

Les matériaux biodégradables

Polymères biodégradables Normes de biodégradation et propriétés principales

Les emballages se mettent au vert et font l'objet d'intenses activités en recherche et développements industriels pour améliorer leurs performances. Ces matériaux biodégradables possèdent la capacité à remplacer les emballages conventionnels et fournir une des réponses à la gestion des déchets et à l'exploitation des ressources renouvelables.

DOMENEK S.

UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliments (AgroParisTech/Inra/Cnam)
91300 MASSY



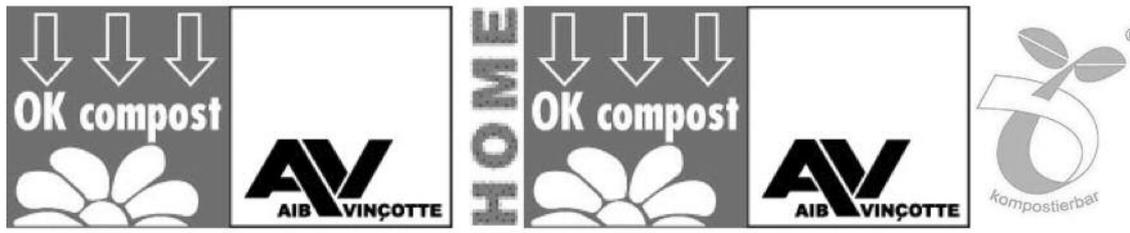
Des matériaux biodégradables sont développés depuis une trentaine d'années. Initialement la recherche a été motivée, en dehors des applications médicales, par des considérations environnementales, par exemple pour diminuer la quantité de déchets industriels et ménagers. Plus récemment, ce raisonnement a évolué sous le paradigme du développement durable et le souhait d'utiliser plus amplement une chimie à base de carbone renouvelable.

Chaque Français produit environ 360 kg de déchets par an, un chiffre qui s'est stabilisé depuis 2002. Parmi les ordures ménagères, environ un tiers est lié aux emballages. Les plastiques représentent environ un tiers des matériaux d'emballages, ce qui leur fait une part d'environ 10% dans les ordures ménagères (1). Cependant, les matériaux plastiques ont un fort pouvoir d'accumulation dans les environnements terrestres et marins et leur taux de recyclage au niveau mondial est moins que 5%. Ainsi ils représentent entre 50 et 80 % des déchets retrouvés sur des plages côtières qui peuvent avoir des taux de contamination de plus que 100 000 pièces par m² (2). Ce pouvoir d'accumulation réside dans la très grande durabilité des matériaux plastiques synthétiques. Des estimations de temps de dégradation des polyéthylènes, employés comme sacs de caisse par exemple, sont de l'ordre de plusieurs siècles (3).

Le marché des emballages biodégradables et compostables reste à l'heure actuelle un marché immature avec de nombreuses créations et disparitions de produits. Cependant un certain nombre de matières commence à être disponible commercialement dans des volumes importants, notamment les matériaux cellulosiques, à base d'amidon et le poly (acide lactique) PLA. Le but de cet article est de présenter brièvement la définition des termes liés à la biodégradation, les différents types de matériaux biodégradables ainsi que les principaux avantages et limites de ces nouveaux matériaux pour l'emballage alimentaire.



Figure 1
PRINCIPAUX LABELS D'EMBALLAGES COMPOSTABLES TROUVÉS SUR LE MARCHÉ FRANÇAIS



DÉFINITIONS – BIODÉGRADABLE OU PAS BIODÉGRADABLE ?

Les matériaux polymères peuvent être dégradés au niveau moléculaire par des voies chimiques et/ou biologiques. Cette dégradation est généralement accompagnée d'une dégradation physique, une fragmentation. Dans la pratique, ces voies interviennent de manière concomitante dans le processus de dégradation.

La définition de la biodégradation est définie dans la norme NF EN 13432 : 2000, acceptée par décision de la commission (2001/524/CE) comme suit : « sous l'action de micro-organismes en présence d'oxygène, décomposition d'un composé chimique organique en dioxyde de carbone, eau et sels minéraux, des autres éléments présents (minéralisation) et apparition d'une nouvelle biomasse ; en l'absence d'oxygène, décomposition en dioxyde de carbone, méthane, sels minéraux et création d'une nouvelle biomasse. »

Cette norme régit les exigences relatives aux emballages biodégradables et valorisables par compostage. Les matériaux et constituants d'emballages d'origine naturelle qui n'ont pas été modifiés par des méthodes chimiques, tels que les matériaux ligno-cellulosiques ou les amidons, sont reconnus comme biodégradables sans avoir besoin d'être soumis aux essais prévus par la norme. Ils doivent cependant être caractérisés chimiquement (identification des constituants, teneur en métaux lourds, en carbone organique, en solides secs, en solides volatiles...) et être conformes aux critères de fragmentation et de qualité du compost, notamment en terme d'écotoxicité des résidus.

