

Bioplastiques : les polymères biosourcés

Fiche **QUESTIONS SUR...** n° 06.06.Q05

avril 2023

Mots clés : polymère - biosourcé - chimie - biotechnologie - glucose - lipide

Le paysage s'est complexifié avec l'apparition des polymères biosourcés. Cet ensemble regroupe les polymères dont les monomères constitutifs sont biosourcés (fragments de lignine, produits de fermentation ou modification chimique d'oses, de glycérol ou de lipides ou fermentation d'oses ou de glycérol) et ensuite polymérisés par des mécanismes chimiques classiques.

Leurs filières technologiques comprennent une extraction-fractionnement-purification aboutissant à des molécules plateformes (glucose, fructose, glycérol et acides insaturés), une modification chimique suivie d'une polymérisation, une mise en forme finale avec une formulation des additifs voire d'autres polymères et une fin de vie, comprenant plusieurs voies très contrastées. Seuls les polyhydroxyalcanoates (PHB, PHBV, PHH) et le pullulan sont obtenus directement par fermentation du glucose. Les mélanges PHV/PHB et PHB/PHH sont thermoplastiques lorsqu'ils sont fondés sur des chaînes courtes et des élastomères avec des chaînes moyennes.

Qu'appelle-t-on "biosourcé" ?

Les matériaux fondés sur des associations de monomères (dont au moins un biosourcé) donnent des éléments avec un caractère partiel biosourcé ; ce caractère est mesuré à partir du pourcentage de carbone d'origine biologique sur l'ensemble des atomes de carbone (EN 16785-1, 2016, EN 16640, 2017) avec les normes ISO 16620 et ASTM D6866-20. Pour être considéré comme biosourcé, un sac d'emballage doit voir une teneur minimale en matière biosourcée de 40 % depuis 2018, avec une perspective à 60 % en 2025.

La *Figure 1* recense les principaux polymères biosourcés produits actuellement hors glucose. Les molécules de départ dérivent des lipides (acides gras et glycérol), et de la lignocellulose (dérivés de la lignine).

Monomère(s) issu(s) de la biomasse	Molécule plateforme par transformation chimique	Molécule plateforme par seconde transformation	Polymère(s)
acide gras insaturé et hydroxylé	acide sébacique, acide 11-aminodécanoïque, acide azélique	-	polyamides, polyanhydride, copolyesters, Nylon 11, polyamide ou 11 ou rilsan B
glycérol	- épichlorohydrine - propylène glycol (1,2-propanediol) - acroléine - carbonate de glycérol	- acide acrylique	polyéther, polyesters, polyuréthanes sans isothiocyanate, résines alkyde
fructose	HMF 5-hydroxyméthyl furfural	- caprolactone - FCDA, acide 2, 5 - furandicarboxylique FCDA	- polyester PCL polycaprolactone, nylon 6.6 - copolymère bifuranique - PEF avec MEG
lignines	lignosulfonates, lignine kraft	-	- résines phénoliques, polyuréthanes - résine époxy - fibres carbone

Figure 1 : Voies chimiques de transformation des acides gras insaturés, du glycérol, du fructose et des dérivés de la lignine pour aboutir par une technologie finale chimique à des polymères biosourcés.

