

Bioplastiques : focus sur le polylactide



Violette Ducruet
Sandra Domenek

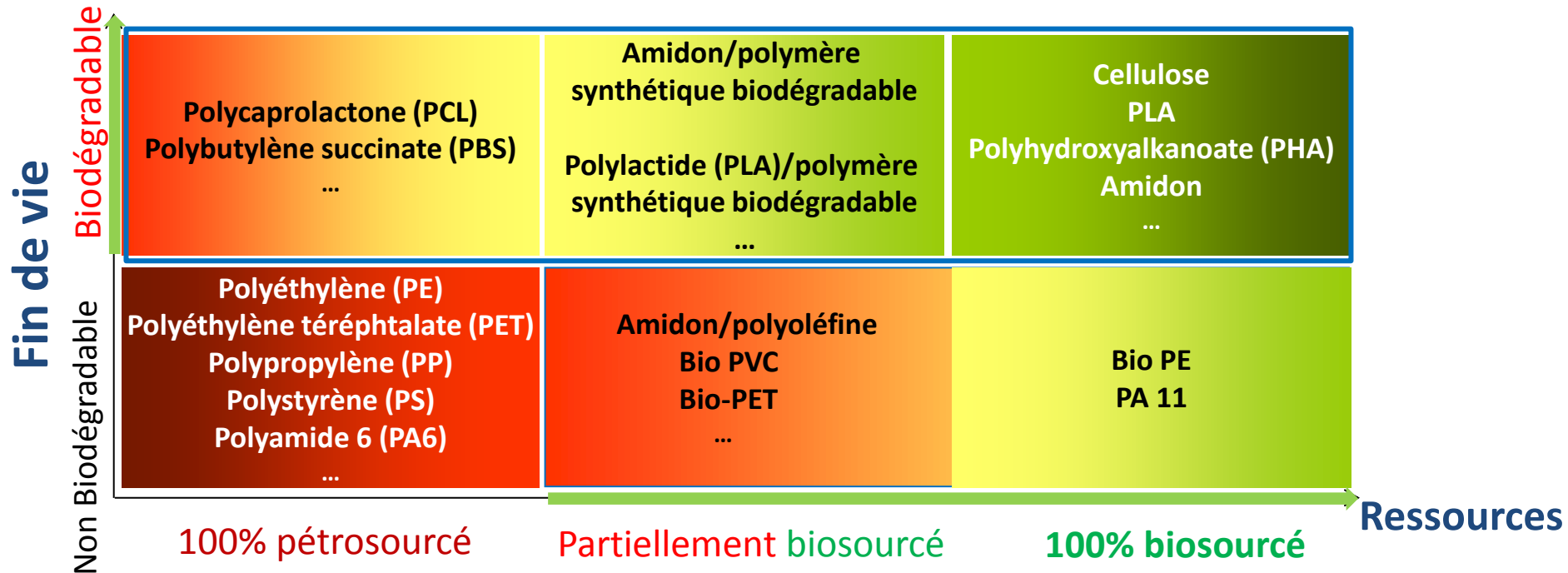
UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliment (AgroParisTech-INRA)
Massy



Bioplastiques



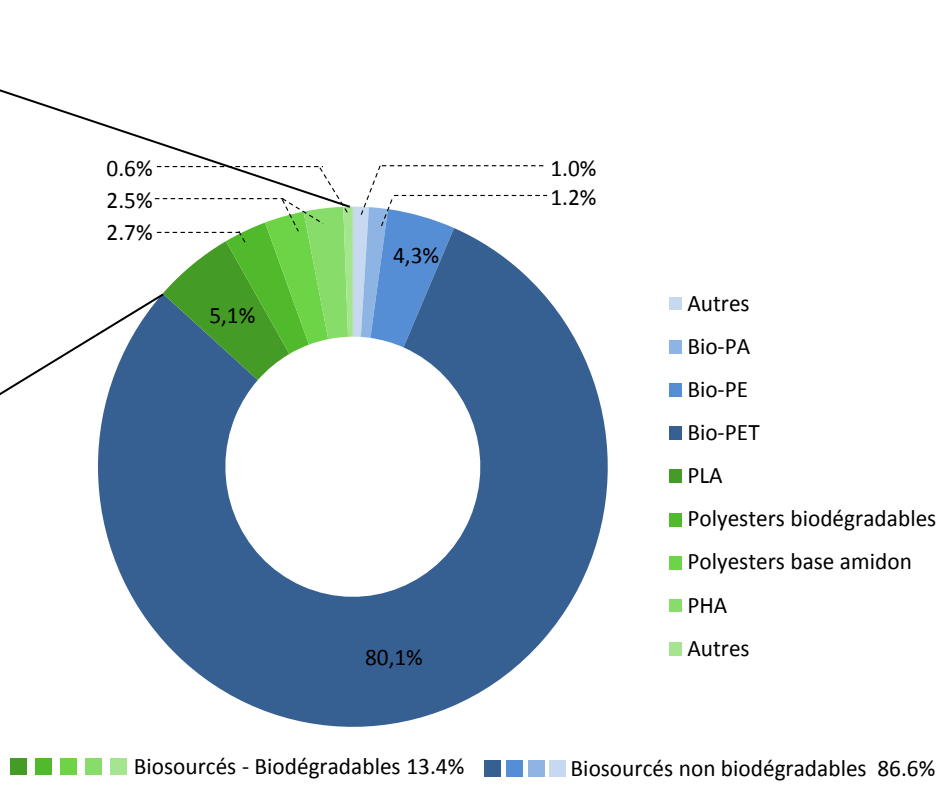
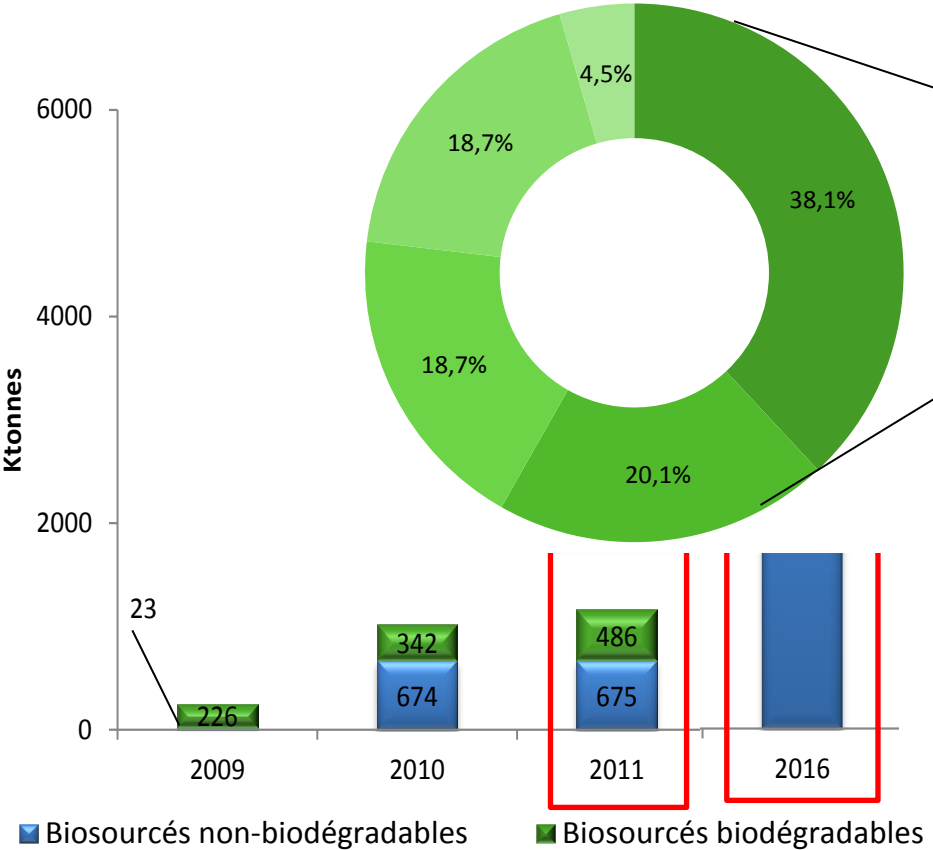
Bioplastiques: Matières plastiques biodégradables et/ou bio-sourcés(issues de ressources renouvelables)