Il existe un certain nombre de normes équivalentes, telles les normes EN 14046 : 2003 et l'ISO 14855 : 1999 qui spécifient la biodégradabilité en compost. Une revue des différentes normes en vigueur a été élaborée par référence (4).

La norme NF EN 13432 définit l'appellation biodégradable ou compostable comme suit :

Biodégradable : le matériau doit présenter une biodégradabilité ultime de 90% au bout de 6 mois dans différents milieux test (l'eau douce, l'eau salée et les sols). C'est-à-dire que les résidus ne doivent pas dépasser 10 % de la masse initiale de l'échantillon. De plus, les résidus de la biodégradation ne doivent pas présenter un effet écotoxique.

Compostable : le matériau doit être dégradé à 90% de sa masse initiale au bout de 6 mois dans un milieu compost industriel. La taille des résidus doit être inférieure à 2 mm au bout de 3 mois de compostage ce qui équivaut à une perte totale de visibilité dans le compost. L'absence des effets écotoxiques doit être démontrée ainsi que la qualité agricole du compost obtenu. La méthode recommandée pour démontrer la biodégradabilité ultime est la quantification du CO₂ libéré dans des conditions contrôlées de compostage (NF EN 14046 – ISO 14855) au bout de 6 mois. La biodégradation doit atteindre au moins 90 % de la masse de carbone contenu dans le matériau initial ou 90% du niveau atteint par un matériau de référence sous les mêmes conditions. Le matériau de référence doit montrer une biodégradation de 70% en 45 jours. Dans la pratique, le matériau le plus souvent employé est la cellulose. De plus, les matériaux doivent être caractérisés chimiquement et respecter les seuils des produits toxiques (ex. métaux lourds).

Il existe différents labels qui certifient des matériaux reconnus compostables selon la norme NF EN 13432. Les plus utilisés sur le marché européen sont montrés dans la figure 1. Le label « OK Compost » est actuellement utilisé en France, le label « kompostierbar » est principalement trouvé sur le marché allemand. L'ajout « home »

dans le label « OK Compost » signifie que le matériau est également compostable dans des composts ménagers.

Il existe un certain nombre d'autres termes souvent employés dans le contexte des emballages biodégradables qui prêtent à confusion, tels que bio-fragmentable ou oxo-dégradable. Les matériaux appelés bio-fragmentables, fragmentables ou oxo-fragmentables sont très souvent des mélanges d'un polymère non dégradé de type polyéthylène et d'une charge végétale, de type amidon ou fibres. Lors de la dégradation de ce type de matériaux, la charge végétale est biodégradée, cependant le polymère synthétique ne subit pas de dégradation moléculaire dans une échelle de temps comparable (5, 6). La partie non dégradée se fragmente du fait de la perte d'intégrité physique du matériau auquel on a enlevé la charge. Ces fragments ne sont plus visibles, ceci équivaut à une disparition de la pollution visuelle mais pas à une biodégradation du matériau au sens de la norme NF EN 13432.

Le terme oxo-dégradable ou oxo-biodégradable désigne généralement un polymère synthétique additivé pour favoriser la dégradation. De même que pour les matériaux fragmentables, il s'agit ici souvent seulement d'une fragmentation du matériau et d'une réduction du poids moléculaire du polymère qui conduit à la disparition de la pollution visuelle. De plus, certains additifs utilisés dans ce type de matériaux posent de sérieux problèmes en terme de toxicité et d'écotoxicité environnementales et le devenir des fragments de polymère synthétique, qui ont tendance à s'accumuler dans l'environnement, n'est pas clair aujourd'hui (3, 7). En somme, ce type de matériau ne répond pas aux normes fixées donnant droit à l'appellation biodégradable ou compostable.