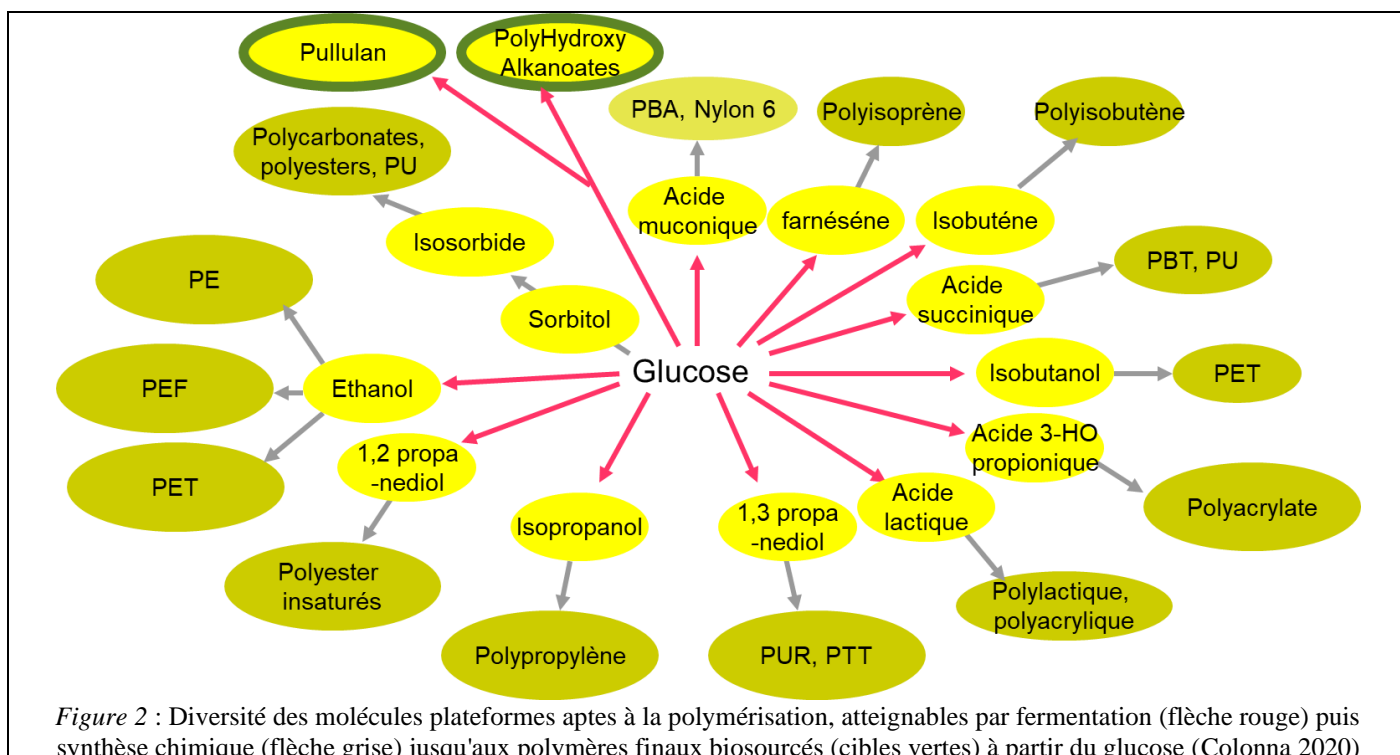
Les biomasses mobilisables sont de ce fait des oléagineux, des céréales et des plantes pérennes (arbre, canne à sucre). Les acides gras, le glycérol et les dérivés de la lignine sont traités par des voies exclusivement chimiques.

En revanche, le glucose connaît une explosion de ses formes dérivées par l'hydrogénation en sorbitol et les fermentations, enrichie par la biologie de synthèse (*Figure 2* en page 2). Le sorbitol conduit à

[page 1](#) Fiche consultable sur le site internet www.academie-agriculture.fr onglet "**Publications**" puis "**Table des matières des documents de l'Encyclopédie**".

Reproduction autorisée sous réserve d'en citer la provenance

l'isosorbide, molécule plateforme conduisant à des polycarbonate (PC), des polyesters, polytéréphtalate de triméthylène ou polytriméthylène téréphtalate, polytéréphtalate de butylène et d'éthylène. Les industries amont capables de fournir les substrats de fermentation sont l'amidonnerie et la sucrerie.



Complémentarité des technologies biologiques et chimiques

Ce chapitre illustre la complémentarité entre les technologies biologiques (dont la fermentation), et des technologies chimiques, pour l'obtention de polymères. Cinq polymères sont accessibles uniquement à partir de monomères biosourcés : des polyesters à base d'acide gras (acide azélaïque à partir d'acide oléique), le polyamide 11 à partir de l'acide ricinoléique, des structures spécifiques d'acide polylactique, le polybutylène succinate PBS, le polyéthylène furanedicarboxylate PEF et tous les dérivés de l'isosorbide (polyester, polycarbonate et polyuréthane).

Une voie originale d'obtention de polyisoprène a été développée à partir du glucose fermenté en éthanol, ce dernier étant ensuite chimiquement transformé en butadiène.

