



HAL
open science

Livrable 2.1 Biodégradation: Travaux de laboratoire

Feriel Bacoup

► **To cite this version:**

Feriel Bacoup. Livrable 2.1 Biodégradation: Travaux de laboratoire. Unilasalle Rouen. 2022. hal-04555515

HAL Id: hal-04555515

<https://hal.science/hal-04555515>

Submitted on 23 Apr 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Livrable 2.1

Biodégradation : travaux de laboratoire

Juin 2022

Résumé du projet

Le projet Algriplast a pour but de développer des nouveaux matériaux et produits finis plastiques biodégradables en valorisant des dérivés et coproduits issus des productions agroalimentaires. Les travaux portent notamment sur la recherche de nouvelles fonctionnalités pouvant être apportées par l'utilisation de ces coproduits dans la plasturgie. Ce projet, d'un budget de 1,25 M€, est soutenu par la Région Normandie et des fonds européens (Fonds Européen de Développement Régional).

- Conception de nouvelles formulations bioplastiques
- Développement de nouvelles applications rigides, semi-rigides et souples
- Contrôle de la durée de vie en modulant la cinétique de biodégradation
- Mise en place de procédés industriels pour la production de prototypes
- Étude de l'impact environnemental à l'aide d'une analyse de cycle de vie

Ce projet, mené par Natureplast, est réalisé par un partenariat qui regroupe des laboratoires de recherche universitaires, des sociétés privées ainsi qu'une coopérative agricole.

- NaturePlast
- Algaia
- NOV'A Recherche (service innovation Coopérative Agrial)
- UMR EVA - Université de Caen
- UniLaSalle

Résumé

La seconde tâche du projet ALGRIPLAST, portée par Unilasalle, couvre la réalisation de travaux de Recherche et Développement portant sur la biodégradation des polymères, dérivés et coproduits ici étudiés. Une étude de la biodégradabilité des systèmes composites polymères biodégradables + coproduits a été réalisée pour mettre en évidence l'influence de la présence de coproduits sur la cinétique de biodégradation.

Le présent rapport synthétise l'état de l'art réalisé sur la biodégradation des familles de polymères intégrant les différentes formulations de matériaux : PLA, PHA, PBS, alginate, céréales plastifiées fructose.

Sommaire

1. Etat de l'art biodégradation	5
a. Biodégradation PLA	5
b. Biodégradation PHA	8
c. Biodégradation PBS	11
d. Biodégradation Alginate	13
e. Biodégradation PCL	15
f. Biodégradation du PLA	Erreur ! Signet non défini.
g. Conclusion	17
2. Protocoles laboratoire compostage domestique	19
a. Analyses préliminaires	20
a.1 Analyses préliminaires du compost	20
a.2 Analyses préliminaires des matériaux	20
b. Quantification de la production de dioxyde de carbone	22
c. Suivi analytique du compostage	22
3. Résultats obtenus pour les essais de compostage domestique	25
a. Analyses préliminaires des formulations étudiées	25
b. Cinétiques de minéralisation	25
c. Suivi analytique	29
Conclusion	32

1. Etat de l'art biodégradation

Un matériau est dit biodégradable s'il se dégrade jusqu'à atteindre un niveau suffisant pour lui permettre d'être utilisé comme source de carbone et d'énergie pour la croissance microbienne (bactéries, champignons, algues) et ainsi conduire à la formation de vapeur d'eau, de CO₂ (éventuellement du CH₄), de nutriments, ainsi qu'une nouvelle biomasse.

Les facteurs indispensables à la biodégradation¹ sont :

- Les facteurs biotiques : les microorganismes, base du processus de biodégradation et surtout l'existence de microorganismes capables de synthétiser les enzymes actives sur le polymère cible, afin d'initier le processus de fragmentation et de minéraliser les monomères et oligomères formés ; la nature du substrat polymérique et ses propriétés physicochimiques (fonctions chimiques, morphologie, taux de cristallinité, ...).
- Les facteurs abiotiques : les paramètres clés de l'environnement de biodégradation tels que la température, l'humidité, le taux d'oxygène, les impacts chimiques, mécaniques.

L'étape clé du mécanisme pour la biodégradation des polymères plastiques est une dégradation extracellulaire (dépolymérisation) en oligomères ou monomères métabolisables par les cellules microbiennes. Cette biofragmentation a lieu lors de la libération d'enzymes de type lipases, protéases, cutinases, provenant des micro-organismes du milieu qui hydrolysent ainsi les chaînes de polymères².

a. Biodégradation PLA

Le PLA (PolyAcide Lactique) est un polyester aliphatique semi-cristallin. Il est synthétisé par polycondensation ou par polymérisation par ouverture de cycle à partir d'acide lactique obtenu majoritairement à partir d'amidon (Figure 1).

- Nom complet : PolyAcide Lactique
- Formule brute : (C₃H₄O₂)_n
- Masse molaire : 100 000 g.mol⁻¹
- Température de fusion : 180 °C
- Température de transition vitreuse : 60°C

¹ Kaplan, D. L., Mayer, J. M., Ball, D., Mc Cassie, J., Allen, A. L., and Stenhouse, P. In C. Ching, D. L. Kaplan, and E. L. Thomas (Eds.), Biodegradable Polymers and Packaging, Technomic Publishing, Inc., Lancaster, Pennsylvania, 1-42, 1993.

² Roohi Bano, K., Kuddus, M.R., Zaheer, M., Zia, Q., Khan, M.F., Ashraf, G., Gupta, A., Aliev, G. Curr. Pharm. Biotechnol. 18 (5), 429-440, 2017

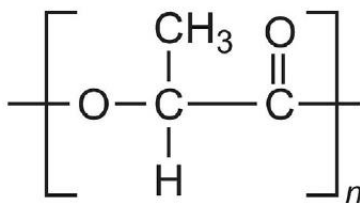


Figure 1 : Formule chimique du PLA

Le PLA est une molécule chirale, présente sous forme de deux stéréoisomères : le L-PLA, qui représente 99,5% et le D-PLA, présent à 0,5%. La forme L-PLA permet l'obtention d'un polymère cristallin. La diminution de la pureté optique (en augmentant le taux de D-PLA) diminuera la cristallinité³.

De tous les polymères biosourcés, la production de PLA est la plus développée du domaine médical aux emballages (Figure 2) car ses propriétés, notamment mécaniques (forte résistance à la traction) sont très proches de celles des polymères pétrosourcés tels que le PET ou le PS.

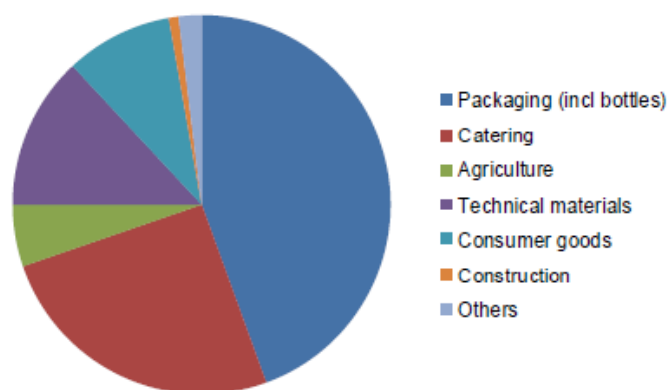


Figure 2 : Répartition mondiale par domaine du marché du PLA en 2013⁴

La biodégradabilité du PLA est influencée par ses caractéristiques intrinsèques telles que sa masse molaire, sa température de transition vitreuse ainsi que son taux de cristallinité. La vitesse de biodégradation du PLA augmentera de façon significative dans les cas où sa masse molaire est faible (inférieure à 100 000 g.mol⁻¹)⁵, son taux de cristallinité est faible⁶ et lorsque la température lors de la biodégradation est supérieure à sa température de transition vitreuse (entre 55°C et 62°C)⁷. Le mécanisme de biodégradation du PLA est généralement décrit sur la base de 2 étapes. La 1^{ère} étape est une hydrolyse chimique réalisée en présence d'eau et à température élevée. De nombreuses

³ L.-T. Lim, R. Auras, M. Rubino, Processing technologies for poly(lactic acid), Prog. Polym. Sci. 33 (8) (2008) 820-852.

⁴ M. Karamanlioglu et al. / Polymer Degradation and Stability 137 (2017) 122-130

⁵ K.G. Ho, A.L. Pometto, A. Gadea-Rivas, J.A. Briceno, A. Rojas, Degradation of polylactic acid (pla) plastic in Costa Rican soil and Iowa state university compost rows 1, J. Environ. Polym. Degrad. 7 (4) (1999a) 173-177.

⁶ B.G. Kale, R. Auras, S.P. Singh, Comparison of the degradability of Poly (lactide) packages in composting and ambient exposure conditions, Packag. Technol. Sci. 20 (2007) 49-70.

⁷ A. Höglund, K. Odelius, A.-C. Albertsson, Crucial differences in the hydrolytic degradation between industrial polylactide and laboratory-scale poly(L-lactide), ACS Appl. Mater. Interfaces 4 (5) (2012) 2788-2793.

études considèrent cette étape comme l'étape principale. Une hydrolyse des liaisons ester du PLA s'effectue entraînant des ruptures de chaînes aléatoires puis des ruptures en fin de chaînes (diminution de la masse molaire) et ainsi la formation de fonctions carboxyles qui servent de catalyseurs à cette réaction d'hydrolyse⁸. Dans la seconde étape, les micro-organismes assimilent les oligomères d'acide lactiques générés précédemment et libèrent dans des conditions aérobies du dioxyde de carbone et de l'eau^{9,5,8}.

Depuis de nombreuses années, les différentes études qui se sont succédé ont permis d'isoler des bactéries du sol ou du compost susceptibles de dégrader le PLA provenant de différentes familles (actinomycète¹⁰, *Thermomonosporaceae*, *Micromonosporaceae*, *Streptosporangiaceae*, *Bacillaceae* et *Thermoactinomycetaceae*¹¹). Quelques études ont été menées sur l'implication des champignons dans la biodégradation du PLA et ont permis d'identifier le rôle de certains d'entre eux. Sangwan and Wu isolent au bout de 60 jours de compostage de PLA dans des conditions industrielles, des champignons de la famille des *Eurotiomycetes* et mettent en évidence son rôle significatif dans la biodégradation du PLA. Deux autres champignons thermophiles¹² (*Thermomyces laniginosa* et *Aspergillus fumigatus*) ont également été isolés en quantité importante montrant leur capacité à dégrader le PLA. Cependant certaines études soulignent la difficulté d'identifier clairement la prépondérance du rôle des microorganismes dans la biodégradation face à l'hydrolyse abiotique¹³. La principale enzyme identifiée comme dégradant le PLA est la protéinase K, cependant celle-ci n'est efficace que sur le L-PLA et le DL-PLA¹⁴. Les études de Cairns et al.¹⁵ et de Masaki et al.¹⁶ ont également mis en évidence une activité de dégradation du PLA pour une enzyme de type cutinase (CLE) isolée de *Cryptococcus sp.* Pour ces deux enzymes, les études montrent que leur activité envers le PLA est induite par la présence d'autres molécules (gélatine¹⁷, fibroïne de soie¹⁸).

