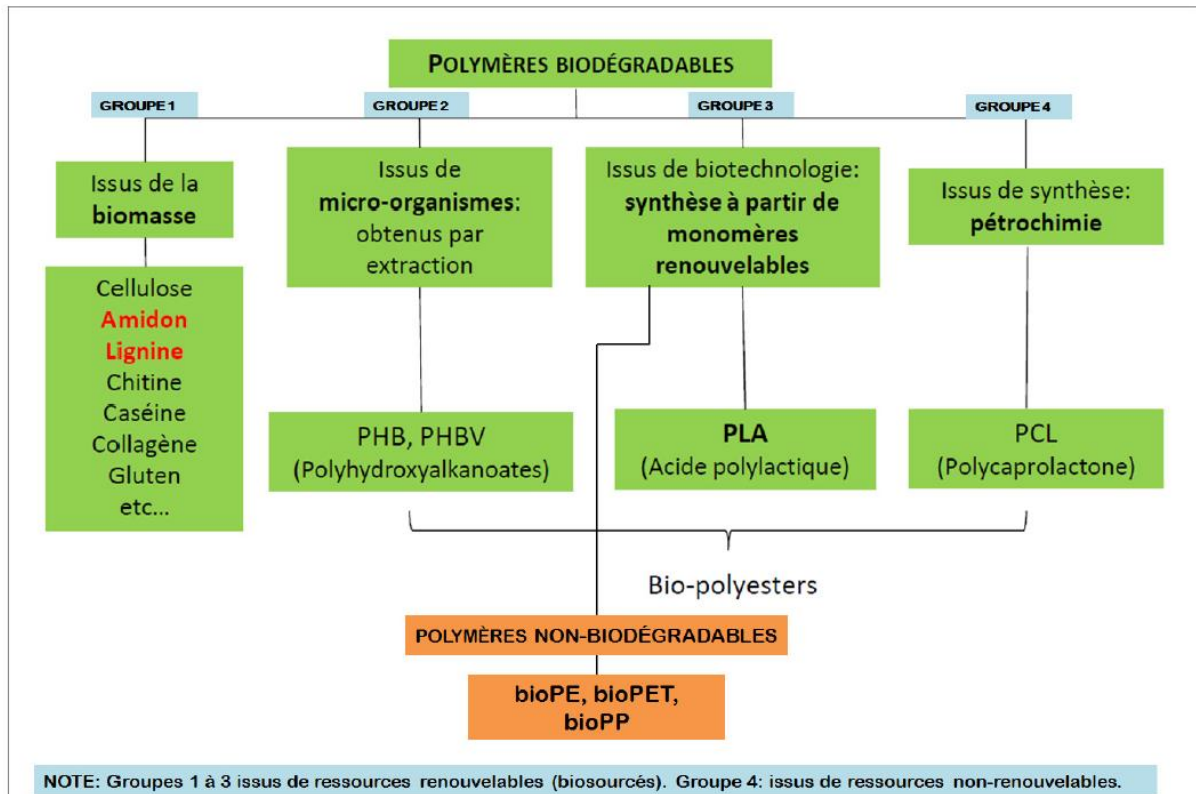


Figure I.2. Classification des biopolymères

Chacune de ces catégories se divise elle-même en plusieurs classes. La catégorie la plus intéressante et par conséquent la plus importante, est celle des plastiques biodégradables provenant de matières premières renouvelables. Du fait qu'ils ne présentent aucune réaction impliquant le CO₂ et qu'ils peuvent être compostés, les produits de cette catégorie sont des « plastiques biologiques » authentiques. On distingue plusieurs groupes à l'intérieur de cette catégorie :

- Les biopolymères provenant de matières premières renouvelables, biodégradables, synthétisées par les micro-organismes
 - Acide poly lactique (PLA)
 - Polyhydroxyalcanoate (PHB)
 - Les autres poly hydroxydes d'acides gras (PHF)
- Les biopolymères biodégradables provenant de matières végétales
 - Dérivés de l'amidon
 - Mélanges de cellulose (CA)
 - Base lignine
- Les biopolymères biodégradables d'origine animale

- Chitine et chitosane
- Biopolymères biodégradables d'origine fossile
 - Polyester
 - Poly (vinyle alcool) (PVA)

Tableau I.2. Exemples de bioplastique extrait de biomasse

Polysaccharides	Protéines	lipides	Polymères de spécialité
Extraits des plantes : amidon, cellulose, pectine, konjac, alginate, carraghénane, gomme	Soya, zéine (protéine du maïs), gluten du blé, sérum, albumine, collagène/gélatine	Acétoglycérade, cires, surfactants, émulsifiants	Lignine, shellac, caoutchouc naturel
Extraits des animaux : acide hyaluronique			
D'origine fongique : pullulane, scléroglycane			
D'origine bactérienne : chitine, chitosane, levane, xanthane, polygalactosamine, curdlan, gellane, dextrane			

I.4. Marché et production des biopolymères

Le marché des plastiques biosourcés et / ou biodégradables est en constante évolution. Il est notamment porté depuis plusieurs années par les importantes évolutions des capacités de production des polymères biosourcés et non biodégradables. Les bioplastiques représentent ainsi environ 0,75 % du marché mondial des polymères. Presque la moitié de cette quantité concerne la production de polymères biodégradables, quelle que soit leur origine. La figure I.3 montre l'évolution de la capacité de production des polymères biobasés de l'année 2011 à 2020.

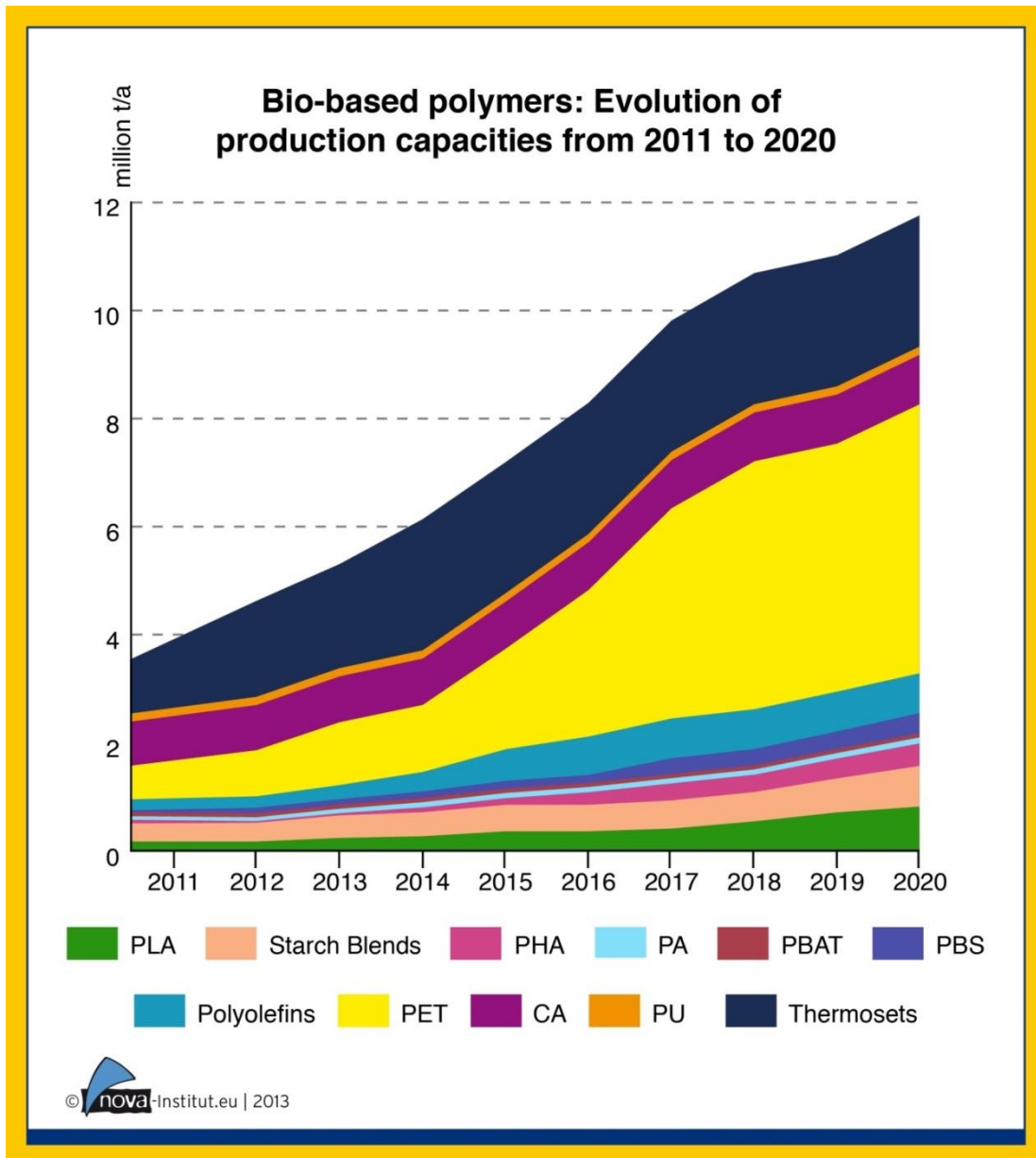


Figure I.3. Evolution de la capacité de production des polymères biobasés

Chapitre II

Biodégradation & Biodégradabilité

Chapitre II : Biodégradation & Biodégradabilité

II.1 Définitions

La **biodégradation** peut être décrite comme un phénomène de dégradation, de décomposition de matières organiques par l'**action des micro-organismes** (bactéries, enzymes, champignons). Il s'agit d'une fragmentation avec modification chimique et perte des propriétés mécaniques. Le matériau est converti en dioxyde de carbone (CO₂), en eau (H₂O), et/ou en méthane (CH₄) et éventuellement en une nouvelle biomasse et des résidus. La norme CEN : 15351:2006 (Plastiques - Guide pour le vocabulaire dans le domaine des polymères et des produits plastiques dégradables et biodégradables) définit :

- la **biodégradabilité** d'un polymère : aptitude à subir une biodégradation ;
- la **biodégradation** : la dégradation d'un système polymère due à un phénomène résultant de l'action de cellules ;
- l'**oxo-biodégradation** : dégradation identifiée combinant des phénomènes oxydatifs et l'action des cellules, ces phénomènes étant simultanés ou successifs.

II.2 Différence entre dégradation et biodégradation

La dégradation est une modification irréversible dans la structure chimique du polymère impliquant des changements de ses propriétés.

La biodégradation est une fragmentation par l'action du micro-organisme, avec perte des propriétés mécaniques ou avec modification chimique. La biodégradation est donc une dégradation catalysée par des micro-organismes.

Les phénomènes de dégradation et biodégradation sont différentes, mais il n'est pas aisé, au cours de la désintégration et de la disparition d'un matériau de séparer la dégradation abiotique et biotique.

II.3 Éléments, facteurs influençant la biodégradation

La biodégradation des matériaux est influencée par un certain nombre de facteurs.

II.3.1 Conditions de biodégradation

Le processus de biodégradation peut se traduire par les réactions chimiques suivantes selon les conditions aérobies ou anaérobies.

Conditions aérobies :



Conditions anaérobies :

Matériau \longrightarrow $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 + \text{Biomasse} + \text{Résidus}$

Il existe d'autres éléments indispensables pour la biodégradation :

- a. **Environnement** : certains facteurs sont indispensables au processus de biodégradation comme la température l'humidité, les sels minéraux, l'oxygène, l'élément le plus significatif étant l'humidité.
- b. **Substrat** : la structure du polymère influence le processus de biodégradation. Ces facteurs structuraux comprennent les liaisons chimiques, le degré et le type de ramification, le degré de hydrophobicité, la stéréochimie, la distribution des masses moléculaires, la cristallinité et d'autres aspects morphologiques.

II.3.2 Facteurs biologiques du milieu de dégradation

1. Micro-organismes

Un micro-organisme est un être vivant de taille microscopique et la plus part sont unicellulaires. Il est présent dans toute la nature, utile dans les biotechnologies.

On distingue deux groupes principaux :

- les **procaryotes** n'ont pas de noyau. (figure II.1) dont les dimensions sont de l'ordre de quelques micromètres ; ils peuvent être aérobies ou anaérobies (bactéries, cyanophycées). Ils comprennent les eubactéries et archéobactéries.
- les **eucaryotes**, organismes possédant un noyau isolé du cytoplasme et qui contiennent de l'ADN. Ils comprennent les protozoaires, les algues unicellulaires, les champignons.

Les champignons et les bactéries ont évolué durant des millions d'années et ont développé la capacité à dégrader toutes sortes de composés chimiques après une période d'adaptation.

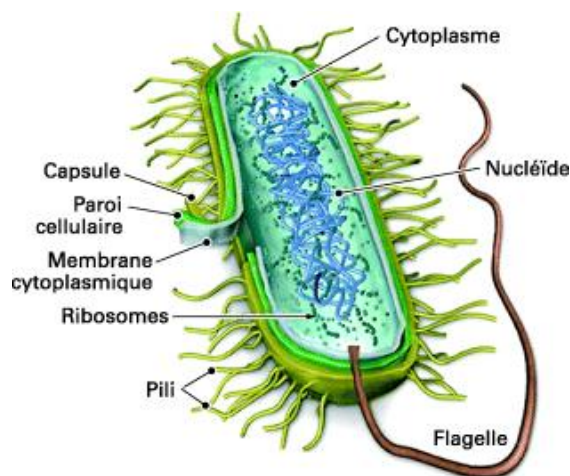


Figure II.1 - Structure cellulaire d'un procaryote

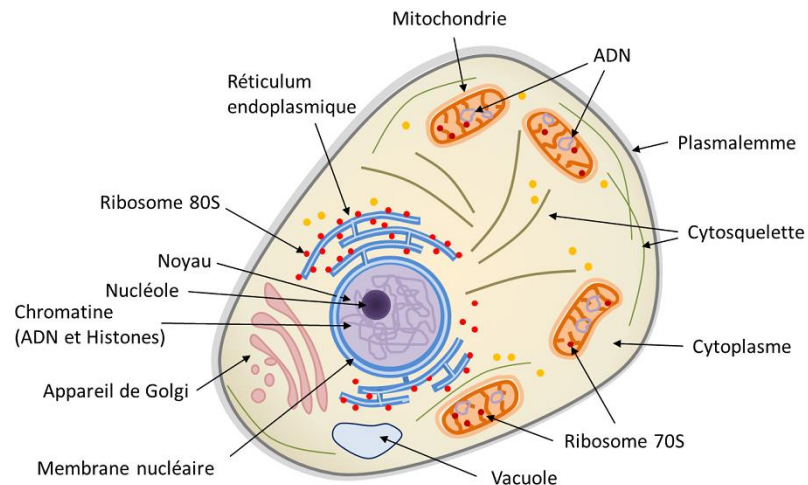


Figure II.2. Schéma de la structure d'une cellule eucaryote animale

2. Enzymes

Ce sont des catalyseurs biologiques. Elles induisent les augmentations très importantes des vitesses de réactions dans un environnement.

