

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche

Scientifique Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des sciences et techniques de l'Environnement

Mémoire de master

Etude des polymères biodégradables

Présenté par :

Dehbia NOUANI

Sous la direction de Mme N. BELHANECHÉ Enseignante à l'école nationale polytechnique, d'Alger Présenté(e) et soutenue publiquement le (11/06/2016)

Composition du Jury :

Président : Mr A. CHERGUI

Pr, ENP

Promotrices : Mme. N. BELHANECHÉ

Pr, ENP

Mme. B. BOUBEKEUR

MCB, Université de Boumerdes

Examineur : Mr. H. BALOUL

MAA, Université de Boumerdes

ENP 2016

ملخص:

تحت إطار احترام البيئة وتسيير موارد الوقود الاحفوري غير المتجدد، يزداد الاهتمام في مجال المواد الأولية القابلة للتجديد من اجل تصنيع بلاستيك ذو خصائص تتوافق مع البيئة وقابل لإعادة التصنيع. هذه الدراسة تتطرق الى المواد الاولية الخامة وبالتحديد الى البيو بوليمر الذي يتميز بخصائص مثيرة للاهتمام بشكل خاص في صناعة البلاستيك كالتحلل البيولوجي، التوافق البيئي، النفاذية الانتقائية وايضا الخصائص الفيزيوميكانيكية القابلة للتعديل، وبالتالي تلقى هذه الخصائص تطبيقات في عدة ميادين خاصة في مجال التعبئة والتغليف، المنسوجات، الزراعة، المستحضرات الصيدلانية، الالكترونيات والطب. من خلال مذكرة الماستر هذه، قمنا بعرض مختلف مواد الخام القابلة لتجديد المستخلصة من الموارد المتجددة والبتروكيمياويات، متطرقين الى شرح وتفصيل خصائصها وتطبيقاتها الفعالة.

الكلمات المفتاحية: البيو بوليمر، المواد الأولية القابلة للتجديد، التحلل البيولوجي، صناعة البلاستيك.

Abstract:

The new interest of plastic field with renewable resources results from a global environmental respect awareness and the fossil depletion problem.

In these perspectives, raw materials mainly polymers show attractive properties with great interests in plastic industry such as biodegradability, biocompatibility, selective permeability or variability in physio-mechanical properties.

These properties have targeted applications in various fields specifically packaging, agricultural, textile, pharmaceutical, electronic or medical domains. This memory describes the different raw materials from renewable resources and from petrochemistry, and their valuable properties in relation with potential applications.

Keywords: Biopolymers, renewable raw materials, biodegradability, plastic industry.

Résumé:

Le nouvel intérêt du secteur plastique pour les matières premières renouvelables s'inscrit dans une perspective de respect de l'environnement et de gestion des ressources fossiles épuisables.

Ces matières premières, essentiellement des polymères, possèdent des propriétés particulièrement attrayantes en industrie plastique telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la perméabilité sélective ou encore les propriétés physico-mécaniques modifiables.

Ces propriétés trouvent des applications ciblées dans des domaines très variés notamment dans les secteurs de l'emballage, du textile, de l'agriculture, de la pharmacie, de l'électronique ou de la médecine. Ce mémoire décrit les différentes matières premières issues des ressources renouvelables et de la pétrochimie, ainsi que leurs propriétés en relation avec les applications potentielles.

Mots-clés : Bio polymères, matières premières renouvelables, biodégradabilité, industrie plastique.

Dédicaces

Je remercie mes très chers parents, Karima et Arab, qui m'ont toujours soutenue et encouragée tout au long de mes années d'études, « Vous avez tout sacrifié pour vos enfants n'épargnant ni santé ni efforts. Vous m'avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Je suis redevable d'une éducation dont je suis fier ». Je remercie aussi mes frères et sœur ; Missipsa, Boussad, Abd El Ghani, Ramdane et Jedjiga, pour leur encouragement et leur soutien.

Un merci spécial à ma grande mère Aïdjia et mon très cher oncle Mohand Idir, sans oublier ma très chère tante Kayssa.

Enfin, je remercie tous mes amis pour leur sincère amitié et confiance, et à qui je dois ma reconnaissance et mon attachement

Remerciement

En premier lieu, je tiens à remercier ALLAH le tout puissant pour m'avoir donné la force et la volonté à finaliser ce travail.

Je veux tout d'abord exprimer ma profonde reconnaissance à mes deux directrices de mémoire, Mme N. BELHANECHÉ, Professeur à l'ENP et Mme B. BOUBEKEUR, Maître de conférences à l'Université de Boumerdes. Je ne peux que les remercier, non seulement de nous avoir encadré et assisté tout au long de ce travail, mais aussi pour leurs compétences scientifiques, leur disponibilité et leurs conseils précieux.

Je tiens à remercier sincèrement, Mr A. CHERGUI, professeur à l'ENP de m'avoir fait l'honneur de présider notre jury de mémoire.

Je remercie également, Mr H. BALOUL, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner mon travail

Table des matières

Résumé	
Dédicaces	
Remerciements	
Liste des figures	
Listes des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	12

CHAPITRE I. GENERALITES SUR LES MATERIAUX BIODEGRADABLES

1.1. Introduction.....	14
1.2. Qu'est-ce qu'un matériau biodégradable ?.....	14
1.3. Méthodes pour déterminer la sensibilité d'un plastique à se dégrader.....	16
1.3.1. Méthode microbiologique.....	16
1.3.2. Mesure de la consommation d'oxygène.....	16
1.3.3. Mesure de la production de dioxyde de carbone.....	17
1.3.4. Mesure de la masse du polymère.....	17
1.4. Classification.....	17
1.5. Pourquoi passer aux biopolymères ou aux polymères biodégradables?.....	18
1.5.1. La compétitivité via l'innovation.....	19
1.5.2. Contraintes réglementaires.....	19
1.5.3. Démarche environnementale.....	19
1.5.4. Demande du consommateur.....	19
1.5.5. Augmentation du prix des matières premières.....	20
1.6. Les propriétés des biopolymères.....	20
1.6.1. La biodégradabilité.....	20
1.6.2. Perméabilité à la vapeur d'eau.....	21
1.6.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité.....	21

1.6.4. Propriétés chimiques.....	21
1.6.5. Autres propriétés	21
1.7. Les domaines d'applications.....	22
1.8. Les avantages et les inconvénients	24
1.9. Exemples d'objets communs fait à partir des Biopolymères	26
1.10. Fin de vie.....	27

CHAPITRE 2. LES BIOPOLYMERES ISSUS DES RESSOURCES RENOUEVELABLES

2.1. Introduction.....	29
2.2. Les polymères naturels ou biopolymères.....	30
2.2.1. Les polysaccharides	31
2.2.1.1. La cellulose	32
2.2.1.2. L'amidon.....	34
2.2.1.3. La chitine	36
2.2.1.4. Le chitosane.....	38
2.2.2. Les polyesters	41
2.2.3. Les protéines	42
2.2.4. Les polyphénols	43
2.3. Biopolymères synthétiques	44
2.3.1. Le polyvinyl alcool (PVA).....	44
2.3.1.1. Synthèse	45
2.3.1.2. Propriétés	45
2.3.1.3. La dégradabilité	46
2.3.1.4. Utilisation	46
2.3.2. l'acide polylactique (PLA)	47
2.3.2.1. Définition et production du PLA.....	47
2.3.2.2. Propriétés	48
2.3.2.3. Caractéristiques et applications	48

CHAPITRE 3. LES BIOPOLYMERES D'ORIGINE BACTERIENNE

3.1. Introduction.....	51
3.2. Les PHB ou polyhydroxybutyrates.....	51

3.2.1. Propriétés	52
3.2.2. Applications	52

CHAPITRE 4. LES BIOPOLYMERES ISSUS DE LA PETROCHIMIE

4.1. Introduction.....	54
4.2. La polycaprolactone PCL.....	54
4.3. les polyesteramides.....	55
IV.4. Copolyesters Aliphatiques.....	56
CONCLUSION	59
Références bibliographiques	60

Liste des figures

Figure 1.1 : Schéma simplifié du processus de biodégradation d'un bioplastique	15
Figure 1.2 : Classement des polymères biodégradables.....	16
Figure 2.1 : Différents motifs de répétition des polysaccharides	31
Figure 2.2 : Représentation schématique d'une chaîne de cellulose	32
Figure 2.3 : Formule de la cellulobiose	33
Figure 2.4 : Formule de l'amylose.....	34
Figure 2.5 : Formule de l'amylopectine	35
Figure 2.6 : Structure chimique de la chitine	37
Figure 2.7 : Structure chimique de la chitine (a) et du chitosane (b).....	39
Figure 2.8 : Représentation des enchaînements des fonctions amides des protéines.....	42
Figure 2.9 : Classification des polyphénols avec exemples pour chaque classe	43
Figure 2.10 : Structure chimique de polyvinyl alcool.....	45
Figure 2.11 : Les monomères optiques de l'acide lactique.....	47
Figure 4.1 : Emballages de fruits et légumes avec l'Écoflex de BASF.....	54
Figure 4.2 : Structure chimique de polycaprolactone PCL.....	55

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Grandes classes de biopolymères (Jarroux, 2012)	18
Tableau 1.2 : quelques propriétés physico-chimiques intéressantes des biopolymères et les applications potentielles.	22
Tableau 2.1 : La famille des biopolymères d'origine naturelle	30
Tableau 4.1 : Propriétés physiques et mécaniques de certains polyesters biodégradables.....	57

Liste des abréviations

PHA	Polyhydroxyalcanoate
PHBV	Polyhydroxybutyrate valerate
PLA	Acide polylactique
ADN	Acide désoxyribonucléique
CMC	Carboxyméthylcellulose
HPC	Hydroxypropyl cellulose
HPMC	Hydroxypropyl methylcellulose
PVA	Alcool polyvinylique
PCL	Polycaprolactone
PVC	Polychlorure de vinyle

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

L'extraordinaire développement des matières plastiques, qui ont envahi notre univers quotidien dans des domaines aussi variés que l'emballage, le bâtiment, le transport, les équipements électriques et électroniques, l'ameublement et la décoration, le loisir, etc. s'explique par les multiples qualités de ces matériaux, parmi lesquelles l'hydrophobicité, l'inertie biologique, la faible densité, la déformabilité et la résistance mécanique.

Cependant, plusieurs décennies d'exploitation intensive pour des usages courants se sont traduites par l'accumulation des déchets plastiques dans notre environnement, sources de nuisances visuelles, d'encombrement des décharges et de pollution des sols et des milieux maritimes. Les sociétés industrialisées ont pris conscience de cette pollution à long terme, et des coûts que pourraient représenter à terme le retraitement de tous les déchets plastiques,

Une alternative serait de minimiser les quantités de matières plastiques non dégradables et d'utiliser des substituts biodégradables et éco-compatibles, dont les chaînes carbonées, si elles sont issues de matières renouvelables, font partie du cycle naturel du carbone, et donc recyclables par compostage ou par combustion. De nombreux travaux de recherche se sont développés dans ce sens ces dernières années [1];

En effet, dans un monde où les matériaux recyclables ou biodégradables prennent peu à peu plus de place, les biopolymères sont de plus en plus valorisés.

L'utilisation de ces « biopolymères » constitue une nouvelle filière économique dans le domaine de la production de plastiques avec un impact positif sur l'environnement et une grande disponibilité de matières premières pour un faible coût de revient. L'utilisation croissante de ces polymères biodégradables permettrait à long terme de réduire la consommation de polymères d'origine pétrochimique non renouvelables, afin de préserver l'environnement [1].

Le présent mémoire est constitué de quatre chapitres. Le premier chapitre présente des généralités sur les biopolymères. Le deuxième chapitre décrit les polymères issus des ressources renouvelables tandis que le troisième et quatrième chapitres traitent, respectivement, des polymères d'origine bactérienne et de ceux issus de la pétrochimie. Enfin, une conclusion générale est donnée.