Shen et al., 2009, Report Pro BIP 2009, EPNOE

- ✓ Travaux de normalisation en cours dans le cadre du CEN 411 pour définir la part biosourcée minimale
- ✓ Préconiser usage « bioplastique » pour une part biosourcée comprise entre 40 à 100 %, (source Ademe)

Les bioplastiques : le marché actuel et les perspectives



2011 : 0,4 % de la production mondiale de plastiques

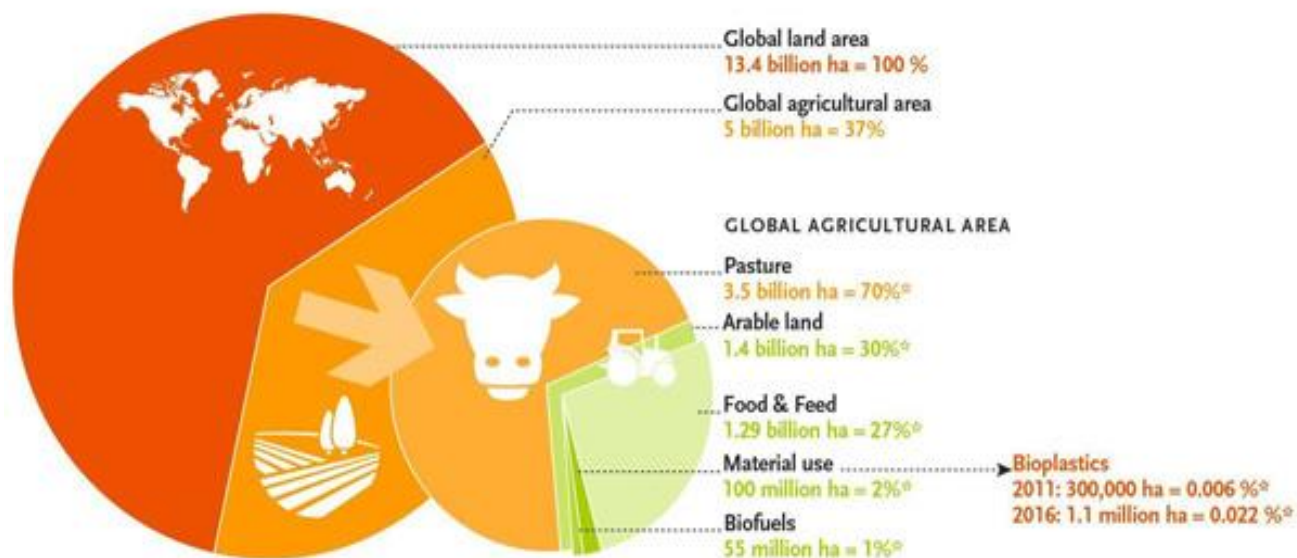
2016 : 1,4 million → 6 millions

+ 50 % PLA

Quelle concurrence avec usage alimentaire ?

A court terme

Land use for bioplastics 2011 and 2016



Source: European Bioplastics / Institute for Bioplastics and Biocomposites (October 2012) / FAO



A moyen terme

Exemple PLA: production 2^{ème} génération d'acide lactique

Utilisation des co-produits et résidus de la filière IAA ou biomasse ligno-cellulosique

Production acide lactique 2^{ème} génération

Lignocellulosic, agro-industrial and food waste materials used for the production of lactic acid.

