

L'éco-conception et les matières premières renouvelables

La biodégradabilité : l'exemple des polymères

L'éco-conception fait souvent référence à la notion de biodégradabilité, mais que signifie exactement ce terme ?

Il existe plusieurs types de polymères naturels, issus de ressources renouvelables, mais comment mesurer leur biodégradabilité ?

Quels sont les obstacles au développement de ces produits et quelles mesures pourraient permettre d'y remédier ?

par **Alain COPINET***

L'augmentation du prix du pétrole, le souci d'un développement durable et le risque d'amenuisement des ressources fossiles ouvrent de nouvelles perspectives à l'utilisation des matières premières renouvelables, dont le développement fait partie des stratégies proposées par l'éco-conception. Le secteur industriel commence à s'intéresser à ces matières. Les attentes et les progrès sont en pleine expansion mais les incertitudes et les freins sont nombreux. D'autre part, la fabrication de nouveaux matériaux passe par une étape devenue à l'heure actuelle incontournable : la notion de biodégradabilité. Mais créer un matériau biodégradable signifie que l'on puisse prouver scientifiquement sa biodégradabilité.

minations qu'il est nécessaire de bien expliquer, de manière à ce que tous les acteurs participant à la production, la mise en forme, l'utilisation et enfin le traitement de ces matériaux, parlent et comprennent tous le même langage. En effet, il existe plusieurs manières de caractériser la dégradation d'un polymère, en fonction soit de la nature de la dégradation qu'il subit (fragmentation, biodégradation...), soit de la cause de cette dégradation (photo-dégradation). Ne seront traités ici que les phénomènes pouvant se dérouler dans des conditions aérobies.

La dégradation

Le terme « dégradation » désigne de manière générale toutes les altérations d'origine chimique et/ou physique qu'un matériau est susceptible de subir. Cependant, il est important de différencier les altérations que subit ce

UNE TERMINOLOGIE ET DES DÉFINITIONS PRÉCISES

Le vaste domaine des polymères dits « biodégradables » véhicule un nombre important de termes et de déno-

* Université de Reims.

matériau au cours de son utilisation (que l'on pourra assimiler à un phénomène de vieillissement non désiré), de celles qu'il subit lorsqu'il est traité, en fin d'utilisation, par stockage dans un milieu particulier (le compost, par exemple), de manière à le faire disparaître de manière totale ou partielle. C'est dans ce dernier cas que nous emploierons le terme dégradation.

La biodégradation

Le préfixe « bio » est parfois abusivement utilisé comme argument commercial, pour souligner le caractère respectueux de l'environnement d'un matériau donné. Or, il est important de réserver ce terme à des processus de dégradation qui mettent en jeu des organismes vivants, par l'intervention de différentes enzymes qui provoquent la dégradation.

La bio-assimilation

La « bio-assimilation » est relative à la disparition complète du matériau du milieu dans lequel il est placé (1). Idéalement, le matériau est minéralisé, sous forme de dioxyde de carbone et d'eau d'une part, et transformé sous forme de biomasse, d'autre part. On ne considère plus ici le type de dégradation subi par le polymère, mais sa capacité à être totalement transformé en composés assimilables dans un milieu particulier. On peut rapprocher cette notion de celle de « biodégradation ultime » (ou biodégradation totale), qui correspond à la minéralisation totale : le matériau est totalement dégradé par l'action des micro-organismes, sous forme de dioxyde de carbone (dans des conditions aérobies) ou de méthane (dans des conditions anaérobies), d'eau, de sels minéraux et de nouveaux constituants cellulaires (biomasse).

Pour mettre en évidence la bio-assimilation d'un matériau, il est nécessaire d'établir le bilan carbone de la biodégradation (2) en un temps donné. En présence d'oxygène, pour un polymère composé uniquement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène on aura :

$$C_{\text{polymère}} = C_b + C_g + C_d + C_{nd}$$

Où :

- $C_{\text{polymère}}$ est la quantité de carbone totale contenue dans le polymère
- C_b la quantité de carbone du polymère transformé sous forme de biomasse
- C_g la quantité de carbone minéralisée sous forme de dioxyde de carbone
- C_d la quantité de carbone du polymère transformée en sous-produits de dégradation solubles
- C_{nd} la quantité de carbone du polymère résiduelle, qui n'a pas encore été dégradée.