CHAPITRE 1
GENERALITES SUR LES
MATERIAUX
BIODEGRADABLES

1.1. Introduction

Depuis quelques années, les plastiques se mettent au vert et nous voyons fleurir dans nos supermarchés des emballages, des sacs et d'autres produits à base de matériaux biodégradables. Malgré plusieurs difficultés - dont le prix encore élevé - la demande semble progresser et certaines multinationales se lancent dans ce marché. Ces substituts sont à la mode chez les grands distributeurs et les fabricants. Les spécialistes de l'environnement, eux, sont plus prudents [2].

Selon l'ASTMC American Society for Testing and Material ou (société américaine pour les essais et les matériaux), un plastique dégradable est conçu pour subir un changement important dans sa structure chimique sous des conditions environnementales résultant en une perte de certaines propriétés qui peuvent varier telles que mesurées par des essais normalisés appropriés.

Ainsi, la biodégradation correspond à la destruction d'un produit par des agents biologiques. Étant donné que la biodégradabilité peut s'effectuer n'importe où (sol, eau, milieu de compostage ou de décharge), un consensus s'est dégagé autour de la notion d'impact sur l'environnement [3].

Les premières applications des biopolymères ont été développées dans les domaines pharmaceutique et agroalimentaire mais, à ce jour, ces polymères tendent même à remplacer les composites dans des secteurs extrêmement variés [4].

1.2. Qu'est-ce qu'un matériau biodégradable ?

Les matériaux biodégradables sont des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes. La biodégradabilité d'un matériau (**figure I.1**) se définit, alors, comme la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO₂, H₂O et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse [1].

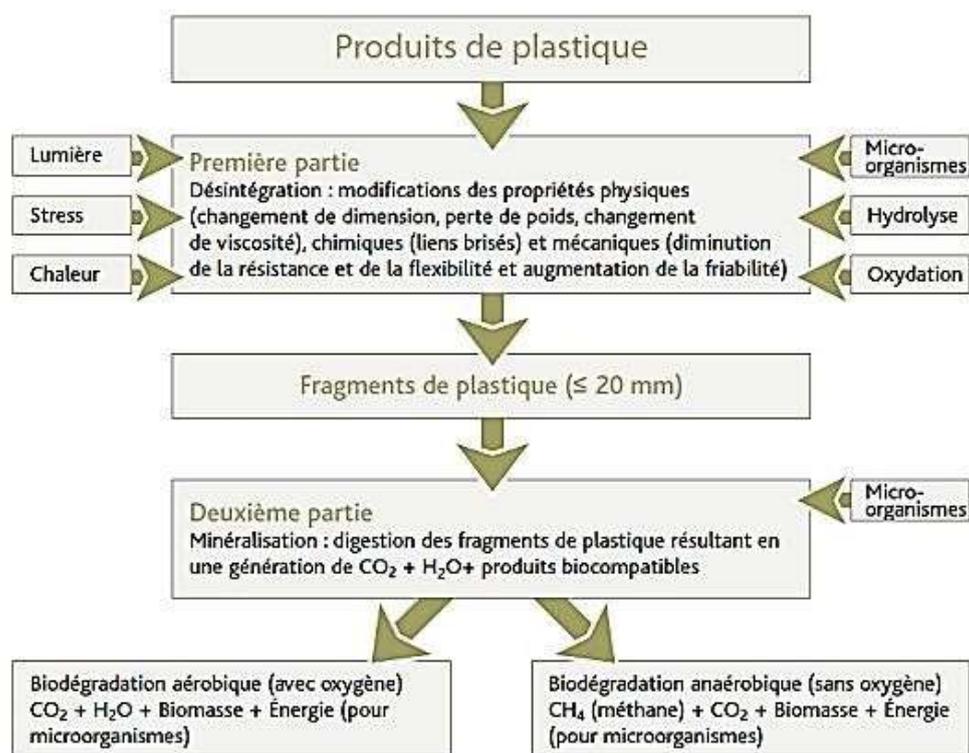


Figure 1.1. Schéma simplifié du processus de biodégradation d'un bioplastique [5]

Différentes sources de polymères peuvent être utilisées pour produire de tels matériaux. Ainsi, selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on distingue, quatre grandes familles qui sont commercialisées [2] :

- Les biopolymères produits par des micro-organismes génétiquement modifiés (PHA, PHV, PHBV) ;
- Les biopolymères issus de plantes (amidon, cellulose, lignine, etc.) ;
- Les biopolymères produits par polymérisation chimique qui associent l'utilisation de matières premières renouvelables à des processus industriels de polymérisation (PLA) ;
- Les polymères synthétiques.

La figure 1.1 illustre le classement des polymères biodégradables.

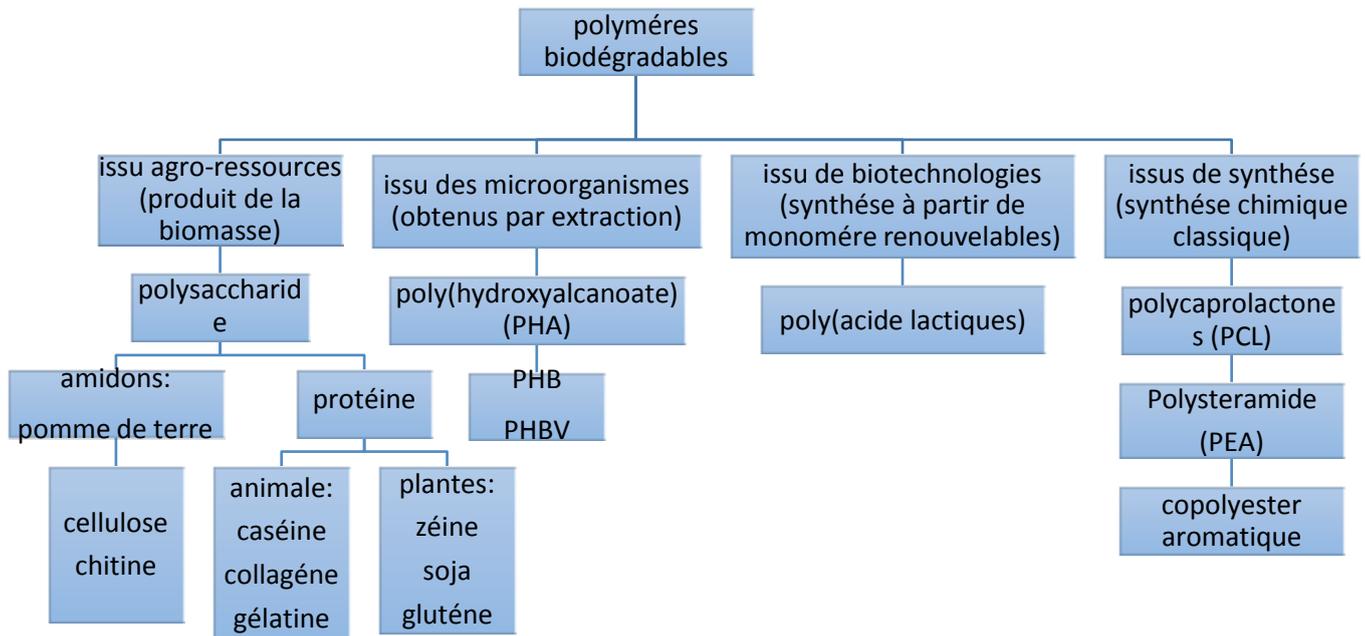


Figure 1.2 Classement des polymères biodégradables [6]

1.3. Méthodes pour déterminer la sensibilité d'un plastique à se dégrader.

1.3.1. Méthode microbiologique

On va observer la croissance de la flore microbienne pour définir la capacité du polymère à se dégrader. Plusieurs méthodes existent, la méthode de la zone claire est la plus utilisée.

Elle consiste à ajouter dans un milieu gélosé, le polymère qui est la seule source de carbone, ce qui va rendre la gélose opaque. Puis on va incuber, le développement des microorganismes capables de dégrader fera apparaître des zones claires [7].

1.3.2. Mesure de la consommation d'oxygène

On va mesurer la quantité d'oxygène consommé par les microorganismes pour synthétiser le CO₂ avec le carbone du polymère [7].

1.3.3. Mesure de la production de dioxyde de carbone

On va mesurer la quantité de CO₂ produite qui est égal à la quantité de carbone du polymère consommée, par les microorganismes, ainsi on obtient le taux de minéralisation.

1.3.4. Mesure de la masse du polymère

On va peser la masse du polymère après un certain temps, après l'avoir placé dans un milieu de biodégradation. On va le comparer à la masse initiale du polymère et on pourra ainsi obtenir le pourcentage de perte de masse [7].

I.4. Classification

Les matières plastiques ou matériaux biodégradables peuvent avoir deux origines [3] :

- Polymères biodégradables issus de la pétrochimie

Ces polymères peuvent être divisés en quatre sous-groupes :

- Les polyesters aliphatiques, comme l'acide polyglycolique, le polybutylène succinate et le polycaprolactone.
- Les polyesters aromatiques ou mélanges de polyesters aliphatiques et aromatiques, tel que le butylène succinate téréphtalate.
- Les alcools polyvinyliques.
- Les polyoléfines (comme le polyéthylène ou le polypropylène) modifiés avec des agents spécifiques sensibles à la température ou à la lumière.

- Polymères biodégradables issus des ressources renouvelables

Ils sont généralement classés en trois sous-groupes :

- Les polymères naturels.
- Les polymères d'origine bactérienne.
- les polymères synthétiques.

Tableau 1.1 : Grandes classes de biopolymères [8]

Classes	Descriptions	Exemples de biopolymères
Polysaccharides (plantes/animaux) Polysaccharides (Issus des bactéries)	Glucides ou sucres complexes constitués de plusieurs monosaccharides (glucides ou sucres simples) liés entre eux.	Amidon, Cellulose, Alginate, Chitosane, Agar, Pectine, Gommages, Carraghénane. Xanthane, Dextrane, Gellane, Curdlan, Pullulane, Elsinane.
Protéines et Poly-peptides	Macromolécules biologiques composées d'une ou plusieurs chaînes d'acides aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques.	Polyacide aminé, Collagène, Gluten, Caséine, Soja, Glycoprotéine, Zéine.
Polyesters (synthétisés par des bactéries)	Polymères dont les motifs répétitifs de la chaîne principale contiennent la fonction ester.	Poly (acide lactique) (PLA) Polyhydroxyalcanoate (PHA)
Polyphénols	Molécules présentant plusieurs groupements phénoliques.	Lignines, Tanins, Acides humiques
Polynucléotides et nucléotides	Molécules composées de plusieurs nucléotides. Certains nucléotides forment la base de l'ADN et l'ARN.	Adénosine-5'-triphosphate (ATP) Adénosine-5' monophosphate (AMP)

1.5. Pourquoi passer aux biopolymères ou aux polymères biodégradables?

La tendance de la dernière décennie était de recycler les déchets. Ces derniers, essentiellement constitués de matières plastiques vont tendre à disparaître avec la diminution des ressources pétrolières. L'apparition de ce nouveau concept est liée à une

prise de conscience économique et environnementale. Quels sont les principaux enjeux de cette démarche ? [9]

1.5.1. La compétitivité via l'innovation

Les grandes multinationales l'ont bien intégré : les biopolymères et les polymères biodégradables représentent un enjeu de compétitivité majeur. Les grandes marques, notamment dans le secteur de l'emballage, rivalisent d'innovation en développant des systèmes de plus en plus écologiques. L'exemple le plus notable est sans doute celui de la rivalité entre Coca-Cola® et Pepsico™. Outre le fait de produire des emballages à base de biopolymères, ces deux marques poussent l'innovation à l'extrême en participant activement au développement de nouvelles voies de production en créant leurs propres technologies de production. Leur prochaine étape est d'utiliser les déchets ou les coproduits issus de leurs activités comme matières premières.