La biodégradation du PLA se réalise parfaitement dans un cadre de compostage industriel (entre 50 et 60°C), sa dégradation complète pouvant se réaliser entre 45 à 60 jours¹⁹. En revanche, les études de

⁸ D. Henton, P. Gruber, J. Lunt, J. Randall, Polylactic acid technology, in: A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal (Eds.), Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2005, pp. 527-577.

⁹ H. Tsuji, Degradation of Poly(lactide)-based Biodegradable Materials, Nova Science Publishers, USA, 2008.

¹⁰ H. Pranamuda, Y. Tokiwa, H. Tanaka, Polylactide degradation by an Amycolatopsis sp, Appl. Environ. Microbiol. 63 (4) (1997) 1637-1640

¹¹ P. Sangwan, D.Y. Wu, New insights into polylactide biodegradation from molecular ecological techniques, Macromol. Biosci. 8 (4) (2008) 304-315

¹² M. Karamanlioglu, A. Houlden, G.D. Robson, Isolation and characterisation of fungal communities associated with degradation and growth on the surface of poly(lactic acid) (PLA) in soil and compost, Int. Biodeterior. Biodegrad. 95 (part B) (2014) 301-310

¹³ L. Husarova, S. Silvie Pekarova, P. Stloukal, P. Kucharzcyk, V. Verney, S. Commereuc, A. Ramone, M. Koutny, Identification of important abiotic and biotic factors in the biodegradation of poly(l-lactic acid), Int. J. Biol. Macromol. 71 (2014) 155-162

¹⁴ W. Ebeling, N. Hennrich, M. Klockow, H. Metz, H.D. Orth, H. Lang, Proteinase K from Tritirachium album limber, Eur. J. Biochem. 47 (1) (1974) 91-97

¹⁵ M.-L. Cairns, G.R. Dickson, J.F. Orr, D. Farrar, K. Hawkins, F.J. Buchanan, Electron-beam treatment of poly(lactic acid) to control degradation profiles, Polym. Degrad. Stab. 96 (1) (2011) 76-83

¹⁶ K. Masaki, N.R. Kamini, H. Ikeda, H. Iefuji, Cutinase-like enzyme from the yeast Cryptococcus sp. Strain S-2 hydrolyzes polylactic acid and other biodegradable plastics, Appl. Environ. Microbiol. 71 (11) (2005) 7548-7550

¹⁷ A. Jarerat, Y. Tokiwa, Degradation of poly(l-lactide) by a fungus, Macromol. Biosci. 1 (4) (2001) 136-140

¹⁸ A. Jarerat, Y. Tokiwa, H. Tanaka, Microbial Poly (l-lactide) degrading enzyme induced by amino acids, peptides, and poly (l -amino acids), J. Polym. Environ. 12 (3) (2004) 139-146

¹⁹ Y. Tokiwa, B.P. Calabia, Biodegradability and biodegradation of poly(lactide), Appl. Microbiol. Biotechnol. 72 (2) (2006) 244-251

biodégradation dans le sol mettent en évidence une biodégradation plus longue, pouvant aller jusqu'à plusieurs années²⁰²¹. Il s'agit d'une conséquence directe de sa température de transition vitreuse qui se situe à 60°C, température proche des conditions de compostage industriel qui favorise l'hydrolyse et l'assimilation par les microorganismes thermophiles. Malgré tout, ce délai de biodégradation en sol reste aujourd'hui largement inférieur à celui des plastiques non biodégradables, qui peuvent prendre plusieurs centaines voire des milliers d'années à se dégrader.

b. Biodégradation PHA

Les PHA (Polyhydroxyalcanoate) sont des polymères biosourcés obtenus par fermentation de sucres ou de lipides, stockés dans des inclusions intracellulaires du cytoplasme de certaines bactéries, en tant que molécule de stockage énergétique. L'appellation PHA regroupe en réalité plusieurs polymères différents, différenciés par deux parties variables.

- Nom complet : Polyhydroxyalcanoate
- Parties variables : m et R
- Densité moyenne : 1,25
- Taux de cristallinité : 70% maximum
- Polymère de l'étude : PHBV, 2% HV

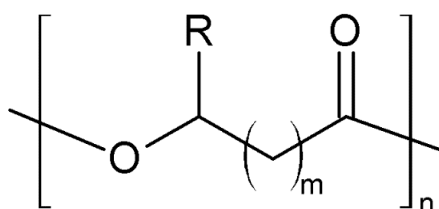


Figure 3 : Structure générique des PHA

Les propriétés des différents PHA sont très diverses car ils peuvent posséder une multitude de groupes fonctionnels. Cette grande variabilité structurale est à la fois un avantage et un inconvénient : les PHA peuvent convenir à tout type d'utilisation, cependant pour envisager des comparaisons avec des études scientifiques il est indispensable de connaître la nature chimique exacte du PHA engagé dans ces essais.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 4, les polymères biosourcés sont représentés en bleu tandis que les polymères pétrosourcés figurent en orange. L'intervalle des propriétés physiques des PHAs est largement le plus important, englobant même ceux du LDPE et du TPS.

²⁰ R.L. Shogren, W.M. Doane, D. Garlotta, J.W. Lawton, J.L. Willett, Biodegradation of starch/polylactic acid/poly(hydroxyester-ether) composite bars in soil, *Polym. Degrad. Stab.* 79 (3) (2003) 405-411

²¹ A. Calmon, S. Guillaume, V. Bellon-Maurel, P. Feuilloley, F. Silvestre, Evaluation of material biodegradability in real conditions development of a burial test and an analysis methodology based on numerical vision, *J. Polym. Environ.* 7 (3) (1999) 157-166

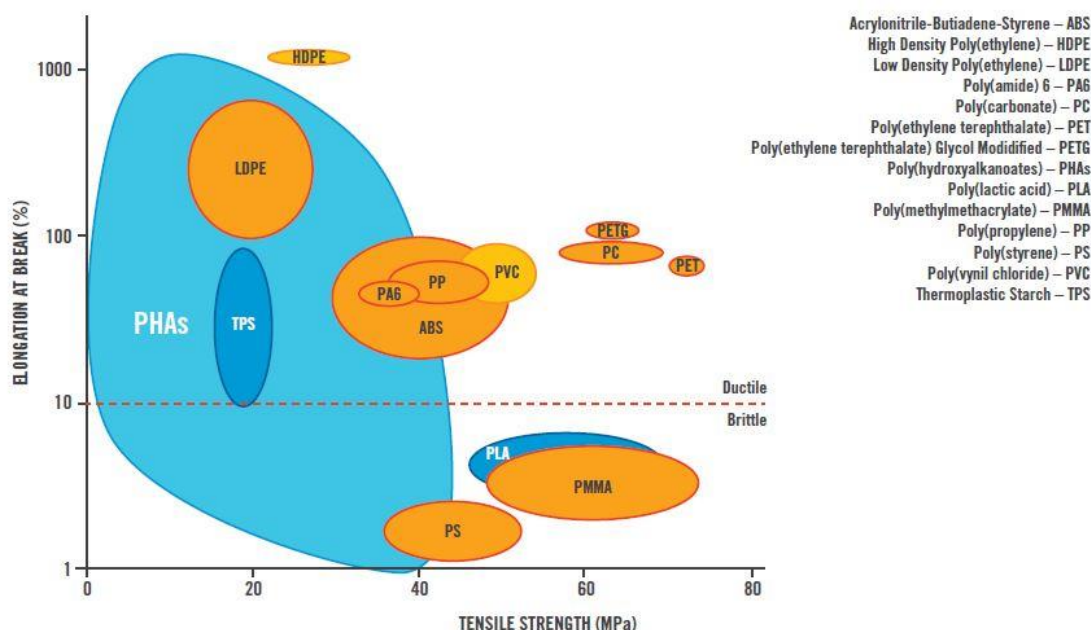


Figure 4 : Intervalle des propriétés mécaniques en fonction de la nature du polymère²²

Comme nous pouvons le voir sur le Tableau 1, le PLA peut être considéré comme étant un PHA d'un point de vue structural, cependant cette assimilation a été rejetée en raison des méthodes de production trop différentes. Comme nous l'avons vu ci-dessus avec la Figure 4, les propriétés mécaniques du PLA sont aussi distinctes de celles de toutes les variantes des PHA.

Longueur de m	Classe	R	Abréviation
0	-	CH ₃	PLA
1	Chaîne latérale courte	H	P(3HP) ou P(βHP)
		CH ₃	P(3HB) ou P(βHB)
	Chaîne latérale moyenne	C ₂ H ₅	P(3HV) ou P(βHV)
3	Chaîne latérale longue	C ₃ H ₇	P(3HHx) ou P(βHHx)
		C ₅ H ₁₁	P(3HO) ou P(βHO)
4	Chaîne latérale courte	C ₁₅ H ₃₁	P(3HOD) ou P(βHOD)
3	Chaîne latérale courte	H	P(4HB) ou P(γHB)
4	Chaîne latérale courte	H	PBL
5	Chaîne latérale courte	H	PCL

Tableau 1 : Noms du PHA en fonction de ses parties variables²³

Bien que synthétisés à base de déchets, comme les déchets organiques²⁴, les huiles usagées^{25,26}, le méthane²⁷, et par une forte diversité de microorganismes²⁸, comme par exemple, E. coli, Aeromonas, Azotobacter, Pseudomonas (seule espèce référencée pouvant produire du PHA à chaînes longues²⁹),

²² Cambridge Consultants, POLYHYDROXYALKANOATES : PLASTIC THE WAY NATURE INTENDED ?, 2018

²³ CESAR G., GASTALDI E., Polymères rapidement biodégradables, BIO4150 V2, 2018

²⁴ G. Q. Chen, Plastics from Bacteria, 2010, vol. 14

²⁵ A. O. Pérez-Arauz et al, Food Packag. Shelf Life, 2019, 20, 100297.

²⁶ T. Tsuge, T. Yamamoto, K. Yano, H. Abe, Y. Doi and S. Taguchi, Macromol. Biosci., 2009, 9, 71–78

²⁷ P. Strong, B. Laycock, S. Mahamud, P. Jensen, P. Lant, G. Tyson and S. Pratt, Microorganisms, 2016, 4, 11.