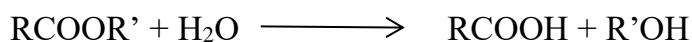
- Les enzymes sont produits par les cellules animales, végétales ou microbiennes.
- L'activité enzymatique d'un enzyme est reliée à la structure conformationnelle ce dernier, qui présente certaines régions spécifiques à sa surface, formant ainsi un site actif.
- L'activité de l'enzyme disparaît avec la perte de sa conformation.
- L'interaction entre l'enzyme et le substrat a lieu sur ce site actif et conduit à la réaction chimique.
- Les enzymes sont classés en six groupes, selon leur activité :

1. Hydrolase, 2. Estérase, 3. Isomérase, 4. Réductase, 5. Lyase, 6. Ligase

- Elles donnent lieu à différents mécanismes catalytiques ; pour la biodégradation des polymères, ces mécanismes sont l'hydrolyse et l'oxydation biologiques.
 - L'**hydrolyse biologique** est catalysée par les enzymes. Les produits de dégradation sont les mêmes que dans l'hydrolyse chimique. À cause de la taille des enzymes, les réactions biologiques ont lieu à la surface du polymère. En général, ce sont des dépolymérase.
 - L'**oxydation biologique** est catalysée par un large groupe d'enzymes appelées « oxydo-réductases ».

- **Hydrolyse chimique** contrairement à l'hydrolyse biologique l'hydrolyse chimique est catalysé par un composé acide ou basique.

Dans le cas particulier des polyesters, pour la réaction :



Le sous-produit RCOOH (acide) est capable d'accélérer l'hydrolyse par autocatalyse.

Cette hydrolyse s'effectue en deux étapes :

1. Hydrolyse chimique au hasard de la chaîne : conduit à la diminution de la masse moléculaire.
2. Solubilisation des fragments moléculaires, les fragments sont assimilés par un processus biologique.

Cette dégradation a lieu préférentiellement dans la partie amorphe du polymère.

II.4. Différentes étapes de la biodégradation

La biodégradation a lieu en deux étapes (figure II.3) :

II.4.1. Première étape : détérioration du polymère, biofragmentation

Cette première étape correspond soit à une détérioration physico-chimique du produit, soit à une biofragmentation du produit. Dans le cas de la détérioration physico-chimique, elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique comme le broyage, chimique comme l'irradiation UV ou thermique comme la pasteurisation). Dans le cas d'une biofragmentation, elle est provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes...).

Cette première étape, très utile, a pour résultats le morcellement du matériau qui permet une augmentation de la surface en contact avec les micro-organismes.

Cette étape a généralement lieu à l'extérieur des cellules des micro-organismes, en raison de la taille et de l'insolubilité de ces macromolécules.

Les enzymes extracellulaires sont responsables de ces ruptures, ce sont des endoenzymes ou des exo-enzymes.

II.4.2 Seconde étape : bioassimilation, minéralisation

Il s'agit de la digestion du matériau par les micro-organismes et les enzymes (bioassimilation) qui vont le transformer en métabolites, assimilés par la suite dans les cellules, puis minéralisés. Il y a alors formation de molécules simples, telles que CO₂, CH₄, H₂O, et d'une nouvelle biomasse.

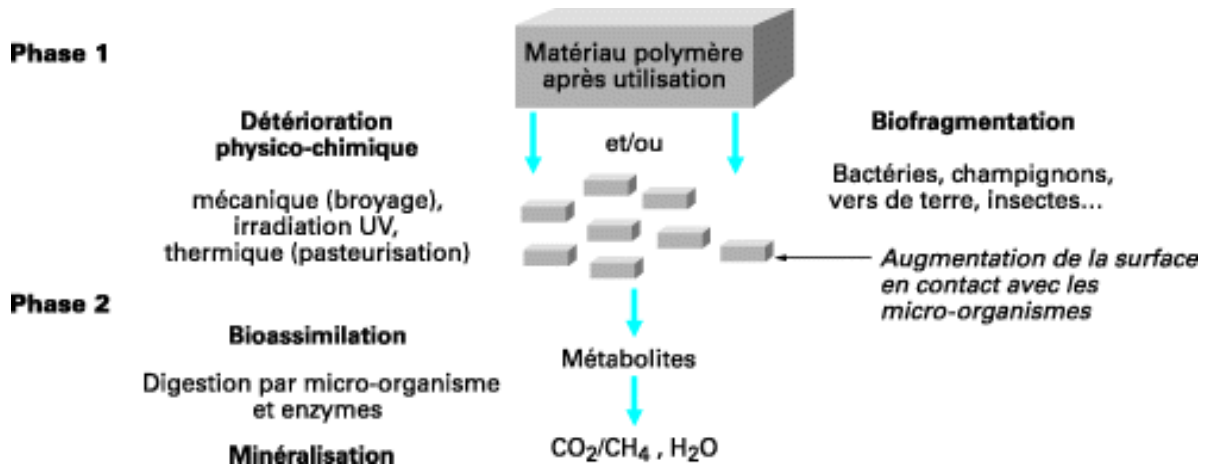


Figure II. 3. Etapes de biodégradation : deux phases essentielles

II.5. Paramètres intervenant dans la biodégradation

La biodégradation est influencée par un certain nombre de facteurs.

II.5.1. Paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation

Ces paramètres dépendent :

- du milieu : enfoui dans la terre, surface du sol, eau douce, mer, composteur ;
- de la teneur en eau (pour les sols) qui doit être suffisante pour permettre l'action efficace des micro-organismes ;
- de la température ;
- du pH du milieu ;
- de la teneur en agents nutritifs (azote, phosphore) ;
- de la teneur en oxygène ;
- des conditions de mélange et de turbulence ;
- de la salinité.

I.5.2. Paramètres microbiologiques du milieu de dégradation

Il s'agit de :

- a. la densité de la population (concentration) ;
- b. le conditionnement antérieur (adaptation et acclimatation) ;

- c. la distribution dans l'espace ;
- d. la diversité microbienne et des métabolismes.

II.5.3. Structure et propriétés des polymères

La nature du ou des polymères constituant le produit est aussi un élément déterminant dans la biodégradation ; citons :

- e. la constitution chimique et le degré de linéarité des chaînes de polymères ;
- f. le degré de polymérisation ; une faible masse moléculaire du polymère favorise la biodégradation ;
- g. le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau ;
- h. le taux de cristallinité du polymère ; plus il est élevé, plus la biodégradation est lente ;
- i. l'épaisseur du matériau qui intervient sur la vitesse de dégradation.

II.5.4. Conditions de transformation et additifs incorporés dans le polymère

Les conditions de transformation (pressions, températures), les additifs incorporés comme plastifiants, lubrifiants, matières colorantes, protecteurs UV ou autres vont donner des matériaux aux caractéristiques différentes induisant des biodégradations différentes.

Chapitre III
Méthodes de Mesure de la
Biodégradabilité

Chapitre III : Méthodes de Mesure de la Biodégradabilité

III.1 Tests d'étude de la biodégradabilité des polymères

III.1.1. Paramètres de mesure

Les paramètres à prendre en considération sont :

- la durée ;
- les conditions climatiques ;
- le type de sol ;
- la composition chimique du matériau ;
- la toxicité ;
- le compostage.

III.1.2. Quelques tests de mesure de la biodégradabilité

Il existe actuellement plusieurs tests permettant d'évaluer la biodégradabilité :

- les tests *in situ* (test de terrain) : ces tests sont réalisés sur sols et dans les composts. On mesure la perte de masse des pièces laissées à l'abandon dans un champ (dépôt de surface). **La figure III.1** montre la perte de masse pour trois produits biodégradables tirés de l'amidon. Les mesures sont réalisées dans des conditions connues mais non maîtrisées ;
- les tests *in vitro* ou tests de Sturm (tests de laboratoire) : on mesure la quantité de carbone consommé par la biodégradation aérobie sur sol terreux. **La figure III.2** montre les courbes de dégradation en fonction du temps.

Le **test de Sturm** repose sur une mesure de production de CO₂, de la consommation d'oxygène ou de la croissance microbienne dans des milieux contrôlés. Le principe consiste à exposer le matériau à une source de micro-organismes ou *inoculum*. Certaines méthodes sont normalisées (ASTM, CEN, OCDE, JIS).

La dégradation de l'échantillon à analyser est suivie par la mesure de la quantité de dioxyde de carbone (CO₂) produite par les micro-organismes pendant la durée de l'essai. Le CO₂ produit en continu est piégé dans une solution de baryte. Un dosage titrimétrique est effectué afin de déterminer la quantité de CO₂ produit.

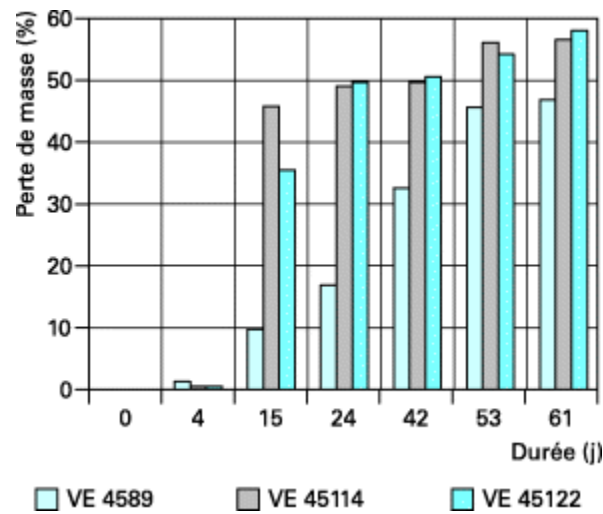


Figure III.1. Dégradation in situ pour trois produits Végémat® (doc. Végéplast)

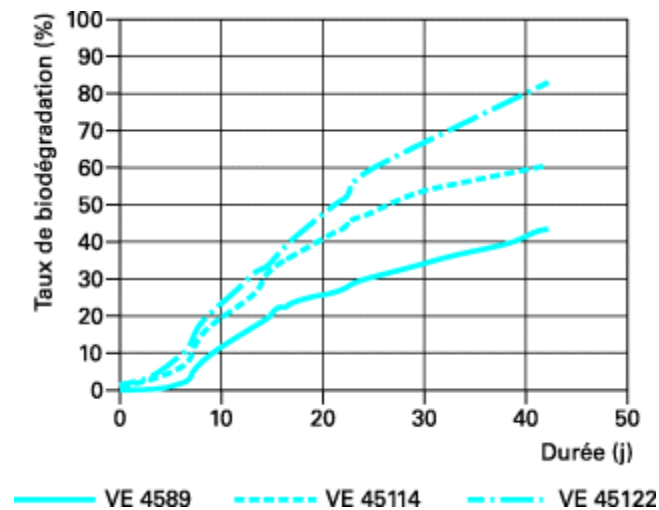


Figure III.2. Dégradation in vitro pour trois produits Végémat® (doc. Végéplast)

III.2. Méthodes de mesure de la biodégradabilité

Les méthodes de mesure de la biodégradabilité sont variées et peuvent être comme suit :

- Mesure de quantité d'O₂ consommée DBO
- Mesure de la quantité du carbone organique dissous (COD)

- Mesure de la quantité de CO₂ émis (tests de biodégradabilité)
- Analyse spectroscopique IR, UV, RMN
- Chromatographie par perméation de gel GPC

III.2.1. Différentes formules pour mesurer la biodégradabilité

1. Mesure de la quantité de CO₂

$$\% \text{ Biodégradabilité} = \frac{\text{MCO}_2 \text{ test} - \text{MCO}_2 \text{ régulateur}}{\text{MCO}_2 \text{ théorique}} \times 100$$

2. Analyse d'image

$$\% \text{ Biodégradabilité} = \frac{\text{Surface disparue}}{\text{Surface initiale}} \times 100$$

3. Perte de poids

$$\% \text{ Biodégradabilité} = \frac{\text{M initiale} - \text{M finale}}{\text{M initiale}} \times 100$$

III.2.2. Abréviations utilisées dans la description des procédures d'évaluation de la biodégradation

- OD : oxygène dissous (mg).
- DBO : demande biologique en oxygène (mg). C'est la quantité consommée par des micro-organismes lorsqu'ils métabolisent une substance organique. La DBO est généralement exprimée en mg d'oxygène consommé par mg de substance.
- DCO : demande chimique en oxygène (mg). C'est la quantité d'oxygène consommée au cours de l'oxydation d'une substance d'essai au bichromate de potassium acide chaud. La DCO fournit une mesure de la quantité de matière oxydable présente dans une solution.
- DthO : demande théorique en oxygène (mg). C'est la quantité totale d'oxygène nécessaire pour parvenir à l'oxydation complète d'un produit chimique.
- COD : carbone organique dissous. Il s'agit du carbone présent dans une solution.
- CODB : carbone organique dissous biodégradable. Il s'agit du carbone organique et capable d'être biodégradé.

- CO_2 : dioxyde de carbone (gaz). Le CO_2 libéré à la suite de la minéralisation d'un substrat organique et piégé dans une solution d'hydroxyde de sodium est généralement dosé par dosage titrimétrique à la baryte de sodium.
- COT : carbone organique total. Le COT d'un échantillon liquide est égale à la somme du carbone organique en solution et en suspension.
- CI : carbone inorganique.
- CT : carbone total. Le carbone total est égal à la somme du carbone organique et du carbone inorganique présents dans l'échantillon liquide.

III.3. Biodégradabilité de quelques polymères

La biodégradabilité de la plupart des polymères biodégradables est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de petites tailles. Ces derniers sont assimilables par les micro-organismes pour leur biosynthèse en libérant du CO_2 et de l'eau.

Ce n'est pas le cas des thermoplastiques non dégradables (PE, PP, etc.) dont le squelette carboné est constitué de liaisons covalentes C—C stables.

Grâce aux enzymes qu'ils sécrètent, les micro-organismes peuvent utiliser les polymères et leurs produits de dégradation comme source de carbone et d'énergie. Les champignons et les bactéries en sont les principaux acteurs.

III.3.1. Polysaccharides

Les polysaccharides comme les amidons sont dégradés par les enzymes pour libérer des sucres. La biodégradabilité des polymères à base d'amidon apparaît dès le premier jour. Ils sont directement assimilables par les micro-organismes.

III.3.2. Polyesters

Les polyesters naturels (PHA) sont des polymères avec des liaisons facilement clivables par les estérases (enzymes largement présentes chez les organismes vivants).

III.3.3. Polylactide

Le polylactide (PLA) est attaqué par la protéinase K, la promase. Il est biodégradable et compostable. La dégradation s'opère en deux étapes ; elle s'effectue par hydrolyse

et par fragmentation, par rupture de la liaison ester dans la chaîne macromoléculaire. Pour cela, la masse molaire est réduite jusqu'à ce que l'acide lactique et les oligomères de basses masses molaires soient métabolisés naturellement par les micro-organismes en produisant du CO₂ et de l'eau (H₂O). La dégradation est plus rapide dans un environnement à grande humidité, par exemple les systèmes de compostage actifs. Inversement, des températures basses et un faible taux d'humidité de l'air diminuent passablement la dégradation (tableau III.1).

Tableau III.1. Temps de dégradation du polylactide (PLA) en fonction des conditions environnementales

Température (° C)	Humidité relative de l'air (%)	Durée de la période jusqu'au début de la fermentation (mois)	Temps de dégradation totale (mois)
4	100	64	122
25	20	30	58
25	80	24	37
40	80	5,1	10
60	20	1,0	2,5
60	80	0,5	2,0

Le PLA Ingeo de NatureWorks est un bioplastique compostable dans des installations municipales et industrielles selon les standards ASTM D6400, ISO 17088 et EN 13432 (NatureWorks, 2012b). La courbe de minéralisation du PLA est présentée à la figure III.3 où l'on constate qu'il faut environ 40 jours pour que le produit se biodégrade complètement. À titre indicatif, la figure III.4 présente également des photos prises sur un intervalle de 30 jours lors d'un test de compostage effectué sur une bouteille fabriquée avec du PLA. Les résultats sont semblables avec une biodégradation complète après 30 jours.