1.5.2. Contraintes réglementaires

Certains pays, ou États dans le cas des États-Unis, ont légiféré en faveur de l'utilisation de matériaux biodégradables ou renouvelables. La Californie, par exemple, a décrété en 2010 l'interdiction à la vente de sacs de sortie de caisse en plastiques non biodégradables. La France, quant à elle, devrait également sortir de l'ère du sac plastique non biodégradable. En 2010, une loi visant à interdire la vente de ce type de sac a été votée. Cette loi prévoit la mise en place, en 2014, d'une taxe de 10 euros par kilogramme de sacs de caisse à usage unique en matière plastique non biodégradable.

1.5.3. Démarche environnementale

La démarche environnementale met en place des méthodes qui permettent à l'entreprise de réduire ses impacts sur l'environnement. C'est un investissement pour l'avenir à un niveau choisi par l'entreprise qui permet de répondre aux pressions liées aux questions sur l'environnement.

1.5.4. Demande du consommateur

La sensibilisation des consommateurs aux problèmes environnementaux a provoqué une prise de conscience générale. Le projet Kassel a montré que les consommateurs seraient prêts à payer un « Price premium » pour des emballages biodégradables.

1.5.5. Augmentation du prix des matières premières

La flambée du prix du pétrole est également un motif en faveur de l'utilisation des matières renouvelables. En effet, depuis décembre 2011, le prix des matières plastiques connaît une hausse continue de 200 euros à 300 euros la tonne soit une augmentation de près de 20 %, d'autant qu'il semblerait que les spéculations sur les réserves annoncent une disponibilité de la ressource jusqu'en 2050. Ainsi, les bioplastiques encore difficilement abordables deviennent de plus en plus compétitifs.

1.6. Les propriétés des biopolymères

De part leurs structures chimiques, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes [8].

1.6.1. La biodégradabilité

A ce jour, le terme biodégradable est donné aux polymères d'origine naturelle c'est -à - dire réservé aux biopolymères qui ont la capacité de se dégrader sous l'action de microorganismes. Leurs décompositions moléculaire et chimique conduisent à la formation de CO₂ et d'H₂O en présence d'oxygène (ou à la formation de CH₄, CO₂ et d'H₂O en milieu anaérobie, plus une nouvelle biomasse.

La biodégradation d'un biopolymère dépend de différents facteurs que l'on peut regrouper en trois grandes catégories :

- Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation : La température (favorise l'activité microbienne) ; la teneur en eau du milieu doit être suffisante. Le pH, la présence d'oxygène et l'action des UV vont également influencer sur le phénomène.
- Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation : selon le matériau considéré, la nature et l'abondance des micro-organismes présents sur le site vont avoir un impact sur la vitesse de dégradation.
- La structure chimique et la morphologie du polymère constituant le matériau : Un matériau hydrophile, poreux et possédant une faible masse molaire aura une vitesse de dégradation supérieure à celle d'un matériau massif et dense. La cristallinité, les

plastifiants et autres additifs vont également modifier les caractéristiques du matériau et influencer sur son aptitude à la biodégradation [8].

1.6.2. 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. 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 [8].

1.6.3. 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. Les biopolymères par leur origine naturelle, remplissent logiquement cette fonction. 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 après par un tissu vivant [8].

1.6.4. 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.

Une autre particularité des biopolymères est l'existence de stéréo-isomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains bio-monomères comme l'acide lactique. Cette propriété influence les propriétés physiques des polymères. Dans l'exemple du PLA, suivant la proportion des formes L et D, la structure du polymère est différente [8].

1.6.5. Autres propriétés

On peut relever dans le tableau I.2, quelques propriétés physico-chimiques intéressantes des biopolymères et les applications potentielles [8]

Tableau 1.2 : quelques propriétés physico-chimiques intéressantes des biopolymères et les applications potentielles [8].

Biopolymères	Propriétés particulières	Applications ciblées
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anticondensations, toucher naturel	Emballages, sacs, films de paillage
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Fibres, épaississant
Polymères à base de protéine	Comestibles, perméabilité sélective aux gaz	Galénique, emballages Alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse (PLA)	Anticondensations, brillances, antibactériens	Emballages, fibres textiles
Polyesters bactériens (PHA)	piézoélectriques, antioxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériau ostéosynthétique

1.7. Les domaines d'applications

Bien que leur utilité et leurs performances soient plus limitées que celles des polymères conventionnels, les polymères biodégradables commencent à pénétrer avec succès certains marchés de niche, voire de masse. Les facteurs clés de ce succès résident dans le fait que les procédés de transformation de ces nouveaux polymères sont semblables dans de nombreuses mises en œuvre aux procédés traditionnels. Par ailleurs, certains produits répondent déjà aux performances techniques attendues. Les secteurs visés concernent particulièrement les objets à usage unique, à courte et moyenne durée de vie. On y retrouve notamment [1] :

- **Les sacs de collecte des déchets verts et déchets organiques :**

Ce sont des produits fabriqués à partir de mélange d'amidon et de polymères synthétiques biodégradables. C'est le cas, en particulier, des sacs **Mater-Bi** commercialisés par **NOVAMONT**, un des leaders sur le marché européen. En France, ces sacs commencent à

être distribués par les grands enseignes (AUCHAN, INTERMARCHE...). On peut également citer la grande opération concernant les sacs à sapin 100% biodégradables et 100% compostables, lancée par Handicap International en partenariat avec **ULICE** (Groupe LIMAGRAIN) fabricant de la résine et **ARRDI** transformateur

- **Les sacs réutilisables :**

C'est un marché potentiel important sur lequel se positionnent tous les leaders du secteur des biodégradables. Ces produits ont déjà fait leur apparition dans les pays d'Europe du Nord où il existe des labels pour matériaux biodégradables.

- **Les emballages industriels dominés par les produits de calage :**

Constituent également un des débouchés importants des polymères biodégradables notamment aux Etats Unis et en Allemagne. Le produit réalisé essentiellement avec de l'amidon extrudé ou formé, se présente sous forme de chips et autres blocs destinés à l'absorption des chocs. En France, la société **AGRIPACK** est un des leaders, avec un produit 100% amidon de maïs. On trouve aussi dans ce segment de marché, les films pour le suremballage.

- **L'emballage ménager et la restauration :**

C'est le secteur d'application le plus attrayant pour les matériaux biodégradables en raison de grands enjeux économiques mais également de recherche pour améliorer les principales caractéristiques fonctionnelles des emballages (faible barrière à la vapeur d'eau, traitement aux UV, résistance...). Le potentiel du marché concerne l'ensemble du rayon frais.

Dans le domaine de l'emballage alimentaire, on trouve des produits rigides comme les barquettes destinées aux fruits et légumes (contiennent en général de l'amidon et de la cellulose), des pots de yaourt en PLA, des films et filets pour fruits et légumes, des films pour sandwicherie, boulangerie, sucreries, pâtisseries...

En ce qui concerne l'emballage non alimentaire, des films transparents sont proposés pour emballer les papiers toilettes, les produits de grande consommation, etc...La restauration est un secteur sur lequel se positionnent les matériaux biodégradables grâce à des produits comme les assiettes et couverts pour pique-nique et restauration rapide, voire des plateaux jetables pour la restauration aéronautique.

- **Les films pour paillage agricole et les autres produits pour l'agriculture, l'horticulture et la foresterie :**

Les matériaux biodégradables pourraient apporter des solutions avantageuses aux préoccupations environnementales rencontrées dans ces secteurs pour des raisons à la fois techniques (difficultés de ramassage des films des plastiques trop chargés de terre sur le champ et leur transport vers les usines de recyclage), législatives (le brûlage des films de paillage en plein champ est interdit et polluant et leur mise en décharge est en principe interdite depuis juillet 2002), agronomiques (utilisation unique sur de courtes durées) et économique (suppression de la main d'œuvre de ramassage). Les nombreux produits proposés sont généralement composés de mélanges d'amidon et de co-polyesters biodégradables. C'est le cas en particulier des films mis sur le marché par **Novamont** ou **ULICE** (France) qui sont des mélanges amidon de céréales et de l'**Ecoflex** de **BASF**.

- **Les applications médicales :**

Les applications médicales des biopolymères ont été développées comme :

- ✓ Systèmes à libération contrôlée de substances actives,
- ✓ Implants en chirurgie vasculaire et cardiovasculaire ;
- ✓ Matrice pour faire de la libération contrôlée de médicaments ;
- ✓ Fils chirurgicaux résorbables.

Les biomatériaux résultants trouvent leurs applications :

- ✓ Pour remplacer certains tissus malades ou non fonctionnels ;
- ✓ Pour assurer la réparation de tissus ;
- ✓ Pour remplacer tout ou une partie de la fonction d'un organe (la dialyse : le rein... ;

1.8. Les avantages et les inconvénients

☐ **Les avantages**

De nombreux avantages sont évidents dans l'utilisation des bioplastiques.

Tout d'abord, il y a évidemment la question de la durée de décomposition. Celle-ci se trouve diminuée, plus ou moins suivant le plastique utilisé (Biodégradable, Bio-fragmentable, oxobiodégradable...).

Ces nouveaux plastiques sont donc une amélioration pour la nature mais aussi une amélioration pour les emplois primaires tels que l'agriculture. En effet, la matière issue de la féculé de Pomme de terre, par exemple, est dense et la quantité de matières premières utiles est donc grandement réduite. De plus, le procédé de synthèse de plastique à partir de l'amidon, demande moins de chaleur que celle du plastique commun et permet alors des économies d'énergie [10].

Enfin, leur gestion en fin de vie est facilitée par leurs propriétés biodégradables qui permettent dans certains cas de les éliminer via la filière des déchets organiques. Ils sont transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, injection, thermoformage) et constituent un débouché intéressant, à haute valeur ajoutée, pour l'agriculture qui devront fournir les matières premières nécessaire à la réalisation de ces plastiques renouvelables [2].

- **Les inconvénients**

Malgré tous ces avantages, il faut toutefois souligner que les bioplastiques ne sont pas forcément produits à partir de biomatériaux, tels que les plantes. En effet, plusieurs types de bioplastiques sont fabriqués à partir de produits pétroliers, tout comme le plastique ordinaire et ne seront donc pas une véritable alternative aux sacs non dégradables en cas de pénurie pétrolière.

De plus, on ne connaît pas exactement leur durée de vie dans la nature et ils feront donc les mêmes dégâts que les plastiques communs avant leur décomposition. Tous les bioplastiques ne sont pas assimilables par les sols car pas totalement dégradables (comme le bio-fragmentable): des résidus restent donc dans la nature et polluent les sols. D'autre part, un doute subsiste quant à la non-nocivité des additifs introduits dans ces bioplastiques pour l'environnement.

Par ailleurs, lors de la dégradation de ces matières plastiques, du CO₂ ainsi que du méthane sont produits et libérés dans l'air et ainsi augmentent l'effet de serre.

Enfin, les bioplastiques sont de 20 à 30 % plus chers que les plastiques communs et la part de marché des bioplastiques est estimée entre 1 et 2% en 2010 et entre 1 et 4% en 2020 : ces chiffres sont faibles, le marché des bioplastiques n'est pas encore une solution économique réellement fiable.

Les bioplastiques ne sont donc pas encore une alternative efficace aux plastiques communs contrairement à ce que l'on s'imagine, le mieux est d'utiliser des sacs réutilisables [10].

1.9. Exemples d'objets communs fait à partir des Biopolymères

- **Des emballages d'ordinateurs compostables :**

Obtenus à partir de pulpe de bambou, les coussins d'emballage des netbooks ainsi que de certains portables **Inspiron** du fabricant d'ordinateurs **Dell** sont désormais compostables. Ils ont reçu la certification américaine **ASTMD-6400**, attestant que ceux-ci se biodégradent. Cette initiative s'inscrit dans un vaste plan lancé par **Dell** en 2008 pour améliorer ses emballages [11].



- **Tout est vert dans les cosmétiques Lady Futura :**

« **Lady Futura** » de **World Nature** est une ligne de maquillage innovante, respectueuse de la personne et de l'environnement. Certifiés **Ecocert Greenlife**, les produits sont formulés avec des matières premières minérales et végétales sélectionnées. Le packaging révolutionnaire est réalisé en PLA et la couleur des packs est obtenue naturellement par la moulure de maïs [11].