²⁸ Budwill K, Fedorak PM, Page WJ. Methanogenic degradation of poly(3-hydroxyalkanoates). Appl Environ Microbiol. 1992 Apr;58(4):1398-401

²⁹ B. A. Ramsay, I. Saracovan, J. A. Ramsay and R. H. Marchessault, J. Environ. Polym. Degrad., 1994, 2, 1–7

les coûts de production restent élevés³⁰, notamment à cause de la dépense énergétique associée, et la qualité peut être variable. Il faut de plus noter que la synthèse du PHA est complexe car elle requiert d'abord un stress en nutriments des bactéries afin d'activer leur métabolisme de stockage.³¹

Afin de diminuer les coûts de production, l'inclusion de différents types d'additifs a été envisagée³² :

- Protéine et amidon
 - Améliore la biodégradabilité
- Fibres cellululosiques et/ou charges organiques
 - Améliore les propriétés mécaniques
 - Impact indéterminé sur la biodégradabilité
- Additifs chimiques et/ou compatibilisant
 - Améliore les propriétés mécaniques
 - Détérioré la biodégradabilité
- Copolymères pétrosourcés biodégradables
 - Diminue les coûts de production
 - Diminue la durée de vie de la chaîne de production

La dégradation des PHA est optimisée dans un environnement alcalin, présentant une température de 15°C à 37°C³³, et peut se faire par une grande variété de bactéries et de champignons, ces derniers étant les plus efficaces³⁴. Parmi les familles de bactéries les plus représentées, on retrouve par exemple *Mycobacterium*, *Bacillus*, *Burkholderia*, *Pseudomonas*, *Streptomyces*, etc^{35,36}. Il faut aussi noter que la biodégradation du PHA est similaire à celle de l'amidon : 90% des microorganismes dégradant l'amidon peuvent aussi dégrader les PHA à chaînes courtes³⁷.

Il faut aussi noter que des études ont été réalisées afin de comparer l'effet de la copolymérisation du PHA sur sa biodégradabilité. On peut ainsi citer l'exemple du PHBV, composé de PHB + HV : à 3% HV, la biodégradation ainsi que la cristallinité sont équivalentes à celles du PHB ; à 40%/50% HV, la biodégradation est optimale et la cristallinité est à son minimum³⁸. Les recherches menées en compostage domestique par Mergaert et al., à 25°C, restent malgré tout peu concluantes : sur 152 jours, seuls 4% de dégradation pour du PHB pur, 6% à 17% pour PHBV à 10% HV et 67% pour PHBV à 20% HV³⁹. Cette étude souligne d'autant plus l'importance du fort taux de copolymérisation. Notre projet se portant sur PHBV à 2% HV, nous pouvons donc assimiler l'effet de HV comme étant négligeable.

Les mélanges de polymères sont aussi des méthodes étudiées pour la réduction des coûts de production et/ou l'amélioration des propriétés : nous pouvons par exemple citer le mélange de PHA et PLA, le plus exploré, qui montre une biodégradation similaire ou ralentie à 25/30% de PLA dans une

³⁰ Y. Wang and G.-Q. Chen, in *Sustainable Polymers from Biomass*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2017, pp. 11–33

³¹ J. Juengert, S. Bresan and D. Jendrossek, *Bio-Protoc.*, 2018, 8, 1–15.

³² *Green Chem*, 2020, 22, 5519

³³ T. G. Volova, M. I. Gladyshev, M. Y. Trusova and N. O. Zhila, *Polym. Degrad. Stab.*, 2007, 92, 580–586.

³⁴ B. I. Sang, K. Hori, Y. Tanji and H. Unno, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2002, 58, 241–247

³⁵ A. N. Boyandin et al, *Appl. Biochem. Microbiol.*, 2012, 48, 28–36

³⁶ A. N. Boyandin et al, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 2013, 83, 77–84.

³⁷ S. H. Imam et al, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1999, 65, 431–437

³⁸ Y. X. Weng, X. L. Wang and Y. Z. Wang, *Polym. Test.*, 2011, 30, 372–380.

³⁹ Mergaert J., et al, *FEMS Microbiology Reviews*, Volume 9, Issue 2-4, December 1992, Pages 317–321

matrice PHA, mais sans information sur la dégradation complète^{40,41,42}. Le PHA plastifié (avec du glycérol oxypropylaté ou TBC), quant à lui, a un effet négatif sur la biodégradation malgré une baisse de la cristallinité⁴³. Il faut cependant souligner l'existence d'un succès majeur dans la littérature : le mélange de polymère et biocomposite PHBV/PBAT/Lin, montrant une amélioration de la vitesse de dégradation et une diminution des coûts de production via l'intégration du lin⁴⁴.

Dans un environnement de compostage industriel, où la température dépasse les 50°C, la dégradation totale du PHA se réalise en environ 4 mois. En revanche, dans le cas où le plastique serait laissé à se dégrader à même le sol, cette dégradation peut prendre entre 6 mois à 2 ans⁴⁵.

c. Biodégradation PBS

Le PBS est synthétisé par estérification d'acide succinique avec du 1,4-butanediol : cette réaction est possible de manière pétrosourcée et partiellement à entièrement biosourcée. Il existe donc plusieurs versions du PBS selon son origine synthétique.

Le frein principal à l'utilisation du PBS est aujourd'hui son prix, trop important vis-à-vis d'autres polymères bio ou pétrosourcés.

Le PBS est un polyester aux propriétés semblables à celles du Polypropylène (thermoplastique le plus utilisé en Europe en 2012)⁴⁶, noté PP ; et il est un des rares polymères à être à la fois biosourcé et biodégradable, bien qu'il existe aussi sous forme pétrosourcée.

Sa production reste négligeable parmi celle de tous les bioplastiques, dont elle ne représentait même pas 1% en 2016. En comparaison, le BioPET30 représente 35% à lui seul, biosourcé mais non biodégradable⁴⁷.

Le coût du PBS étant encore très élevé, son utilisation reste donc superficielle, mais elle pourrait se développer pour les emballages souples et rigides si jamais il venait à baisser.

- Nom complet : Poly(butylène) succinate
- Formule brute : $(C_8H_{12}O_4)_n$
- Masse molaire : $172,18 \times n \text{ g.mol}^{-1}$
- Température de fusion : 112 à 114 °C

⁴⁰ S. Muniyasamy, O. Ofosu, M. J. John and R. D. Anandjiwala, J. Renewable Mater., 2016, 4, 133–145

⁴¹ Y. X. Weng, L. Wang, M. Zhang, X. L. Wang and Y. Z. Wang, Polym. Test., 2013, 32, 60–70

⁴² J. Wang and Q. Mao, Adv. Polym. Technol., 2012, 32, 474–485

⁴³ M. T. Gutierrez-Wing et al, J. Environ. Eng., 2010, 136, 709–718

⁴⁴ Z. Zaidi, D. Mawad and A. Crosky, Front. Mater., 2019, 6, 1–12

⁴⁵ Cucina M, de Nisi P, Tambone F, Adani F. The role of waste management in reducing bioplastics' leakage into the environment: A review. Bioresour Technol. 2021

⁴⁶ ADEME, 2014, Identification des gisements et valorisation des matériaux biosourcés en fin de vie en France

⁴⁷ S.M. Emadian et al. / Waste Management 59 (2017) 526–536

- Structure :

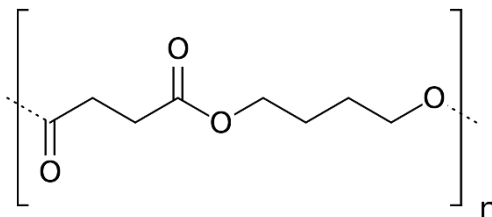


Figure 5 : Formule chimique PBS

- Synthèse : Estérification d'acide succinique avec 1,4-butanediol (biosourcée ou pétrosourcée)

En plus d'être compostable industriellement, soit à 58°C, le PBS est aussi dégradé en sol grâce à la présence étendue dans l'environnement et l'efficacité des microorganismes le dégradant : en 2020, Shah et al. soulignaient que *Microbispora Rosea* peut dégrader 50% d'un film de PBS en seulement 8 jours⁴⁸ en contact direct avec le film en boîte de pétri. Selon une étude de Cho et al., à une température constante de 25°C, la perte de poids du PBS n'aura été que de 31% en 80 jours⁴⁹ en milieu liquide avec comme inoculum : un extrait de boue activée.

La capacité des microorganismes à s'attaquer au polymère dépend aussi du type d'enzymes qu'ils sécrètent. Par exemple, l'hydrolyse du PBS est possible par la cutinase de *Fusarium Solani*, par érosion de surface, ainsi que par la lipase de *Candida Antartica*, par érosion en masse, mais les performances de dégradation de la cutinase sont significativement supérieures⁵⁰.

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques et/ou améliorer la biodégradabilité en compostage domestique du bioplastique, plusieurs types de composites ont déjà été formulés, principalement via l'intégration de matériaux agrosourcés.

Par exemple, Liu et al. ont testé en 2008 l'intégration de fibres de jutes à une matrice PBS, faisant varier trois paramètres : le traitement, le diamètre de la fibre et la technique de pose. Le composite, composé de fibre de jutes tissées, non traitées et dont le diamètre est le plus large, montre ainsi une nette amélioration de la biodégradabilité à 30°C vis-à-vis du PBS pur et de la fibre de jute en vrac.⁵¹

Afin d'en améliorer la biodégradabilité à 25°C, Zhao et al. ont mis place en 2007 des greffes plasma d'acide acrylique en surface d'un film de PBS de 20µm d'épaisseur, permettant de passer d'un film intact pour le PBS pur à un film présentant trous et déchirures en seulement 10 jours.⁵²

Autre notion capitale dans le cadre de la biodégradation, les produits solubles résultant de la biodégradation du PBS semblent être inoffensif sur le long terme : en 2016, Wu et al. ont souligné un impact temporaire du matériau sur son environnement, via une baisse de pH de 7,2 à 5,2, laquelle entraîne une inhibition de la croissance microbienne et une perturbation de la germination de graines

⁴⁸ A.A. Shah, F. Hasan, A. Hameed and S. Ahmed Biotechnol. Adv., 26 (2008), pp. 246-265

⁴⁹ H.S. Cho et al. / Waste Management 31 (2011) 475–480

⁵⁰ Shi, K., Su, T., Wang, Z., Polymer Degradation and Stability 164 (2019) 55-60

⁵¹ L. Liu et al. / Polymer Degradation and Stability 94 (2009) 90–94

⁵² H.-P. Zhao et al. / Thin Solid Films 516 (2008) 5659–5663

par acidification. Le pH est toutefois redevenu neutre grâce à la valorisation comme source de carbone des composés acides en deux semaines.⁵³

d. Biodégradation Alginate

L'alginate est un polysaccharide anionique provenant des algues brunes (*Macrocystis pyrifera*, *Laminaria hyperborean*, *Phaeophyta sp.*) et constituant entre 22 et 44% de la masse de leurs cellules. Il s'agit d'un copolymère linéaire contenant de l'acide mannuronique et de l'acide guluronique liés par une liaison glycosidique 1-4 (Figure 6). Il est actuellement très utilisé comme agent de texture (gélifiant) dans le domaine de l'agroalimentaire, du pharmaceutique et de la cosmétique. L'acide alginique est obtenu par extraction acide suivi d'une neutralisation et d'une précipitation par addition de chlorure de calcium ou acide minéral. Il est converti par la suite en alginate de sodium par un second traitement alcalin.