Fermentation substrate	Strain	Fermentation mode	Lactic acid			Reference
			C (g/L)	Y (g/g)	P (g/L/h)	
Alfalfa fibers	<i>Lb. delbrueckii</i>	Batch (SSF)	35.4	0.35	0.75	Sreenath et al. (2001)
Alfalfa fibers	<i>Lb. plantarum</i>	Batch (SSF)	46.4	0.46	0.64	Sreenath et al. (2001)
Apple pomace	<i>Lb. rhamnosus</i> ATCC 9595 (CECT288)	Batch (SHF)	32.5	0.88	5.41	Gullon et al. (2008)
Banana wastes	<i>Lb. casei</i>	Batch	–	0.10	0.13	Chan-Blanco et al. (2003)
Cassava bagasse	<i>Lb. delbrueckii</i> NCIM 2025	Batch SSF	81.9	0.94	1.36	John et al. (2006)
Cellulose	<i>B. coagulans</i> 36D1	SSF-fed-batch	80.0	0.80	0.30	Ou et al. (2011)
Cellulosic biosludge	<i>Lb. rhamnosus</i> CECT-288	SSF-fed-batch	42.0	0.38	0.87	Romani et al. (2008)
Date juice	<i>Lb. casei</i> subsp. <i>rhamnosus</i> NRRL-B445 and <i>Lc. lactis</i> subsp. <i>lactis</i> ATCC19435	Batch	60.3	–	3.20	Nancib et al. (2009)
Defatted rice bran	<i>Lb. delbrueckii</i> subsp. <i>delbrueckii</i> IFO 3202	Batch (SSF)	28.0	0.28	0.78	Tanaka et al. (2006)
Food wastes	<i>Lb. manihotivorans</i> IMG18011	Batch (SSF)	48.7	0.1	0.76	Ohkouchi and Inoue (2006)
Kitchen refuse	<i>B. licheniformis</i> TY7	Batch	40.0	–	2.50	Sakai and Yamanami (2006)
Kitchen wastes	Lactic acid bacteria and <i>Clostridium</i> sp.	Batch	64.0	0.62	–	Zhang et al (2008a)
Mango peel	Indigenous microorganisms	Batch	17.4	–	–	Jawad et al. (2013)
Mussel processing wastes	<i>Lb. plantarum</i> A6	Batch	8.4	0.98	–	Pintado et al. (1999)
Paper sludge	<i>B. coagulans</i> strains 36D1	Repeated batch (SSF)	92.0	0.77 ^a	0.96	Budhavaram and Fan (2009)
Paper sludge	<i>B. coagulans</i> strains P4-102B	Repeated batch (SSF)	91.7	0.78 ^a	0.82	Budhavaram and Fan (2009)
Paper sludge	<i>Lb. rhamnosus</i> ATCC 7469	Batch (SSF)	73.0	0.97	2.90	Marques et al. (2008)
Ram horn hydrolysate	<i>Lb. casei</i> ATCC 10863	Batch	44.0	0.44	1.22	Kurbanoglu and Kurbanoglu (2003)
Sugar cane bagasse	<i>Lc. lactis</i> IO-1	Batch	10.9	0.36	0.17	Laopaiboon et al. (2010)
Vine-trimming wastes	<i>Lb. pentosus</i> ATCC 8041	Batch	21.8	0.77	0.84	Bustos et al. (2004)
Waste cardboard	<i>Lb. coryniformis</i> ssp. <i>torquens</i> ATCC 25600	Batch (SSF)	23.4	0.51 ^b	0.49	Yanez et al. (2005)
Waste sugarcane bagasse	<i>Lb. delbrueckii</i> mutant Uc-3	Batch (SSF)	67.0	0.83	0.93	Adsul et al. (2007)
Wastewater sludge	<i>Lb. paracasei</i> strain LA1	Batch (SSF)	23.4	0.72 ^b	0.23	Nakasaka and Adachi (2003)
Wheat straw	<i>Lb. brevis</i> CHCC 2097 and <i>Lb. pentosus</i> CHCC 2355	Batch	7.1	0.95	–	Garde et al. (2002)

C, concentration; Y, yield; P, productivity; *B.*, *Bacillus*; *Lb.*, *Lactobacillus*; *Lc.*, *Lactococcus*.

^a Based on consumed glucose and xylose.

^b g/g-potential glucose in the substrate.

Production acide lactique 3^{ième} génération

Lactic acid production from glycerol and microalgae.

Fermentation substrate	Strain	Fermentation mode	Lactic acid			Isomer and optical purity (%)	Reference	
			C (g/L)	Y (g/g or mol/mol)	P (g/L/h)			
Glycerol	<i>Achromobacter denitrificans</i> NBRC 12669	Batch	3.9	0.41 ^a	–	D-(≥99.9)	Kishimoto (2008)	
	<i>E. coli</i> AC-521	Batch	56.8	0.88 ^b	0.94	ND	Hong et al. (2009)	
		Fed-batch	85.8	0.90 ^b	0.97	ND		
	<i>E. coli</i> K12 strain MG1655-LA02Δdld (engineered)	Batch	32.0	0.85 ^a	0.44	D-(≥99.9)	Mazumdar et al. (2010)	
		Fed-batch	45.0	0.83 ^a	0.54			
	<i>E. coli</i> strain CICIM B0013-070 (pUC-ldhA) (engineered)	Fed-batch	111.5	0.78 ^a	2.80	D-(≥99.9)	Tian et al. (2012)	
<i>E. coli</i> (engineered)	Fed-batch	50.0	0.90 ^a	0.60	L-(≥99.9)	Mazumdar et al. (2013)		
Microalgae	<i>Hydrodictyon reticulum</i>	<i>Lb. paracasei</i> LA104	Batch (SSF)	37.1	0.46 ^a	1.03	L-(95.7–98.0)	Nguyen et al. (2012a)
		<i>Lb. coryniformis</i> sub. <i>torquens</i> ATCC 25600	Batch (SSF)	36.6	0.46 ^a	1.02	D-(95.8–99.6)	Nguyen et al. (2012b)
	<i>Nannochloropsis salina</i>	<i>Lb. pentosus</i> ATCC-8041	Batch (SSF)	23.0	0.93 ^a	0.45	ND	Talukder et al. (2012)

C, concentration; Y, yield; P, productivity; *E.*, *Escherichia*; *Lb.*, *Lactobacillus*; ND, not determined.

^a g/g.

^b mol/mol.