- **Un réveil doublement écologique :**

Ce réveil fabriqué en bioplastique, il fonctionne avec de l'eau. Ce réveil insolite dispose de quatre fonctions : réveil, horloge, date et thermomètre [11].



- **Même les clés USB vivent au vert :**

La société **Emtec** commercialise une clé USB dont la coque est conçue en PLA. Le fabricant précise ainsi que la dégradation du PLA prend environ 180 jours contre 450 ans pour le plastique usuel. La société a également choisi un conditionnement constitué de carton imprimé à l'encre de soja et recouvert d'un vernis de protection à base de soja [11].



□ **Les Canadiens inventent le bio-jouet :**

Ce jouet venu du Canada est fabriqué en **Sprigwood** matériau bio composite thermoplastique à base de fibres de bois recyclées [11].



1.10. Fin de vie

A priori les produits biodégradables existants peuvent s'adapter aux différentes filières de traitement des déchets. Toutefois, il est actuellement admis qu'il n'y a aucun intérêt à orienter ces produits en fin de vie vers les filières de décharge, d'incinération et de tri-valorisation, car leur spécificité qui est la biodégradation ne serait pas valorisée.

En revanche, la filière traitement biologique semble mieux adaptée puisque le principe d'autodestruction du produit sera exploité. Par exemple ce caractère biodégradable pourrait être valorisé de manière avantageuse dans les filières de compostage ou de méthanisation dans les cas des emballages alimentaires associés aux bio déchets ou des sacs biodégradables utilisés comme contenants pour la collecte sélective des déchets fermentescibles.

Enfin, pour réussir une telle politique, il est nécessaire d'informer et d'éduquer le consommateur sur les avantages et les inconvénients de tels produits, sur la nécessité de séparer les fractions des déchets compostables à la source ainsi que sur sa responsabilité quant à leur dissémination dans la nature [1].

CHAPITRE 2
LES BIOPOLYMERES
ISSUS DES
RESSOURCES
RENOUVELABLES

2.1. Introduction

Une alternative pour obtenir des polymères biodégradables consiste à utiliser les ressources renouvelables telles que par exemple les productions agricoles. Les polymères issus de ces ressources, dénommés biopolymères, présentent en outre l'avantage, non négligeable, de ne pas contribuer à l'augmentation de l'effet de serre. En effet, le CO₂ issu de leur dégradation réintègre le cycle biologique où il permet de synthétiser de nouvelles biomolécules via le processus de la photosynthèse. Le bilan global en CO₂ peut ainsi être nul et sans effet négatif sur notre environnement [12].

Ces biopolymères, aussi dénommés biomatériaux, sont synthétisés dans les plantes ou les microorganismes par voie enzymatique et sont de ce fait dégradés rapidement dans un milieu biologique. Ainsi, ils peuvent être classés en trois catégories [6] :

- Les polymères d'origine bactérienne comme les lipides de type acide gras tels les polyhydroxyalcanoates (PHA) ;
- Les polymères issus directement des ressources végétales (Les polymères naturels): polysaccharides, protéines et lipides;
- Les polymères dont seuls les monomères sont issus de la biomasse (es polymères synthétiques) tels que les polymères dérivés des acides lactiques : le poly (acide lactique) noté PLA. Le **tableau II.1** donne un aperçu de la large gamme des biopolymères naturels.

En général, ces molécules peuvent être fournies par le bétail, les cultures, les végétaux forestiers, les formes de vie marine (ex. algues, mollusques et crustacés), les bactéries et les champignons microscopiques.

Tableau 2.1. La famille des biopolymères d'origine naturelle [6]

<p>Polyesters PLA (polymères d'acides lactiques) PHA(polyhydroxyalcanoates)</p>	<p>Polysaccharides (d'origine animale) Acide hyaluronique, Chitine / chitosane</p>
<p>Protéines : Zéine, Gluten, Polyacides aminés Silks, Collagène/gélatine, Élastine, Résiline, Adhésives, Sérum d'albumine, Soya, caséine</p>	<p>Lipides / surfactants Acétoglycérides, cires, Emulsan</p>
<p>Polysaccharides bactériens : Gellane, Dextrane, Xanthane, Curdlane, Lévané, Polygalactosamine, Celluloses bactériennes</p>	<p>Polyphénols, Lignines, Tannins, Acides humiques</p>
<p>Polysaccharides fongiques : PGlucane de levure, Pullulane, Elsinane, Polysaccharides (plantes /algues), Amidon, Cellulose, Pectine, Agar, Alginate, Carraghénane, Konjac, Gommés</p>	<p>Autres polymères : Shellac, PGA (poly-gamma-glutamique), Polymères synthétisés à partir de graisses et d'huiles (ex : nylon à partir de l'huile de ricin)</p>

2.2. Les polymères naturels ou biopolymères

Les biopolymères sont synthétisés par les végétaux, les animaux ou les microorganismes et sont souvent divisés en trois sous-groupes [3] : les polysaccharides, les protéines et les élastomères hydrocarbonés.

- Les polysaccharides : constituent les biopolymères les plus utilisés et les plus répandus. Parmi ces polymères, on cite l'amidon de maïs, la cellulose et le chitosane.
- Les protéines : elles peuvent être extraites des plantes (caféine, gluten de blé) ou des tissus animaux (collagène, gélatine) et produits animaux (caséine).
- Les élastomères hydrocarbonés : comme le caoutchouc naturel.

2.2.1. Les polysaccharides

Sont appelés également glycanes, sont constitués de monosaccharides liés entre eux par des liaisons glycosidiques. On distingue les homopolysaccharides et les hétéropolysaccharides selon qu'ils présentent un ou plusieurs types de monosaccharides.

Les polysaccharides simples ou complexes synthétisés par des organismes vivants entrent dans la composition de la plupart des cellules (microbiennes, animales et végétales). Parmi les plus connus, on peut citer la cellulose, l'amidon, la chitine et le chitosane. Ces polysaccharides sont constitués de 100 à 1 000 motifs D-glucopyranose reliés entre eux par des liaisons acétal [4].

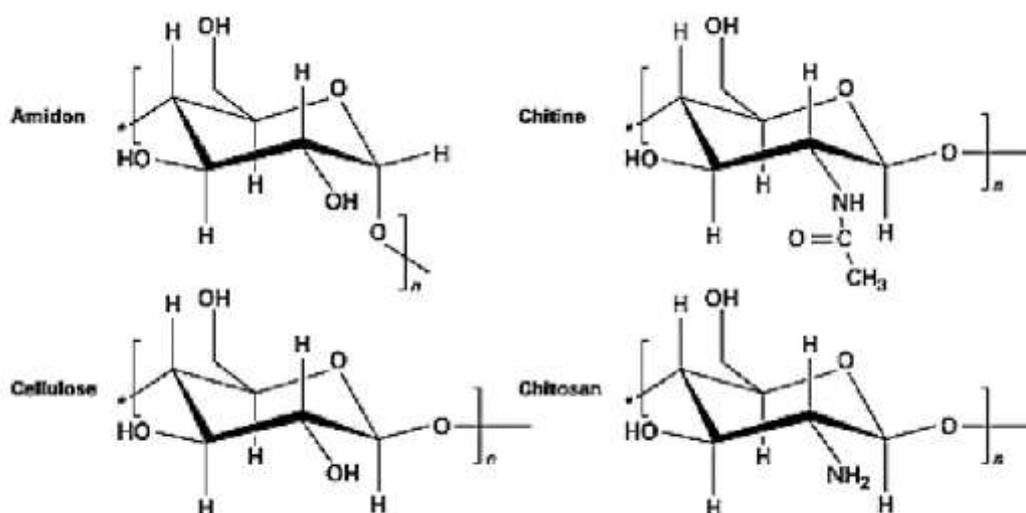


Figure 2.1. Différents motifs de répétition des polysaccharides [4]

2.2.1.1. La cellulose

a. Définition

Les organismes photosynthétiques, tels que les plantes, algues et certaines bactéries, produisent en fixant le gaz carbonique, plus de 100 milliards de tonnes de matière organique chaque année. La moitié environ de cette masse est constituée d'un biopolymère tout à fait remarquable, la cellulose, qui représente de ce fait, la molécule biologique la plus abondante sur notre planète [12].

Cette macromolécule glucidique est un élément structural de premier ordre pour la grande majorité des parois végétales. Élément constitutif majeur du bois, la cellulose est également un constituant majoritaire du coton et des fibres textiles telles que le lin, le chanvre, le jute ou la ramie.

La cellulose est un homopolymère linéaire de résidus glucose de configuration D, connectés selon une liaison glycosidique β , (1 \rightarrow 4) (**Figure II.2**) [8].

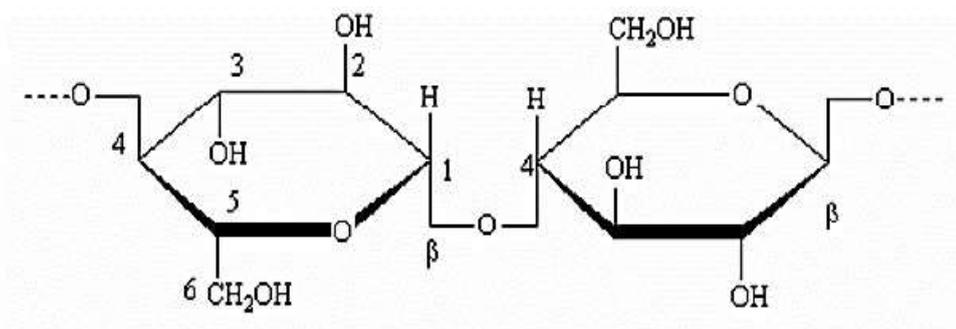


Figure 2.2. Représentation schématique d'une chaîne de cellulose [8]

La masse molaire de la chaîne de cellulose varie de 50000 à $2,5 \times 10^6$ g.mol⁻¹, en fonction de son origine et du traitement d'extraction utilisé [8]. Le motif de répétition est le dimère : cellulobiose (voir **figure II.3**) alors que de nombreux polysaccharides contiennent un motif disaccharidique et plus occasionnellement des motifs tétra, penta ou hexasaccharidiques [4].