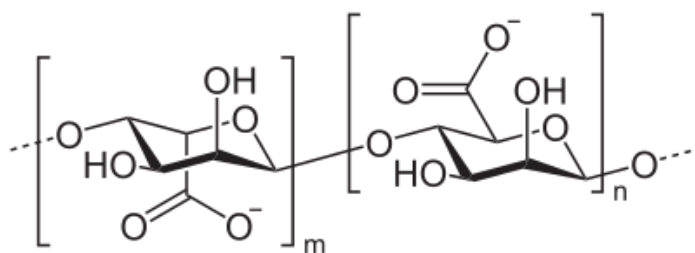


Figure 6 : Formule chimique alginate

Les proportions de chacun des acides modifient les propriétés physico-chimiques du polysaccharide. Oms-Oliu et al.⁵⁴ montrent qu'un taux élevé d'acides guluroniques rend cet alginate barrière à l'humidité avec une faible perméabilité à la vapeur d'eau. Le choix du cation associé à l'alginate impacte sa capacité à former un réseau tridimensionnel. Benselfelt et al.⁵⁵ ajoutent des ions calcium dans un complexe cellulose-alginate et améliorent les propriétés mécaniques du matériau obtenu. L'alginate associé aux cations appropriés a le potentiel de permettre le développement de divers matériaux respectueux de l'environnement.

La littérature présente quelques études du caractère biodégradable de matériaux à base d'alginate. Immirzi et al.⁵⁶ réalisent à échelle laboratoire, un essai de biodégradation en plaçant un film de paillage usagé à base d'alginate réticulé par des ions calciums et de polyglycérol dans le sol selon la norme ASTM Standard D5988 (2003) en mesurant la production de CO₂. Aucune dégradation du film n'est observée lors de son usage le temps de la culture. En revanche, lorsqu'il est broyé et enfouis dans l'inoculum sol, son taux de biodégradation au bout de 6 mois est identique à celui de la cellulose microcristalline, témoin positif de la norme utilisée (Tableau 2).

⁵³ Y. Wu et al. / Polymer Degradation and Stability 126 (2016) 22e30

⁵⁴ Oms-Oliu, G., Soliva-Fortuny, R., Martín-Belloso, O., 2008. LWT Food Sci. Technol. 41 (10), 1862–1870.

⁵⁵ Benselfelt, T., Engstrom, J., Wagberg, L., 2018. Green Chem. 20 (11), 2558–2570.

⁵⁶ Immirzi et al. bio systems engineering 102 (2009) 461–472,

Table 6 – Biodegradation in soil of the NaAlg/HeCell/polyglycerol (D) laboratory-scale film and of the crystalline cellulose, used as positive control, following ASTM Standard D5988 (2003)

Sample	Biodegradability first replicate, %	Biodegradability second replicate, %	Biodegradability average, %	Relative biodegradability, %
D	68.10	62.40	65.25	108.68
Crystalline cellulose	56.09	63.99	60.04	-

Tableau 2 : biodégradation de film de paillage à base d'alginate⁴⁴

Deepa et al.⁵⁷ incorporent jusqu'à 15% de nanofibrilles de cellulose dans un film d'alginate. Cet ajout diminue la solubilité à l'eau, le taux de gonflement et module la biodégradabilité des films réalisés en mélange sol/compost en fonction du type d'interactions avec l'alginate (Figure 7).

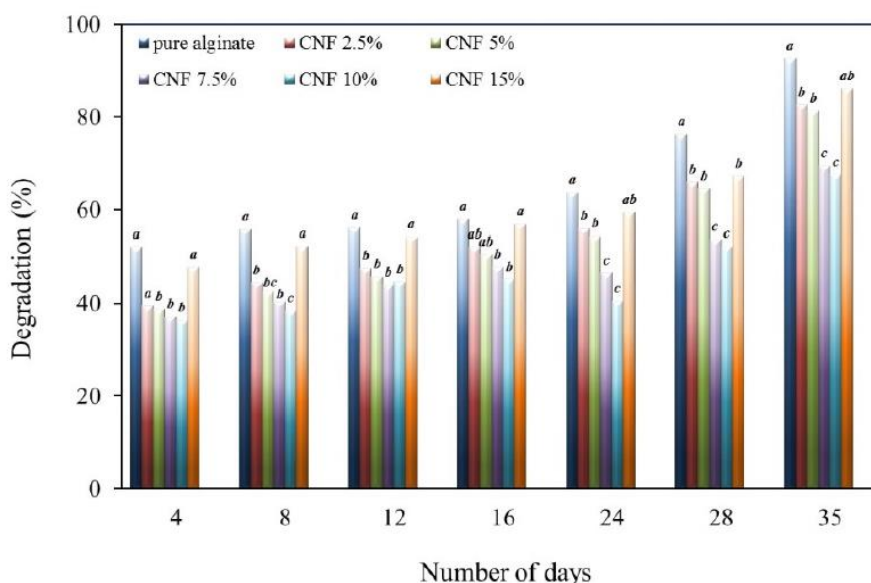


Figure 7 : Tests de biodégradabilité de films d'alginate à différents taux de nanofibrilles de cellulose⁴⁵

Le pourcentage de biodégradation, obtenu par perte de masse diminue jusqu'à 10%, puis augmente à 15% lorsque les interactions alginate/nanofibrilles de cellulose diminuent du fait de l'agglomération des particules de nanofibrilles de cellulose.

Tang et al.⁵⁸ ont identifié des bactéries produisant la souche A7 d'alginate lyase (*Gracilibacillus sp.*) capable de dégrader l'alginate dans le processus de compostage du wakame. A l'échelle du laboratoire, la teneur en alginate dans le compost de wakame est passée d'une valeur initiale de 36 à 14,3 % après 72 h de compostage, indiquant l'efficacité de la décomposition de l'alginate.

Subaryono et al.⁵⁹ répertorient dans leur review les différents organismes produisant des enzymes aptes à dégrader l'alginate (Tableau 3) et mettent en évidence de nombreuses bactéries du sol aptes à dégrader l'alginate.

⁵⁷ Deepa, Eldho Abraham, Laly A. Pothan, Nereida Cordeiro, Marisa Faria and Sabu Thomas *Materials* 2016, 9, 50

⁵⁸ Tang, J. C., Taniguchi, H., Chu, H., Zhou, Q., & Nagata, S. 2009, *Lett. in Appl. Microb.*, 48(1), 38-43.

⁵⁹ Subaryono*, Rosmawaty Peranginangin, Maggy Thenawidjaja Suhartono and Fransiska Rungkat Zakaria *Squalen Bulletin of Marine & Fisheries Postharvest & Biotechnology*, 8 (3), 2013, 105-116

Table 1. Organism producing alginate lyase and the specificity of its enzyme

Organism	Substrate Specificity	Reference
Soil bacteria:		
Sphingomonas sp. strain A1	Poly (M)	Hashimoto et al., 2000
Pseudomonas aeruginosa	Poly (M)	Boyd et al., 1993
Pseudomonas sp. QD03	Poly (M)	Xiao et al., 2006
Azotobacter vinelandii	Poly (M)	Ertesvåg et al., 1998
Azotobacter chroococcum	Poly (M)	Haraguchi and Kodama 1996
Enterobacter Cloacae	Poly (G)	Nibu et al., 1995; Shimokawa et al., 1997
Bacillus sp. ATB-1015	-	Nakagawa et al., 1998
Corynebacterium sp	Poly (G)	Matsubara et al., 1998
Marine bacteria:		
Pseudomonas fluorescens HZJ216	-	Li et al., 2011
Alteromonas sp. strain H-4	Poly (M), Poly (G) and poly (MG)	Sawabe et al., 1997
Vibrio sp. 510	Poly (G)	Hu et al., 2006
Pseudoalteromonas atlantica AR06	-	Matsushima et al., 2010
Vibrio sp. O2	Poly (M)	Kawamoto et al., 2006
Vibrio sp. QY 101	Poly (M), Poly (G)	Han et al., 2004
Pseudoalteromonas agarovans	-	Choi et al., 2009
Streptomyces sp ALG-5	Poly (G)	Kim et al., 2009
Pseudoalteromonas sp. SM0524	Poly (M), Poly (G)	Li et al., 2011
Mollusks and Crustaceae		
Littorina spp.	Poly (M)	Matiur et al., 2012
Littorina brevicula	Poly (M), Poly (G)	Wang et al., 2012
Haliotis spp	Poly (M)	Wong et al., 2000
Haliotis tuberculata	Poly (M), Poly (G)	Heyraud et al., 1996
Haliotis discus	Poly (M), Poly (G)	Mami et al., 2009
Haliotis iris	Poly (M), Poly (G)	Mami et al., 2009
Orchonectes rusticus	Poly (M), Poly (G)	Mami et al., 2009

Tableau 3 : liste des organismes produisant des enzymes dégradant l'alginate⁴⁷

La plupart des enzymes identifiées et produites par les micro-organismes du sol dégradent spécifiquement le substrat acide mannuronique à un pH optimum proche de 7 et une température proche de 30°C.

e. Biodégradation PCL

Le PCL est un polyester aliphatique composé d'unités de répétition hexanoate (Figure 8). Il s'agit d'un polymère semi-cristallin dont le taux de cristallinité peut atteindre jusqu'à 69%. Ses propriétés thermiques et mécaniques dépendent principalement de sa masse molaire et de son taux de cristallinité. Ainsi ses domaines d'applications sont nombreux : biomédical (ingénierie tissulaire⁶⁰, microélectronique⁶¹, comme adhésifs⁶² et dans le domaine des emballages⁶³.