Des perspectives sont ouvertes par l'identification de nouveaux monomères susceptibles d'être mis en œuvre dans des structures biomimétiques, comme l'extension du concept de cutine, substance qui est le composant principal de la cuticule recouvrant les feuilles des végétaux. Ce film étanche, propre aux végétaux terrestres, limite les pertes d'eau et protège les plantes contre les insectes et divers pathogènes, avec une biodégradabilité équivalente à celle de la lignine. Sa particularité est d'être un polyester, formé par copolymérisation extracellulaire d'acides gras à longue chaîne, 16 ou 18 atomes de carbone (C), avec des groupements hydroxyle ou époxy. La présence de ces différentes fonctions carboxyle, époxy et hydroxyle permet l'établissement de structures dendritiques. L'orientation des capacités fermentaires vers ces acides gras hautement fonctionnels (sans oublier la cutine-polymérase) permettrait de créer de nouveaux revêtements sur les bioplastiques.

Quand la biotechnologie est plus fine que la chimie

Une complication supplémentaire apparaît avec la possibilité d'obtenir le même monomère par voie pétro- ou voie fermentaire. La complémentarité chimie-biotechnologie est ainsi observée dans le procédé de production de l'acide polylactique (PLA) résultant de la polymérisation de l'acide lactique ; ce dernier peut être obtenu par synthèse à partir d'acétaldéhyde sous la forme d'un mélange des deux énantiomères : (R)-acide lactique ou D(-)-acide lactique, (S)-acide lactique ou L(+)-acide lactique. La polymérisation du mélange des formes D et L avec une séquence atactique aboutit à un polymère amorphe ayant une transition vitreuse de l'ordre de ≈ 55 °C. L'acide lactique L peut être obtenu aussi par fermentation du glucose.

Des mélanges des PLLA et PDLA isotactiques conduisent à des complexes à température de fusion de l'ordre de 230 °C. Il est alors possible de moduler les propriétés physico-chimiques des mélanges finaux par mélange des origines pétro- et biosourcées d'acide lactique. Tous seront biodégradables. Le PLA a des applications dans les emballages, y compris la vaisselle à usage unique et les fibres textiles. Toutefois ses propriétés mécaniques sont insuffisantes pour lui ouvrir les domaines électriques et électroniques.

La substitution de polymères pétrosourcés

Le PHB poly(3-hydroxybutyrate) est similaire au polypropylène PP, avec des bonnes propriétés barrière à l'eau et aux molécules aromatiques.

Les PBS et les mélanges PLA-polysuccinate de butyle PBS ont trouvé des applications en agriculture, forêts et le secteur de la construction.

Le PE biosourcé remplace en drop-in¹ le PE pétrosourcé dans toutes ses applications.

Le polyéthylène téréphtalate PET est un plastique en cours de transition. Sa synthèse requiert de l'éthylène glycol EG et de l'acide téréphtalique TPA. La substitution par de l'éthylène glycol biosourcé est facile à partir de l'éthylène biosourcé. Le choix d'un TPA biosourcé est possible, mais moins aisée techniquement, expliquant que des formulations seulement biosourcés par l'EG soient disponibles aujourd'hui. Le PET présente une particularité lors de son recyclage chimique. La dépolymérisation, ou recyclage chimique, est obtenue classiquement par pyrolyse. Dans la technologie Carbios, le PET est dépolymérisé par voie biotechnologique (97 % en 24 heures, avec des estérases et protéases), puis repolymérisé ouvrant la voie à un nombre infini de recyclages.

Il est important de souligner l'apport de la biologie de synthèse dans l'éventail des molécules issus de la fermentation du glucose. La production d'isobutène et de farnésène est maintenant industrielle. Au-delà de la prouesse technologique d'avoir une production microbienne de ces molécules, il faut souligner que ces procédés illustrent la compétition entre deux voies biologiques. *Artemisia annua* est une plante dont la production est instable en raison de l'influence des facteurs climatiques variables sur la productivité annuelle ; le passage à une production microbiologique permet de stabiliser son niveau de production.

Tous ces nouveaux bioplastiques, une fois produits, font appel à des technologies maîtrisées avec des plastiques pétrosourcés.