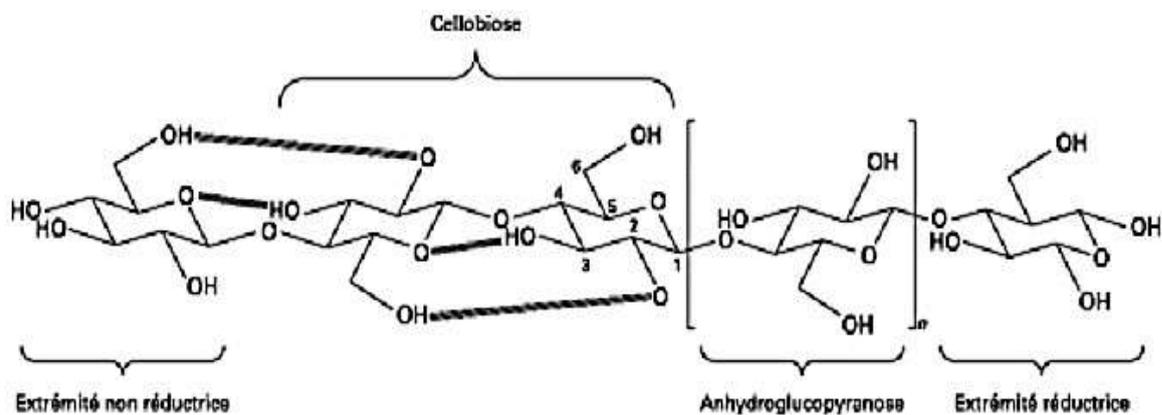


Figure 2.3. Formule de la cellulose [4]

b. Caractéristiques et propriétés

A cause des interactions très fortes entre les chaînes, la cellulose native est fortement cristalline et insoluble dans l'eau. Pour améliorer sa solubilité dans l'eau et lui conférer des propriétés filmogènes, la cellulose peut être estérifiée ou étherifiée au niveau des fonctions hydroxyles libres pour aboutir à certains dérivés cellulosiques comme le carboxyméthyl cellulose (CMC), l'hydroxypropyl cellulose (HPC), l'hydroxypropylméthyl cellulose (HPMC),

La cellulose est très utilisée pour la formation de films flexibles et transparents, présentant des propriétés barrières à l'humidité et à l'oxygène non négligeables. Citons par exemple la cellophane qui domine le marché des emballages transparents [4].

c. Les applications

- Une application majeure est la transformation de la cellulose en feuille : le papier et les dérivés de la technique papeterie
- Bois énergie : La cellulose est le principal composant du bois. En ce sens, c'est l'élément essentiel de la combustion du bois qui est la source d'énergie renouvelable.
- La cellulose et ses dérivés sont utilisés dans l'industrie agroalimentaire. En tant qu'additifs alimentaires, ils portent les codes de E460 à E466 [13].
- La fabrication de fibres textiles artificielles. Ces fibres de cellulose artificielles sont de plus des précurseurs pour la fabrication de fibres de carbone thermiquement isolantes

utilisées comme renfort des matériaux de protection thermique de l'industrie aérospatiale,

- Fabrication de produits divers : acétate de cellulose, cellophane, celluloid, rhodoïd, collodion...
- Explosifs : nitrate de cellulose (nitrocellulose),
- Sous forme microcristalline, elle peut servir de liant pour fabriquer des comprimés à partir de poudre ;
- Elle peut servir également d'isolant thermique et d'isolant phonique, soit en panneaux, soit en vrac (ouate de cellulose) ;
- Elle est aussi utilisée pour la fabrication de feuilles à rouler transparentes, ressemblant à du film plastique, sous la marque Aleda par exemple [14].

2.2.1.2. L'amidon :

a. Définition

L'amidon est un polymère que l'on rencontre dans des végétaux. Les principales sources de production sont les pommes de terre, les céréales et le riz. Le motif principal de répétition de l'amidon est présenté en **figure II.4** Celui-ci est composé de deux α -D-glucanes : l'amylose et l'amylopectine dont la proportion massique dans la plupart des amidons est de 20 à 30 % d'amylose contre 70 à 80 % d'amylopectine [4].

L'amylose est constituée par un enchaînement linéaire de motifs maltose, répété 300 fois environ, ce qui la rend soluble dans l'eau, d'un degré de polymérisation moyen en nombre supérieur à 100 dont les résidus glucosyles sont liés en α (1-4) comme présenté **figure II.4** [4]

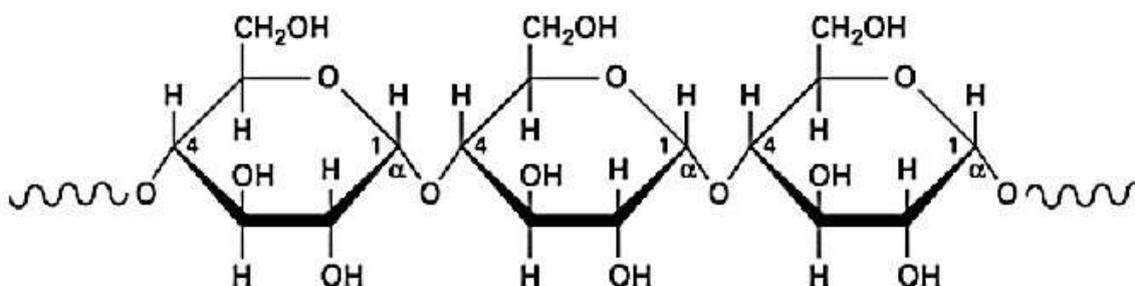


Figure 2.4. Formule de l'amylose [4]

L'amylopectine est également constitué de motifs maltose, mais la structure est ramifiée comportant plusieurs centaines de chaînes, ce qui la rend insoluble dans l'eau dans ce cas, les résidus glucosyles sont liés en α (1-4) et en α (1-6) comme présenté **figure II.5** [4]

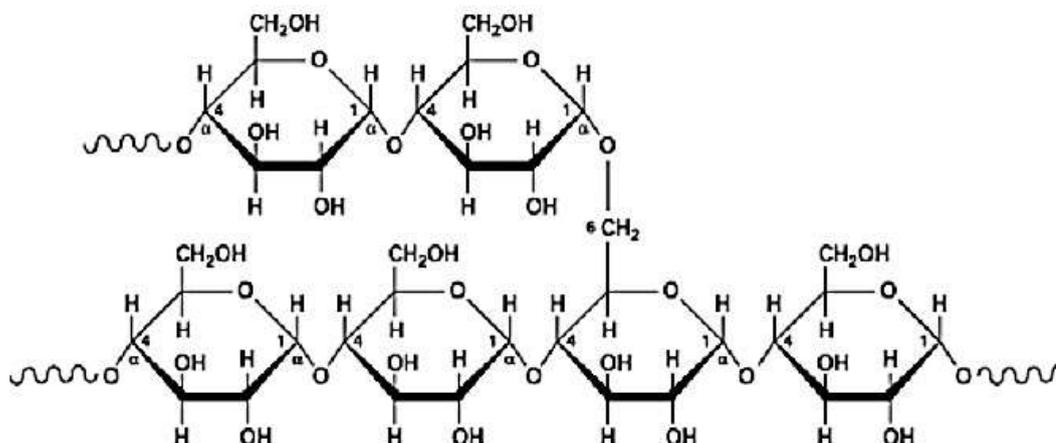


Figure 2.5. Formule de l'amylopectine [4]

b. Propriétés et Caractéristiques

La principale propriété lorsque l'amidon est conditionné sous forme de film est sa faible perméabilité et sa dégradation aisée en présence de microorganismes [4].

Extraits de leur environnement cellulaire et purifié, les grains d'amidon se caractérisent par leur forme (sphères, ellipsoïdes, polygones, plaquettes, tubules de forme irrégulière) et leur dimension (le diamètre des grains peut varier entre 0,1 et 200 μ m) qui est fonction de leur origine botanique. Le grain d'amidon est synthétisé dans les organites cellulaires, les plastes [12].

Un traitement chimique permet de rendre l'amidon résistant à un cisaillement thermomécanique, car la stabilité de ce polymère sous contrainte n'est pas très élevée. A partir de 150 °C, les liaisons glucosyle commencent à se rompre et à environ 250 °C, les grains d'amidon collapsent endo-thermiquement [4].

c. Applications

Les diverses caractéristiques de l'amidon lui confèrent de nombreuses applications (plus ou moins développées à ce jour), dans les secteurs suivants :

- L'agroalimentaire à travers l'industrie des boissons, confiseries et boulangeries
- L'industrie chimique qui l'utilise dans les procédés de fermentation pour la production de bioéthanol, les traitements de surface, la formulation de colles, l'encapsulation de produits pharmaceutiques, les cosmétiques, la papeterie et les matières plastiques biodégradables [4].
- Aussi comme substrat direct en tant qu'excipient, liant, dragéfiant, adhésifs et colles (fabrication des cartons ondulés,...)
- Textiles (préparation des chaînes de tissage et d'impression des tissus),
- Bâtiment (régulateur de séchage, liants, antigel, retardateur de prise de béton, ...) [12]

2.2.1.3. La chitine

a. Définition

La découverte de la chitine remonte à 1811 lorsque le chercheur français Henry Braconnot a isolé un résidu impur à partir des parois cellulaires des champignons. Il lui a donné le nom de « fungine ». Vers 1823, Odier a extrait à partir de la cuticule de l'exosquelette d'un coléoptère, un produit insoluble. Il le nomma « chitine » (**Figure II.6**) ; c'est un polysaccharide structural de couleur blanche, dur et non élastique qui est présenté dans la structure cellulaire de champignons, d'insectes et dans les exosquelettes des crustacés. La structure moléculaire de la chitine est identifiée comme étant un polymère linéaire de haut poids moléculaire constitué par des unités de N-acétyl-D-glucosamine (GlcNAc) liées par des liens β -1,4. Elle diffère des autres polysaccharides par la présence d'azote dans la chaîne macromoléculaire. La nature hydrophobe de la chitine la rend insoluble dans l'eau aussi bien que dans la plupart des solvants organiques [4].

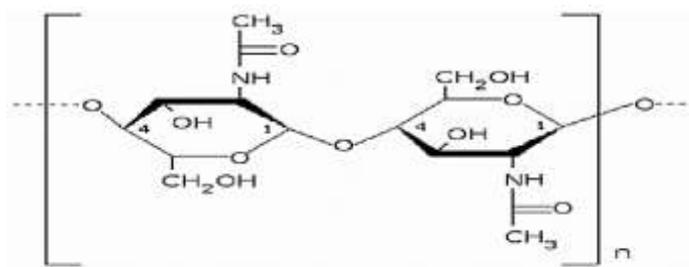


Figure 2.6. Structure chimique de la chitine [4].

b. Production

Dans le règne animal, la chitine est un élément de soutien des téguments de certains invertébrés tels les insectes, les mollusques, les crustacés et les nématodes. Elle existe principalement dans les carapaces des crustacés et est souvent associée à des substances organiques telles que les protéines et imprégnée de substances inorganiques telles que des sels de calcium. Au niveau du règne végétal, elle n'est signalée que dans les parois cellulaires de la majorité des champignons et de certaines algues chlorophycées. La chitine est présente également dans certaines levures et bactéries [16].

La chitine est présente dans les coproduits sous forme de complexe : chitine-protéines-minéraux, elle est extraite en trois étapes [16] :

La déminéralisation : Elle est généralement réalisée par un traitement acide sous agitation pour solubiliser le carbonate de calcium et le chlorure de calcium.

La déprotéinisation : A l'état naturel, la chitine se présente en association avec les protéines (Chitinoprotéine). Ces protéines sont éliminées par un traitement basique en utilisant des bases ou la solution d'hydroxyde de sodium (~10 % massique) est la plus souvent utilisée.

La décoloration : Pour les applications industrielles, la chitine obtenue à partir des ressources crustacées doit être décolorée après les traitements acides et alcalins. Le pigment dans les carapaces de crustacées forme un complexe avec la chitine. Il peut être enlevé par des réactifs tels que l'éthanol, l'éther [16],

c. Propriétés

- Agent hydratant, elle apporte de l'eau et évite la déshydratation.
- Capteur efficace de métaux lourds intéressant vis-à-vis des peaux allergiques.
- Excellente tolérance
- Parfaite innocuité
- Action sur la régénération cellulaire [4].

d. Applications

- Des produits hydratants
- Soins régénérant et protecteurs
- Soins capillaires gainant [4].

2.2.1.4. Le chitosane

a. Production

Le chitosane est un polymère naturel, non toxique, comestible et biodégradable. Il est obtenu par dé acétylation de la Chitine qui consiste à éliminer une partie des groupements acétyles de la chitine et nécessite l'utilisation de l'hydroxyde de sodium ou potassium concentré à la température ambiante pendant 72h ou à 100°C pendant au moins 30 min. et il est considéré comme étant le biopolymère le plus abondant dans la nature après la cellulose.

Le chitosane, contrairement à la chitine, n'est pas abondant dans la nature. On peut le trouver dans certains champignons (zygote fungi) et la paroi abdominale de la reine termite.

La chitine et le chitosane ont une structure chimique similaire (Figure II.7). Ils sont formés de chaînes linéaires des groupes acétyle glucosamine, la seule différence est dans le nombre de groupements acétyles qui est inférieur pour le chitosane [3].