- Nom complet : PolyCaproLactone
- Formule brute : $(C_6H_{10}O_2)_n$
- Masse molaire : 530–630 000 g.mol⁻¹
- Température de fusion : 60 °C
- Température de transition vitreuse : - 60°C

⁶⁰ CXF Lam, SH Teoh, DW Hutmacher Polym Int56:718 – 728 (2007)

⁶¹ J. L. Hedrick, T. Magbitang, E. F. Connor, T. Glauser, W. Volksen, C. J. Hawker, V. Y. Lee and R. D. Miller, Chem.Eur. J., 2002, 8, 3308–3319.

⁶² L. Tous, R. A. Ruseckaite, E. M. Ciannamea, Industrial Crops & Products 135 (2019) 153–158

⁶³ I. Lukic, J. Vulic, J. Ivanovic, Food Packaging and Shelf Life 26 (2020) 100578

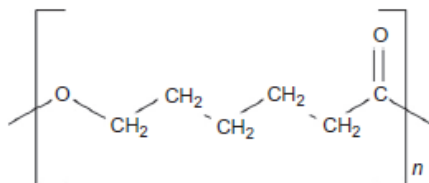


Figure 8 : Formule chimique PCL

Les études réalisées sur la biodégradabilité du PCL s'accordent sur son caractère biodégradable dans différents milieux (sol⁶⁴, eau de mer⁶⁵ et boues activée⁶⁶). De nombreuses études sur la biodégradation du PCL dans des conditions de compostage industriel ont été menées particulièrement dans le cas de mélanges de polymères. Kalita *et al.*⁶⁷ observent une vitesse de minéralisation rapide du PCL et mettent en évidence l'implication de bactéries gram-négatif dans le processus de biodégradation en étudiant le biofilm formé et la dégradation privilégiée des zones amorphes en constatant une augmentation de la taille des sphérolites après biodégradation et une diminution du pourcentage de cristallinité.

Lotto *et al.*⁶⁸ étudient l'effet de la température sur le compostage de pièce injecté à base de PCL en mesurant la perte de masse pendant 10 mois (Figure 9).

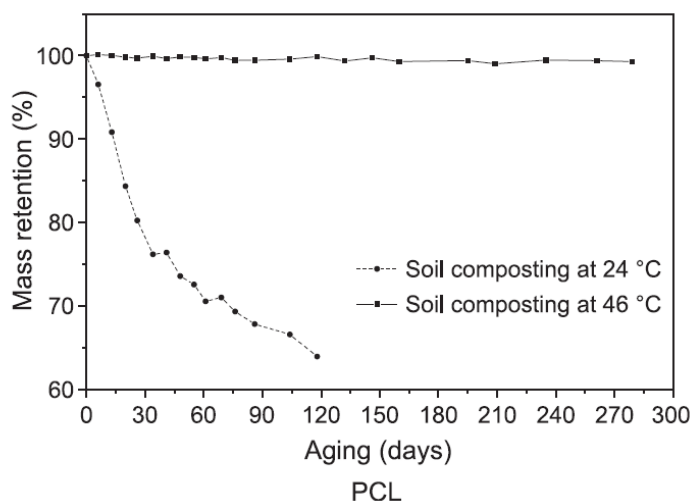


Figure 9 : Suivi du compostage de PCL injecté⁴⁹

La figure 9 présente un contraste de perte de masse important entre les deux températures étudiées. Ils mettent en évidence l'importance de la température sur le compostage du PCL qui favoriserait d'une part la vitesse de dégradation de l'hydrolyse non-enzymatique de la liaison ester et d'autre part, la sélection de micro-organismes thermophiles plus adaptés à l'assimilation de ce polyester. Singh *et al.*⁶⁹

⁶⁴ Borghesi *et al.* Materials Research. 2016; 19(4): 752-758

⁶⁵ D. Huang *et al.* / Polymer Degradation and Stability 163 (2019) 195-205

⁶⁶ M. Swiontek Brzezinska *et al.* / International Journal of Biological Macromolecules 159 (2020) 539-546

⁶⁷ N. K. Kalita, S. M. Bhasney, C. Mudenur, A. Kalamdhad, V. Katiyar Chemosphere 247 (2020) 125875

⁶⁸ N.T. Lotto, M.R. Calil, C.G.F. Guedes, D.S. Rosa, Materials Science and Engineering C 24 (2004) 659-662

⁶⁹ R.P. Singh *et al.* / Carbohydrate Research 338 (2003) 1759-1769

confirment l'importance de la température sur la biodégradation du PCL en incorporant des films à base de PCL et de mélanges PCL/amidon dans un compost en formation (Figure 10).

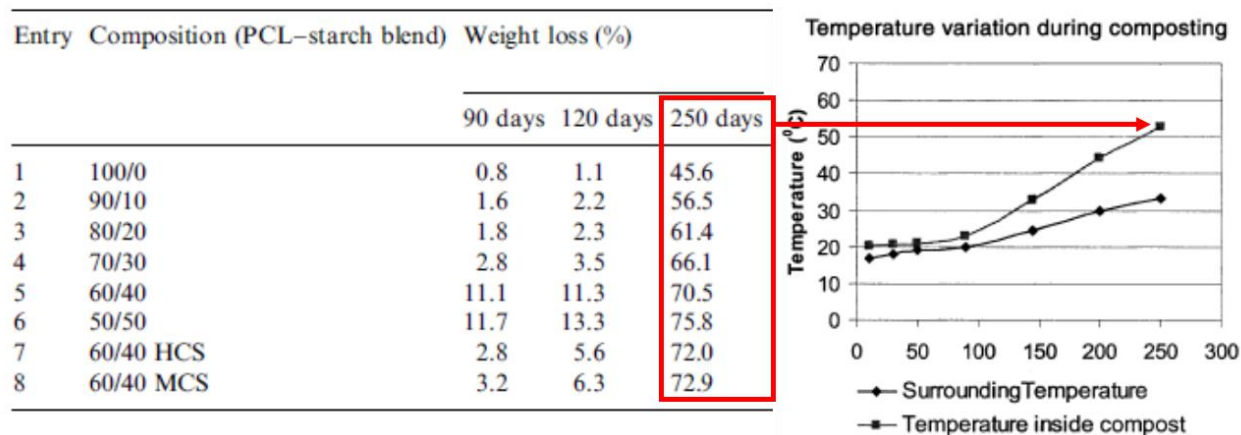


Figure 10 : Suivi de la biodégradabilité de films à base de PCL en conditions réelles de compostage⁵⁰

Ils montrent une biodégradabilité du PCL importante au bout de 250 jours dans leurs conditions de compostage qu'ils corrélient à une augmentation de la température à l'intérieur du compost en formation (> 50°C) favorisant une mobilité des chaînes de polymères ainsi qu'une activation de micro-organismes thermophiles.

Certains auteurs ont élaboré des composites à base de PCL et de charges organiques issues généralement de co-produits agricoles ou agroalimentaires pour étudier l'impact de cette charge sur la biodégradabilité du composite. Borghesi et al.⁴⁵ montrent que la rugosité de surface apportée par l'ajout de marc de café améliore l'adhésion des micro-organismes et donc accélère la biodégradation (tableau 4) malgré l'augmentation du taux de cristallinité induit par l'ajout.

Sample	Percentage of weight loss (%)			
	30 days	60 days	90 days	120 days
PCL	1.56 ± 0.25A	2.56 ± 0.08A	4.53 ± 1.76A	6.18 ± 1.41A
PCL1CH	1.90 ± 0.10A	4.96 ± 0.73B	9.14 ± 0.61B	13.96 ± 2.16B
PCL5CH	3.25 ± 0.54B	7.45 ± 1.67B	11.60 ± 1.21B	14.80 ± 2.69B

Tableau 4 : Etude de la biodégradabilité dans le sol de composites PCL/marc de café

f. Conclusion

Une fois les spécificités vis à vis de la biodégradabilité connues pour chacun des polyesters biosourcés et/ou biodégradables, il est également important de présenter quelques exemples d'études comparatives ou d'études recherchant une synergie des propriétés des polyesters (Figure 11).



Figure 11 : Suivi et comparaison de la désintégration de films de PHB et mélange PHB/PCL⁷⁰

Garcia-Garcia *et al.*⁵⁸ comparent la désintégration en milieu compost de films de PHB et de mélange PHB/PCL (Figure 11). Ils mettent en évidence que l'ajout de PCL au sein d'une formulation à base de PHB augmente le temps de désintégration.

⁷⁰Garcia-Garcia D., Juan Lopez-Martinez, Rafael Balarta, Emma Strömberg, Rosana Morianab European Polymer Journal 104 (2018) 10–18

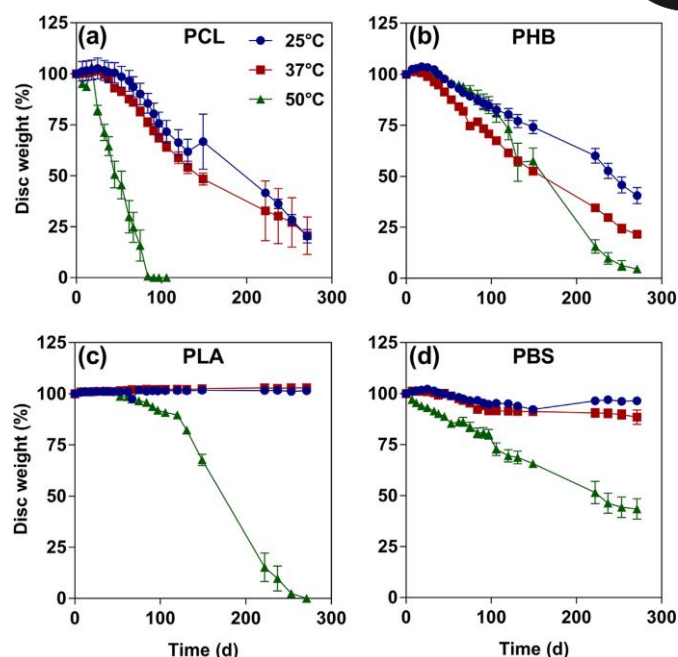


Figure 12 : Comparaison d'essais de compostage de 4 polyesters biosourcés à 3 températures (25°C ; 37°C ; 50°C). Suivi par perte de masse⁷¹

En comparant la biodégradation en milieu compost de ces quatre polyesters (Figure 12), Hosni *et al.*⁵² mettent en évidence l'importance de la température sur les matrices polyesters seules. En effet au-delà de 50°C, quel que soit la nature du polyester étudié, le taux de biodégradation est important. Aux températures les plus basses, la nature du polyester devient un paramètre plus important puisque seuls le PCL et le PHB atteignent des taux de biodégradation importants.