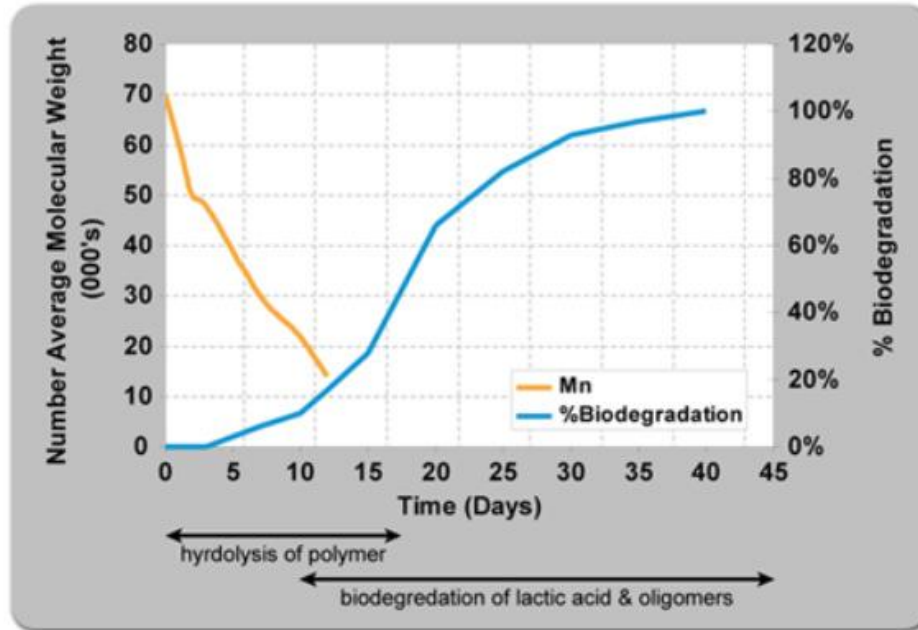


Figure III.3. Minéralisation du PLA Ingeo de NatureWorks (Tiré de NatureWorks, 2012b)

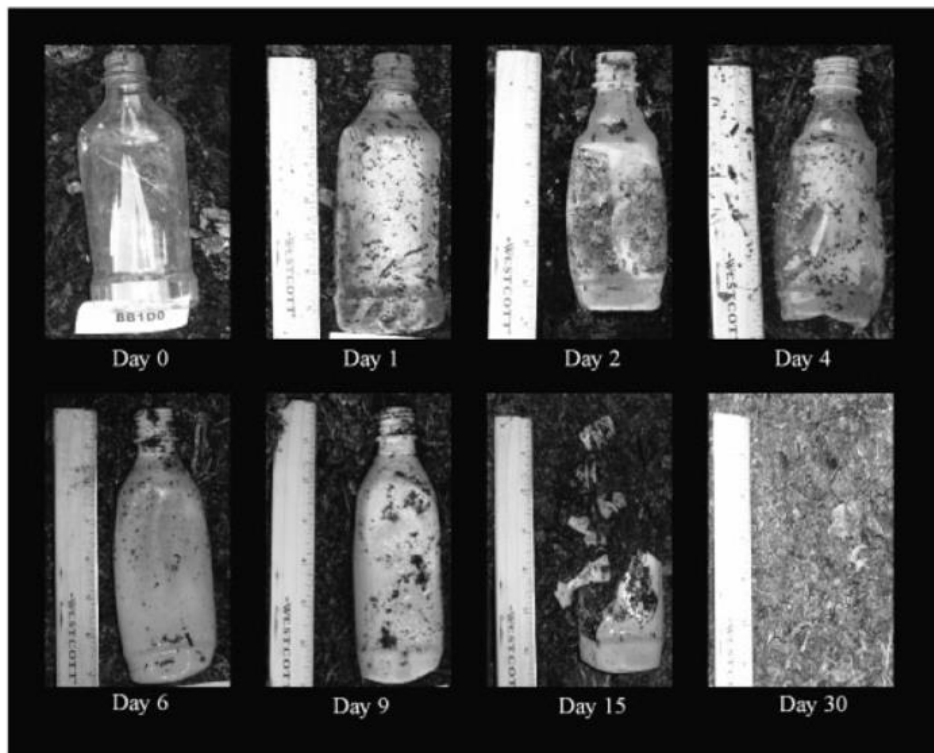


Figure III.4. Bouteille au PLA soumise à un test de compostage (à $58 \pm 5^\circ\text{C}$ et à $60 \pm 5\%$ HR) (Tiré de Kale *et al.*, 2007, p. 264)

La courbe de minéralisation du PLA de la figure III.3 correspond aux conditions de compostage prévues dans les standards à 58 °C (ASTM, 2011b). Les composts domestiques n'atteignent pas ces conditions.

Prenons le cas des polyesters aliphatiques. Ceux-ci sont pleinement biodégradables selon la norme européenne EN 13432. L'*Ecoflex*® de BASF est biodégradable par des enzymes naturelles. La figure III.5 illustre la biodégradation d'un film en moins de quatre semaines à 55 °C.

Quant à la figure III.6, elle montre que le polyester *Ecoflex*® se dégrade d'au moins 90 % en une période ne dépassant pas 90 jours.



Figure III.5. Test illustrant la dégradation en compost d'un film d'*Ecoflex*®. Moins de 4 semaines à 55 °C

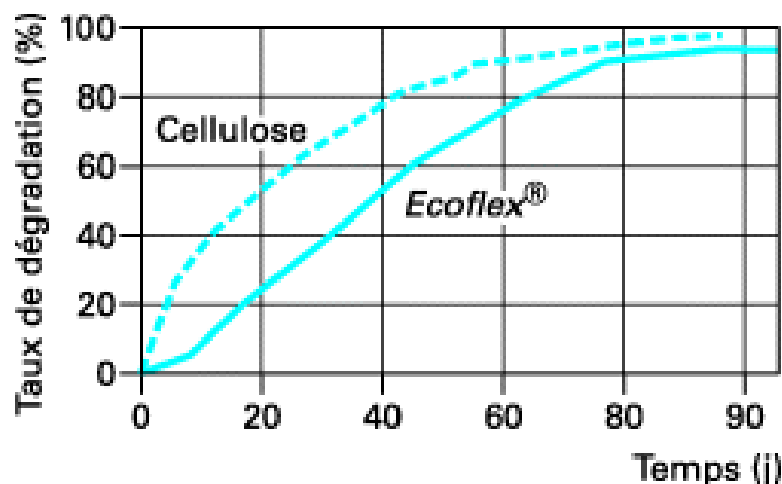


Figure III.6. Courbe de dégradation de polyesters *Ecoflex*®

Chapitre IV

Polymères Biodégradables

Chapitre IV : Polymères Biodégradables

IV.1 Introduction

Les polymères issus de la pétrochimie sont considérés comme non biodégradables. Par exemple, plusieurs siècles sont nécessaires pour minéraliser totalement le polyéthylène.

Cependant pour être utilisable, un matériau ne doit pas être seulement biodégradable, mais aussi avoir des propriétés mécaniques indispensables à son usage. Les matériaux biodégradables seront donc fabriqués soit à base de polymères naturels modifiés afin d'en améliorer les propriétés mécaniques, soit à base de polymères synthétiques susceptibles d'être attaqués par les microorganismes.

Les polymères biodégradables peuvent être considérés selon les regroupements ci-dessous :

- les polymères naturels synthétisés par les systèmes vivants ;
- les polymères artificiels issus de l'agrochimie ou de la pétrochimie ;
- les polymères composites ;
- les polymères additivés pour être oxo-biodégradables.

IV.2. Polymères naturels

Les biopolymères sont des polymères formés, dans la nature, au cours des cycles de croissance de tous les organismes. Ils sont considérés comme étant des polymères naturels.

Leur synthèse est généralement catalysée par une enzyme.

Trois familles sont caractéristiques de ces polymères naturels.

IV.2.1 Polysaccharides

Les polysaccharides représentent une famille caractéristique de ces polymères naturels, avec notamment la cellulose et l'amidon. Ces deux polymères sont formés par la répétition de la même unité glucopyranose, dans une conformation différente. Les enzymes responsables de l'hydrolyse de la liaison acétal (entre les unités monomères) ne seront donc pas les mêmes dans le cas des différents polysaccharides.

IV.2.1.1 Amidon

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale composé d'unités glucose $C_6H_{12}O_6$. Il est la principale substance glucidique de réserve des plantes supérieures. On le trouve stocké dans les organes de réserve des végétaux tels que les céréales (30-70% de la matière sèche), les tubercules (60-90 %) et les légumineuses (25 à 50 %). C'est un composé nutritionnel abondant, renouvelable, peu coûteux, qui trouve dans les aliments de multiples fonctions comme épaississant, gélifiant, liant sous sa forme d'empois d'amidon granulaire et comme matières sucrantes, liantes, support lorsqu'il est utilisé sous forme hydrolysé.

L'amidon extrait principalement de la pomme de terre, du maïs, du blé et du riz, contient de l'amylose (**Fig.IV.1**), polymère linéaire et cristallin ; et de l'amylopectine (**Fig.IV.2**), polymère ramifié et amorphe. La teneur en amylose et amylopectine est différente selon l'origine de l'amidon **tableau IV.1**.

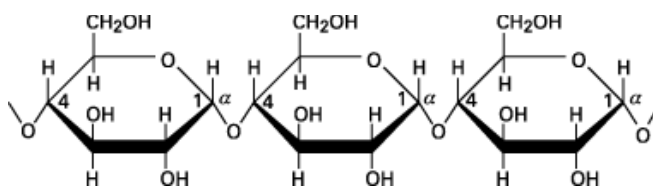


Figure IV.1 - Motif de l'amylose

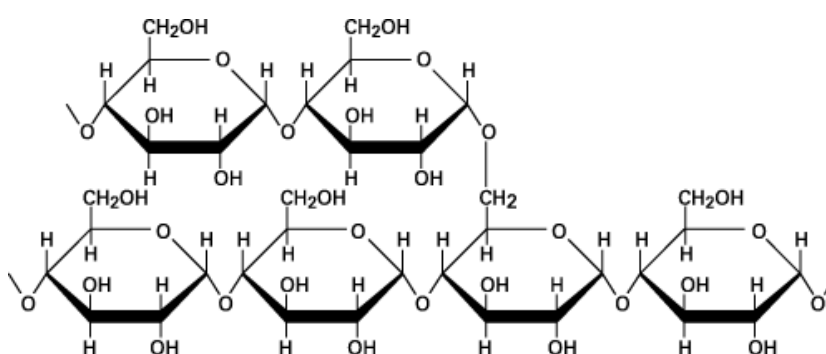


Figure IV.2. Motif de l'amylopectine

Tableau IV.1. Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources botaniques

Sources botanique	Amylose (%)	Amylopectine (%)
Maïs	28	72
Pomme de terre	21	79
blé	28	72
Maïs cireux	0	100
Amylomaïs	50-80	50-20
Riz	17	83
pois	35	65
Manoic	17	83

Les matériaux obtenus à partir d'amidon auront des propriétés mécaniques et de biodégradabilité différentes selon la proportion d'amylose et d'amylopectine.

L'amidon est également utilisé dans de nombreux secteurs industriels non-alimentaires : la production papetière, l'industrie pharmaceutique, cosmétique, textile etc. Il est devenu également ces dernières années une matière première intéressante pour la production de matières plastiques biobasées et biodégradables ainsi que pour la production de bioéthanol, qui est un carburant utilisé dans les moteurs à essence.

Les masses moléculaires de l'amidon se situent entre 10^7 et 10^8 g.mol⁻¹. Les degrés de polymérisation DP de l'amylose et l'amylopectine pour certains amidons sont présentés dans le **tableau IV.2**.

Tableau IV.2. Degrés de polymérisation de l'amylose et l'amylopectine dans différents amidons

Céréale ou tubercule	Amylose	Amylopectine
Riz	1100	13000
Maïs	990	7200
Pomme de terre	4920	9800
Blé	1180	-
Amylomaïs	690	-

Dans l'amylopectine on distingue trois types de chaînes :

- Chaîne courtes (S schort ou A) DP 12 à 20
- Chaîne longues (L long ou B) DP 30 à 45
- Chaîne de DP > 60 (chaîne C)

➤ Structure cristalline de l'amidon

Trois formes cristallines différentes constituent l'amidon : type A, type B et type C.

Le type A correspond à une maille de type monoclinique tandis que le type B correspond à une maille hexagonale (**Tableau IV.3**).

Le type C est caractéristique des amidons de légumineuses. Il correspond à un mélange des deux types cristallins A et B.

Tableau IV.3. Maille cristalline des allomorphes A et B de l'amidon

Amidon	Allomorphe A	Allomorphe B
Type de maille	Monoclinique	hexagonale
a (nm)	2,124	1,85
b (nm)	1,172	1,85
c (nm)	1,069	1,04
γ (°)	123,5	120

a,b et c désignent les dimensions de la maille élémentaire et γ est un angle de la maille.

La biodégradation de l'amidon est réalisée en présence d'amylase et de glucosidase (**Fig. IV.3**). Ses produits de dégradation ne sont pas toxiques. L'amidon a donc de fortes potentialités pour être utilisé comme matériau biodégradable.

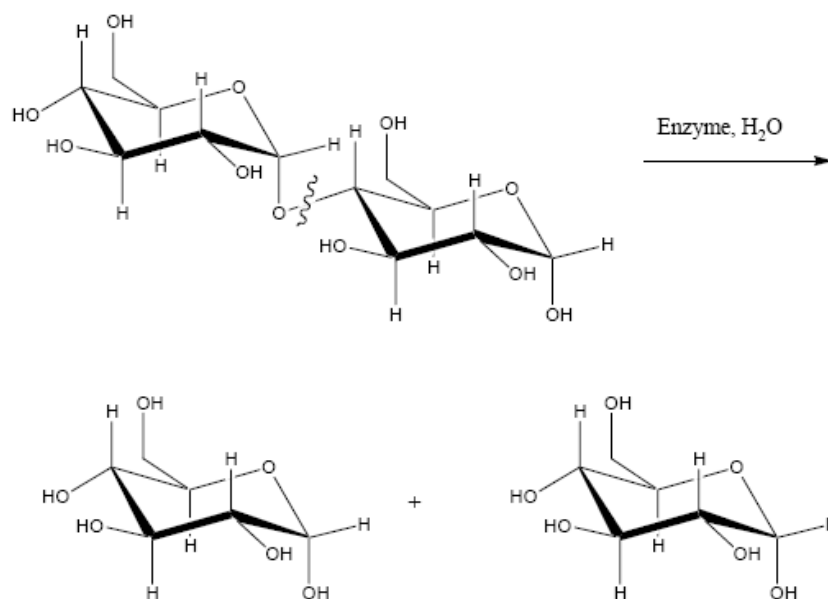


Figure IV.3. Hydrolyse enzymatique de l'amidon

IV.2.1.2 Cellulose

La cellulose est une macromolécule glucidique de formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$. C'est l'élément constitutif majeur du bois, du maïs. La cellulose, principal constituant des parois cellulaires végétales, est un polymère linéaire très long qui consiste en la répétition d'une seule unité monomère (**Fig.IV.4**) Elle est donc particulièrement cristalline et insoluble dans tous solvants. La biodégradation de la cellulose procède par oxydation. Une des enzymes nécessaire est la peroxydase (**Fig.IV.5**). Comme pour l'amidon, ses produits de dégradation sont inoffensifs pour l'environnement.