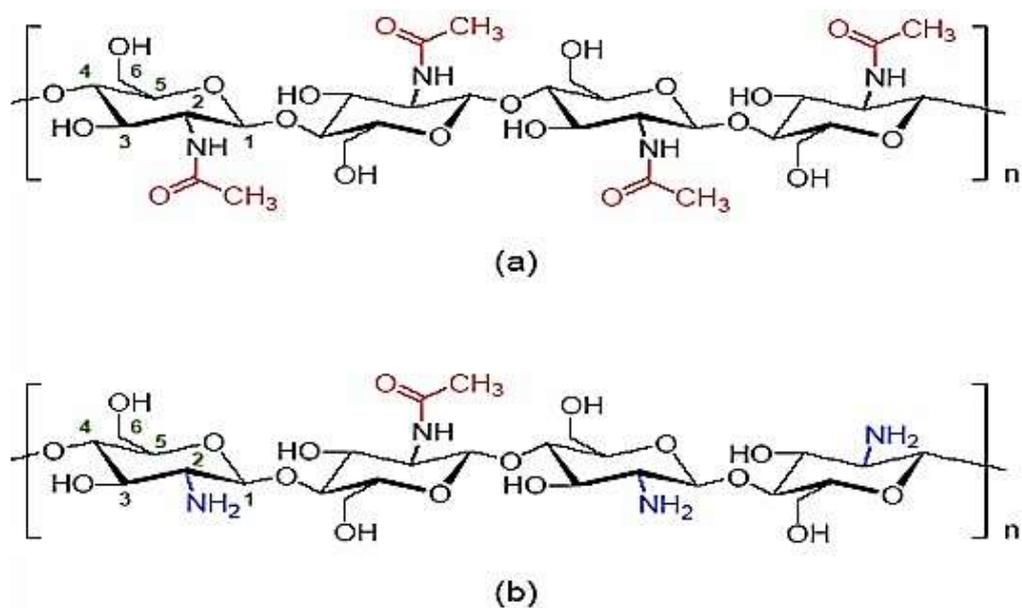


Figure 2.7. Structure chimique de la chitine (a) et du chitosane (b) [3]

Une autre alternative, pour obtenir le chitosane est une méthode douce et contrôlée qui consiste à utiliser une enzyme, la chitine déacétylase, qui catalyse la déacétylation des résidus N-acétyl-D glucosamine de la chitine en des résidus D-glucosamine chitosane. Une fois que le degré de déacétylation (DD) de la chitine atteint approximativement 60 à 70%, on parle alors de chitosane [3].

b. Caractéristiques du chitosane

- Degré de déacétylation : Suite au procédé de déacétylation, le chitosane devient riche en groupements amine hautement réactifs, ceci fait du degré de déacétylation un paramètre important vu qu'il affecte les propriétés physicochimiques, et donc détermine les applications du chitosane. La déacétylation affecte aussi la biodégradabilité et l'activité immunologique.
- Poids moléculaire : Le chitosane commercial a un poids moléculaire variant entre 100.000 et 1.200.000 Dalton.
- Viscosité : Étant donné que les propriétés fonctionnelles du chitosane dépendent de sa viscosité et de son poids moléculaire. Il s'est avéré que la viscosité

diminue suite à la variation de plusieurs paramètres, tels que les traitements physiques et chimiques ainsi que la taille des particules.

- Solubilité : il est soluble dans les acides dilués tels que l'acide acétique. Les solutions d'acides concentrées à haute température peuvent dépolymériser le chitosane
- Caractère filmogène : ce caractère traduit la capacité du chitosane à former un film continu en durcissant, ce qui fait de lui un polymère adéquat pour l'emballage alimentaire
- Propriétés antimicrobiennes : Cette propriété est l'une parmi les plus importantes du chitosane vu que le pouvoir d'inhiber l'activité des bactéries fait du chitosane un polymère très convoité pour l'emballage alimentaire [3].

c. Propriétés

Les films de chitosane sont biodégradables, biocompatibles, flexibles, durables, solides, résistants et difficiles à briser. Ils ont des valeurs modérées de perméabilité à l'eau et à l'oxygène, ils diminuent la fréquence respiratoire des aliments et inhibent la croissance microbienne [3].

d. Applications

- Purification de l'eau usée : La capacité des groupements NH_2 libres du chitosane à former des liaisons covalentes/de coordination avec les ions métalliques des métaux lourds et les pesticides est d'un grand intérêt.
- Additif pour papier : Le chitosane confère une résistance à l'état humide au papier et donne aussi de meilleures caractéristiques de finition de papier.
- En agriculture : il a des propriétés antifongiques et protectrices des plantes, déclenchant un mécanisme de défense chez les plantes contre les infections et les attaques de parasites.
- Domaine pharmaceutique : Son caractère polymérique cationique et ses groupements fonctionnels potentiellement réactifs lui confèrent la possibilité d'être utilisé dans

la thérapie de libération contrôlée de médicaments, utilisé aussi pour fabriquer des lentilles de contact idéales.

- Grâce à sa biocompatibilité avec le tissu du corps humain, le chitosane s'est montré efficace pour toutes les formes de pansement de la peau, les fils de suture en chirurgie, les implants ou les gommages de cicatrisation pour la réparation des os ou la chirurgie dentaire
- Clarification et désacidification des jus de fruits
- Les cosmétiques : Le chitosane est utilisé dans les crèmes et les lotions.
- Application dans l'emballage alimentaire [3].

II.2.2. Les polyesters

Parmi les polymères biodégradables, la famille des polyesters est devenue majeure et représentative de la révolution écologique qui a eu lieu dans le domaine de la chimie des matériaux. Les polyesters sont fortement développés dans les applications biomédicales notamment comme bio matériel ou matériel biocompatible mais ils sont aussi utilisés comme thermoplastiques dans de nombreuses applications de commodité. La famille des polyesters comprend tous les polymères qui possèdent un squelette carboné composé de fonctions esters [15].

Ces fonctions délimitent et connectent des unités monomères qui peuvent être très variées. Les polyesters sont historiquement les premiers polymères qui ont pu être obtenus par voie chimique. Les travaux qui décrivent pour la première fois leurs synthèses datent des années 30. Actuellement, ces macromolécules peuvent être obtenues par plusieurs moyens. La première voie de production, la fermentation connaît un essor considérable car elle donne accès à un grand nombre de polyesters naturels. Beaucoup de micro-organismes, des algues et des champignons produisent ces macromolécules qui représentent en biologie la 5^{ème} classe de biomolécules après l'ADN, les protéines, les glucides et les lipides [15].

La deuxième voie de production, la synthèse chimique. Deux voies de synthèse donnent accès aux polyesters : la condensation de diols/diacides carboxyliques ou d'hydroxy acides et la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) d'esters cycliques (lactones ou di lactones). Cette deuxième méthode est bien plus efficace d'un point de vue thermodynamique et présente l'avantage de réduire le nombre de réactions secondaires qui peuvent se produire

pendant la polymérisation. Comme l'estérification est une réaction réversible, tous ces polyesters sont spontanément dégradables en présence d'eau. L'hydrolyse de leur chaîne principale forme des oligomères puis des hydroxy-acides qui peuvent dans certains cas être bio-assimilables [15].

2.2.3. Les protéines

Les protéines sont les constituants de la matière vivante animale, muscle, peau, cheveux, etc. Elles participent aussi aux différents processus de la vie : transport de l'oxygène respiratoire, déterminisme génétique, système de défense immunologique. Ce sont des polymères d'acides aminés reliés entre eux par une liaison peptidique qui résulte de la formation d'une fonction amide entre la fonction acide d'un premier acide aminé et la fonction amine d'un deuxième (figure II.8).

Ici, le motif n'est pas répété selon une courte période, mais on observe des suites variées d'acides différents. Même limité à 20, le nombre de combinaisons est fantastique car le nombre d'acides qui constituent la protéine est lui-même considérable entraînant une grande variété de protéines existantes [8].

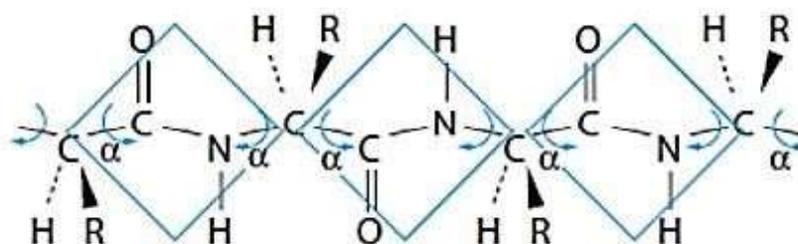


Figure 2.8. Représentation des enchaînements des fonctions amides des protéines [8]

Les protéines telles que la caséine du lait ou encore le gluten de blé sont très utilisés en tant que bio polymères. Ces protéines interviennent ainsi dans la formulation d'adhésifs ou de peintures et sont à la base de matériaux (rigides ou souples) présentant des propriétés barrières à l'oxygène et au gaz carbonique non négligeables mais très perméables à l'humidité. Ainsi la caséine, qui se transforme aisément en film a été utilisée pour la fabrication de films transparents, flexibles, inodores et incolores. La gélatine est également à la base de nombreux films dont l'utilisation principale est la fabrication de tablettes et de capsules pour l'industrie

pharmaceutique. L'inconvénient majeur de l'utilisation des protéines comme matériaux biopolymères réside dans le prix de revient élevé des matériaux résultants [8].

2.2.4. Les polyphénols

Les polyphénols(PP) sont des produits du métabolisme secondaire des plantes, largement distribués possédant plusieurs groupements phénoliques, avec ou non d'autres fonctions et comportant au moins 9000 structures connues différentes allant de molécules phénoliques simples de bas poids moléculaire tels que, les acides phénoliques à des composés hautement polymérisés comme les tannins.

Ils font partie intégrante de l'alimentation humaine et animale. Ces corps jouent un rôle fondamental car sont des éléments importants de qualités sensorielles (couleur et caractères organoleptiques) et nutritionnelles des végétaux.

L'activité antioxydante des polyphénols est reconnue et pourrait expliquer leur rôle potentiel dans la prévention de plusieurs maladies associées au stress oxydatif, telles que le cancer, les maladies cardiovasculaires et neurodégénératives [11].

a. Structures chimiques et classification

Les polyphénols sont classés en différents groupes en fonction du nombre de noyaux aromatiques qui les composent et des éléments qui les relient.

On distingue les phénols simples, les flavonoïdes, les lignanes et les stilbènes. En plus de cette diversité, les phénols sont présents naturellement sous forme conjuguée : avec des sucres, des acides organiques, entre eux [11].

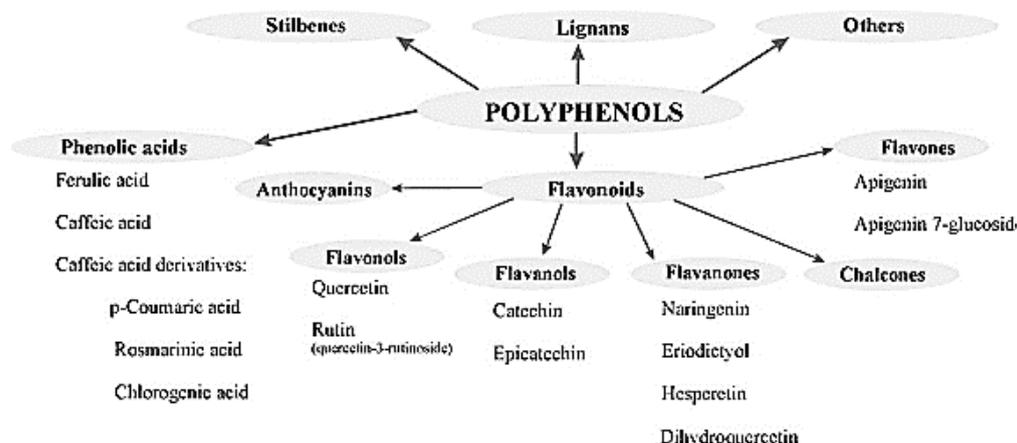


Figure 2.9. Classification des polyphénols avec exemples pour chaque classe [11].

b. Biosynthèse

Les polyphénols sont synthétisés par deux voies biosynthétiques [11] :

- Celle de l'acide shikimique, qui conduit après transamination et désamination, aux acides cinnamiques et à leurs nombreux dérivés tels que les acides benzoïques ou les phénols simples.
- Celle issue de l'acétate, qui conduit à des poly β -Co esters (poly acétates) de longueur variable menant par cyclisation à des composés polycycliques tels que les dihydroxy-1,8 anthraquinones ou les naphtoquinones.

c. Effets biologiques des polyphénols

Les composés poly-phénoliques sont d'ailleurs de plus en plus utilisés en thérapeutique. De nombreux travaux suggèrent que les polyphénols participent à la prévention des maladies cardio-vasculaires.