Pour répondre aux performances et fonctionnalités attendues pour les substituer à leurs homologues non-biodégradables, les polymères biodégradables intègrent des formulations multi-polymères ou font l'objet de fonctionnalisation ciblée. La complexité de ces formulations impacte la biodégradabilité. Narancic *et al.*⁷² soulignent donc l'importance de conduire les tests de biodégradation sur des matériaux finalisés. La biodégradabilité globale dépendra de la mise en œuvre choisie, de l'ajout d'autres polymères et de constituants tels que des additifs, des agents de réticulation, des revêtements, laques et encres⁷³.

2. Protocoles laboratoire compostage domestique

Les séries de mesures prises par l'Union Européenne et déclinées en France visant à réduire l'utilisation de plastique à usage unique, sont une opportunité pour les plastiques biosourcés et/ou biodégradables de devenir des matériaux attractifs. La nature compostable en compostage domestique est une condition d'exemption à des mesures d'interdiction de produits plastique⁷⁴.

⁷¹ A.S. Al Hosni et al. / Waste Management 97 (2019) 105–114

⁷² Agarwal, S. Macromol. Chem. Phys. 221, 2020.

⁷³ Emadian, S.M., Onay, T.T., Demirel, B. Waste Manag. 59, 526–536, 2017.

⁷⁴ Loi n° 2020-105 du 10 février 2020 relative à la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire.

a. Analyses préliminaires

Des analyses préliminaires au essais de minéralisation sont indispensables à réaliser pour caractériser l'inoculum et les différents matériaux testés.

a.1 Analyses préliminaires du compost

Les principaux paramètres physicochimiques du compost ont été mesurés selon les recommandations de la norme NF T 51-800 avant les essais de minéralisation. Les résultats sont présentés dans le tableau 5 ci-dessous.

Humidité (%)	pH	matière sèche	solides volatils (%)	cendres (%)	C(%)	N(%)
67,03	5,06	28,50	84,30	15,67	41,17	1,69

Tableau 5 : paramètres physico-chimiques du compost avant minéralisation

a.2 Analyses préliminaires des matériaux

L'analyse CHNS/O nous permet de déterminer le pourcentage de carbone présent dans nos échantillons, données nécessaires avant de démarrer les essais de compostabilité.



Figure 13 Analyseur CHNS/O FLASH Smart

Un analyseur CHNS/O, permet de mesurer la concentration élémentaire en carbone, en hydrogène, en azote, en oxygène et en soufre d'un échantillon. L'analyse CHNS/O utilise le principe de combustion. Les échantillons sont calcinés sous excès d'oxygène. Les atomes par un enchaînement de réduction et d'oxydation donne le dioxyde de carbone (CO₂), l'eau (H₂O), l'oxyde nitrique (NO) et le dioxyde de soufre (SO₂). L'échantillon, est récupéré dans un cendrier présent dans la colonne. Ses gaz sont alors séparés par chromatographie et détecté par un catharomètre. Par une intégration de pic résultant de la variation de conduction du cathétomètre ces gaz sont quantifiés.

Une fois le pourcentage de carbone déterminé pour chaque formulation, il est converti en masse de CO₂ en fonction de la masse d'échantillon introduit dans chaque réacteur. Cette masse correspond à la masse maximum produite si la biodégradation de la formulation était totale lors du processus de compostage.

La Sorption Dynamique de Vapeur (Dynamic Vapor Sorption ou DVS en anglais) est une technique gravimétrique pour la mesure des interactions des vapeurs avec les solides. Dans notre cas, la vapeur d'intérêt est l'eau puisque cela nous permet d'étudier l'affinité avec l'humidité ambiante des différentes formulations de matériaux extrudés notamment dans les conditions du compostage domestique.

La mesure s'effectue à l'aide (Figure 14) :

- un échantillon maintenu dans une chambre à température régulée.
- un flux de gaz porteur, avec une teneur en vapeur contrôlée. Souvent, cela est généré par le mélange d'un flux de gaz sec (pur) avec un flux saturé en vapeur.
- une microbalance, pour mesurer l'absorption et la désorption de la vapeur sur l'échantillon.



Figure 14 : Mesures de sorption de vapeur par DVS (Dynamic Vapor Sorption)

Les mesures sont généralement effectuées à pression constante et avec un débit total fixe, afin de minimiser les variations du poids associées à la force d'Archimède et la force de traînée. L'utilisation d'une température fixe permet d'obtenir la courbe isotherme de sorption par l'équilibration de l'échantillon sous une série de concentrations de vapeur.

L'ensemble des échantillons ont été placés dans l'enceinte du DVS avec une humidité variant de 0% à 80% et en fixant la température à 25°C.

b. Quantification de la production de dioxyde de carbone

Dans une enceinte climatique du respiromètre 12 bioréacteurs peuvent être introduits (Figure 15).



Figure 15 : Respiromètre ECHO A : enceinte + analyseur ; B : bioréacteurs

Des carrés de 2 cm de côté sont introduits dans du compost en proportion massique 1/6 matériau/compost. Cette proportion massique dépend du taux de carbone de l'échantillon, il est déterminé grâce à l'analyse élémentaire (CHNS/O). La température est contrôlée par les enceintes climatiques tout au long de l'essai en suivant la norme NF T 51-800, soit 25°C. Des tripliquas sont effectués. Ainsi trois bioréacteurs servent de blanc et ne contiennent que du compost. Le matériau de référence (cellulose microcristalline) est préparé suivant la proportion massique 1/6 matériau référence/compost, en tripliquas. Durant la période d'incubation, une humidité élevée (supérieure à 60%) doit être maintenue en ajoutant de l'eau régulièrement au fond de chaque bioréacteur. Pour maintenir des conditions aérobies les bioréacteurs doivent être mélangés manuellement.

Des prélèvements d'air sont réalisés au sein de chaque bioréacteur pour permettre le suivi de la concentration en O₂ et CO₂ dans le milieu. Pour cela, il y a également des collecteurs de condensation, ainsi que des régulateurs de flux permettant de maintenir l'humidité à un niveau élevé. Le dioxyde de carbone est détecté par une cellule infra-rouge et le dioxygène par une cellule électrochimique. La température dans l'enceinte du respiromètre ainsi que le débit d'air sont fixés pour permettre le respect de la norme. Selon la norme NF T-51 800 l'essai en respiromètre doit durer au maximum 1 an.

c. Suivi analytique du compostage

Pour le suivi analytique, le compostage de l'ensemble des formulations est réalisé avec le même lot de compost et dans les mêmes conditions de température et d'humidité (25°C et 60% HR) que pour les essais de minéralisation. Ces essais sont réalisés dans des mini bioréacteurs respirants (Figure 16) placés en enceinte climatique pendant 4 mois pour maintenir les conditions de température et humidité.



Figure 16 : bioréacteurs avec filtre respirant

Un prélèvement hebdomadaire est effectué et les films prélevés sont séchés dans une étuve à 40°C jusqu'à obtention d'une masse constante. Par la suite, les films sont analysés par spectrophotométrie IR à transformée de Fourier, par analyse thermogravimétrique (ATG) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

La spectrophotométrie infra-rouge nous permet d'identifier l'apparition ou la disparition de liaisons chimiques et ainsi suivre la dégradation des films étudiés (Figure 17).



Figure 17 : Spectrophotomètre infra-rouge Nicolet IS 10 FTIR

Le spectrophotomètre est utilisé dans le moyen infra-rouge (entre 400 et 4000 cm^{-1}). Lors de ces analyses, le mode de réflexion est la Réflectance Totale Atténuée (ATR). Ce mode de réflexion tire profit des propriétés physiques de la lumière afin d'obtenir des informations sur la structure et la composition de l'échantillon. Ses analyses sont effectuées en cumulant 32 scans par film afin d'affiner le spectre final. Une fois le spectre obtenu, il peut être exploité avec des banques de données ou de la bibliographie.

Le MEB est utilisé afin d'observer l'état de surface des échantillons sous forme de films (Figure 18).



Figure 18 : Microscope Electronique à balayage JSM IT 100

Les échantillons sont fixés sur un porte échantillons 4 places (Figure 19). Les échantillons sont introduits dans la chambre du MEB et analysés en low vacuum. Quatre grossissements sont réalisés par film : X50 ; X100 ; X200 ; X400.



Figure 19 : Porte échantillon pour analyse MEB

L'analyse thermogravimétrique est utilisée pour suivre la biodégradation des molécules en suivant l'évolution des pertes de masse et l'évolution de la température de dégradation thermique des molécules présentes dans le film étudié (Figure 20).



Figure 20 : Thermo-microbalance TG 209 F1

Chaque dégradation observée donne lieu à une perte de masse caractéristique des molécules constituant l'échantillon. Chaque film, subit une plage de température comprise entre 20 et 800 °C avec une montée en température de 10 K.min⁻¹. Ces analyses sont réalisées sous atmosphère inerte, le gaz circulant dans l'appareil est de l'argon afin de ne pas avoir d'interaction avec l'échantillon. L'argon est à pression atmosphérique.

3. Résultats obtenus pour les essais de compostage domestique

a. Analyses préliminaires des formulations étudiées

Pour chaque formulation soumise à un essai de biodégradation les analyses préliminaires suivantes sont réalisées : analyse élémentaire (détermination du taux de carbone), analyse IR, analyse thermique (ATG), comportement à l'humidité (sorption/désorption) et analyse microscopique (MEB). Ceci permet de caractériser le matériau dans son état initial. Un exemple d'analyses préliminaires est présenté ci-dessous (Figure 21).