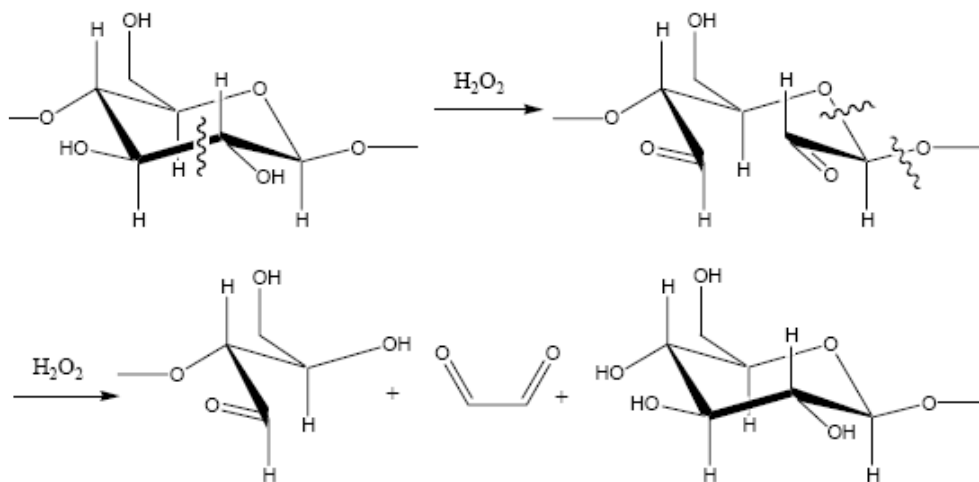


Figure IV.4. Hydrolyse enzymatique de la cellulose

- **Dérivés de la cellulose**

On peut citer quelques dérivés de la cellulose, tels que : l'hydroxypropylméthyle de cellulose et l'hydroxyéthyle de cellulose **Fig.IV.5**. En remplaçant des groupements OH de la cellulose par d'autres plus volumineux, on obtient une structure moins compacte qui peut faire des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau environnantes, ce qui rend le polymère particulièrement hydrophile.

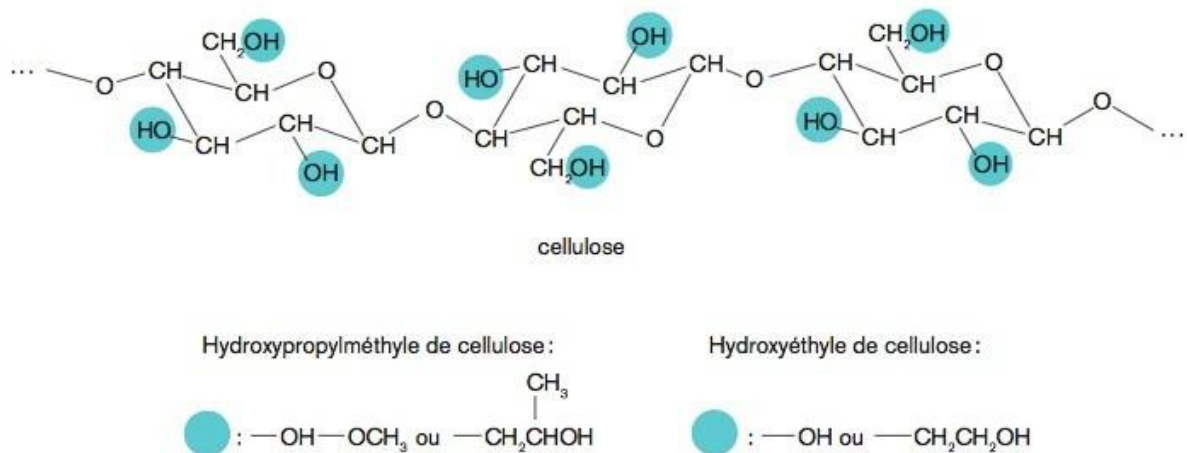


Figure IV.5. Structures chimiques de dérivés de la cellulose

On peut obtenir aussi l'acétate de cellulose par une réaction d'acétylation de la cellulose qui réagit avec de l'anhydride acétique **Fig.IV.6**.

L'acétate de cellulose est hydrophile et possède un taux élevé d'absorption d'eau et aussi une faible stabilité thermique. Il est également cristallin. Son degré de dégradation varie selon le nombre de substitution des groupements hydroxyyles de la chaîne cellulosique par les acétates.

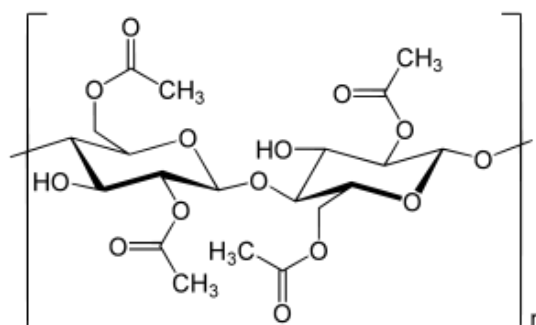


Figure IV.6. Acétate de cellulose

Il est utilisé dans les fibres textiles et lorsqu'il se trouve en solution, il est employé dans l'industrie du vernis ainsi que dans les films photographiques.

Les groupements hydroxyles de la cellulose peuvent réagir partiellement ou totalement avec différents réactifs pour donner des dérivés cellulosiques possédant des propriétés propres.

Les principales familles de dérivés de la cellulose sont les éthers de cellulose les esters de cellulose. Le tableau suivant présente quelques exemples d'esters de cellulose.

Tableau IV.4. Principaux dérivés de cellulose

Ester de cellulose	Réactif	Groupe R
Acétate de cellulose	Acide acétique et anhydride acétique	H ou $-(C=O)CH_3$
Triacétate de cellulose	Acide acétique et anhydride acétique	$-(C=O)CH_3$
Propionate de cellulose	Acide propanoïque	H ou $-(C=O)CH_2CH_3$
Acétopropionate de cellulose	Acide acétique et acide propanoïque	H ou $-(C=O)CH_3$ ou $-(C=O)CH_2CH_3$
Acétobutyrate de cellulose	Acide acétique et acide butyrique	H ou $-(C=O)CH_3$ ou $-(C=O)CH_2CH_2CH_3$

- *Autres dérivés de cellulose*

- Nitrocellulose

La nitrocellulose ou nitrate de cellulose (figure IV.7) est un ester de cellulose, explosif, dérivé de la cellulose. Il fut utilisé dans les munitions sous forme de fulmicoton, coton-poudre ou encore pyroxylye.

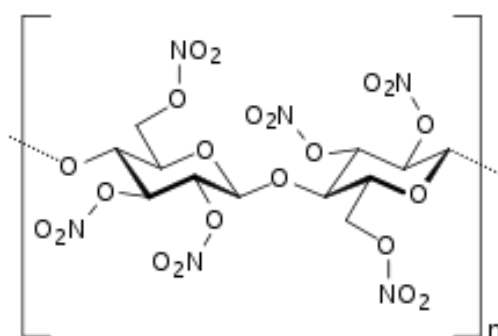


Figure IV.7. Structure de la nitrocellulose

IV.2.1.3 Chitine et chitosan

La **chitine** est un sucre aminé, constitué d'une chaîne linéaire de groupes acétylglucosaminés (figure IV.8).

Elle peut être considérée comme l'équivalent aminé de la cellulose. C'est l'un des principaux composants des crustacés, des mollusques, des cuticules des insectes mais aussi des parois cellulaires de certaines espèces de champignons.

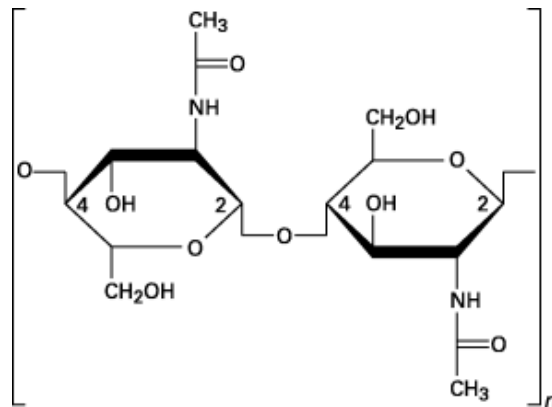


Figure IV.8. Motif de la chitine

Industriellement, la chitine est le plus souvent extraite des carapaces des crustacés qui en contiennent un taux important (15 à 20 %) par déminéralisation et déprotéinisation.

Le **chitosan** est un dérivé de la chitine ; il est obtenu par désacétylation et ne diffère de la chitine que par la présence de groupes aminés (NH) dans le motif (figure IV.9).

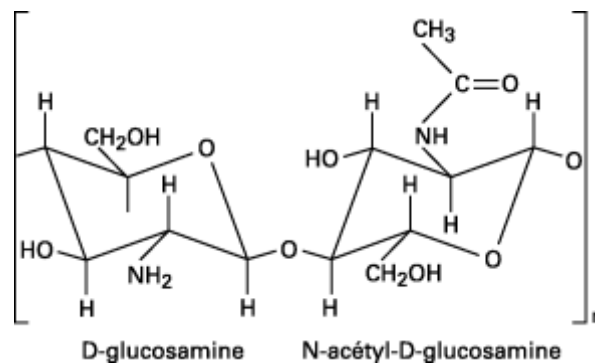


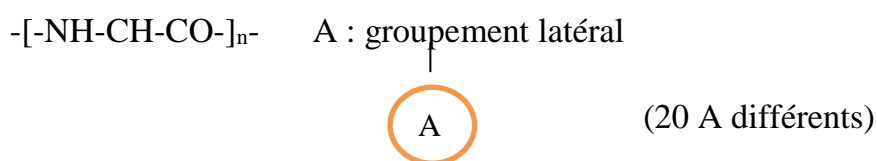
Figure IV.9. Motif du chitosan

Ces deux biopolymères naturels présentent des propriétés antithrombogéniques et hémostatiques. Ainsi, ils sont utilisés dans le secteur biomédical.

IV.2.2. Protéines

Les protéines sont des copolymères constitués d'arrangements réguliers de différents acides α -aminés. La caséine (protéine du lait), le gluten ou encore la fibroïne de la soie et la kératine de la laine sont des protéines très utilisés en tant que biopolymères.

La structure chimique générale des protéines est comme suit :



Il existe 20 monomères protéiques naturels, exemples : acide aspartique, acide glutamique, alanine, arginine, asparagine,.....

La masse molaire moyenne M_n est plus élevée que 10^4 g.mol^{-1} .

Les protéines du lait sont utilisées dans la production des films comestibles pour protéger les produits alimentaires frais pour augmenter leur durée de vie et agir comme barrière contre l'humidité ; un gel a aussi été mis au point pour enduire les fruits frais pendant et après congélation qui en préserve la fraîcheur et les propriétés physiques.

La gélatine est également à la base de nombreux films dont l'utilisation principale est la fabrication de capsules pour l'industrie pharmaceutique.

À partir de protéines, tirées de la soie d'araignée, des biopolymères se développent dans le milieu médical, comme fils de sutures et de prothèses ligamentaires ; un autre domaine d'applications est l'utilisation de fibres industrielles, y compris les lignes de pêche, les vêtements pare-balles en tissus souples pour les militaires et la police.

L'inconvénient majeur de l'utilisation des protéines comme biopolymères réside dans le prix de revient élevé des matériaux en résultant.

IV.2.3. Polymères d'origine bactérienne ou biopolyesters

Les polyesters naturels sont produits par une grande variété de bactéries. Ils ont reçu un intérêt croissant ces dernières années. Ils sont sensibles à la dégradation par les microbes.

La structure générale des PHA est indiquée par la figure VI.10.

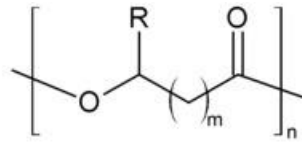
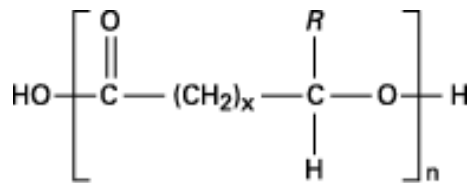


Figure VI.10. Structure chimique des polyhydroxyalkanoates (PHA)

Les PHA les plus communs sont le poly (3-hydroxypropionate) connu aussi sous l'abréviation PHP, le poly (3-hydroxybutyrate) connu aussi sous l'abréviation PHB, le poly (3-hydroxyvalérate) connu aussi sous l'abréviation PHV et le poly (3-hydroxyhexanoate) connu aussi sous l'abréviation PHH (**Tableau IV.5**). Le copolymère PHBV (polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) est le plus couramment étudié.

La figure IV.11 représente les motifs du PHB et du PHV.



Motif du PHB avec $R = \text{CH}_3$

Motif du PHV avec $R = \text{CH}_3\text{CH}_2$

Figure IV.11. Structure chimique du PHB et PHV

Tableau IV.5. Différents types de polyesters et de PHA

Valeur de m	Nature de R	Nom de polyester PHA
m= 0	R = H	Acide polyglycolique
m = 0	R = CH ₃	Acide polylactique
m = 1	R = H	Poly (3-hydroxypropionate)
m = 1	R = CH ₃	Poly (3-hydroxybutyrate)
m = 1	R = C ₂ H ₅	Poly (3-hydroxyvalérate)
m = 1	R = C ₃ H ₇	Poly (3-hydroxyhexanoate)

Ces polyesters apparaissent prometteurs pour trois raisons :

- Ils sont synthétisés par des bactéries à partir de ressources renouvelables ;
- ils peuvent servir à la fabrication d'emballages ;
- ils sont totalement biodégradables.

Les PHA sont synthétisés et stockés dans le cytoplasme des cellules bactériennes grâce à une enzyme, la PHA synthase.

Les **polyhydroxyalcanoates** (PHA) sont des biopolymères pouvant aller d'un caractère amorphe à un taux de cristallinité élevé. La production est effectuée par fermentation aérobie de micro-organismes.

Ces polymères vont de l'élastomère aux thermoplastiques dont la rigidité et la résistance sont voisines de celles des polyamides 6 (PA 6) ou des polycarbonates (PC). Les figures IV.12 et IV.13 comparent les propriétés thermiques et mécaniques entre le PHA et d'autres thermoplastiques.

Les PHA ont comme avantages d'être biodégradables/compostables, biocompatibles et semi-cristallins.

Par contre, ils ont comme désavantages d'avoir une faible stabilité thermique, d'être un matériau très cassant et d'avoir une mise en œuvre délicate sur équipements classiques. Notons que les PLA, PG, and PGA font tous partie de la famille des polyesters aliphatiques et se dégradent par la rupture des chaînes polymères due à l'hydrolyse de leurs liaisons esters.