Abdel-Rahman et al., 2013, Biotechn. Adv. 31,

Pourquoi le PLA ? Intérêt académique et source d'innovations

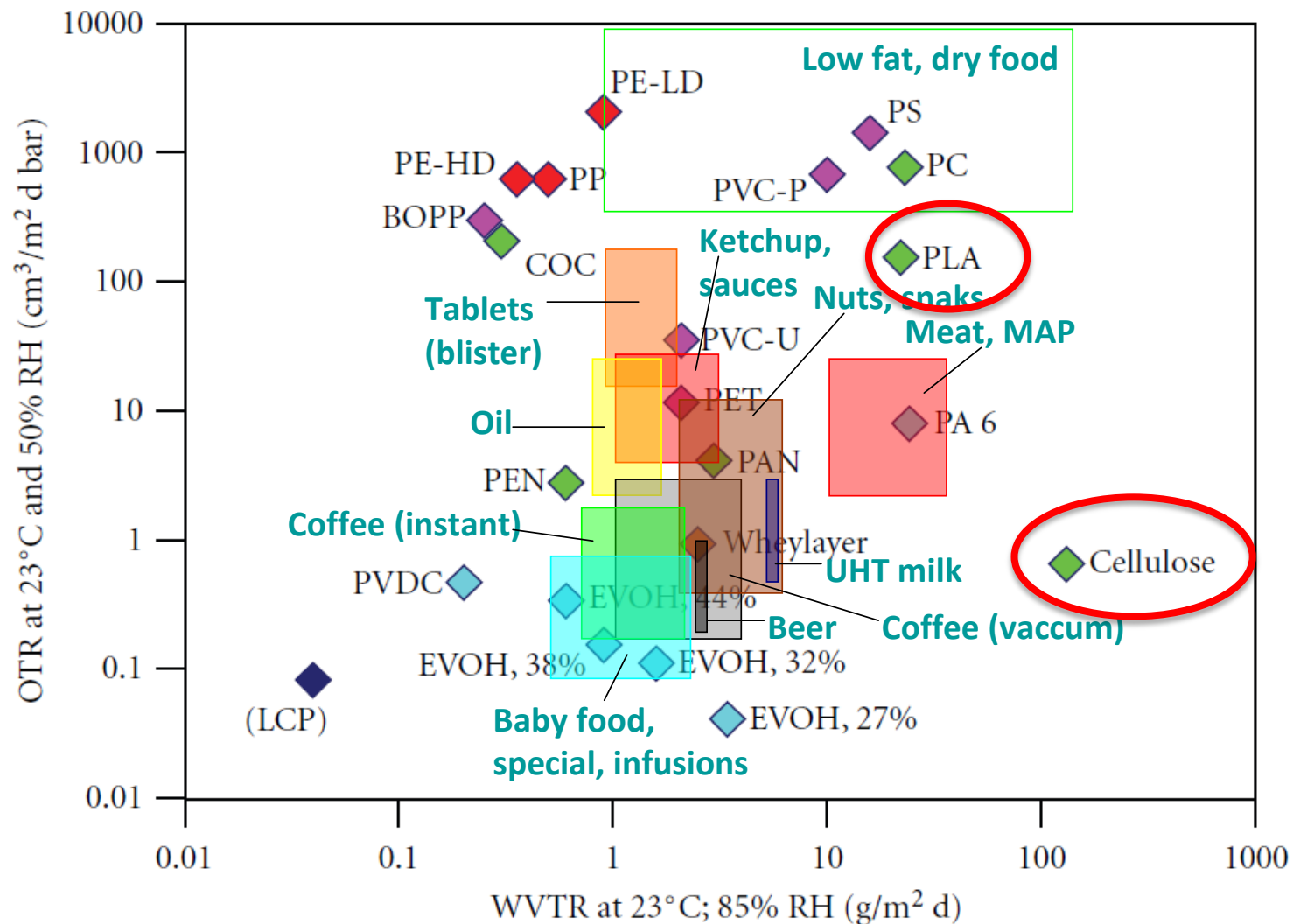
PERFORMANCE with eco-friendly benefits

- Excellent gloss, transparency & clarity
- Exceptional flavor & aroma barrier properties**
- Easy to shape, print & emboss
- Better rigidity which mean packaging can be lighter than ever before
- Potential for more disposal options than conventional packaging