Le choix d'une source biologique a-t-elle un impact drastique sur les émissions de GES ?

La substitution de source carbone fossile par une source carbone biologique repose sur l'idée que la source biologique a un impact sur les émissions de gaz à effet de serre (GES) inférieur à celui des mêmes structures d'origine fossile. Ces polymères biosourcés peuvent présenter un avantage majeur, la réduction de GES sur les étapes de production des monomères, jusqu'à 40 % pour le nylon. Pour une molécule considérée, cette réduction des émissions de GES dépend des sources de biomasse (amidon de maïs, saccharose de canne, lignocellulose), avec des réductions allant de 10 % à 120 %. Des réductions d'émissions supérieures à 100 % s'expliquent par le recours à des plantes lignocellulosiques dont la croissance s'accompagne d'une forte séquestration de carbone organique dans le sol, comme pour les biocarburants.

En considérant le PLA et le PE basse densité – qui sont substituables pour des usages en emballage – le PLA a une empreinte de 2,1 kg CO₂/kg polymère, inférieure à celle du LDPE. Le PLA et le PE biosourcés satisfont cette règle, à l'inverse du PHB. Le point clé est la source de biomasse mise en œuvre, le *switchgrass* (ou panic érigé) donnant de meilleurs résultats que le maïs. Le PBS biosourcé se révèle compétitif par la moindre consommation énergétique lors de la fermentation pour obtenir l'acide succinique, comparativement à la synthèse électrochimique pétrosourcée.

Dans le contexte nord-américain, plusieurs molécules biosourcées (lactate d'éthyle, acide lactique, propanediol 1,3, butanediol 1,4, isobutanol, polyéthylène, acide succinique, éthylène, acide acrylique, propylène glycol), étudiés finement, présentent un avantage par une importante réduction des émissions de GES comparativement aux mêmes molécules obtenues par voie pétrosourcée.

¹ Un polymère *drop-in* peut se substituer, en partie ou en totalité, au polymère d'origine fossile sans impact opérationnel (pas de modification des infrastructures).

Ces valeurs encourageantes méritent d'être confortées par des expérimentations conduites dans les conditions représentatives des échelles agricoles et industrielles.

La pertinence de ces comparaisons est renforcée sous deux conditions :

- elles sont exprimées sur une base pondérale (kg CO₂/kg polymère), alors qu'elles devraient être réalisées aussi sur une base d'une même unité fonctionnelle d'usage (sac, boîte...), pour intégrer les performances spécifiques et la masse volumique des polymères ;
- elles ne prennent pas assez en compte la fin de vie des objets (EoL = end of life), elles même dépendant des contextes locaux.

Paul COLONNA, membre de l'Académie d'Agriculture de France

Ce qu'il faut retenir :

- Différents polymères biosourcés sont synthétisables à partir de monomères biosourcés, certains n'étant pas atteignables par la voie pétrosourcée.
- Les principales sources moléculaires de biomasse sont les acides gras, le glycérol et le glucose.
- Des possibilités de procédés alternatifs de polymères pétrosourcés à partir de monomères biosourcés sont apparues.
- Les recherches en cours sont renforcées par des ruptures ouvertes par la biologie de synthèse par fermentation du glucose.

Pour en savoir plus :

- P. COLONNA : *La Chimie Verte*. Coordonnateur Ed. Tec&Doc., 530p., 2006
- S. BAUMBERGER : *Chimie verte et Industries Agro-Alimentaires - Vers une bioéconomie durable*. Pub. Lavoisier, 2020.
- E. DE JONG, H. STICHNOTHE , G. BELL et H. JORGENSEN : *Biobased chemicals, A 2022 Update*. ISBN 978-1-910154-69-4, 2020
- V. SIRACUSA et I. BLANCO : *Bio-Polyethylene (Bio-PE), Bio-Polypropylene (Bio-PP) and Bio-Poly(ethylene terephthalate) (Bio-PET): Recent Developments in Bio-Based Polymers Analogous to Petroleum-Derived Ones for Packaging and Engineering Applications*. *Polymers* 2020, 12, 1641; doi:10.3390/polym12081641