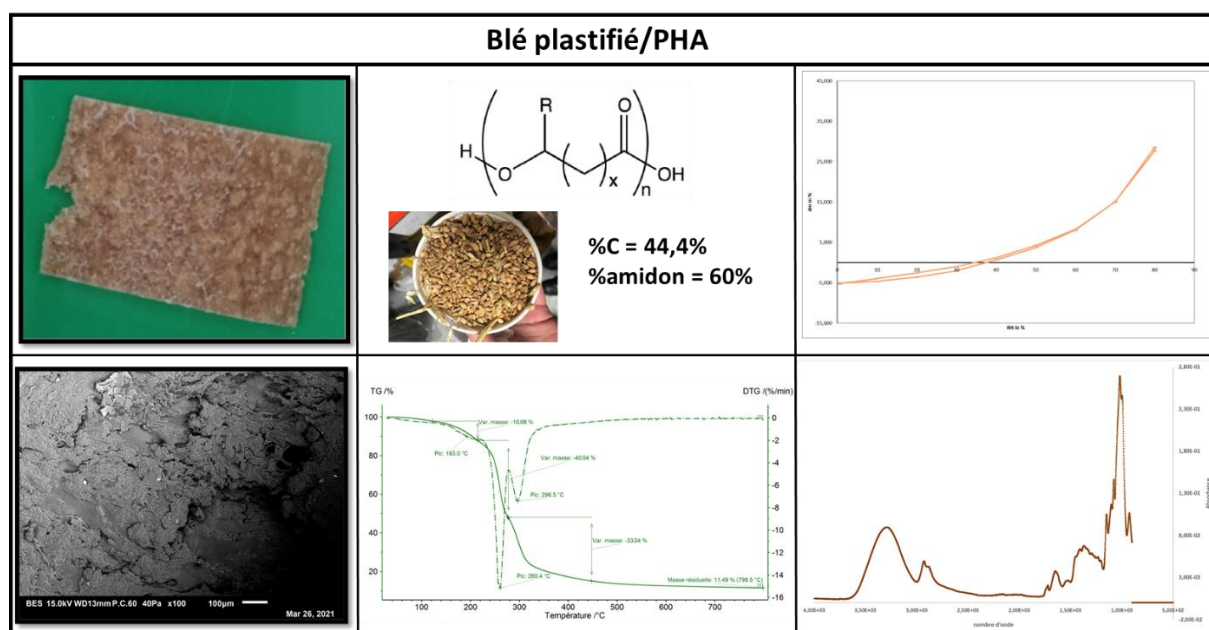


Figure 21 : Analyses préliminaires formulation blé plastifié/PHA

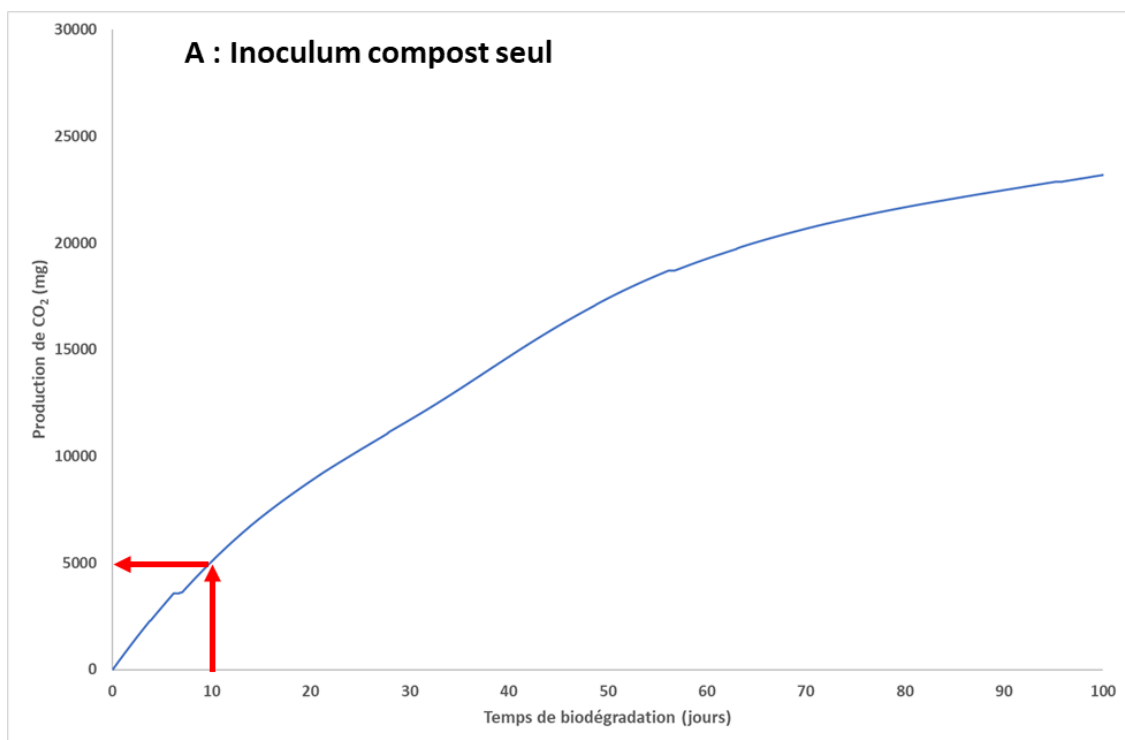
b. Cinétiques de minéralisation

Pour obtenir le pourcentage de biodégradation de chaque formulation étudiée selon les préconisations de la norme NF T-51 800, le paramètre clé à suivre est la minéralisation, c'est-à-dire la production de CO₂, au cours du processus de biodégradation. En effet, le dernier stade de la biodégradation, dénommé bioassimilation, se traduit en milieu aérobie par une consommation d'O₂ et un rejet de CO₂. Ces absorptions et ces rejets sont directement proportionnels à la quantité de nutriments carbonés, issus de la formulation, mis à la disposition des micro-organismes qui les assimileront.

Les essais de suivi de la minéralisation sont considérés comme validés s'il respecte les trois critères suivants :

- L'inoculum dans le blanc a produit, au bout de 10 jours d'incubation, plus de 10 mg et moins de 50 mg de dioxyde de carbone par gramme de solides volatils.
- Le pourcentage de biodégradation du matériau de référence est supérieur à 70 % au bout de 90 jours.
- L'écart entre les pourcentages de biodégradation du matériau de référence dans les différents récipients est de moins de 20 % à la fin de l'essai.

La figure suivante (Figure 22) présente le suivi de minéralisation de l'inoculum choisi seul (compost) et du matériau de référence (cellulose microcristalline).



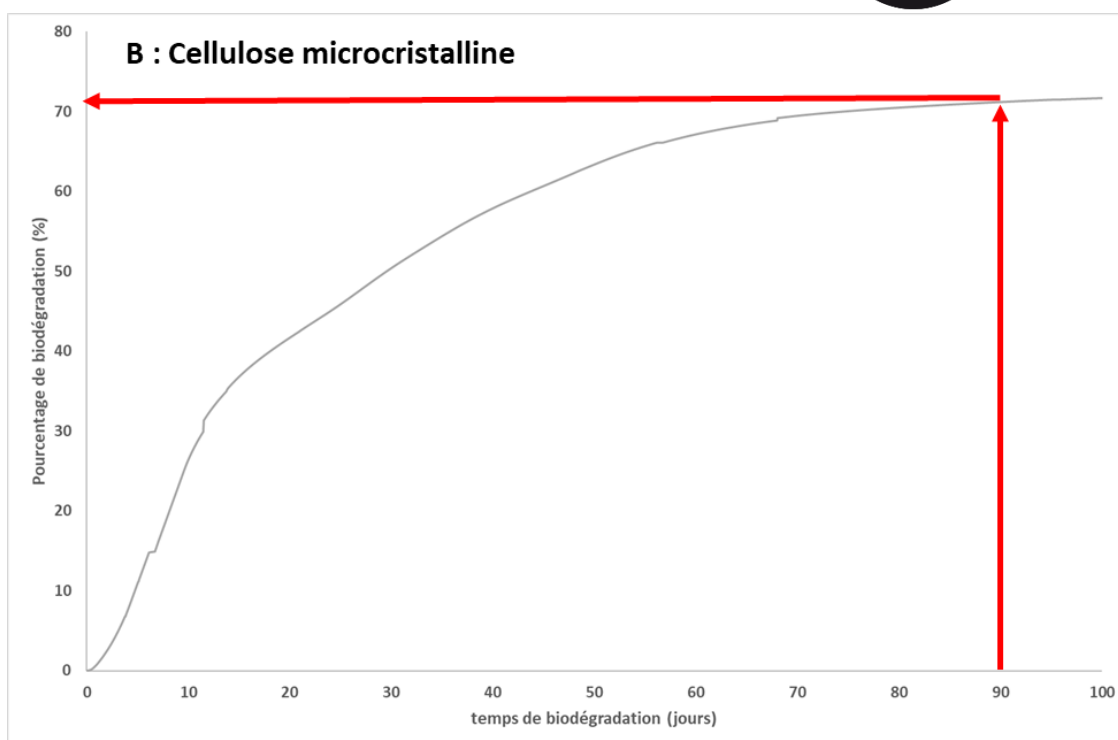


Figure 22 : Suivi de minéralisation du compost seul (A) et de la cellulose microcristalline (B)

La figure 22 A permet d'obtenir la quantité de CO₂ produite par le compost au bout de 10 jours soit 5087 mg. Sachant que, d'après les analyses préliminaires réalisées sur le compost, le pourcentage de solides volatils est 84,1%, pour 600g de compost à 67,03% d'humidité engagé dans un réacteur, 15,1 mg de CO₂ sont produits par gramme de solides volatils au bout de 10 jours. Le premier critère est donc validé.

La figure 22 B permet d'obtenir le taux de biodégradation pour la cellulose microcristalline au bout de 90 jours, soit 71,2 %. Le second critère est donc validé. De plus, l'écart entre les différents essais de cellulose microcristalline est inférieur à 20% donc le dernier critère est validé.

Un suivi cinétique de la minéralisation de chaque formulation est donc réalisé au cours de la biodégradation. Un exemple de suivi cinétique est présenté ci-dessous (Figure 23) avec les formulations à base de blé plastifié.

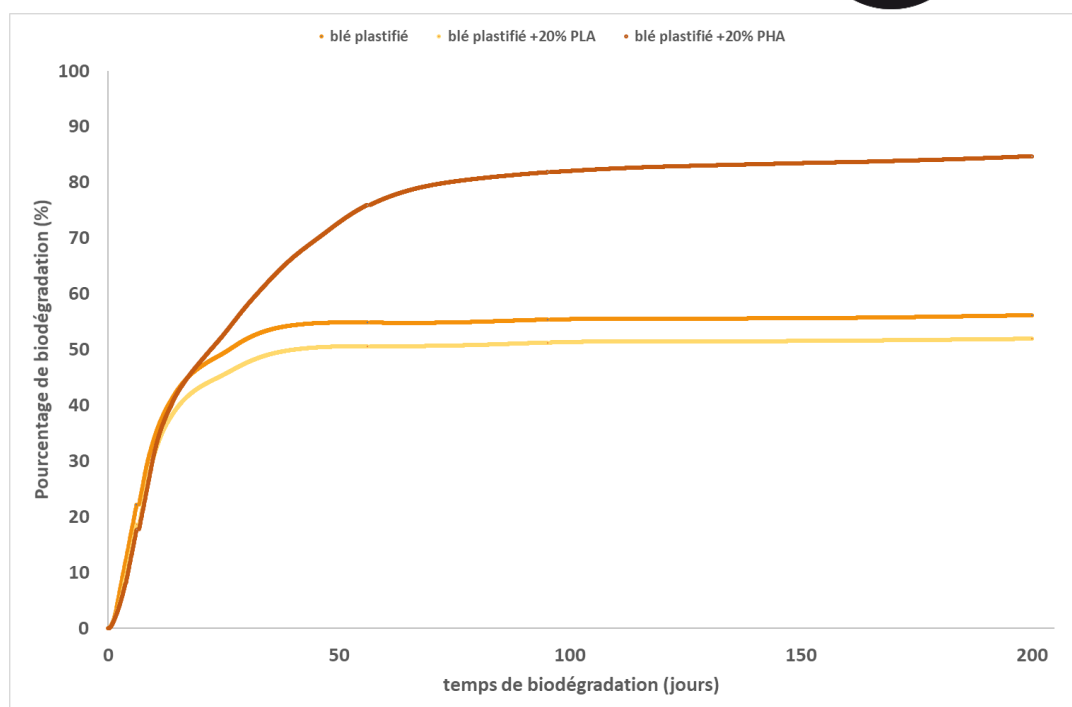


Figure 23 : Exemple de suivi de minéralisation au cours d'un processus de compostage dans des conditions domestiques (● formulation blé plastifié + 20% PHA ; ● formulation blé plastifié ; ● formulation blé plastifié + 20% PLA)