Les propriétés du PLA pour le contact alimentaire

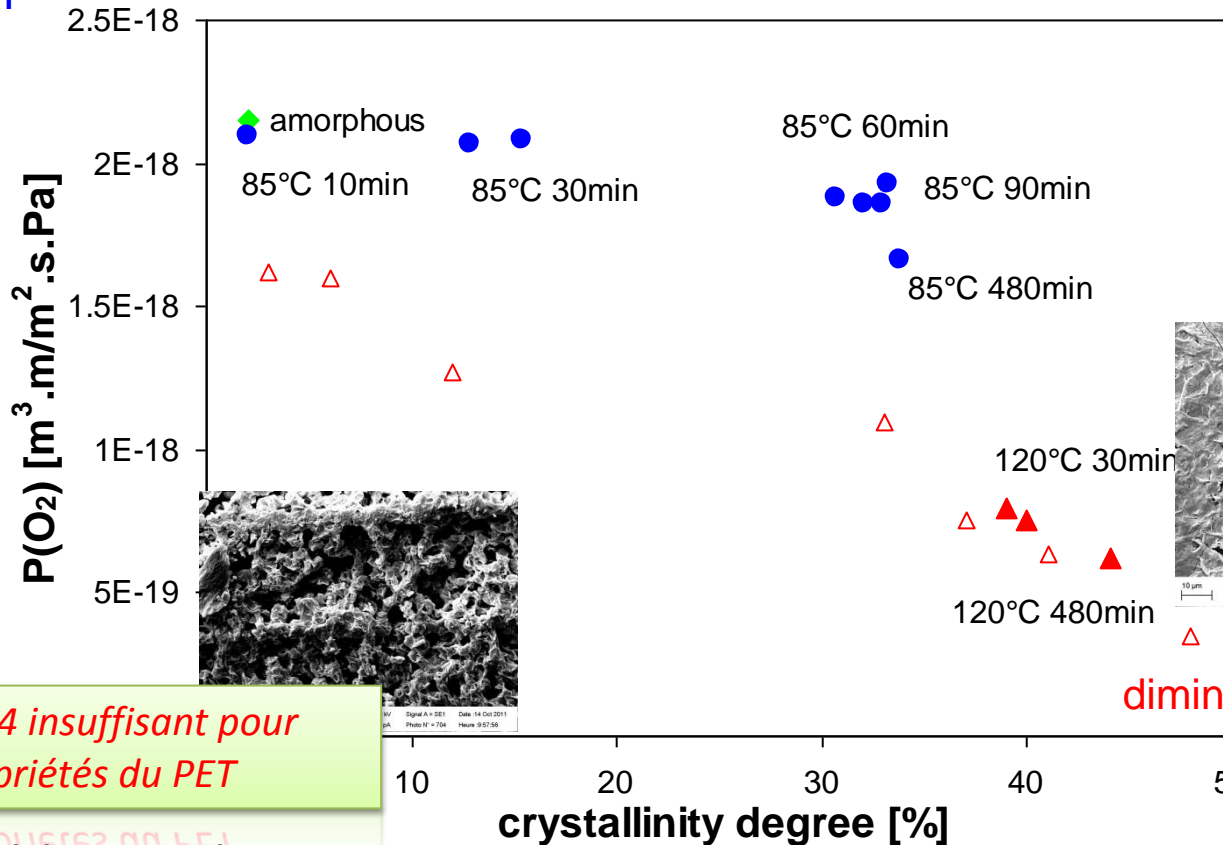
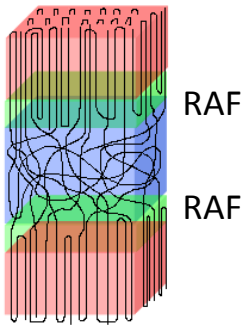
Propriétés barrière des polymères



Perméabilité à l'oxygène du PLA cristallisé

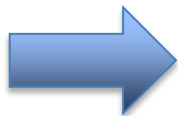
$$P = D \times S$$

$\delta(\alpha')$ -form
 α -form



Gain d'un facteur 4 insuffisant pour approcher les propriétés du PET

△ Data Driskens et al. 2009



- *S: Solubilité de l'oxygène de l'ordre de grandeur du PET*
- *D: Nécessité d'augmenter la tortuosité du chemin du transport*
- *D: Nécessité d'augmenter la tortuosité du chemin du transport*

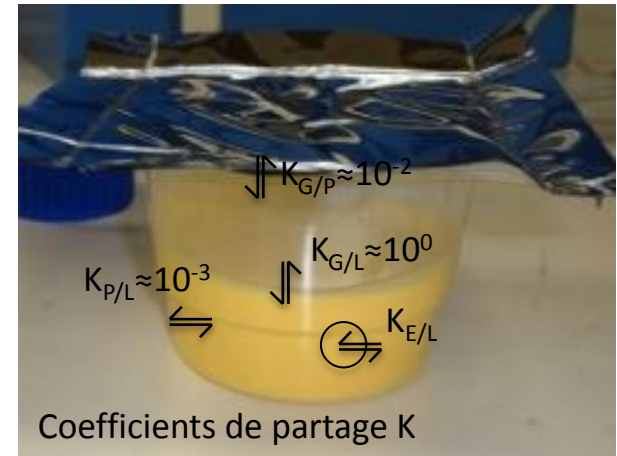
Propriétés barrière aux composés d'arôme du PLA

Interaction aliment/emballage

- Dans l'espace gazeux
- Dans le liquide

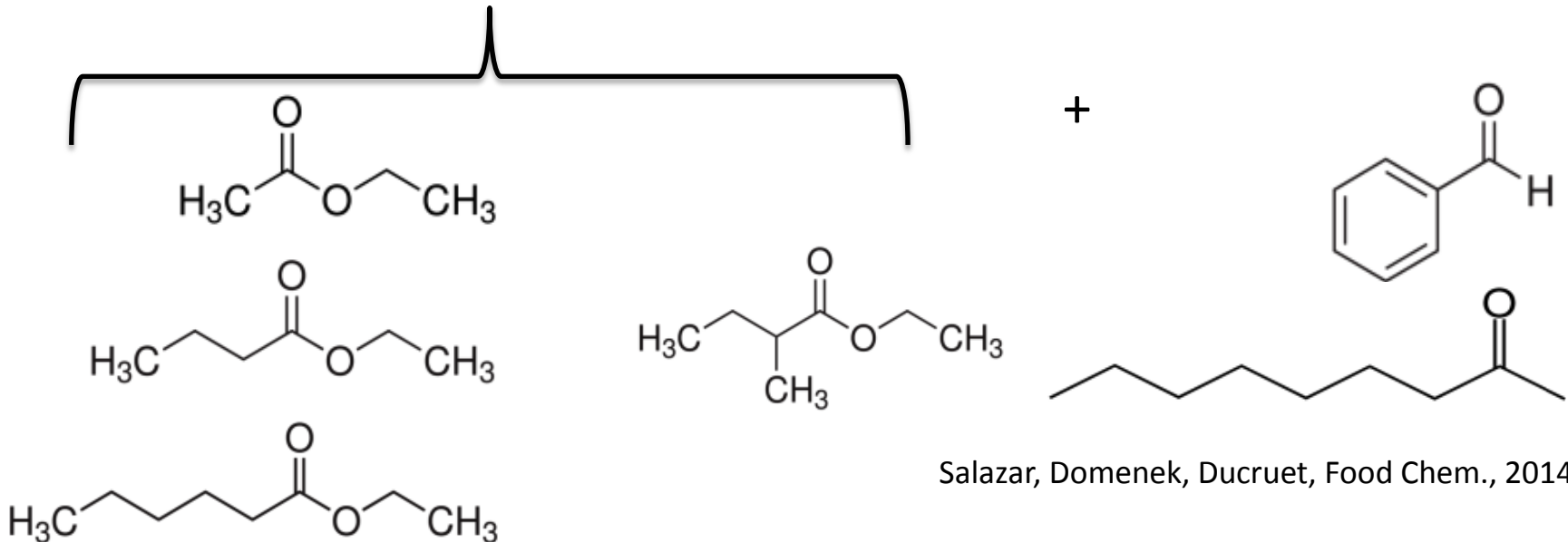
conditionnée par la

- Structure moléculaire du perméant
- Concentration du perméant
- Morphologie du polymère