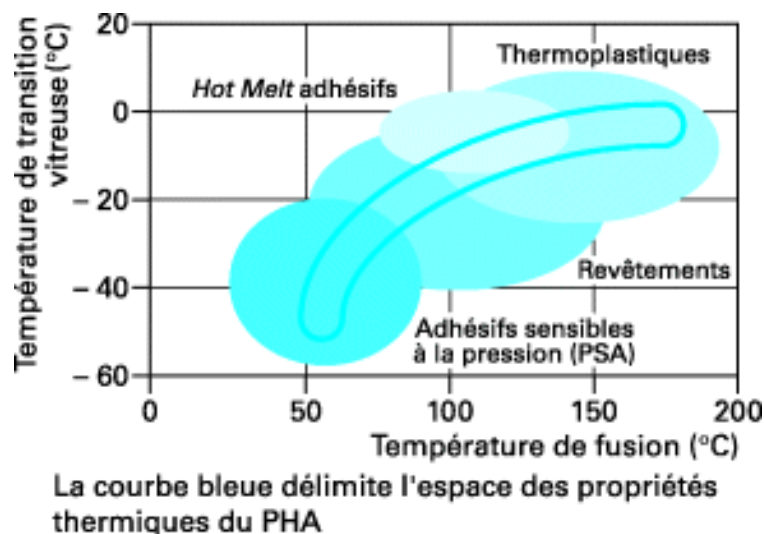
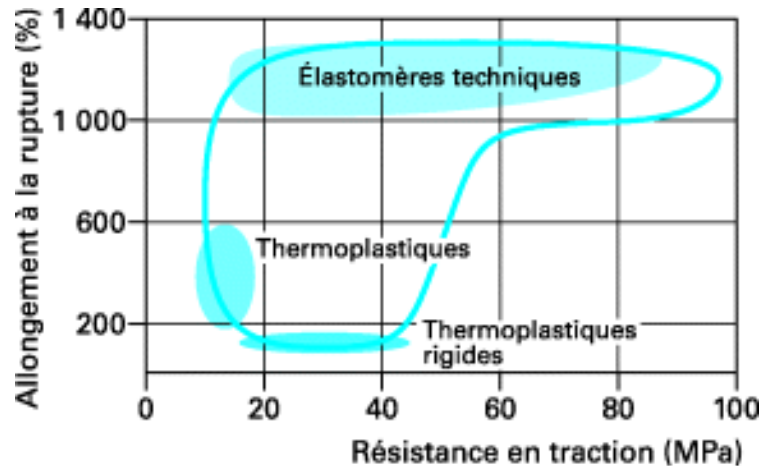


Figure IV.12. Propriétés thermiques comparées



La courbe bleue délimite l'espace des propriétés mécaniques du PHA

Figure IV. 13. Propriétés mécaniques comparées

❖ Propriétés des PHA

Les PHA sont des polymères thermoplastiques. Leurs propriétés diffèrent en fonction de leur composition chimique.⁶⁴ Certaines des caractéristiques générales de PHA sont résumées comme suit :

- Insolubles dans l'eau et relativement résistants à la dégradation hydrolytique en conditions neutres ; pauvre résistance aux acides et aux bases.
- Bonne résistance aux UV mais pauvre résistance aux acides et aux bases.
- Soluble dans le chloroforme et autres hydrocarbures chlorés.
- Biocompatibles et de là convenable 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.

Les propriétés moyennes des PHA sont résumées au **tableau IV.6.**

Tableau IV.6. Propriétés moyennes des PHA

Température vitreuse (°C)	-
Température de fusion (°C)	160-175
Degré de cristallinité (°C)	40-60
Module de Young (GPa)	1-2

Le PHB est un polymère semi-cristallin rigide et assez fragile dont les propriétés mécaniques ne sont pas très différentes de celles du polystyrène (ou du polypropylène). Actuellement, les copolymères sont préférés pour des utilisations générales (PHB/PHV) afin d'obtenir une meilleure balance entre la rigidité et la ténacité. La teneur en PHV varie de 5 à 20 %. Le **tableau IV.7** regroupe quelques propriétés concernant le copolymère PHB/PHV à 8 % de PHV.

Tableau IV.7. Caractéristiques du copolymère PHB/PHV à 8 % BU 30 1050 (doc. Goodfellow SARL)

Caractéristiques mécaniques	Valeur
– Élongation à la rupture (%)	15
– Module de tension (GPa)	0,9
– Résistance aux chocs (J/m)	100
– Résistance à la traction (MPa)	28
Caractéristiques physiques	Valeur
– Masse volumique (g/cm ³)	1,25
– Résistance aux ultraviolets	Passable
Caractéristiques thermiques	valeur
– Capacité thermique massique [J/ (K · kg)]	1 400
– Conductivité thermique à 23 °C [W/ (m · K)]	0,15
Caractéristiques électriques	Valeur
– Constantes diélectriques à 1 MHz	3,0

❖ *Applications des PHA*

Les principales applications du PHA sont :

- Les films d'emballage (pour emballages alimentaires) : sacs, casiers, revêtements papier ;
- Support biodégradable ;
- Articles jetables ;
- Matériaux de départ pour composés chiraux ;
- Applications médicales.

IV.3 Polymères synthétiques

Les polylactides sont issus de développements de la filière agrochimique.

Les PVA, PCL, PET, PTT, PBS, PBSA et PBAT sont issus de développements de la filière pétrochimique.

IV.3.1 Polylactide (PLA)

IV.3.1.1 Introduction

Les polylactides sont obtenus à partir de l'acide lactique. Leur fabrication remonte à 1930. Les coûts élevés de production ont limité leur développement au seul domaine médical. La production biologique d'acide lactique et les avancées de la chimie ont aidé à réduire les coûts et à trouver des applications industrielles.

Le pyruvate produit par glycolyse à partir du glucose peut suivre plusieurs voies métaboliques différentes suivant les conditions du milieu. Chez les animaux, en présence d'oxygène, il est oxydé et produit de l'eau et du CO_2 . Si l'oxygène est en quantité limitée, il est converti en lactate ou éthanol (Figure III.14).

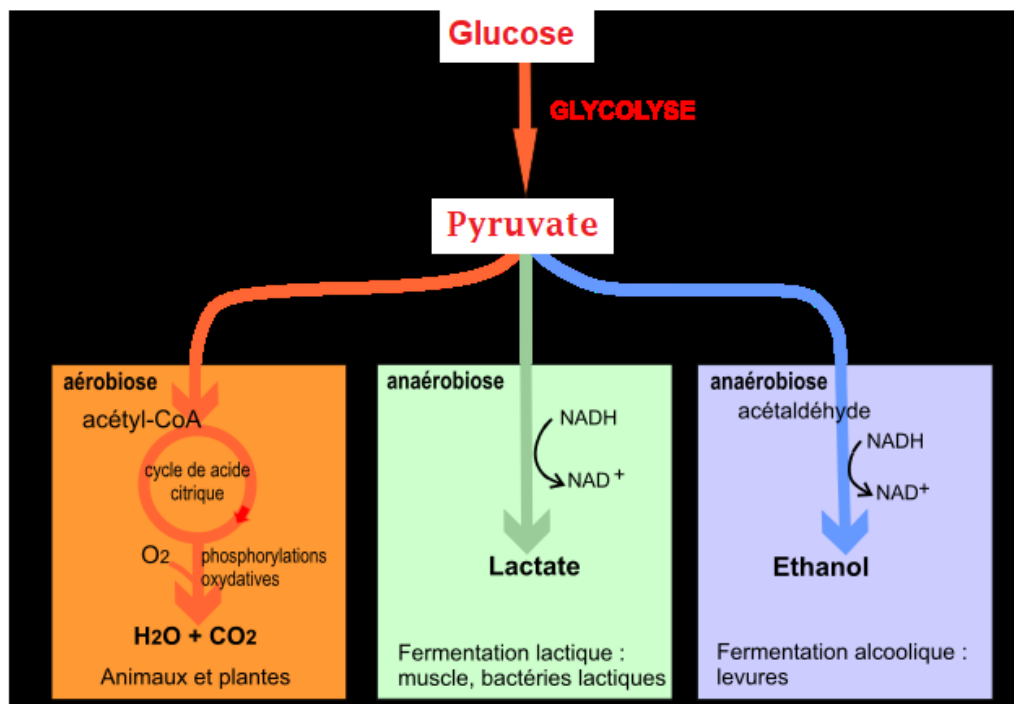


Figure IV.14 Conversion du glucose en lactate, éthanol et $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

IV.3.1.2 Structure du monomère du PLA

- (Acide l'actique)

L'acide lactique est un acide carboxylique hydroxylé de formule $C_3H_6O_3$. C'est une molécule biobasée. L'atome de carbone 2 portant le groupe hydroxyle de l'acide lactique est asymétrique rendant la molécule chirale. Il se présente donc sous forme de deux stéréo-isomères (molécules isomères images l'une de l'autre dans un miroir, mais non-superposables) : la forme lévo-lactique (L+) qui est présente dans de nombreux organismes et la forme dextro-lactique (D-) qui est très rare dans la nature. La figure IV.15 présente ces deux isomères

- ✓ acide-(R)-lactique, (ou acide-(D(-))-lactique) ;
- ✓ acide-(S)-lactique, (ou acide-(L(+))-lactique)

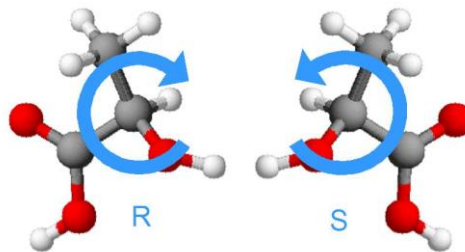


Figure IV.15. A gauche : énantiomère R l'acide lactique ; A droite : énantiomère S de l'acide lactique

- Lactide

Le lactide peut exister sous la forme de trois stéréo-isomères : le L-lactide (L-La), le D-lactide (D-La) et le mésolactide. La figure IV. 16 montre la structure chimique de ces trois lactides. On trouve fréquemment le mélange racémique composé de 50 % de L-La et de 50 % de D-La, dénommé le D, L -lactide.

- ✓ La polymérisation du L-La conduit à l'obtention d'un polymère semi-cristallin ;
- ✓ la polymérisation du mélange racémique conduit à un polymère amorphe.

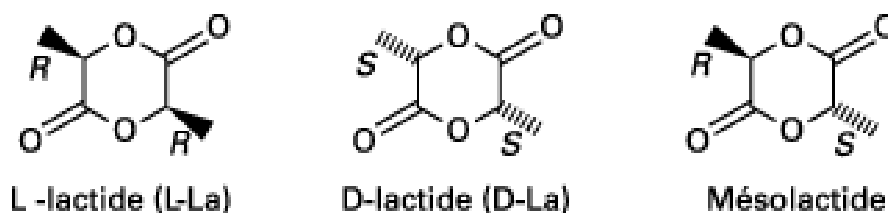


Figure IV.16. Trois isomères du lactide

IV.3.1.3. Procédé de synthèse du PLA

Le poly (acide lactique), aussi dénommé **polylactide (PLA)**, est un polyester aliphatique connu pour sa biodégradabilité et sa biocompatibilité. En 1845, le chimiste français Pelouze (1807-1867) condensa par distillation l'acide lactique et le dimère cyclique de l'acide lactique, le lactide pour former du PLA de basse masse moléculaire.

Le PLA est obtenu à partir de l'acide lactique, lui-même issu de la fermentation de saccharide. Il y a deux voies d'obtention :

- la polycondensation de l'acide lactique ;
- la polymérisation par ouverture du cycle (POC ou ROP) du lactide, dimère cyclique de l'acide lactique.

La **polycondensation** de l'acide lactique nécessite des temps réactionnels relativement longs et fournit des polymères dont la masse molaire est limitée à environ 20 000 g/mol. L'inconvénient majeur de la polycondensation (figure IV.17 – voie 1) réside dans la formation d'eau durant cette polymérisation qu'il faut éliminer à température élevée (130 °C).

De plus, le contrôle de la masse molaire est difficile à cause de la corrélation entre le degré de polymérisation (DP_n) et la conversion des groupes fonctionnels traduit par la formule $DP_n = 1 / (1 - p)$. Un polymère à haute masse molaire est seulement obtenu lorsque le taux de conversion est élevé (99 %). La présence d'impureté comme l'éthanol ou l'acide acétique provenant de la fermentation limite également la polymérisation. Le fait de travailler en présence de solvant est un des désavantages de cette méthode directe.

Par contre, la **polymérisation par ouverture du cycle** (figure IV.17 – voie 2) permet de synthétiser en des temps de réaction nettement plus courts des polymères dont la masse molaire s'élève à plus de 100 000 g/mol. Elle comprend deux étapes : la première étape consiste à la formation du lactide intermédiaire à partir de l'acide lactique en présence d'un catalyseur organométallique (octoate d'étain $Sn(O_2Cr)_2$). Un mélange de L-lactide, D-lactide et mésolactide (figure IV.16) est obtenu puisque l'acide lactique est une molécule chirale.

En effet, les propriétés des polymères dépendent de la stéréostructure. La deuxième étape conduit à l'ouverture du cycle en présence d'un catalyseur (octoate d'étain). Par cette voie, la polymérisation est plus rapide (elle dure de 2 à 5 h au lieu de 30 h pour la polycondensation). Par ailleurs, l'avantage de cette polymérisation (POC) est de travailler en absence de solvant.

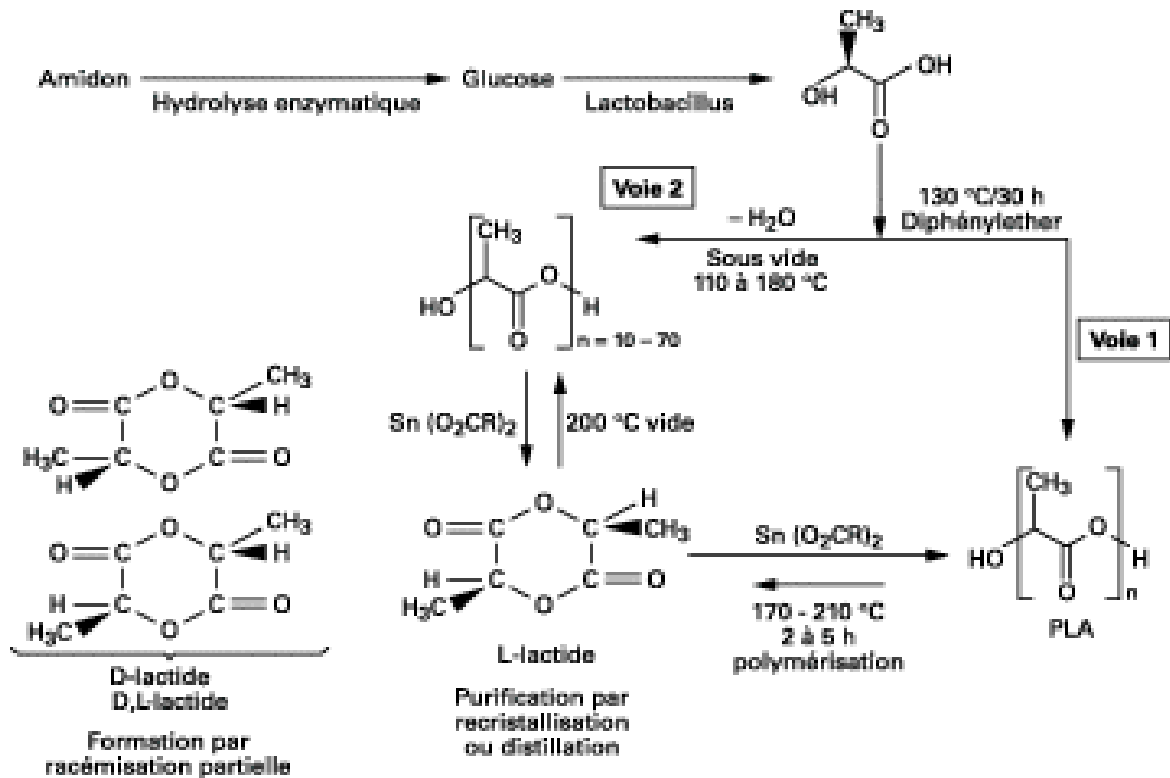


Figure IV.17. Schéma de production de polylactide (PLA)

Le **D, L-PLA amorphe**, biodégradable, est aussi biocompatible, ce qui permet son utilisation pour des applications biomédicales et pharmaceutiques (fils de sutures, implants, peau artificielle, système de libération de médicaments...).

Le **L-PLA semi-cristallin** est préféré pour les applications où une force mécanique et une dureté élevée sont nécessaires. Ce matériau d'origine agrochimique et biodégradable est utilisé dans des domaines comme l'emballage, le transport, l'électronique, le textile.