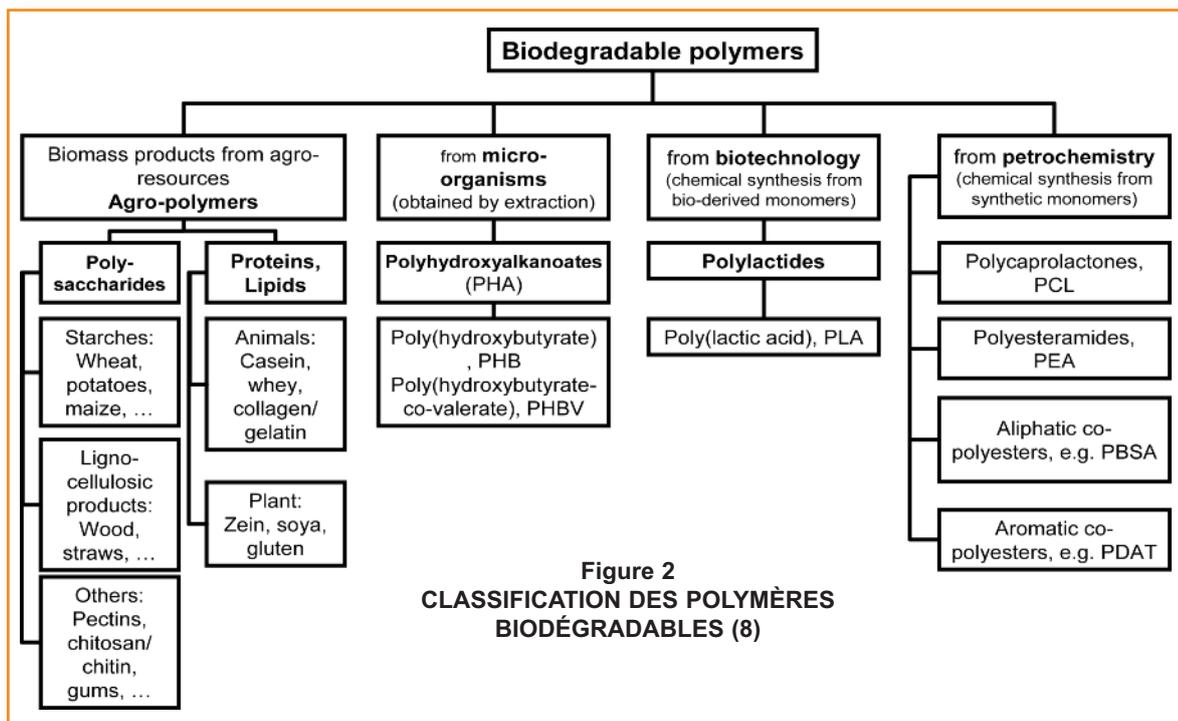


Figure 2
CLASSIFICATION DES POLYMÈRES
BIODÉGRADABLES (8)

CLASSIFICATION DES POLYMÈRES BIODÉGRADABLES

La figure 2 reprend la classification des polymères biodégradables proposée par Averous (8). Le groupe des agropolymères comprend les matériaux d'origine naturelle directement extraits de la biomasse. Un deuxième groupe est formé par les polymères d'origine microbienne, extraits après fermentation. Il comprend essentiellement la famille des poly (hydroxyalcanoates). Des molécules synthétisées par voie chimique à partir des ressources renouvelables sont regroupées dans la troisième famille de polymères. Le membre le plus connu de ce groupe étant le poly (acide lactique). Le dernier groupe est constitué par les polyesters synthétiques issus de la pétrochimie mais biodégradables, tels le polycaprolactone. Ces trois derniers groupes présentent le caractère chimique commun d'être des polyesters.

Ces polymères présentent des maturités économiques, commerciales et technologiques différentes sur des marchés. Les matériaux les plus matures aujourd'hui sont les celluloses, étant donné que les films de nitrate de cellulose ont été introduits sur les marchés dès la fin du XIX^e siècle. Les matériaux à base d'amidon ont également déjà acquis une certaine maturité technologique, tels les flocons de calage et les films de paillage. Cependant, les applica-

tions alimentaires ne présentent pas une grande part dans les volumes de matériaux à base d'amidon utilisés. Dans le groupe des polyesters, les polymères pétrochimiques possèdent une bonne maturité technologique ainsi que le poly (acide lactique). Le développement des polyhydroxyalka-

noates se trouve, néanmoins, au stade de recherche actuellement. Dans le tableau 1 sont donnés quelques exemples de produits commerciaux disponibles sur le marché et leurs principales applications dans le domaine agroalimentaire (y compris sacs de caisse ou poubelle).