Pour que la biodégradation d'un polymère mène à sa bio-assimilation, les termes C_d et C_{nd} du bilan doivent

être nuls. Cependant, la disparition totale du polymère peut être plus ou moins longue et, par conséquent, les termes C_d et C_{nd} sont dépendants du temps. Ainsi, si ces sous-produits de dégradation qui perdurent dans le milieu sont des composés facilement métabolisables par la flore microbienne (sucres, monomères ou oligomères de faibles poids moléculaire...), le matériau pourra tout de même être considéré comme **bio-assimilable**.

QUELS SONT LES POLYMÈRES EXISTANT ACTUELLEMENT SOUS LA DÉNOMINATION DE POLYMÈRES BIODÉGRADABLES ?

Il existe plusieurs types de polymères biodégradables, que l'on peut classer de différentes manières en fonction de leur origine (ressources fossiles ou renouvelables), de leur nature chimique ou encore de leur processus de biodégradation. Le but ici n'est pas de faire un inventaire exhaustif, mais plutôt de présenter quelques groupes représentatifs de ce que sont ces matériaux aujourd'hui. Une attention toute particulière sera portée aux polyesters, car c'est la classe de polymères la plus largement représentée sur le marché (soit seuls, soit dans des mélanges avec des polymères naturels issus de ressources renouvelables, comme l'amidon).

LES MATÉRIAUX À BASE DE POLYMÈRES NATURELS

L'acétate de cellulose

L'acétate de cellulose est obtenu par l'action de l'anhydride acétique sur le coton ou la pulpe de bois. (3).

L'amidon

L'amidon peut être employé dans des mélanges, avec d'autres polymères courants ou biodégradables, de plusieurs manières différentes : sous sa forme granulaire « native », sous forme d'amidon déstructuré ou encore après une plastification avec de l'eau ou du glycérol. (4)

Les polyesters

Les polyesters sont les principaux représentants des polymères que l'on peut réellement considérer comme biodégradables. De par leur nature chimique, ce sont

les plus sensibles aux différentes attaques susceptibles de provoquer une biodégradation.

Le poly (acide lactique) ou PLA

La synthèse du PLA est particulièrement intéressante, parce qu'il peut être obtenu indirectement à partir de ressources renouvelables (5). L'acide lactique peut être produit par fermentation du glucose, par diverses souches microbiennes du genre *Lactobacillus*, en fonction du polysaccharide naturel qui fait office de substrat.

Le poly (ϵ -caprolactone) ou PCL

Le PCL (Figure 1) est obtenu par polymérisation, par ouverture de cycle du ϵ -caprolactone (obtenu à partir du pétrole) (6).

Le poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) et poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV)

Le PHB (Figure 2) fait partie des poly (β -hydroxyalcanoates). Il est produit bio-technologiquement par certaines souches microbiennes, lorsque celles-ci sont placées dans certaines conditions nutritives (7).

Le poly (butylène succinate-co-butylène adipate) (PBSA), poly (butylène succinate) (PBS) (Pet poly(éthylène succinate) (PES)

Ces Polymères (Figure 3) sont obtenus par polycondensation de glycols (éthylène glycol ou 1,4-butandiol) avec l'acide adipique et/ou l'acide succinique. Ils sont principalement commercialisés sous le nom de Bionolle par la société Showa High Polymer, basée au Japon.

Poly(ester-amide)

Ces polymères (Figure 4) sont synthétisés à partir d'acide adipique, d'éthylène glycol et d'un acide aminé, tel que la glycine, la leucine ou la phénylalanine. Ils sont principalement connus sous l'appellation commerciale BAK (produit par Bayer).

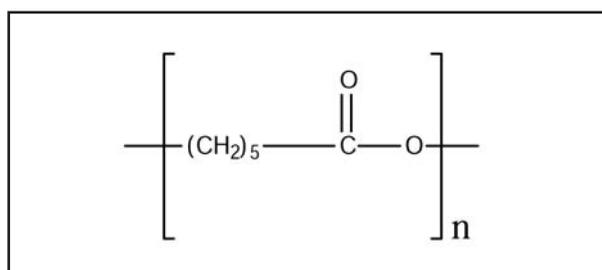


Figure 1 : Formule développée de poly (ϵ -caprolactone).