Choix des composés d'arôme dans émulsion H/E

Esters éthyliques

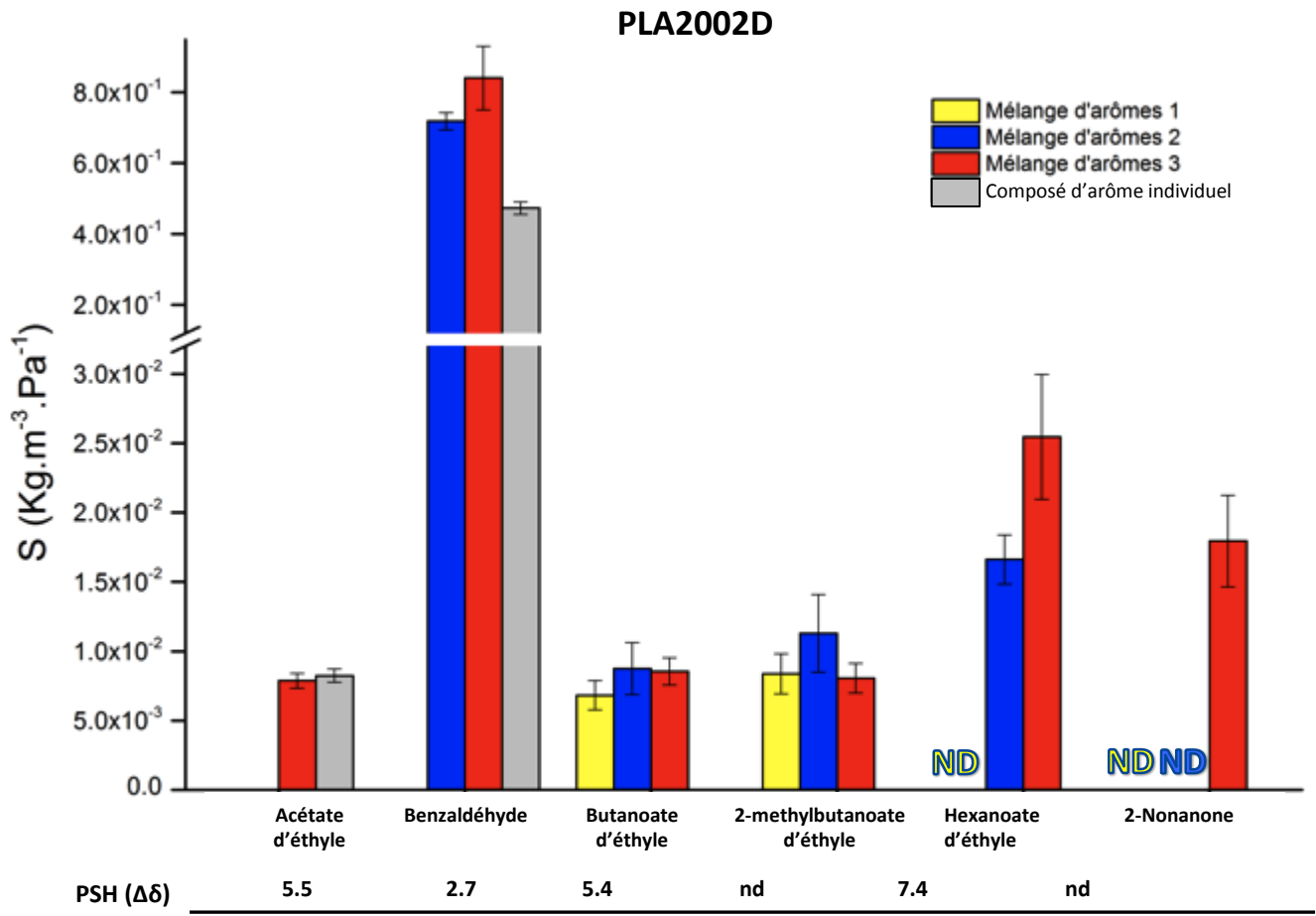


Salazar, Domenek, Ducruet, Food Chem., 2014

Sorption de composés d'arôme à faible activité (≈ 100 ppm)

Composés d'arôme	
Mélange 1 (M1)	BE
	2MBE
	HE
	2NE
Mélange 2 (M2)	BZA
	BE
	2MBE
	HE
	2NE
Mélange 3 (M3)	AE
	BZA
	BE
	2MBE
	HE
	2NE
Acétate d'éthyle	
Benzaldehyde	