Tableau 1
LISTE NON EXHAUSTIVE DES MATÉRIAUX BIODÉGRADABLES
DISPONIBLES SUR LE MARCHÉ EUROPÉEN

Nom de marque	Fabricant	Polymère	Applications*
NatureFlex Cellophane	Innovia Films	Dérivés de cellulose	Films d'emballage, films pour applications micro-ondes, congélation
Cellophane CelloTherm Tenite	Eastman	Dérivés de cellulose	Films d'emballage, films d'enduction
MaterBi	Novamont	Amidon plastifié	Films de paillage, films d'emballage, sacs de caisse, de poubelle
Biolice	Ulice, Limagrain	Amidon plastifié	Films de paillage, d'emballage, sacs de caisse, de poubelle
NatureWorks	Ingeneo (Cargill)	poly (acide lactique), PLA	Films d'emballage, barquettes, bouteilles
PLA	Purac Biomaterials	poly (acide lactique), PLA	Spécificité matériaux biomédicaux
PLA	Futerra	poly (acide lactique), PLA	Films d'emballage, barquettes, bouteilles
EastmanBio/Origo Bi	Novamont	poly (butylène adipate-co-téréphtalate) PBAT	Films d'emballage
Ecoflex	BASF	poly (butylène adipate-co-téréphtalate), PBAT	Films de paillage, sacs de poubelle, films d'emballage
Bionolle	Showa High Polymers	poly (butylène succinate-co-adipate), PBSA	Films d'emballage, de paillage, pièces injectés
CAPA	Perstorp Caprolactones	poly (caprolactone), PCL	Films d'emballage

*Les exemples d'application sont uniquement donnés dans le domaine agroalimentaire.

PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX BIODÉGRADABLES

Les propriétés thermiques des matières plastiques sont importantes pour leur mise en forme à l'état fondu et pour leurs conditions d'utilisation. Il est souhaitable que les nouveaux polymères présentent des propriétés similaires à celles des polymères synthétiques ce qui facilite leur mise en œuvre sur des équipements existants dans l'industrie de la plasturgie. Dans la figure 3 les températures de fusion et les températures de transition vitreuse de quelques biopolymères sont présentées. Les polymères biodégradables se situent entre les propriétés du polyéthylène basse densité (LDPE) et du poly (éthylène téréphtalate) (PET), cependant leur point de fusion est généralement plus bas pour une plage de température de transition vitreuse donnée. Outre le PET, seuls les polyesters PLA et PBAT présentent une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante. Des matériaux vitreux à température ambiante présentent généralement des propriétés barrières élevées et trouvent donc un intérêt dans des applications pour lesquelles la barrière aux gaz est importante, telles l'emballage de produits liquides ou les emballages à atmosphère modifiée.

La figure 4 montre une compilation de propriétés mécaniques des matrices biodégradables en comparaison avec les polymères PET et LDPE, très utilisés pour l'emballage alimentaire. Un premier constat est que les polyesters d'origine pétrochimique tels la PCL ou le PBAT présentent des propriétés proches de celles du LDPE, mais également comparée au PET. Ceci rend compte du caractère fragile de la plupart de ces polymères. De plus, la contrainte au seuil est également faible en comparaison de celle du PET. Ceci montre la nécessité d'un travail d'optimisation à faire afin d'assurer les propriétés requises de ces matrices pour le remplacement des matrices synthétiques dans des applications en corps creux par exemple.