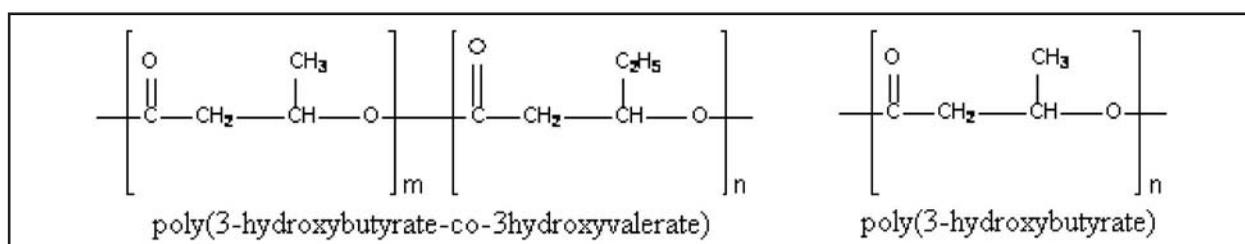


Figure 2 : Formule développées des poly(β -hydroxyalcanoates) biodégradables.

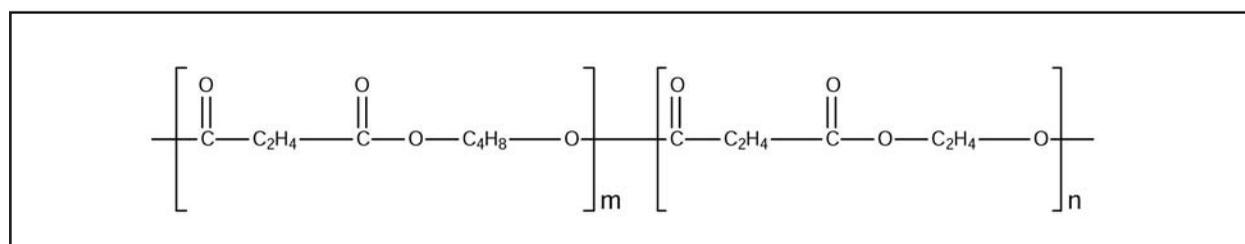


Figure 3 : Formule développée du poly (butylene succinate-co-butylene adipate).

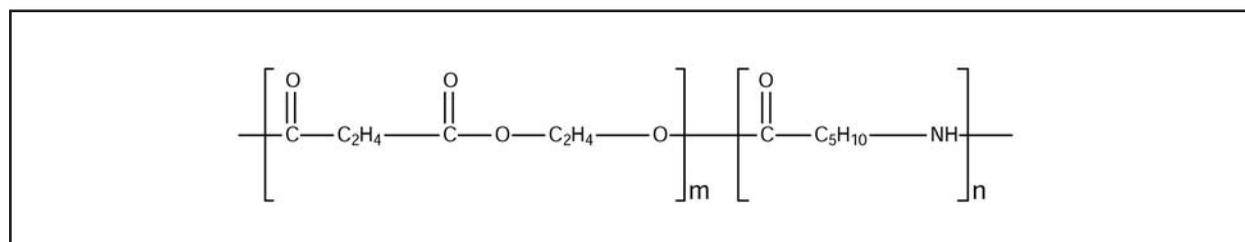
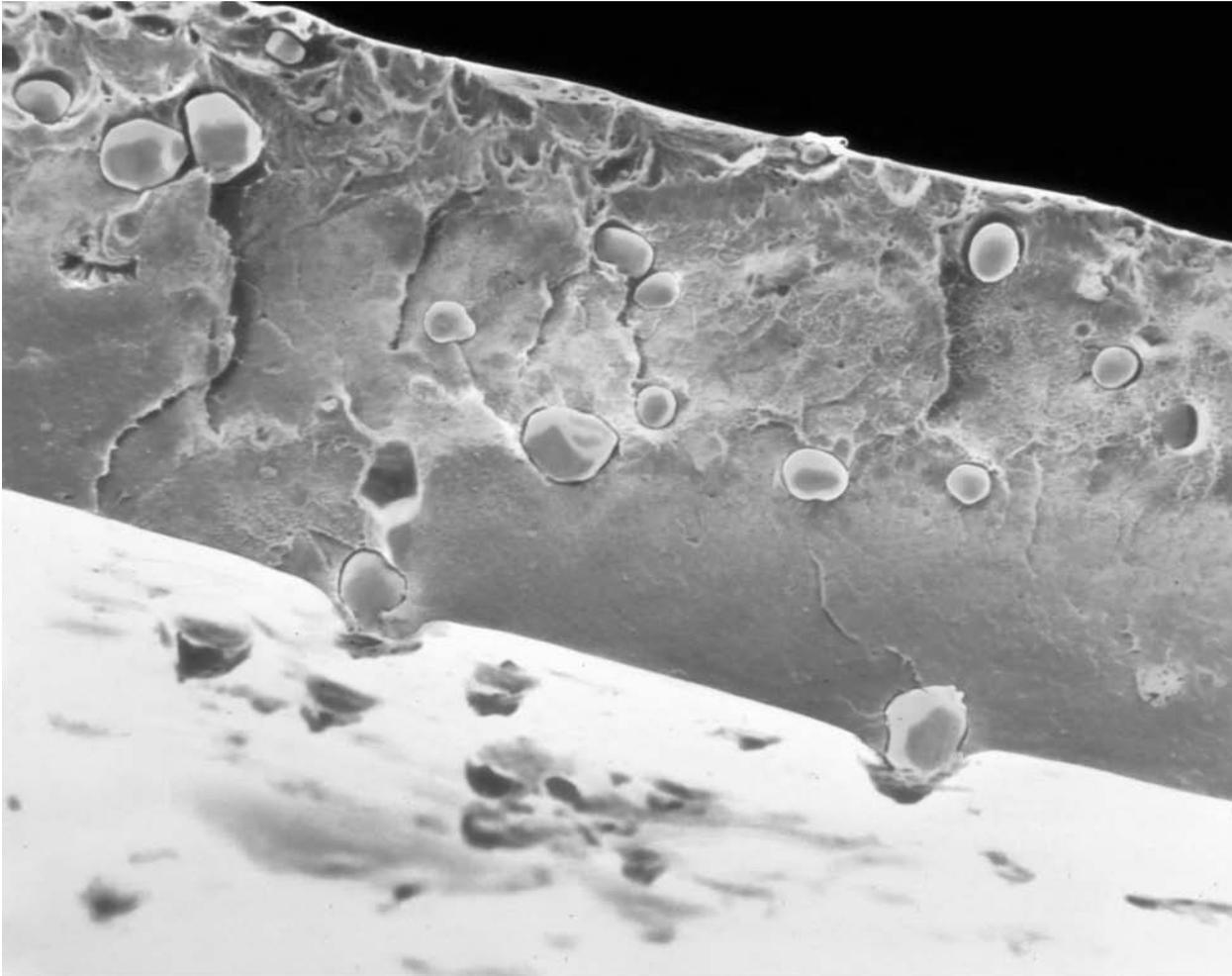