Mélanges à concentrations équivalentes
Effet de synergie



ND = < LOD

Salazar, Domeneck, Ducruet 2014, Food Chem



Plastification et cristallisation induites par les composés d'arôme sorbés

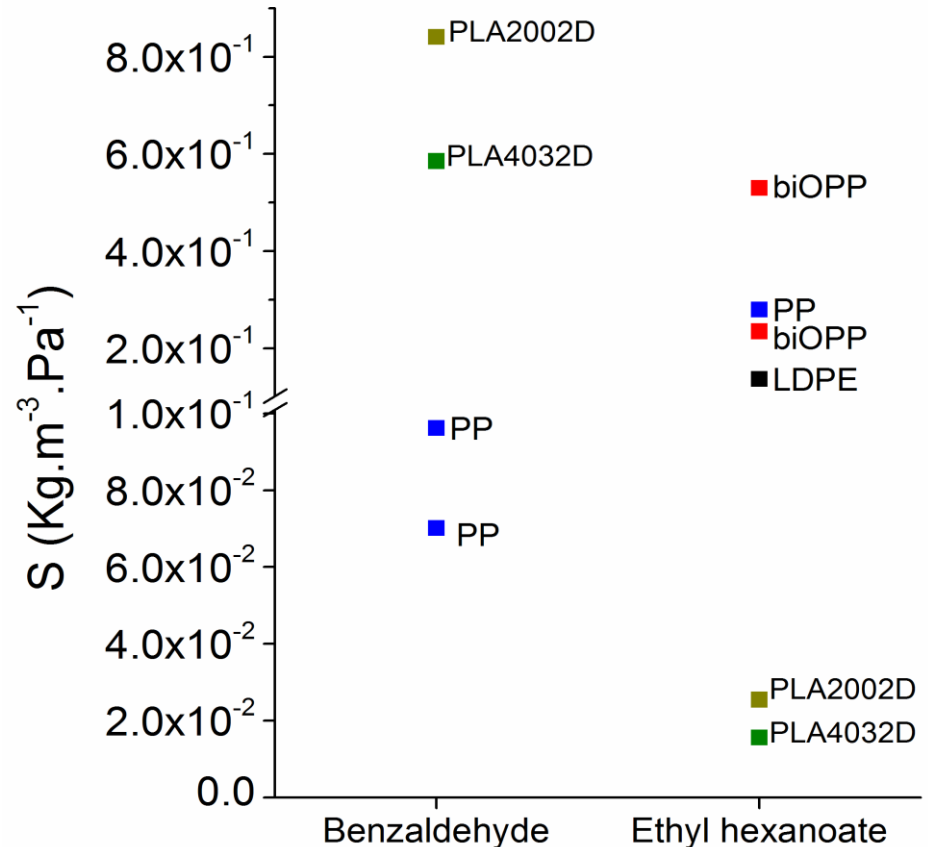
Sorption des matières grasses et composés d'arôme dans le PLA/autres polymères

Polymère	Conditions	Huile mg/dm ²
PEHD***	40J/23°C	27,5
APET***	40J/23°C	14,5
PET**	10j/40°C	33
PP***	40J/23°C	5
PLA*	10j/40°C	10

*Thèse R. Salazar, 2013

**Thèse A.Kassouf, 2014

***Johansson & Leufven, 1994



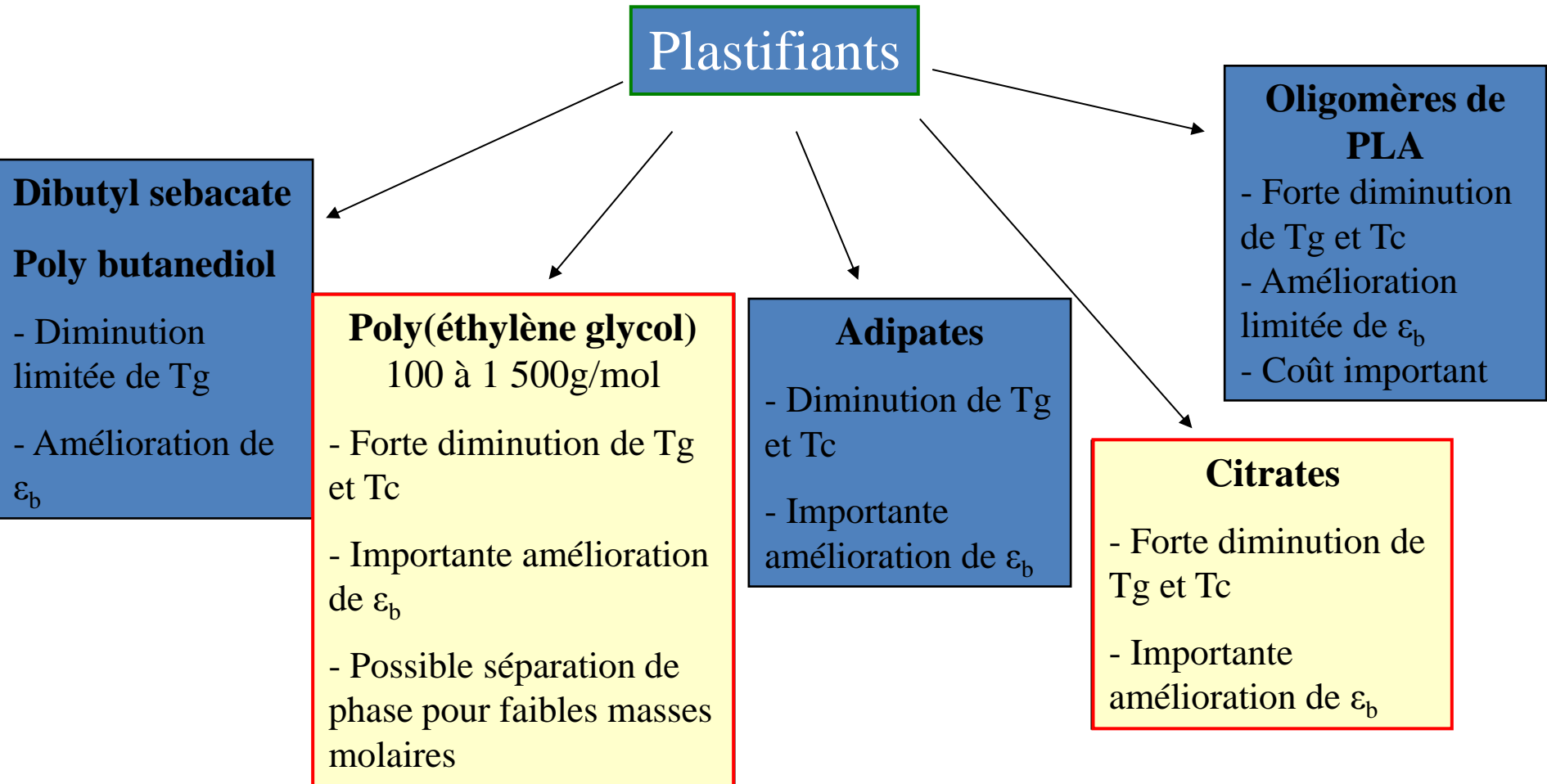
Thèse R. Salazar, 2013

Propriétés mécaniques

Polymère	Module élastique (GPa)	Elongation à la rupture (%) ϵ_b
PEBD (Petersen, 2001)	<0,5	700-780
PEHD (Petersen, 2001; Walker 2007)	0,95	540-600
PET (Auras, 2003)	2,8-4,1	60-165
PS biorienté (Auras, 2003)	3	3-40
PP (Wang, 2003)	1,1-1,6	20
PLA (98% L-lactic acid) (Auras, 2003)	2,1	10,7
PHB (Baltieri, 2003)	0,91	7

Ductilité insuffisante → Utilisation d'additifs

Plastifiants du PLA



Plastifiants pétro-sourcés



Plastifiants biosourcés et biodégradables ?