Les polyphénols sont associés à de nombreux processus physiologiques dans la qualité alimentaire, impliqués lorsque la plante est soumise à des blessures mécaniques. La capacité d'une espèce végétale à résister à l'attaque des insectes et des microorganismes est souvent corrélée avec la teneur en composés phénoliques [11].

Ces composés montrent des activités anti oxydantes, anti carcinogènes, antiinflammatoires, antiathérogènes, anti thrombotiques analgésiques, antibactériennes, antiviraux, anti-allergènes [11].

2.3. Biopolymères synthétiques

2.3.1. Le polyvinyl alcool (PVA)

La modification chimique est le seul moyen d'obtenir des matériaux dont le monomère n'existe pas tel que l'alcool polyvinylique $-(CH_2 - CH - OH)_n-$ (PVA) qui est obtenu par hydrolyse alcaline (soude, potasse) de l'acétate de polyvinyle $-(CH_2 - CH - OAc)_n-$.

Les fonctions acétates du poly (acétate de vinyle) sont ensuite hydrolysées à divers degrés afin de produire le PVA.

Les unités vinyles acétates étant hydrophobes et les unités vinyles alcools étant hydrophiles, le PVA présente du comportement amphiphile, d'où son rôle comme surfactif dans la stabilisation de vecteurs colloïdaux. Il possède comme tous les polymères une masse molaire moléculaire très importante [4].

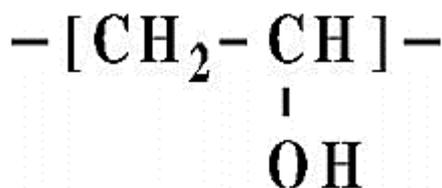


Figure 2.10. Structure chimique de l'alcool polyvinylique [4]

2.3.1.1. Synthèse

1^{ère} étape : polymérisation de monomère d'acétate de vinyle

L'acétate de vinyle comme l'acide acrylique ne peut se polymériser qu'avec une réaction en chaîne ou plutôt radicalaire ainsi on obtient le PVAc

2^{ème} étape : hydrolyse de PVAc

A 40 °C en solution alcoolique (méthanol) en présence de catalyseur acide (sulfurique), Le processus de l'hydrolyse est basé sur le remplacement partiel des groupements d'ester en acétate de vinyle avec groupement d'hydroxyde [4].

2.3.1.2. Propriétés

L'alcool polynilyque est un excellent candidat pour la formation de films adhérents. Il est résistant à l'attaque de solvants et de graisses. Il possède l'énorme avantage, pour une utilisation industrielle, d'être non toxique et inodore. En revanche, ce polymère est sensible à l'humidité. L'absorption de molécules d'eau peut solubiliser en partie le polymère et ainsi modifier les propriétés mécaniques du composé. Le PVA ne résiste pas aux températures supérieures à 220°C [4].

2.3.1.3. La dégradabilité

La dégradabilité du PVA peut être considérée sous deux aspects :

Un négatif : c'est celui de la dégradation thermique.

Un second aspect : plus positif concerne la biodégradabilité ; en effet le PVA est le seul polymère vinylique réellement biodégradable puisqu'il se transforme totalement en CO₂ et H₂O, ceci sous l'effet de multiples bactéries selon un mécanisme complexe [4].

2.3.1.4. Utilisation

L'alcool polyvinylique est souvent utilisé dans les colles et dans la peinture. Le PVA est aussi utilisé comme agent épaississant et agent stabilisateur pour la polymérisation en émulsion et pour d'autres dispersion aqueuses (cosmétique, produit pharmaceutique),

Une des applications les plus importante est son utilisation comme ensimage des fils textiles pour la filature et le tissage, et comme apprêt pour l'encollage des tissus.

Le PVA est utilisé en mélange avec l'amidon pour la fabrication de colles pour papier, tissus...etc. ou encore dans l'agroalimentaire pour ses propriétés de conservation.

L'alcool polyvinylique utilisé sous forme plastique : Dans ce cas il est toujours plastifié, en général par du glycérol

Les tuyaux de PVA sont utilisés en raison de leur insensibilité aux hydrocarbures et à la plupart des solvants organiques

Des fils et des crins de PVA sont utilisés en chirurgie. Les fils peuvent aussi être traités par le formol qui les insolubilise en formant des groupements acétal. On obtient un textile artificiel très intéressant, qui possède une forte absorption d'eau, comparable à celle des fibres cellulosiques, une excellente résistance à l'abrasion et une bonne ténacité [4].

2.3.2. l'acide polylactique (PLA)

2.3.2.1. Définition et production du PLA

L'acide poly lactique (PLA) est un polyester aliphatique, linéaire et biodégradable, produit à partir d'acide lactique (monomère de base). Ce monomère a deux isomères optiques L et D [3].

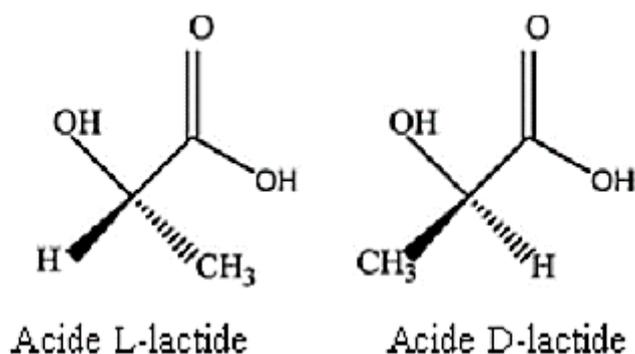


Figure 2.11. Les monomères optiques de l'acide lactique [3]

L'acide lactique peut être dérivé de la fermentation de différents polysaccharides naturels, principalement le glucose extrait de l'amidon de maïs. Il peut aussi être obtenu par voie pétrochimique. Cependant, la fermentation est plus respectueuse de l'environnement, d'où sa large utilisation depuis les années 1990. Il existe deux principales voies pour produire le PLA à partir de l'acide lactique [3] :

- **Polymérisation directe par condensation de l'acide lactique :**

Elle consiste en l'élimination de l'eau, l'utilisation de solvant sous vide et à température élevée. En plus de cela, elle nécessite des réacteurs relativement grands et conduit à une coloration et une racémisation accrue. Elle ne peut produire que des polymères de bas ou moyen poids moléculaire.

- **Polymérisation par ouverture de cycle en utilisant un intermédiaire lactide :**

Un pré-polymère de faible poids moléculaire est d'abord produit par élimination de l'eau dans des conditions douces et sans utilisation de solvant. Un dimère cyclique intermédiaire, le lactide, est alors produit par dépolymérisation catalytique de ce pré polymère. Le monomère

lactide est en outre soumis à une polymérisation par ouverture de cycle en absence de solvant pour produire le PLA.

Il est à mentionner qu'un processus biologique complet pour la production du PLA et de ses copolymères à parti de ressource renouvelables a été récemment développé par fermentation directe grâce à des bactéries [3].

2.3.2.2. Propriétés

Le PLA est un polyester aliphatique, de structure linéaire, biodégradable et thermoplastique. Il possède aussi des propriétés particulières de biocompatibilité.

Le PLA se transforme suivant toutes les techniques disponibles en plasturgie. Cependant, comme tous les polyesters, le PLA est sensible à la conjugaison de l'humidité et de la température [18].

Le PLA présente les propriétés applicatives suivantes :

- Une rigidité importante ;
- De très bonnes propriétés optiques en termes de transparence et de brillance ;
- De bonnes propriétés barrière aux graisses, aux huiles et aux arômes ;
- Un niveau de perméabilité à la vapeur d'eau intermédiaire qui permet d'avoir un niveau de respirabilité qui peut être utilisé dans l'emballage des légumes prêts à consommer ;
- des propriétés de barrière aux gaz (O_2 , CO_2) qui lui permet d'être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion [18] ;

2.3.2.3. Caractéristiques et applications

Les caractéristiques du PLA font de lui un polymère très demandé et employé dans divers domaines. Parmi ses caractéristiques [3] :

- Disponibilité et faible coût.
- Écologique : il est biodégradable, recyclable et compostable.

CHAPITRE 2 LES BIOPOLYMERES ISSUS DES RESSOURCES RENOUVELABLES

- Biocompatible : les produits de sa dégradation ne sont pas toxiques.
- Économie d'énergie : sa production nécessite 25-55% moins d'énergie que les polymères issus de la pétrochimie et peut être encore réduite de 10%.

Grâce à sa biorésorbabilité et sa biocompatibilité dans le corps humain, le PLA a été utilisé pour les sutures résorbables et les appareils prostatiques. Son application est surtout remarquable dans le domaine de l'emballage. Ce biopolymère a un fort potentiel de développement [3].

CHAPITRE 3
LES BIOPOLYMERES
D'ORIGINE
BACTERIENNE

3.1. Introduction

Les polyesters naturels, produits par une grande variété de bactéries en tant que réserve énergétique intracellulaire, ont reçu une attention toute particulière en tant que biopolymères.

Ces bio polyesters, des polyhydroxyalcanoates (PHA) sont issus de la fermentation par des bactéries (biotechnologie), dont le polyhydroxybutyrate (PHB) et le polyhydroxybutyrate-valérate (PHBV) sont les plus communs.

Ces polyesters proviennent du mécanisme de survie de certains microorganismes qui les conservent et les accumulent comme source d'énergie et de carbone. Ces réserves sont de microscopiques inclusions à l'intérieur des cellules.

Des recherches ont démontré que les propriétés des PHBV sont parfois similaires à celles du polypropylène (PP). Ses bonnes propriétés barrières aux gaz peuvent entre autres mener à des applications pour les emballages alimentaires.

Les bioplastiques issus des microorganismes n'occupent qu'une faible place dans le marché de l'emballage en ne représentant que 2.4 % des parts de marché selon Smithers Pira (Pierce, 2011). Un des grands fabricants de PHA est Metabolix, compagnie fondée en 1992 et dont le siège social est au Massachusetts, avec sa gamme de bioplastiques compostables Mirel.

Les ressources renouvelables nécessaires à leur production sont du sucre dérivé du maïs ou d'autres éléments de la biomasse comme des sucres lignocellulosiques provenant de cultures énergétiques [5].

3.2. Les PHB ou polyhydroxybutyrates

Le Polyhydroxybutyrate (PHB) est un polyhydroxyalcanoate (PHA), un polymère appartenant à la classe des polyesters qui sont d'intérêt que les plastiques bio-dérivés et biodégradables [19].

Le PHB est produit par des micro-organismes (tels que *Ralstonia eutrophus*, *Methylobacterium rhodesianum* ou *Bacillus megaterium*), en réponse à des conditions de stress physiologique ; essentiellement des conditions dans lesquelles les éléments nutritifs sont limités. Le polymère est essentiellement un produit de l'assimilation du carbone (à partir de glucose ou de l'amidon) et est employé par des micro-organismes comme une forme de

molécule de stockage d'énergie pour être métabolisé lorsque les autres sources d'énergie commune ne sont pas disponibles. La biosynthèse microbienne du PHB commence par la condensation de deux molécules d'acétyl-CoA pour donner l'acétoacétyl-CoA, qui est ensuite réduite à hydroxybutyryl-CoA réductase.

Ce dernier composé est ensuite utilisé comme monomère pour la polymérisation du PHB. Les granules de PHA sont ensuite récupérés par dissociation des cellules [20].