Figure 4 : Formule développée d'un poly(ester-amide).



Plastique biodégradable.

© SCIENCE PHOTO LIBRARY-COSMOS

COMMENT MESURER LA BIODÉGRADABILITÉ ?

De nombreuses organisations internationales et nationales ont travaillé dans le domaine de la biodégradabilité et du compostage, afin de préciser ces notions en les encadrant par des normes claires et des tests bien définis. Le COBIO (8) et IBAW (9) œuvrent dans le but de promouvoir ces normes.

La norme européenne EN 13432 (10) permet de déterminer, grâce à des tests normalisés ISO, la biodégradabilité et la compostabilité dans un temps donné et de contrôler la concentration des métaux lourds et l'absence de toxicité.

Le seuil de biodégradabilité demandé (de 90 %) doit être atteint en 6 mois au maximum.

La norme EN 13432

La norme EN13432 spécifie les exigences de biodégradabilité des emballages, ainsi que les tests à mettre en œuvre afin d'évaluer leur transformation en compost. Quatre critères de compostabilité sont pris en compte :

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

Concentration maximum en métaux lourds (11).

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		

Le deuxième critère concerne la biodégradation des matériaux dans un délai déterminé. Les tests de mesure de la biodégradation utilisés sont les tests ISO 14855(12) ou ISO 14852 (13), par évaluation de CO₂ dégagé, et ISO 14851 (14), par mesure d'O₂ absorbé. 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 désintégration est évaluée par compos-

tage en essai pilote (ISO FDIS 16929). La masse des fragments retenus sur un tamis de 2 mm ne doit pas dépasser 10 % de la masse initiale du matériau, après 12 semaines.