Amélioration de la ductilité du PLA par ajout de co-produits de l'huilerie

Projet BIP-Ademe CREABioM (2011-2014)
Conception **R**aisonnée d'**E**mballages **A**imentaires
Biosourcés **M**ulticouches

B r o d a r t
p a c k a g i n g

 **LNE**
Le progrès, une passion à partager

 **VEOLIA**
ENVIRONNEMENT

le **cnam**

 **INRA**
SCIENCE & IMPACT

ADEME

Agence de l'Environnement
et de la Maîtrise de l'Énergie

ITERG


 **AgroParisTech**
INSTITUT DES SCIENCES ET INDUSTRIES DU VIVANT ET DE L'ENVIRONNEMENT
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY FOR LIFE, FOOD AND ENVIRONMENTAL SCIENCES

 **ARTS
ET MÉTIERS**
ParisTech

Objectifs du projet

- ❑ **Développer des matériaux multicouches innovants selon les démarches d'éco-conception**
 - Au moins égalier les performances techniques des produits pétrosourcés concurrents traditionnels
 - Réalisation d'architectures entre des polymères compostables au sens de la norme EN 13432

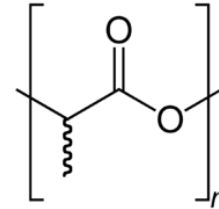
- ❑ **Valoriser de co-produits de l'huilerie à deux niveaux de la filière plasturgie**
 - Additifs stabilisants et plastifiants lors de la fabrication de films biosourcés et compostables
 - Adhésifs polyuréthanes biosourcés lors du complexage

- ❑ **Les objectifs du groupe Brodart :**
 - Se prémunir envers les futures mesures environnementales
 - Etre acteur dans le développement de nouvelles solutions au niveau de la transformation
 - Prévoir les prochains investissements/évolutions machine en fonction des développements biosourcés

Les solutions techniques

- **Le Polylactide (PLA)**

- **Biosourcé** – Issu de la fermentation de l'amidon
- **Biodégradable** – Compostable selon la norme EN 13432
- Transparent & Imprimable
- Processabilité sur appareils **communs**
- Propriétés barrière adaptées à la cible (fromage)
- Coût modéré (*Brevet Cargill 1992*)
- **Propriétés mécaniques** intéressantes – Comparables au PET ou PS



- **Coproduits de l'huilerie végétale**

- Coproduits de l'industrie agro-alimentaire **faiblement valorisés**
- Grand potentiel en tant que source **d'additifs**
- **Biosourcés & Biodégradables**



Propriétés mécaniques

Effets du « Co-produit huilerie »

- ✓ Allongement rupture important ($\epsilon > 130\%$)
- ✓ Rigidité conservée
- ✓ Contrainte au seuil élevée

- Concurrent des plastifiants pétro-sourcés communs
- Plus rigide que « ATBC » et « PEG400 »
- Allongement rupture supérieur au « DOA » à taux d'additif identique

- Co-produit permet de développer $\epsilon > 130\%$ à l'état vitreux
- Tg (PLA+co-produit) reste très supérieure à la température ambiante
- Très faible coût/plastifiant pétro-sourcé

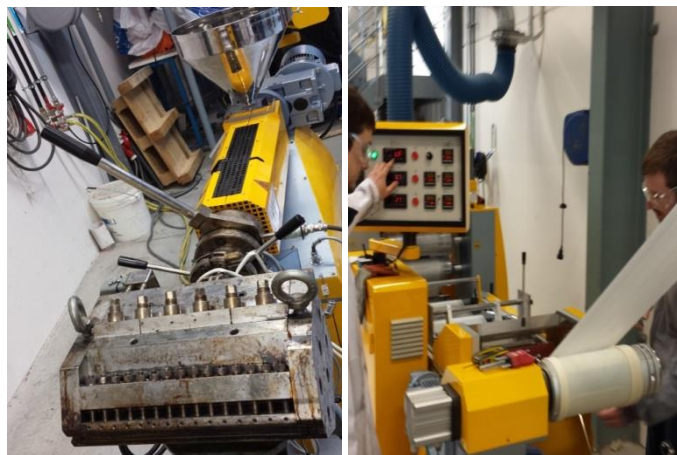
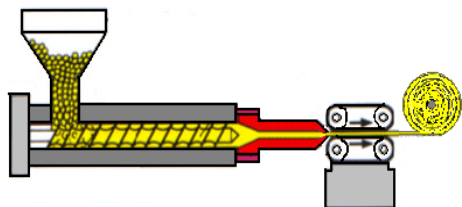
ATBC : Acétate de tributylcitrate

DOA : Dioctyl adipate

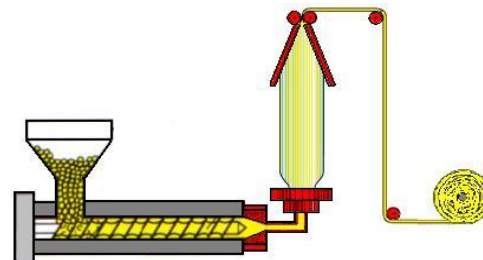
PEG: Polyéthylène glycol

Processabilité PLA+co-produit

Extrusion « à plat »



Extrusion « soufflage »



EXTRUSION FILM

Process « à plat » et « soufflage de gaine » validés



The Great Pacific Garbage Patch....

Et L'homme créa son nouveau continent !

Merci de votre attention !!!

Violette.ducruet@agroparistech.fr