Dans le but d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques, il existe un copolymère des dimères lactide (issu du PLA) et glycolide (issu du PGA). La figure IV.18 représente la structure du **polyglycolide (PGA)**.

On fabrique des copolymères (PLGA) lactide-co-glycolide. En modifiant ainsi ses propriétés physiques on permet au composé obtenu de s'adapter aux exigences demandées notamment en chirurgie (pour les implants par exemple). La figure IV.19 représente la structure du copolymère PLGA.

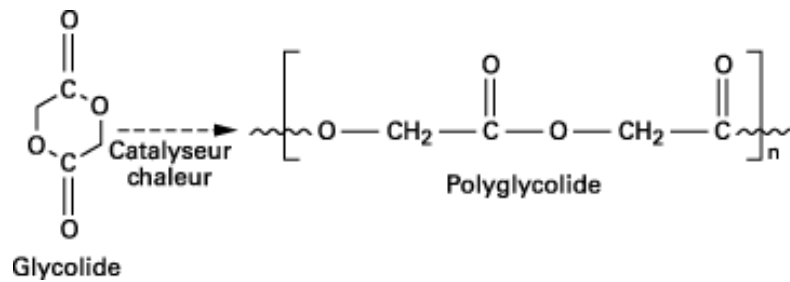


Figure IV.18. Synthèse et structure du PGA

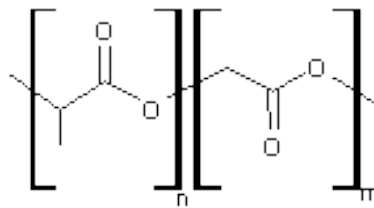


Figure IV.19. Structure du poly (lactide-co-glycolide)

Les différences de cristallinité du D, L-PLA et du L-PLA ont des conséquences pratiques importantes. Le D, L-PLA est un polymère amorphe qui a une température de transition vitreuse (T_g) de 50 à 55 °C. Le L-PLA est, par contre, semi-cristallin ; sa température de transition vitreuse (T_g) varie de 50 à 59 °C, quant à sa température de fusion (T_f), elle va de 159 à 178 °C (tableau IV.8).

Tableau IV.8. Comparaison des T_g et T_f de différents PLA

Polymère	Température de transition vitreuse (°C)	Température de fusion (°C)	Module de traction (MPa)	Module de flexion (MPa)
Acide polyglycolique PGA ($M : 50$)	35	210	Nd	Nd
Acides polylactiques PLA :				
– L-PLA ($M : 50$)	54	170	1 200	1 400
– L-PLA ($M : 100$)	58	159	2 700	3 000
– L-PLA ($M : 300$)	59	178	3 000	3 250
– D, L-PLA ($M : 20$)	50	–	nd	Nd
– D, L-PLA ($M : 107$)	51	–	1 900	1 950
– D, L-PLA ($M : 550$)	53	–	2 400	2 350

Polymère	Température de transition vitreuse (°C)	Température de fusion (°C)	Module de traction (MPa)	Module de flexion (MPa)
Acier	–	1 400	200 000	Nd
Os	–	–	18 000	N

nd : non déterminé ; (–) : non applicable.

M : masse molaire en Kg/mol.

❖ Propriétés du PLA

Le PLA est un thermoplastique transparent, à température ambiante, d'une masse volumique de 1,25 g/cm³. Il est d'une grande rigidité. Avec 3 500 N/mm², le module d'élasticité du PLA est relativement élevé, comparé aux thermoplastiques utilisés dans l'emballage comme le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polyéthylène téréphtalate (PET). Le retrait (0,5 %) est dans la fourchette des matériaux amorphes. Le tableau IV.9 rassemble quelques propriétés physiques et mécaniques du PLA.

Tableau IV.9 .Caractéristiques physiques et mécaniques du PLA

Caractéristiques	PLA (pour tous usages)	Méthode ASTM
Caractéristiques physiques		
– Masse volumique (g/cm ³)	1,24	D792
– Indice de fluidité (MFI) (190 °C ; 2,16 kg) (g/10 min)	10 à 30	D1238
– Clarté	Transparent	
Caractéristiques mécaniques		
– Résistance à la limite élastique (MPa)	48	D638
– Allongement (%)	2,5	D638
– Choc Izod, avec entaille (J/m)	0,16	D256
– Résistance en flexion (MPa)	83	D790
– Module en flexion (MPa)	3 828	D790

IV.3.2. Poly (alcool vinylique) (PVA)

Le PVA est un polymère biodégradable qui remporte un bon succès commercial dans les industries de l'emballage, de la pharmacie (par exemple, Coton-Tige), des textiles, des films, des adhésifs.

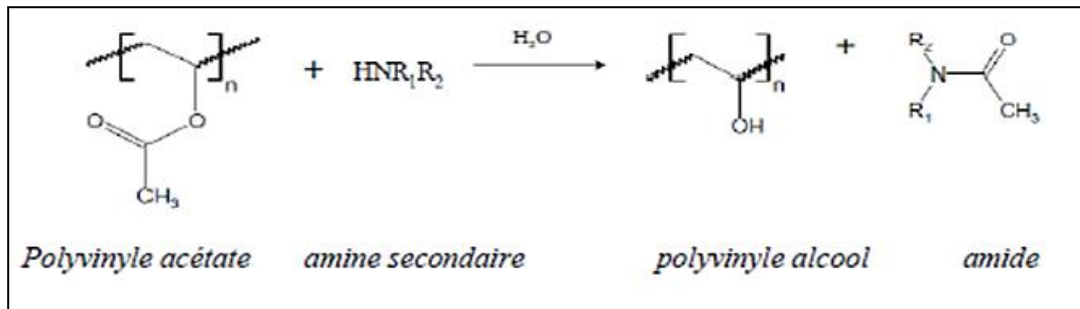


Figure IV.23. Préparation du poly (vinylique alcool) par aminolyse

IV.3.3 Polycaprolactone (PCL)

La polycaprolactone (PCL) est un polyester obtenu par polymérisation par ouverture du cycle (POC ou ROP) de la lactone correspondante : la caprolactone.

La caprolactone est un ester cyclique à sept chaînons ; c'est un liquide de couleur claire, de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ (figure IV.24).

La caprolactone est préparée par oxydation du cyclohexanone avec l'acide peracétique (réaction de Baeyer-Villiger).

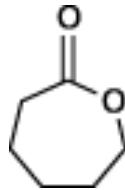


Figure IV.24. Motif de l'épsilon-caprolactone

La polycaprolactone (PCL), polymère biodégradable, a une température de fusion (T_f) voisine de 60°C et une température de transition vitreuse (T_g) d'environ -60°C . La polymérisation par ouverture du cycle de l' ϵ -caprolactone s'effectue à l'aide d'un catalyseur à base d'octanoate d'étain (figure IV.25).

La dégradation s'opère par clivage du lien ester par hydrolyse ou scission enzymatique. Le tableau IV.9 regroupe les propriétés d'un homopolymère de masse moléculaire d'environ $50\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

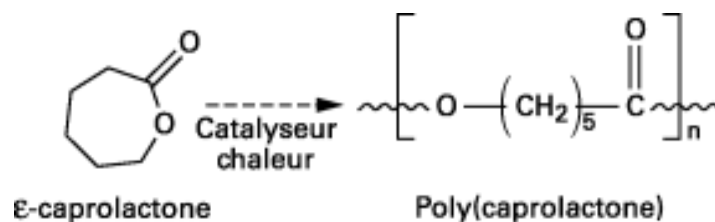


Figure IV.25. Synthèse de la polycaprolactone

La dégradation s'opère par clivage du lien ester par hydrolyse ou scission enzymatique. Le tableau IV.10 regroupe les propriétés d'un homopolymère de masse moléculaire d'environ 50 000.

Ce polymère est souvent utilisé en tant qu'additif pour améliorer les propriétés d'autres polymères. Étant compatible avec un grand nombre de matériaux, le PCL peut être mélangé avec l'amidon pour diminuer les coûts et augmenter la biodégradabilité, ou bien il peut être ajouté au PVC comme polymère plastifiant.

Le polycaprolactone est aussi utilisé en modelage mais aussi comme film de paillage agricole, pots ou conteneurs de plantes, sacs-poubelle en ce qui concerne le PCL de masse moléculaire élevée, présentant des propriétés voisines du PEBD (polyéthylène basse densité).

Le PCL, dégradé par hydrolyse, a reçu de nombreuses applications médicales (sutures, produits pour les incontinents, tenues chirurgicales).

Tableau IV.10. Caractéristiques du PCL

Indice de fluidité (80 °C/0,3 MPa) (g/10 min)	1,9
Masse molaire (g/mol)	≈ 50 000
Résistance à la traction (5,08 cm/min) (MPa)	24,8
Module en traction (MPa)	435
Allongement à la rupture (5,08 cm/min) (%)	800
Température de transition vitreuse (T_g) (°C)	- 66
Température de fusion (T_f) (°C)	60
Viscosité à 200 °C (P_o)	200
Masse volumique à 23 °C (g/cm ³)	1,145

IV.3.4 Polyéthylène téréphtalate modifié (PET modifié)

Le PET est un polyester aromatique qui n'est pas reconnu biodégradable de par la grande stabilité des fonctions esters aromatiques et la rigidité du polymère.

Cependant, les polyesters possédant moins de 25 % de motifs téréphtalate sont capables de se biodégrader. On incorpore dans le PET des monomères aliphatiques créant ainsi des sites sensibles à l'hydrolyse, ce nouveau polymère est appelé Biomax®.

La température de fusion du Biomax® est beaucoup plus faible que celle du PET (195 °C au lieu de 250 °C) ; cela lui confère une capacité plus grande de transformation en termes de températures et de vitesses de mise en œuvre.

IV.3.5 Autres polyesters aliphatiques et copolyesters aliphatiques-aromatiques

D'autres polyesters biodégradables sont également produits industriellement par réaction de polycondensation à haute température entre les diols et les diacides. On peut répertorier :

- le poly (triméthylène téréphtalate) PTT ;
- le poly (butylène succinate) PBS ;
- le poly (butylène succinate adipate) PBSA ;
- le poly (butylène succinate téréphtalate) PBST ;
- le poly (butylène adipate téréphtalate) PBAT.

IV.3.5.1 Poly (triméthylène téréphtalate) PTT

C'est un polymère basé sur le propanediol-1,3 (PDO), de haute masse moléculaire, de structure semi-cristalline.

Le Bio-PDO ou BDO est obtenu à partir du glucose du maïs au moyen d'un procédé de fermentation ou conversion microbologique du glycérol en propanediol-1,3 (PDO). La figure IV. 26 représente la formule développée du BDO et la figure IV.27 montre son schéma d'obtention.



Figure IV.26. Formule du propanediol-1,3

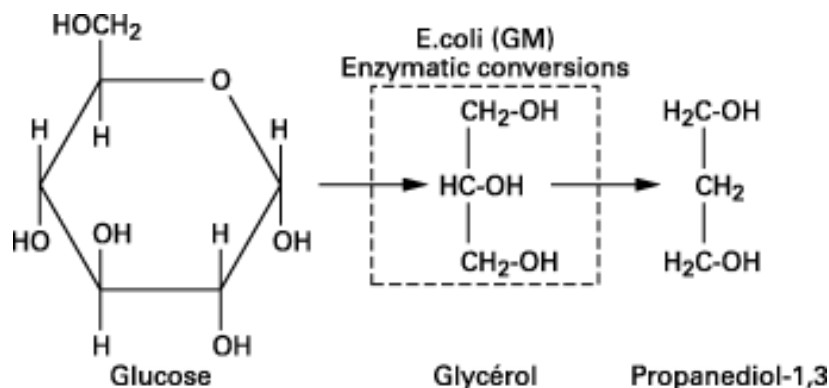


Figure IV.27. Schéma d'obtention du Bio-BDO

Ce procédé présente un intérêt croissant en tant que méthode concurrente des procédés pétrochimiques actuels. La figure IV.28 représente le motif du PTT.

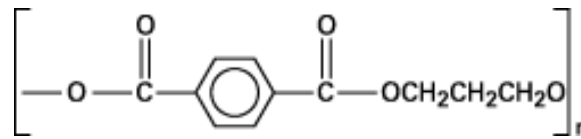


Figure IV.28. Structure chimique du PTT

Le polyester PTT se développe dans le domaine de la confection (vêtements), des tapis, des monofilaments et aussi des composants du génie mécanique.

Les fibres ou les fils destinés aux textiles sont résistants à l'usure, résistants aux tâches et faciles à laver ; ce matériau combine les propriétés du nylon et du PET.

IV.3.5.2 Poly (butylène succinate) PBS

Ce polyester est obtenu par réaction de polycondensation du butanediol-1,4 (BDO) avec de l'acide succinique. La figure IV.29 présente la structure du PBS.

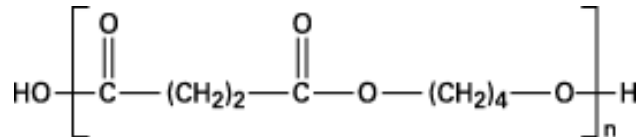


Figure IV.29. Structure chimique du PBS

Les PBS disponibles commercialement étaient jusqu'à présent obtenus à partir de ressources pétrosourcées, récemment, la production du PBS a été effectuée à partir d'acide succinique biosourcé.

Le PBS est un polyester semi-cristallin dont la structure cristalline et le degré de cristallinité influent grandement sur les propriétés du matériau telles que les propriétés mécaniques, dont les résistances en traction, à l'impact et la flexibilité, ainsi que la transparence et la dégradabilité.

IV.3.5.3 Poly (butylène succinate adipate) PBSA

Ce polyester est obtenu par réaction de polycondensation du butanediol-1,4 (BDO) avec les acides adipique et succinique (figure IV.30).

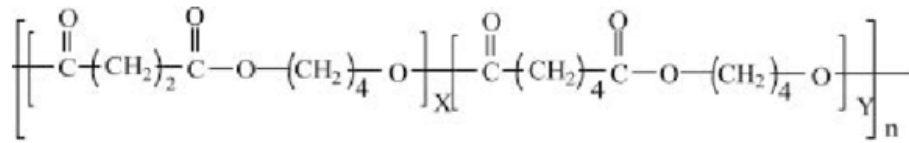


Figure IV.30. Structure chimique du PBSA

IV.3.5.4 Poly (butylène adipate téréphtalate) PBAT

Ce polyester est produit par la réaction de polycondensation entre le butanediol-1,4 et un mélange d'acides adipique et téréphtalique. La figure IV.31 représente la structure du PBAT. Le PBAT porte deux noms commerciaux selon leur structure : *Ecoflex*® (contient de longues chaînes latérales) et *Eastar Bio*® (est très linéaire).

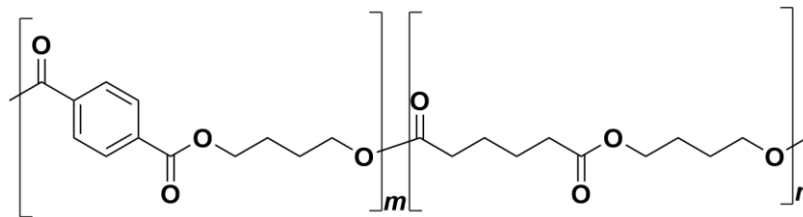


Figure IV.31. Structure chimique du PBAT

Ces polyesters ont des propriétés semblables à celles du PEBD :

- Température de fusion : 100 °C pour l'*Eastar Bio*® ; de 110 à 120 °C pour l'*Ecoflex*® ;
- Allongement : jusqu'à 800 % pour l'*Eastar Bio*® ; de 560 à 710 % pour l'*Ecoflex*®.