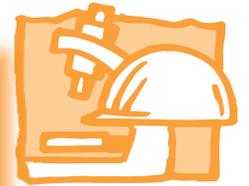
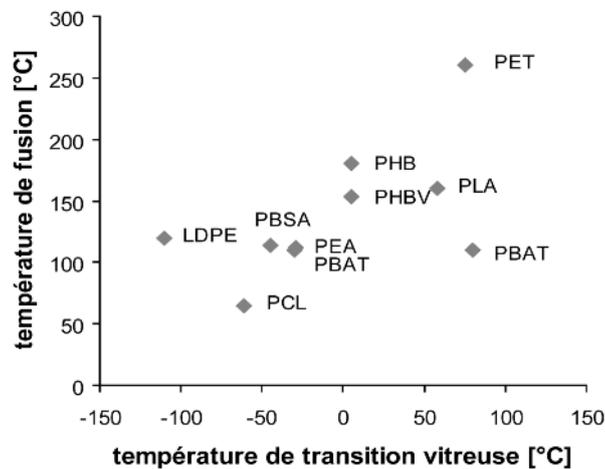
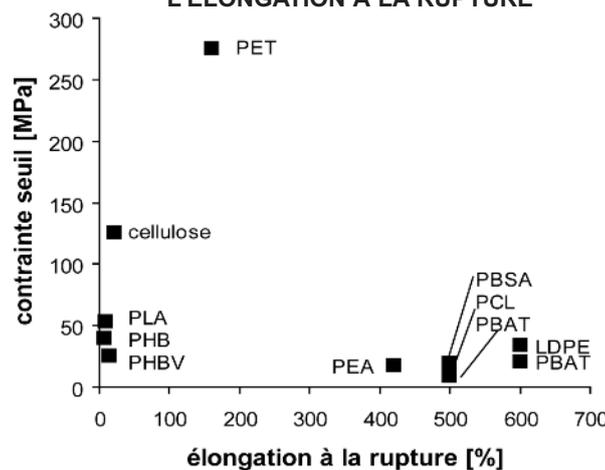


Figure 3
PROPRIÉTÉS THERMIQUES DE DIFFÉRENTES MATRICES POLYMÈRES MESURÉES À L'AIDE DE L'ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFÉRENTIELLE



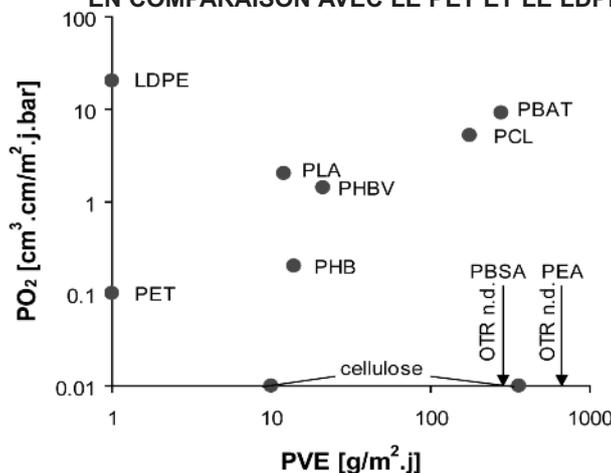
Sources :
8, 9, 10

Figure 4
PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES POLYMÈRES BIODÉGRADABLES EN COMPARAISON AVEC CELLES DES LDPE ET PET, CAS DE LA CONTRAINTE AU SEUIL ET DE L'ÉLONGATION À LA RUPTURE



Sources :
8, 9, 11

Figure 5.
PROPRIÉTÉS BARRIÈRES À L'OXYGÈNE (TRANSMISSION OXYGÈNE, PO₂) ET À LA VAPEUR D'EAU (PERMÉABILITÉ À LA VAPEUR D'EAU, PVE) DE DIFFÉRENTS POLYMÈRES BIODÉGRADABLES EN COMPARAISON AVEC LE PET ET LE LDPE



Sources :
8,9,10,
11,13,14,
15,16

Enfin, les propriétés barrières aux gaz (oxygène) et vapeur d'eau figurent dans la figure 5 pour la même sélection de polymères. Les polymères biodégradables ont des propriétés barrières à l'oxygène supérieures au LDPE. Cependant, le LDPE n'est pas considéré comme une bonne barrière pour les gaz. Le PET est un bon matériau en terme de propriétés barrières, et la comparaison montre que les matériaux biodégradables ont une perméabilité à l'oxygène supérieure, excepté certains matériaux à base de cellulose. En ce qui concerne la perméabilité à la vapeur d'eau, les polymères biodégradables sont tous plus perméable que les matériaux synthétiques ce qui est lié à leur caractère plus hydrophile. C'est ce caractère hydrophile qui est souvent à la base de la biodégradabilité des matériaux. En fonction de l'application choisie, ces propriétés peuvent donc être un frein à l'utilisation des matériaux existants actuellement. Afin de lever ces différents verrous technologiques et de proposer des matériaux mieux adaptés aux applica-

tions alimentaires, un certain nombre de pistes est exploré, tels la fabrication de matériaux composites ou nano-composites, ou encore des matériaux avec des architectures multicouches afin d'associer avantageusement différents polymères. Cependant les normes de biodégradation doivent être respectées pour ces matériaux optimisés et la diminution de l'impact écologique et de l'éco-toxicité en comparaison avec des matériaux synthétiques doit être assurée.