3.2.1. Propriétés

- Insoluble dans l'eau et relativement résistants à la dégradation hydrolytique. Ceci différencie le PHB de la plupart des autres matières plastiques biodégradables actuellement disponibles, qui sont soit solubles dans l'eau ou sensibles à l'humidité.
- Bonne perméabilité à l'oxygène.
- Bonne résistance ultra-violette mais une faible résistance aux acides et aux bases.
- Soluble dans le chloroforme et d'autres hydrocarbures chlorés.
- Biocompatibles et est donc adapté pour les applications médicales.
- Point de fusion 175 °C., et température de transition vitreuse 2 °C.
- Résistance à la traction 40 MPa, proche de celle du polypropylène.
- Coule dans l'eau (alors que les flotteurs en polypropylène), ce qui facilite sa biodégradation anaérobie dans les sédiments.
- Non toxique et moins « collant » lorsqu'il est fondu, ce qui en fait potentiellement bon un matériel pour les vêtements à l'avenir [21].

3.2.2. Applications

Les PHB sont essentiellement utilisés pour le développement de dispositifs médicaux implantables pour les soins dentaires, orthopédique, chirurgie hernioplastie et de la peau.

Les nouveaux systèmes de libération prolongée du médicament antiprolifératif et de médicament anti-inflammatoire à base des films de PHB

Développement de systèmes thérapeutiques de délivrance de médicaments soutenue sur la base de microsphères et microcapsules de PHB. Le PHB peut être utilisé pour des systèmes d'enzyme soutenue activateurs ou inhibiteurs de libération de produits pour le développement des modèles physiologique [22].

CHAPITRE 4
LES POLYMERES
BIODEGRADABLES
ISSUS DE LA
PETROCHIMIE

4.1. Introduction

Les bioplastiques de cette catégorie sont fabriqués à partir d'origine fossile. Ils ne proviennent donc pas de ressources renouvelables mais sont biodégradables. On peut classer ces bioplastiques en trois groupes : les polycaprolactones (PCL), les polyesteramides (PEA) et différents copolyesters aromatiques ou aliphatiques (Avérous, 2007).

Les copolyesters aromatiques et aliphatiques représentent 6.7 % du marché de l'emballage selon Smithers Pira. C'est un copolyester biodégradable qui convient particulièrement bien à la fabrication de pellicules pour des secteurs comme l'emballage. Il peut également être couché sur du papier. La figure VI.1. présente des exemples d'applications [5].



Figure 4.1. Emballages de fruits et légumes avec l'Écoflex de BASF [5]

4.2. La polycaprolactone PCL

La polycaprolactone (PCL)¹ est un polyester biodégradable. Il peut être préparé soit par polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone en utilisant une variété anioniques, cationiques et de coordination des catalyseurs (Aluminium Isopropoxyde) ou via une connexion polymérisation radicalaire par ouverture de cycle de 2-méthylène-1-3-dioxépane [23].

La PCL est un polymère semi-cristallin hydrophobe ; sa cristallinité tend à diminuer avec l'augmentation de sa masse moléculaire. La bonne solubilité du PCL, son faible point de fusion (59-64 °C) et sa compatibilité a stimulé des recherches approfondies sur son application potentielle dans le domaine biomédical.

Il trouve une application basée sur son caractère biodégradable dans des domaines tels que la libération contrôlée de médicaments. La PCL est largement utilisé aussi comme plastifiant solide de PVC ou polyuréthane, les emballages souples compostable, etc. La **figure IV.2** donne la structure chimique de ce polyester [23].

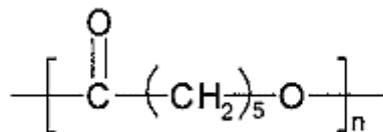


Figure 4.2. Structure chimique de polycaprolactone PCL [23]

Des qualités commerciales différentes sont produites par Solvay (CAPAw), par Union Carbide (Tonew) et par Daicel (Celgreenw). Tokiwa et Suzuki ont discuté de l'hydrolyse du PCL et de la biodégradation par des champignons. Ils ont montré que PCL peut être facilement dégradé par voie enzymatique. Selon Bastioli, la biodégradabilité peut être clairement revendiquée, mais pour l'hydrolyse le taux est très faible.

La présence d'amidon peut augmenter de manière significative le taux de la biodégradation de PCL [23].

4.3. les polyesteramides

Les polyester amides ont été industriellement obtenus à partir de la Co polycondensation des monomères de polyamide et de l'acide adipique. Bayer avait développé différentes qualités commercialisées sous le nom de BAK, mais leur production a cessé en 2001. La **Figure 4.2** et le **Tableau 4.1** montrent, respectivement, la structure chimique et les propriétés de ce polyester [23].

Il est le polyester, qui présente la composante polaire la plus élevée. Il montre une bonne compatibilité avec les autres produits polaires, par exemple, des composés amylics. D'autre part, il présente la perméabilité la plus élevée à l'eau (voir le tableau 4.1).

Actuellement, l'impact environnemental de ce copolymère est encore ouvert à la discussion. Il a été montré que ce polyester biodégradable présente après compostage un impact écotoxicologique négatif [23].

IV.4. Copolyesters Aliphatiques

Un grand nombre de copolyesters aliphatiques sont des copolymères biodégradables à base de ressources pétrolières. Ils sont obtenus par la combinaison de diols tels que le 1,2-éthanediol, le 1,3-propanediol, ou le 1,4-butanediol et l'acide dicarboxylique : adipique, sébacique, succinique.

Showa Highpolymer (Japon) a développé une large gamme de polybutylène succinate (PBS), obtenu par polycondensation de 1,4-butanediol et d'acide succinique. Le polybutylène succinate / adipate (LNPP), présenté à la Figure VI.4, est obtenu par addition d'acide adipique.

Ces copolymères sont commercialisés sous le nom Bionolle. Le **Tableau 4.1** montre les propriétés de ce polymère [23].

Tableau 4.1. Propriétés physiques et mécaniques de certains polyesters biodégradables [23].

	PCL Solway (CAPA 680)	PEA Bayer (BAK 1095)	PBSA Showa (Bionolle 3000)
Densité	1.11	1.07	1.23
Point de fusion (°C)	65	112	114
La transition vitreuse (°C)	-61	-29	-45
Cristallinité (%)	67	33	41
Allongement à la rupture (%)	>500	420	>500
Contrainte de traction à la rupture (MPa)	14.1	17	19
Minéralisation ou biodégradation ^a (%)	100	100	90
Perméabilité à l'eau WVTR à 25°C (g / m ² / jour)	177	680	330
Tension de surface (γ) (mN / m)	51	59	56

^a: A 60 jours de compostage contrôlé selon la norme ASTM 5336.

CONCLUSION GENERALE

Les biopolymères émergents sur le marché sont aujourd'hui ceux à base d'amidon et d'acide lactique avec un développement important au niveau des recherches tant pour l'amélioration de leurs propriétés que l'effort de diminution de coût. Les performances techniques de ces biopolymères, du moins certaines, ont été critiquées dans des applications spécifiques. La perméabilité aux gaz et l'instabilité à la température les handicapent dans des applications comme les emballages à atmosphère contrôlée. Ce frein devrait être provisoire et la technologie et la science disponibles actuellement apporteront rapidement les solutions.

Si les coûts des produits à base renouvelable sont aujourd'hui généralement supérieurs par rapport à ceux à base de pétrole, les biopolymères sont sans aucun doute déjà compétitifs dans les applications à haute valeur ajoutée comme le domaine médical, l'électronique ou l'informatique. La hausse du coût du pétrole pourrait toutefois faire diminuer progressivement cet écart de prix.

Dans le domaine des applications de commodité à faible valeur ajoutée telles que les emballages, la recherche de fonctionnalités spécifiques pour des « emballages intelligents » serait un créneau à développer. D'autres propriétés spécifiques sont également à exploiter. Par exemple, le fait que les biopolymères présentent diverses fonctions chimiques susceptibles d'interagir avec d'autres molécules, pourrait être mis à profit pour élaborer de nouveaux matériaux. Ceci pourrait ainsi apporter de nouvelles opportunités d'applications dans le domaine de l'agriculture.

Le succès du développement de ces marchés de niche dépendra de l'organisation de la chaîne d'approvisionnement et la recherche de nouvelles applications. La place importante que pourraient avoir les biopolymères dans les prochaines années n'est plus irréaliste. La potentialité est bien réelle et les prévisions sont optimistes et favorables.

Les bio-polymères constituent une bonne alternative en termes de respect de l'environnement en vue de remplacer les plastiques conventionnels par des matériaux capables de se dégrader après leur utilisation sans aboutir à une augmentation de la teneur en CO₂ atmosphérique.

Références bibliographiques

- [1] Matériaux polymères biodégradables et applications, Note de Synthèse II, Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques Hilaire BEWA, 2006.
- [2] forumdechets.ch - Tout savoir sur la diminution et la gestion des déchets.html
- [3] F. BenDhieb « Développement et caractérisation de films biodégradables à base d'acide poly lactique et de chitosane » Mémoire maîtrise en génie chimique, maître es science, Université LAVAL, (2014)
- [4] F. BADAOUÏ « Comportement rhéologique de solutions de biopolymères. Application au Chitosane, au Poly (vinyle alcool) et à leurs Mélanges », mémoire de magister, université de Boumerdes (2012)
- [5] R. Lapointe « BIoplastiques biodégradable, compostables et biosourcés pour les emballages alimentaires », Essai présenté au Centre Universitaire de Formation en Environnement en vue de l'obtention du grade de maître en Environnement (M.Env). Université de Sherbrooke, Canada (6 septembre 2012)
- [6] S. CHAOUI « Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale », thèse doctorat, université de Sétif
- [7] magzym.emonsite.com/medias/files/mylene-nathalie-plastique-biodegradable.doc
- [8] N. MOKRANI « Préparation et étude du comportement de membranes bio polymères alginate de sodium/chitosane », mémoire de magister, université de Boumerdes (2013)
- [9] <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2009/biopolymere-emballage.htm>
- [10] <http://tpe-bioplastique.e-monsite.com/pages/tpe/avantages-et-inconvenients-des-bioplastiques.html>
- [11] formule Verte, le magazine des matières premières et des ingrédients renouvelables, N° 3, octobre 2010
- [12] D. RUTOT, P. DUBOIS « Les (bio)polymères biodégradables : l'enjeu de demain ? », Service des Matériaux Polymères et Composites, Centre de Recherche Materia Nova, Université de Mons-Hainaut (juin 2004)
- [13] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Cellulose#Applications.html>

- [14] <http://www.habibateco.com/cellulose.php>
- [15] C. BONDUELLE « Hétérocycles Oxygénés : Synthèse, Réactivité et Application à la Préparation de Polymères Biodégradables », thèse doctorat, université de Toulouse (2008)
- [16] J. Desbrières « chitine et chitosane », l'actualité chimique - novembre-décembre 2002
- [17] A. MANALLAH « Activités antioxydante et anticoagulante des polyphénols de la pulpe d'olive *Olea europaea* L. », mémoire magister, université de Sétif (2012).
- [18] J-L. WERTZ « L'amidon et le PLA : deux bio-polymères sur le marché », Note de synthèse 28 janvier 2011
- [19] F-W. Lichtenthaler "Carbohydrates as Organic Raw Materials" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2010, Wiley-VCH, Weinheim.
- [20] ckermann, Jörg-uwe; Müller, Susann; Lösche, Andreas; Bley, Thomas; Babel, wolfgang (1995). "Methylobacterium rhodesianum cells tend to double the DNA content under growth limitations and accumulate PHB". *Journal of Biotechnology* 39 (1): 9–20
- [21] N. Jacquel "Solubility of polyhydroxyalkanoates by experiment and thermodynamic correlations". *AIChE J.* 53 (10) (2007)
- [22] A.P. Bonartsev « Biosynthesis, biodegradation, and application of poly(3-hydroxybutyrate) and its copolymers - natural polyesters produced by diazotrophic bacteria », *Communicating Current Research and Educational Topics and Trends in Applied Microbiology* A. Méndez-Vilas (Ed.) (2007)
- [23] L. AVEROUS « Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review », *JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE, Part C—Polymer Reviews*, Vol