Ces polyesters sont destinés à la fabrication :

- de sacs pour recueillir les tontes de gazon et les déchets des potagers ;
- de films agricoles ;
- d'emballages pour les légumes, les fruits et les viandes (figure IV.32) ;
- de sacs de sortie de caisses.



Figure IV.32. Sachet et barquette en Ecoflex® pour emballage alimentaire

Le tableau IV.11 compare certaines caractéristiques physiques entre l'*Ecoflex*® et le PEBD ; le tableau IV.12 montre quelques propriétés mécaniques comparées au PEBD sur un film de 50 µm d'épaisseur.

Tableau IV.11. Caractéristiques comparées de l'*Ecoflex*® et du PEBD

Caractéristique mécanique	Test selon la norme	<i>Ecoflex</i>	PEBD
DSC: Datalogging and Supervisory Control.			
Masse volumique (g/cm ³)	ISO 1183	1,25 à 1,27	0,922 à 0,925
Indice de fluidité MVR 190 °C- 2,16 kg (mL/10 min)	ISO 1183	2,4 à 4,5	0,8 à 1,2
Température de fusion (°C)	DSC	110 à 120	111
Dureté Shore D	ISO 868	32	48
Degré Vicat VST A/50 (°C)	ISO 306	80	96

Tableau IV.12. Comparaison entre un film d'*Ecoflex*® et du PEBD

Caractéristique mécanique	Test selon la norme	<i>Ecoflex</i> ®	PEBD
Transparence (%)	ASTM D 1003	82	89
Résistance à la traction (N/mm ²)	ISO 527	35 à 44	26 à 20
Contrainte à la rupture (N/mm ²)	ISO 527	36 à 45	–
Allongement à la rupture (%)	ISO 527	560 à 710	300 à 600
Rupture d'énergie (Dyna test) (J/mm)	DIN 53373	24	5,5
Taux de transmission :			
Oxygène [mL/(m ² · j · bar)]	DIN 53380	1 400	2 900
– Vapeur d'eau [g/ (m ² · j)]	DIN 53122	170	1,7

Dans le cas de ce copolyester, la concentration molaire en acide téréphtalique ne doit pas excéder 55 % (par rapport à la quantité totale d'acide) pour que son taux de biodégradation reste important. Il est donc nécessaire de choisir précautionneusement le rapport aliphatique/aromatique lors de la synthèse du polymère. Pour une concentration en acide téréphtalique comprise entre 35 à 55 %, le copolyester présente un bon compromis entre la biodégradabilité et les propriétés physiques et mécaniques.

Le tableau IV.13 compare les caractéristiques entre différents polyesters biodégradables.

Tableau IV.13. Caractéristiques, comparées à celles du PET, des différents polyesters biodégradables

Caractéristique	PTT	PBT	PBS	PET
Masse volumique (g/cm ³)	1,35	1,34	1,23	1,40
Résistance à la traction (MPa)	67,6	56,5	62	72,5
Élongation (%)	–	–	710	–
Module en flexion (MPa)	2 760	2 340	470	3 110
Température de fusion T_f (°C)	225	222 à 232	90 à 120	265
Température de transition vitreuse T_g (°C)	45 à 75	30 à 50	– 45 à – 10	80

IV.4. Mélanges

L'intérêt du mélange de l'amidon, de la cellulose, des PHA, du PLA et des divers polymères biodégradables de synthèses peut être :

- l'adaptation de la vitesse de dégradation à diverses conditions ;
- l'obtention de propriétés impossibles à réunir dans une seule matière ;
- l'amélioration des propriétés. Les polyesters biodégradables de synthèse tendent à compléter mutuellement leurs propriétés de même que celles du PLA, de l'amidon et d'autres matières organiques.

IV.4.1 Amidon et PET modifié

Récemment, la société EarthShell et Dupont ont combiné la technologie d'emballage d'EarthShell avec le polyester aqua-biodégradable (PET modifié) *Biomax*® de DuPont. Les emballages d'aliments et des récipients à couvercles sont fabriqués à l'aide de roches calcaires, d'amidon (pommes de terre) et d'un peu de fibres.

IV.4.2 Amidon et polycaprolactone

La polycaprolactone possède une basse température de fusion. La fabrication d'un film ou une feuille d'un mélange (PCL /Amidon) est dans le but de limiter la sensibilité à l'humidité, d'augmenter la résistance à la fusion et d'aider à plastifier l'amidon. Le tableau IV.14 indique quelques valeurs de ce mélange *Mater-Bi*® Z.

Tableau IV.14. Quelques caractéristiques du mélange amidon-PCL/*Mater-Bi*® Z

Caractéristique	<i>Mater-Bi</i> ® Z
Température de fusion T_f (°C)	64
Module d'élasticité E (MPa)	180
Contrainte à la rupture σ (MPa)	31
Élongation ε (%)	900

IV.4.3 Amidon et copolyesters aliphatiques-aromatiques

Ces deux biopolymères sont utilisés dans l'emballage pour produits alimentaires (fruits, légumes, fromages, poissons, viandes); un film PBAT est contre-collé sur la surface des barquettes. Ce film perméable à l'air protège le contenu de la barquette de l'humidité et des graisses qui provoqueraient une dégradation prématurée, mais laisse passer l'air pour assurer la biodégradabilité.

Le PBAT ajoute également de la rigidité et une bonne tenue à l'impression.

Cette solution concurrence les barquettes en PSE (polystyrène expansé) recouvertes d'un film étirable de PVC de 12 μm .

IV.4.4 Amidon et PHA

Le PHA se mélange bien à l'amidon. L'amidon, polymère moins cher que le PHA et plus abondant, peut aider à maîtriser la fragmentation et la dégradation du PHA en fonction de sa teneur.

Par ailleurs, la basse température de fusion du PHA empêche la dégradation de l'amidon pendant la transformation, améliore la stabilité de ce composé (hydrolyse, UV), augmente la transparence ainsi que les propriétés barrières.

IV.4.5 PLA et copolyesters aliphatiques-aromatiques

Ecovio® est un film biodégradable, obtenu à partir du copolyester biodégradable *Ecoflex*® et d'un acide polylactique (PLA) ; 45 % de PLA sont contenus dans une matrice d'*Ecoflex*® pour former *Ecovio*®.

La figure IV.33 représente un film obtenu à partir de ce nouveau polymère développé par BASF.



Figure IV.33. Illustration d'un film d'*Ecovio*® (BASF)

IV.4.6. PLA et PHA

Les mélanges de PLA et de PHA permettent d'améliorer les propriétés des deux résines. Le PLA est plus abondant que le PHA et il en améliore la résistance à la traction. Par ailleurs, le PHA peut améliorer la ductilité du PLA, sa dégradation (dans les conditions aérobies, anaérobies et en milieu alcalin), améliorer également la stabilité à l'hydrolyse à haute température.

IV.4.7. Isosorbide et PET

L'isosorbide est un diol non toxique, dérivé du sorbitol (constitué de dextrose dérivé de l'amidon). On l'utilise généralement dans des applications pharmaceutiques.

Il mène à la création d'une nouvelle génération de polymère aux performances améliorées : le PEIT (PET modifié à l'isosorbide). Ce nouveau polymère permet l'emploi du PET dans des applications à températures plus élevées.

On peut citer :

- la pasteurisation des bouteilles de PET,
- l'augmentation considérable de la résistance à la chaleur (T_g plus élevée) qui permet un remplissage des bouteilles à chaud ;
- le renforcement de la dureté et de la rigidité des polyesters insaturés ;
- une meilleure résistance aux UV.

IV.5. Polymères composites

Un **matériau composite** est un matériau solide et hétérogène obtenu en associant deux phases dont les qualités respectives se complètent pour former un matériau aux performances globales améliorées. Les matériaux composites existent abondamment dans la nature : le bois et les os en sont deux exemples.

Les polymères biodégradables présentent souvent des propriétés mécaniques réduites. Il est possible de les améliorer en les renforçant de fibres libériennes (végétales) comme le lin, le chanvre, le bois. Les fibres libériennes dégommees, finement séparées, sont prometteuses ; elles atteignent les résistances spécifiques des fibres de verre techniques. Lorsque des matières plastiques biodégradables sont renforcées à l'aide de fibres végétales, ces matières restent biodégradables et peuvent également être utilisées dans des situations où elles sont soumises à des charges importantes.

La technologie mécanique de décorticage des plantes textiles est maîtrisée à l'échelle industrielle. Les fibres correspondantes pour la production des pièces moulées simples et

de matériaux isolants sont déjà disponibles sur le marché. Il en va autrement du procédé de dégommage employé pour l'extraction des fibres plus fines.

Les matériaux composites biodégradables destinés à des techniques pointues ne sont pas encore prêts à être mis sur le marché ; il reste encore à :

- améliorer l'adhérence fibres-matrice ;
- adapter les techniques de fabrication existantes aux fibres végétales ;
- développer de nouvelles techniques de fabrication.

IV.6. Polymères oxo-biodégradables

Les **polymères oxo-biodégradables** sont constitués à partir de polymères intrinsèquement non biodégradables (polyoléfines, PVC...) auxquels sont ajoutés des systèmes d'additifs visant à les doter d'une capacité de dégradation en fin de vie, contrôlée en fonction des applications.

Le mécanisme se déroule en deux étapes :

- une étape de dégradation abiotique (oxygène, chaleur, UV) indispensable pour permettre à l'additif de déclencher une réduction de la longueur des chaînes polymériques par scission ;
- une étape de biodégradation.

Les polymères oxo-biodégradables présentent l'avantage technico-économique, pour les acteurs de la chaîne de valeur, de partir de polymères connus et optimisés, et d'être d'un coût sensiblement inférieur aux polymères biodégradables.

Cependant, les plastiques d'emballage dotés de tels mécanismes de dégradation ne sont pas conformes à la norme harmonisée EN 13432 « Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation ». À l'heure actuelle, il n'existe en Europe aucune norme ou mode de certification applicable aux plastiques ou aux produits en plastiques oxo-biodégradables. Certains pays élaborent actuellement de telles normes et des recherches sont en cours en vue de réunir des informations détaillées sur les vitesses de dégradation et sur les produits de décomposition finale.

Chapitre V
Propriétés et Applications des
Biopolymères

Chapitre V : Propriétés & Applications des Biopolymères

V.1. Introduction

L'industrie plastique est parmi les plus importantes activités industrielles chimiques en termes de quantité et diversité des secteurs d'applications. Les polymères issus du monde végétal par leur abondance et leur diversité, offrent une nouvelle source de matières premières renouvelables en industrie plastique. Grâce à leurs propriétés de biodégradabilité, ces polymères pourraient constituer une solution aux problèmes environnementaux engendrés par les importants tonnages de déchets plastiques. D'autres propriétés méritent également d'être considérées pour des applications spécifiques dans le secteur des matières plastiques. Dans ce chapitre on décrit les différentes matières premières issues des plantes ainsi que leurs propriétés en relation avec les applications potentielles.

V.2. Propriétés des biopolymères

Les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique. La biodégradabilité est la plus importante.

V.2.1. La biodégradabilité

La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille. Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO_2 et de l' H_2O .

A l'opposé, les polymères pétrochimiques conventionnels comme le polyéthylène ou le polypropylène, dont le squelette carboné est constitué de liaisons covalentes C-C, requièrent beaucoup plus de temps et/ou la présence d'un catalyseur (thermique, radiation électromagnétique ou chimique) pour leur dégradation.

La propriété de biodégradabilité des biopolymères est particulièrement intéressante pour des applications bien spécifiques. Il est bien évident que dans certaines applications notamment dans le domaine de la construction, on cherchera plutôt des matériaux stables non biodégradables. Les critères d'utilisation des biopolymères biodégradables sont repris dans le **tableau V.1**.

Tableau V.1. Critères d'utilisation des polymères biodégradables

- Utilisation à courte durée de vie et jetable
- Risque de contamination des matériaux rendant difficile le triage et le recyclage des déchets
- Application à court terme en contact avec le sol
- Applications qui nécessitent des précautions d'hygiène et de stérilisation dans le domaine médical
- Les sacs de traitements des déchets pour compostage
- D'une manière générale pour les applications, où il est difficile de contrôler les déchets

La biodégradabilité des matériaux seule n'est pas suffisante, les matériaux doivent être en plus compostables. La compostabilité introduit la notion de délai et des conditions de température et d'humidité bien spécifiques à la biodégradation. Quatre critères de compostabilité sont pris en compte.

Le premier critère porte sur les caractéristiques des matériaux et fixe la composition en matière organique (au minimum 50 %) et la concentration maximum pour 11 métaux lourds (**Tableau V.2**).

Le deuxième critère concerne la biodégradation des matériaux dans un délai déterminé. Le seuil acceptable de biodégradabilité est de 90 % sur une période maximum de 6 mois.

Le troisième critère considère les produits finaux et la désintégration, c'est-à-dire l'aptitude du matériau à se fragmenter. La masse de fragment retenue sur un tamis de 2 mm ne doit pas dépasser les 10 % de la masse initiale du matériau après 12 semaines.

Le dernier critère est axé sur la qualité de compost. Il est évalué par la mesure des paramètres physico-chimiques (masse volumique, teneur en solide, etc.) et des tests d'écotoxicité.

Tableau V.2. Concentration maximum en métaux lourds selon la norme EN13432

Métal	ppm	Métal	ppm
Zn	< 150	Pb	< 50
Cu	< 50	Hg	<0.5
Ni	< 25	Cr	<50
Cd	< 0.5	Mo	<1
Se	< 0.75	As	<5
F	< 100		

V.2. 2. Propriété de perméabilité à la vapeur d'eau

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogènes, ce qui leur confère aussi une propriété antistatique.

La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient dans certaines applications, notamment pour les emballages alimentaires. Par exemple, les viennoiseries ne peuvent pas se trouver dans un endroit trop humide pour conserver leur fraîcheur. Par contre, pour certains types d'emballage, elle est avantageuse. Quelques exemples des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères sont donnés dans le **tableau V.3.**

Tableau V.3. Perméabilité à la vapeur d'eau de quelques biopolymères

Polymère	Exemple	Perméabilité à la vapeur d'eau ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}.\text{atm}^{-1}$)
A base d'amidon	MATER-BI	250 -1000
D'acides lactiques	NATUREWORKS	325
A base de cellulose	NATUREFLEX	30 –600

V.2.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de

3 facteurs : ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau.

Les biopolymères par leur origine naturelle remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques sont de plus en plus remplacées par des polymères d'origine naturelle.

En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés par après par un tissu vivant. Les biopolymères sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques. En pharmacologie, les médicaments à libération contrôlée sont des exemples d'application où la biorésorbabilité des polymères joue un rôle important comme illustrée à la **figure V.1**

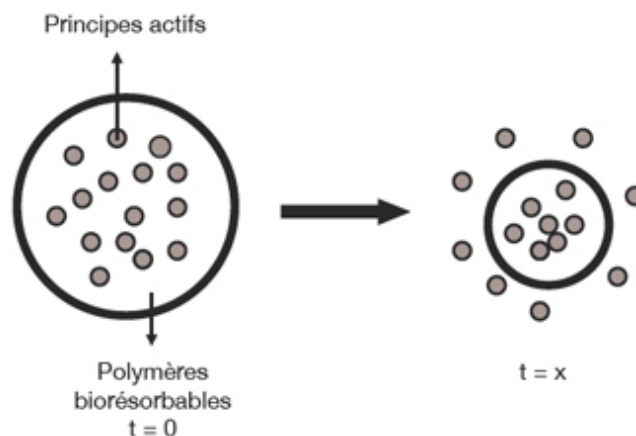


Figure V.1. Libération contrôlée des principes actifs

V.2.4. Propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules.

Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile.

La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters.

On peut distinguer 4 classes de matières premières issues du végétal : les glucides, les lipides, les protéines et les dérivés phénoliques. Les structures chimiques de quelques polymères issus du végétal sont présentées à la **figure V.2**.

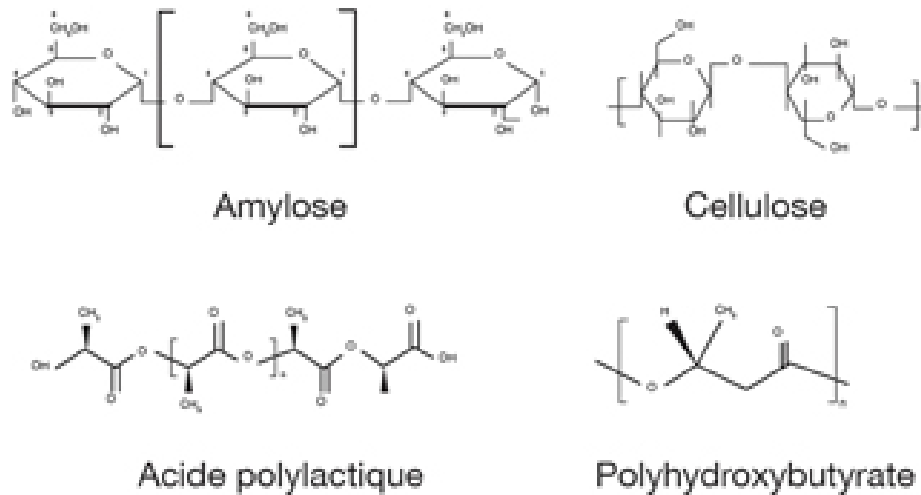


Figure V.2. Structures chimiques de quelques biopolymères

Les principales matières premières végétales et les applications potentielles dans le domaine des polymères sont reprises dans le **tableau V.4**.

Une autre particularité des biopolymères est l'existence de stéréoisomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains biomonomères comme l'acide lactique. Cette propriété influence les propriétés physiques des polymères.

On peut modifier les propriétés physiques et mécaniques des polymères ainsi que leurs applications. Dans l'exemple du PLA, suivant la proportion des formes L et D (**Figure V.3**), la structure du polymère est différente. Un PLA à plus de 93 % de la forme L présente une structure semi-cristalline par exemple tandis qu'un PLA contenant moins de 93 % de forme L possède une structure amorphe.

Tableau V.4. Matières premières issues des plantes et leurs applications potentielles en polymères

Matières premières	Transformations chimique/ enzymatique/physique	Intermédiaires chimiques	Applications
GLUCIDES			
Saccharose	Fermentation par <i>Lactobacillus</i>	Acide lactique	Polymères d'acide lactique
Amidon	Traitement thermique en présence de plastifiant		Film d'amidon thermoplastique
	Hydrolyse/Fermentation	Acide lactique	Polymères d'acide lactique
	Hydrolyse/Fermentation	Acide glycolique	Polymères d'acide glycolique
	Hydrolyse/Fermentation	Acide succinique	Polyesters
	Hydrolyse/Fermentation	Acide hydroxybutyrate	Polyhydroxybutyrate
	Hydrolyse/Fermentation	1, 3 Propanediol	Polyesters
	Hydrolyse + hydrogénation	Sorbitol	Polyuréthanes, résines alkydes
Cellulose			Fibre de renfort
	Estérification	Acétate de cellulose, nitrate de cellulose	Cellophane, Acétate de cellulose
Hémicellulose	Hydrolyse + cyclisation	Furfural	Polymères furaniques
	Fermentation	Acide itaconique	Polymères d'acide itaconique
Pectines			Polymères films
Gommes végétales (alginates, arabinogalactanes)			Polymères alimentaires
LIPIDES			
Acides gras insaturés	Fonctionnalisation (époxydation, hydroformylation, etc.)		Polyuréthanes, polyamides, polyesters, polyanhydrides
Colophanes	Estérification avec glycérol		Gomme-esters
Terpènes			Résines terpéniques
PROTÉINES			
	Hydrolyse	Acide aminé	Polyaspartates
Zéine			Polymères à base de zéine
Gluten			Polymères à base de gluten
POLYPHENOL			
Lignine			Polymères composites à base de lignine
	Réaction avec l'oxyde de propylène		Polyuréthanes
Tannins			Polymères pour adhésifs
Subérine (liège)	Réaction avec l'oxyde de propylène (oxypropylation)		Polyuréthanes
POLYISOPRÈNE			Caoutchouc

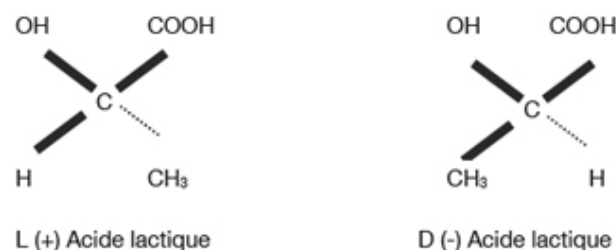
**Figure V.3.** Deux formes stéréoisomères de l'acide lactique. Suivant la composition du PLA, ses propriétés mécaniques varient comme il est montré dans le **tableau V.5**.

Tableau V.5. Propriétés mécaniques des polymères d'acides lactiques PLA

Polyester	Propriété mécanique	
	Résistance à la traction (GPa)	Module de traction (GPa)
Melt-spinning PLLAPLA ramifié P(LLA-co-DLA) 85/15 P(LLA-co-DLA) 15/85	0,39 - 1,8 0,80,18 – 0,190,46	6,5 – 9,3 5
Solution spinning PLLAP(LLA-co-DLA) 95/5 PLA stéréocomplexe (mélange équimolaire de PLLA et PDLA)	0,56 – 2,30,95 0,92	9,6 – 169,28,6

V. 2.5. Autres propriétés

Certains biopolymères possèdent des fonctionnalités qui leur apportent des propriétés physico-chimiques ou mécaniques particulières.

On peut relever dans le **tableau V.6** quelques propriétés physico-chimiques intéressantes des biopolymères et les applications potentielles.

Tableau V.6. Propriétés spécifiques des biopolymères et les applications attendues

Biopolymère	Propriétés particulières	Applications ciblées
Polymères à base d'amidon	Antistatique, anti-condensation, toucher naturel	Emballages et sacs
Polymères à base de cellulose	Transparence, antistatique	Emballages
Polymères à base de protéines	Comestible grande diversité chimique, des acides aminés, perméabilité sélective aux gaz	Galénique, emballage alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativité	Peinture, vernis

Polymères de synthèse à base de l'acide lactique	Anti-condensation, brillance antibactérien	Emballage, textile
Polyesters bactériens (polyhydroxyalcanoates)	Piézoélectrique, anti-oxydant, insolubilité dans l'eau	Médical, matériaux ostéosynthétiques, emballage rigide
Caoutchouc	Elastomère	Vulcanisation

Trois grands créneaux d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères : la médecine, l'agriculture et les emballages.

V.3 Applications

V.3.1. En médecine et pharmacie

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée.

Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine. Les propriétés de quelques biopolymères typiques utilisés dans des applications médicales sont données dans le **tableau V.7**.

Tableau V.7. Propriétés de quelques polyesters typiques pour usage médical

Polymère	Température de fusion T_f (°C)	Température de transition vitreuse T_g (°C)	Module de traction (MPa)	Temps de dégradation (mois)
PGA	225 - 230	35 - 40	7,0	6 - 12
LPLA	173 - 178	60 - 65	2,7	>24
DL- PLA	Amorphe	55 - 60	1,9	12 - 16
P(DL-L-co-glycolide) 85/15	Amorphe	50 - 55	2,0	5 - 6

Plusieurs types de biopolymères sont actuellement employés dans le domaine médical. Les polyesters de synthèse tels que les polylactides (PLA) et les polyglycolides (PGA) ainsi que leurs copolymères polylactides-co-glycolides (PLGA) sont connus et utilisés pour les fils de suture et les implants médicaux. Ces biopolymères sont bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme. D'autres biopolymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyacides aminés conviennent également pour les applications médicales. Le **tableau V.8** résume les principales applications des biopolymères dans le domaine médical.

Tableau V.8. Application médicales des biopolymères

Biopolymère	Applications médicales
Polyhydroxyalcanoates (PHA)	Fil de suture, galénique, implant vasculaire, vêtement et accessoire médicaux, ostéosynthèse
Polyglycolides (PGA)	Fil de suture, clip, agrafe et adhésif
Polyactides (PLA) PLLA	Fixation orthopédique, attache, vis et broche, ligament et tendon artificiel, matrice de régénération de tissu, galénique
Polyglactine (PLA-PGA)	Fil de suture, fixation orthopédique, ligament et tendon et vaisseau artificiel
Cellulose	Encapsulation des médicaments, membrane d'hémodialyse
Alginate	Encapsulation des médicaments, implantation cellulaire
Polyaspartate	Encapsulation des médicaments, fil de suture, peau artificielle
Poly-lysine	Encapsulation des médicaments, biosenseur, bactéricides

V. 3.2. En agriculture

Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite. Ainsi les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent *in situ*. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et le coût de main-d'œuvre.

Une autre application intéressante repose sur la production des bandes d'ensemencement. Il s'agit de bandes qui contiennent les semences réparties régulièrement ainsi que des nutriments. Elles se biodégradent dans le sol au fur et à mesure que les semences germent et s'enracinent.

Les géotextiles utilisés pour contrôler l'érosion et améliorer le comportement mécanique et hydraulique des sols représentent également une application des biopolymères.

En horticulture, les pots de transplantation, les ficelles, les clips, les agrafes, les enrobages par libération contrôlée de semences, d'engrais, de phéromones pour éloigner les insectes et de pesticides, les sacs d'engrais, les enveloppes d'ensilage et les plateaux à semences sont des applications citées des biopolymères.

En agriculture marine, les biopolymères sont employés pour confectionner les cordes et les filets de pêche. Ils sont également utilisés comme supports pour les cultures marines.

Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Le matériau doit répondre au critère de biodégradation et une durée de vie suffisante afin de remplir sa fonction. En effet, la dégradation trop rapide d'un film de paillage pourrait entraîner, par exemple, une croissance des adventices et des dégâts sur les cultures.

V.3.3. En emballage

Dans le domaine de la vie courante, le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables.

Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits. Ainsi l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables.

Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage. Les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques (**Tableau V.9**). On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes.

Tableau V.9. Applications des biopolymères en emballage

Biopolymère	Applications
Amidon	Emballages films alimentaires et produits d'hygiène, sac de pomme de terre, couverts jetables, emballage de calage, plateaux de légumes et filets
Cellulose	Emballages films alimentaires et emballages films divers
Poly lactide (PLA)	Raviers et pots, bouteilles d'eau et de lait, gobelets jetables, divers emballage alimentaires, blisters
Polyhydroxycarboxylates	Emballages cosmétiques, emballages films, raviers et couverts jetables

V.3.4. Autres applications

Les biopolymères sont également utilisés pour des applications plus spécifiques et plus pointues comme dans le secteur de l'industrie automobile, l'électronique ou encore dans la construction.

Dans le domaine de l'automobile, on assiste au développement de matériaux bio-composites à propriétés améliorées. Comme exemple, on peut citer le matériau composite, à base de PLA mélangé avec des fibres de kénaf, pour remplacer les panneaux de portières des voitures et des tableaux de bord en Acrylonitrile Butadiène Styrene (ABS). Le matériau présente un avantage par rapport aux polymères conventionnels par le fait qu'il est plus léger, résistant et plus insonorisant.

Les polymères à base d'amidon sont utilisés comme additif dans la fabrication de pneu. L'ajout de charges de polymères à base d'amidon, dans les matériaux servant à la fabrication de pneus, réduit la résistance au roulement et la consommation de carburant et au final les émissions de gaz à effet de serre.

Dans le domaine de l'électronique, la firme NEC projette d'utiliser le même composite de PLA et kénaf en vue de remplacer les pièces électroniques habituellement en ABS/PC. De même, FUJITSU a lancé le premier prototype de boîtier de PC portable en PLA ; ceci dans le but d'éviter des coûts de traitements des déchets électroniques et les impacts environnementaux. En effet, les additifs de retardateurs de flammes utilisés dans les polymères

usuels sont des dérivés halogénés ou phosphorés qui génèrent des gaz nocifs lors de leur incinération et libèrent des éléments toxiques pour l'environnement lors de leur mise en

décharge. Des compacts disques à base de PLA sont également mis sur le marché. La firme FUJITSU propose le lancement des bobines de films en PLA en remplacement du polystyrène. L'avantage du matériau est sa solidité et sa capacité à maintenir une dimension exacte. De plus, il assure une protection contre les charges électrostatiques.

Dans le domaine de la construction, la fibre de PLA est utilisée pour les capitonnages et les dalles de moquette. Son inflammabilité inférieure par rapport aux fibres synthétiques conventionnelles offre plus de sécurité pour les bâtiments et les personnes en cas d'incendie. Sa propriété antibactérienne et antifongique évite les problèmes d'allergies. La fibre est également résistante aux rayonnements UV, ce qui évite par ailleurs le vieillissement et le jaunissement des tissus d'ameublement comme ceux des stores. Les biocomposites sont également utilisés comme isolants dans le domaine de la construction.

Pour les mêmes propriétés, en plus de sa brillance et sa propriété d'aération, la fibre de PLA, est particulièrement appréciée par les grands couturiers et les fabricants de vêtements de sport. Elle présente le confort des fibres naturelles et les propriétés des fibres synthétiques. De plus, elle est résistante aux odeurs.

Enfin, on peut citer pour les biopolymères des applications à caractère « courte durée de vie et jetable » comme les couches culottes, les cotons tiges et les produits d'hygiène féminine.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

1. Fiche technique : Les polymères biodégradables, <http://version2.eco-conception-prediag.fr/documents/Polymeresbiodegradables.pdf>.
2. Alain Copinet, « L'éco-conception et les matières premières renouvelables La biodégradabilité : l'exemple des polymères », réalités industrielles Novembre 2008
3. Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques Hilaire BEWA, Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables, Note de synthèse I, Mars 2005.
4. Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques Hilaire BEWA, Matériaux polymères biodégradables et applications, Note de Synthèse II, Juin 2006.
5. Antoine Aubret – Mickael Gipon, « la biodégradation » Licence professionnelle Polymer Engineering – 2015-2016.
6. Jean-Luc **Wertz**, L'amidon et le PLA : deux biopolymères sur le marché Note de synthèse 28 janvier 2011.
7. **Jean-Luc Wertz**, Polymères biobasés : amidon PLA, PHA, PE et PET, Novembre 2016
8. **Guy CASTELAN** « Polymères biodégradables » 10 Mai 2010.
9. **Richard Lapointe, Essais** « Bioplastiques biodégradables, composables et biosourcés pour les emballages alimentaires, distinctions subtiles mais Significatives » septembre 2012.
10. **Martin Dion, Infoscan Colette** « Extrait de Matériaux de contactologie »
11. Holy Nadia Rabetafika, Michel Paquot & Philippe Dubois « Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique » Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 2006 **10** (3), 185 – 196.
12. Biodegradable polymers in agricultural applications. S. Guilbert, P. Feuilleley, H. Bewa and V. Bellon-Maurel. In Biodegradable polymers for industrial applications. Edited by Ray Smith. Woodhead publishing limited. Cambridge England. 2005