CONCLUSION

La norme NF EN 13432 définit les critères de biodégradabilité et la compostabilité. Des matériaux dits bio-fragmentable ou encore oxo-dégradable ne répondent pas à ces critères requis. D'autre part, il existe un certain nombre de matériaux commerciaux issus de ressources naturelles ou de la pétrochimie qui satisfont pleinement les critères de cette norme et qui sont donc biodégradables et compostables. Généralement, leurs

propriétés thermiques et mécaniques sont dans la moyenne de celles des polymères utilisés classiquement dans l'emballage alimentaire, en particulier le LDPE et le PET, qui les promettent donc à un avenir dans ce domaine. Leurs propriétés barrières à l'oxygène et à la vapeur d'eau restent toujours à améliorer. Cette optimisation fait l'objet d'efforts de recherche considérables dans différentes disciplines, telles par exemple la physico-chimie de polymères, la plasturgie ou encore la microbiologie ou les sciences des aliments. En conclusion, ces nouveaux matériaux possèdent la capacité à fournir une des réponses à la gestion des déchets et à l'exploitation des ressources renouvelables pour répondre aux besoins existants et à venir en termes de matériaux performants.

Remerciements :
Je remercie Violette Ducruet et Alain Guinault pour leur contribution dans la réalisation de cet article.

B I B L I O G R A P H I E

1. Les déchets en chiffres en France. 2009. Rapport ADEME, Edition 2009, téléchargé le 12 novembre 2009.
2. **THOMPSON RC, MOORE CJ, VOM SAAL FS, SWAN SH. 2009.** Plastics, the environment and human health : current consensus and future trends. Philosophical Transactions of the Royal Society B, 1, 1-14.
3. **MOORE CJ. 2008.** Synthetic polymers in the marine environment : A rapidly increasing, long-term threat. Environmental Research, 108, 131-139.
4. **KRZANA, HEMJINDA S, MIERTUS S, CORTI A, CHIellini E. 2006.** Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. Polymer Degradation and Stability, 91, 2819-2833.
5. **FEUILLOLEY P, CESAR GUY G, BENGUIGUI L, GROHENS Y, PILLIN I, BEWA H, LEFAUS S, MOUNIA J. 2005.** Degradation of polyethylene designed for agricultural purposes. Journal of Polymers and Environment, 13, 349.
6. **KYRIKOU I, BRIASSOULIS D. 2007.** Biodegradation of agricultural plastic films : A critical review. Journal of Polymer and Environment, 15, 125-150.
7. **FEUILLOLEY P. 2004.** Ce plastique faussement biodégradable. La Recherche, 374, 52-54.
8. **AVEROUS L. 2004.** Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch : A review, Journal of Macromolecular Science, C44, 231-274.
9. **BASTIOLI C. 2005.** Handbook of biodegradable polymers. Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK, 549 p.
10. **AURAS R, HARTE B, SELKE S. 2004.** An overview of polylactides as packaging materials. Macromolecular Biosciences, 4, 835-864.
11. Documentation technique InnoviaFilms, fiches techniques de NatureFlex NVS et NE30.
12. **SANCHEZ-GARCIA MD, GIMENEZ E, LAGARON JM. 2007.** Novel PET nanocomposites of interest in food packaging and comparative barrier performance with biopolyester nanocomposites. Journal of Plastic Film & Sheeting, 23, 133-148.
13. **SANCHEZ-GARCIA MD, GIMENEZ E, LAGARON JM. 2008 ;** Morphology and barrier properties of nanobiocomposites of poly (3-hydroxybutyrate) and layered silicates. Journal of Applied Polymer Science, 108, 2787-2801.
14. Documentation technique BASF, fiches techniques Ecoflex F BX 7011.
15. **AURAS R, HARTE B, SELKE S, HERNANDES R. 2003.** Mechanical, physical, and barrier properties of poly (lactide) films. Journal of Plastic Film & Sheeting, 19, 123-135.
16. **PETERSEN K, NIELSEN P, OLSEN M. 2001.** Physical and mechanical properties of biobased materials – starch, polylactate and polyhydroxybutyrate. Starch/Stärke, 53, 356-361.