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

NF EN 13432	Exigences relatives aux emballages valorisables par biodégradation et compostage (France, Europe)
NF U 52001	Biodégradabilité des plastiques en agriculture

En outre, pour remédier à l'absence de normes en la matière ou pour garantir la conformité à une norme, des organismes de certification ont créé des labels :

Société	Label	Pays
AIB Vinçotte	«OK Compost», label de conformité avec EN 13432, reconnu par l'AFNOR et le LNE	Belgique
AIB Vinçotte	«OK Biodégradable», label de biodégradabilité dans le sol	Belgique
DIN CERTCO	label de conformité avec EN 13432	Allemagne

DES INTÉRÊTS ENVIRONNEMENTAUX, ET DES OBSTACLES AU DÉVELOPPEMENT

Leur intérêt est de réduire les inconvénients liés à l'utilisation des ressources pétrolières. En matière d'effet de serre, les analyses de cycle de vie montrent généralement que l'utilisation des bio-plastiques d'origine végétale, en substitution aux polymères d'origine pétrolière, permet d'éviter l'émission de 30 à 75 % de CO₂ (15, 16).

Mais les quantités produites restent confidentielles et les efforts de recherche et de développement considérables, les coûts fixes (dont environ 30 % sont attribuables à la R&D) ayant une part considérable dans le calcul du prix de revient des bio-plastiques.

En outre, le coût des matériaux biodégradables reste au moins une fois et demie supérieur à celui des plastiques d'origine pétrochimique. En particulier, les produits biodégradables à base d'amidon sont d'une fois et demie à quatre fois plus chers que les polyéthylènes.

DES SOLUTIONS

La promotion des bio-plastiques peut prendre différentes formes : interdiction de produits concurrents, taux d'incorporation minimum, recours à des normes

et à des critères de valorisation, exonérations fiscales, organisation de la filière de valorisation (filière «compost»). Il est par conséquent indispensable, avant de procéder à toute substitution d'un polymère conventionnel par un polymère biodégradable, d'envisager en priorité sa valorisation biologique. Si l'on veut parler d'éco-conception et de biodégradabilité, il apparaît incontournable de créer un terrain favorable au développement des biomatériaux, c'est-à-dire de développer une volonté commune, impliquant tous les acteurs concernés : des agriculteurs jusqu'aux consommateurs, en passant par la recherche, l'industrie, la grande distribution et l'administration.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) (M.) VERT, DOS SANTOS, (S.) PONSART, (N.) ALAUZET, (J.L.) MORGAT, (J.) COUDANE & (H.) GARREAU, Degradable polymers in a living environment: Where do you end up? *Polymer International*, Vol 51, 840-844, 2002.
- (2) (A.) LONGIERAS, Thèse de Doctorat Université de Reims Champagne-Ardenne : Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans un compost, 2005.
- (3) (J.D.) GU, (D.T.) EBERIEL, (S.P.) Mc CARTHY, (R.A.) GROSS : Cellulose acetate biodegradability upon exposure to simulated aerobic composting and anaerobic bioreactor environments. *Journal of environment Polymer Degradation*, Vo 1, 143-153, 1993.
- (4) (P. J) Hocking, The classification, preparation and utility of degradable polymers. *J.M.S. REV. MACROMOL. CHEM. PHYS.*, vol. C32 (1), 35-54, 1992.
- (5) (D.) Garlotta, A litterature review of poly(lactic acid), *Journal of polymer and the environment*, vol. 9(2), 63-84, 2002.
- (6) (Y.) Tokiwa & (H.) Pranamuda, Microbial degradation of aliphatic polyesters. *Biopolymers*, vol.3(b), 85-103, 2001.
- (7) (A.K.) Mohanty, (M.) Mistra & (H.) Hinrichsen, Biofibres, Biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecules Materials and Engineering*, vol. 276/277, 1-24, 2000.
- (8) COBIO : Comité Français pour la Biodégradabilité
- (9) IBAW : International Biodegradable Polymers Association & Working Groups (Allemagne).
- (10) NF EN 13432, Emballage – exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation – Programme d'essai et critères d'évaluation de l'acceptation finale des emballages. Septembre 2000.
- (11) De Wilde (B.), *Compostable packaging – a potential or a threat for compost?* Gent, Belgium: Organic Waste Systems, 2003.
- (12) NF EN ISO 14855 : Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques dans des conditions contrôlées de compostage, Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré. Janvier 2005.

(13) NF EN ISO 14852. – Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux. – Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré.

(14) NF EN ISO 14851. – Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plas-

tiques en milieu aqueux. – Méthode par détermination de la demande en oxygène dans un respiromètre fermé.

(15) Rapport PRO-BIP.

(16) Parution ADEME : «Des bioproduits pour l'agriculture», décembre 2004.