Ces courbes représentent l'activité respiratoire microbienne du milieu d'incubation ou de manière indirecte l'évolution de la biomasse vivante du milieu considéré. Comme celles représentées par la figure 23, il s'agit généralement de sigmoïdes. Trois parties sont visibles sur ces courbes. Une première partie, très peu visible sur la figure ci-dessus, correspond à un temps de latence, phase d'adaptation aux nouvelles conditions. C'est le temps nécessaire aux bactéries pour synthétiser les enzymes adaptées au nouveau substrat. La seconde phase correspond à une la biodégradation active, qui correspond à une croissance exponentielle, c'est-à-dire à une augmentation importante du nombre de micro-organismes. La phase de latence correspond à un équilibre entre croissance et mort des micro-organismes. Le milieu devient carencé : le facteur impliqué est appelé « facteur limitant de la croissance ». Cette dernière phase permet donc d'aboutir au taux de biodégradation maximum pour chaque formulation dans les conditions de l'essai. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Formulations étudiées	Taux de biodégradation
PLA	<i>en cours</i>
PBS	<i>en cours</i>
PHA	<i>en cours</i>
PCL	<i>en cours</i>
Alginate plastifié	100%
PLA + 10% Alginate plastifié	19%
PBS + 10% Alginate plastifié	26%
PBS + 20% co-produits algues	31%
Blé plastifié	56%
Blé plastifié + 20% PLA	52%
Blé plastifié + 20% PHA	85%
PLA + 5% Fructane	1%
PLA + 5% Inuline	4%
PLA + 5% extrait de poireaux X	<i>à analyser</i>
PLA + 5% extrait de poireaux Y	<i>à analyser</i>
PLA + 5% extrait de poireaux AS	<i>à analyser</i>

Tableau 6 : Taux de biodégradation obtenu au bout d'un an d'essai de biodégradation dans des conditions de compostage domestique

Dans les conditions de ces essais, deux formulations répondent au critère de la norme NF T-51 800 et peut donc être considérés comme biodégradable dans des conditions domestiques.

c. Suivi analytique

Le temps choisi pour le suivi analytique est de quatre mois, ce qui correspond, d'après les cinétiques de minéralisation, à l'étape de biodégradation active. Il est donc essentiel de suivre l'évolution physique et chimique de chaque formulation sur cette période. Chaque analyse hebdomadaire sera agrégée à la précédente et pourra ainsi être comparée aux analyses préliminaires réalisées sur chaque formulation. Un exemple de suivi analytique pour la formulation Blé plastifié/ PHA est présenté par les figures 24,25 et 26.

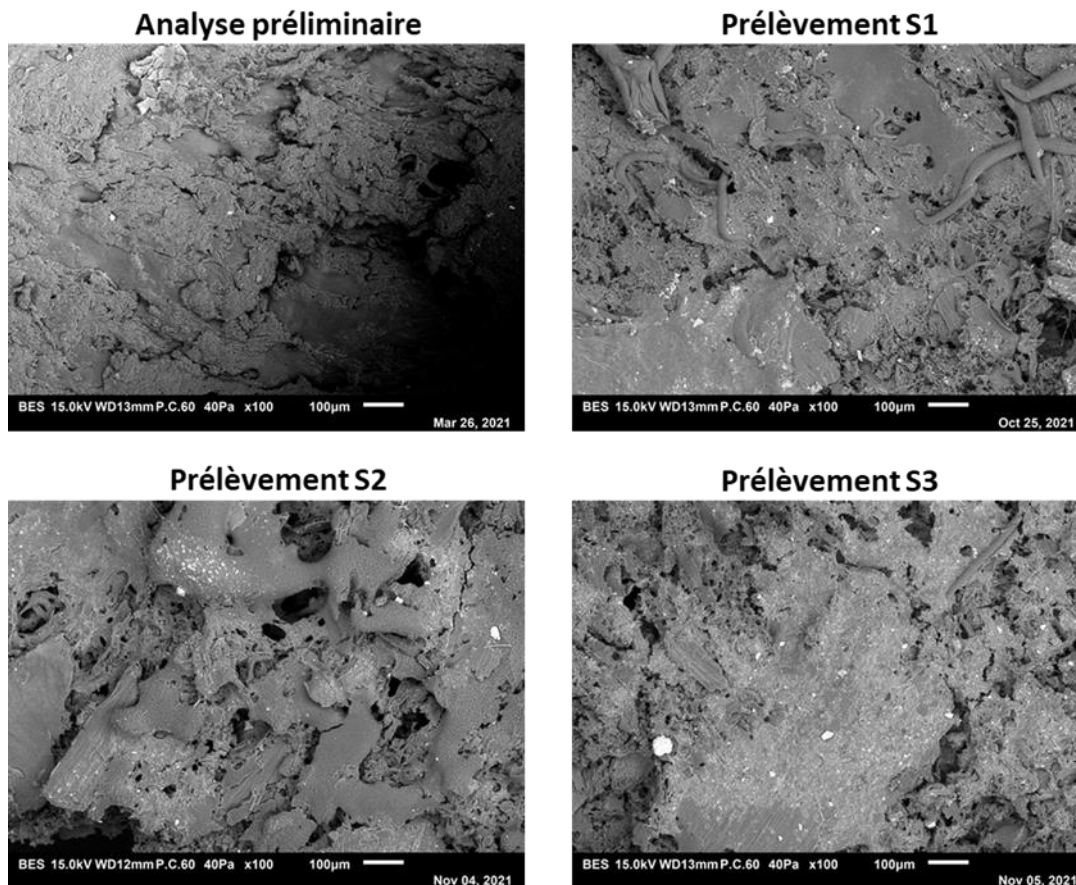


Figure 24 : Exemple de suivi MEB hebdomadaire au cours du processus de compostage domestique pour la formulation blé plastifié/PHA (grossissement X100)

Le suivi par MEB permet de visualiser l'érosion de surface qui a lieu lors d'un processus de biodégradation d'un film de polymère. L'évolution de l'état de surface des différentes formulations analysées donne accès aux informations suivantes :

- Point de départ de la colonisation de la surface par les micro-organismes
- Dégradation homogène ou hétérogène de la surface
- Dégradation en profondeur de l'échantillon

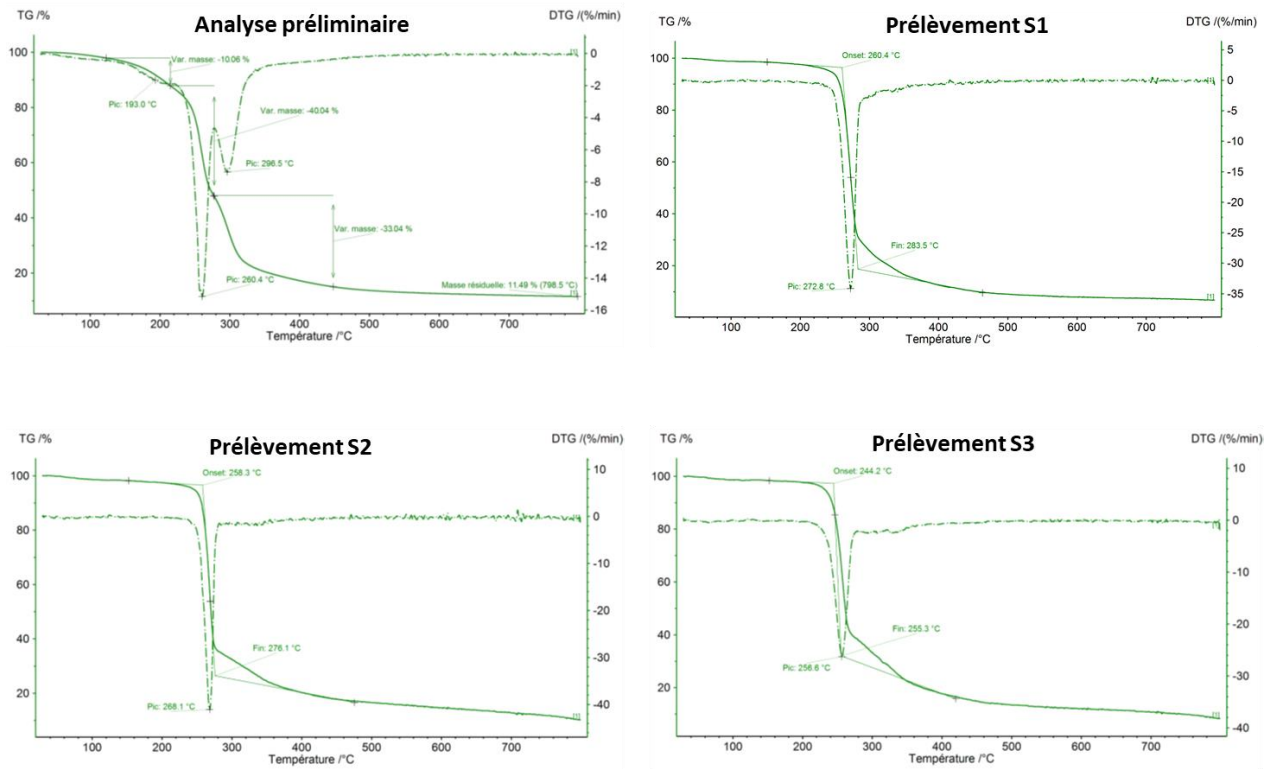


Figure 25 : Exemple de suivi ATG hebdomadaire au cours du processus de compostage domestique pour la formulation blé plastifié/PHA

L'analyse préliminaire de l'échantillon permet d'attribuer les pertes de masses et les températures de dégradation indiquées sur la figure 25 à chaque constituant de la formulation. L'évolution des pertes de masses et des températures de dégradation donne accès aux informations suivantes :

- Ordre de dégradation des constituants de la formulation étudiée
- Formation d'éventuels sous-produits

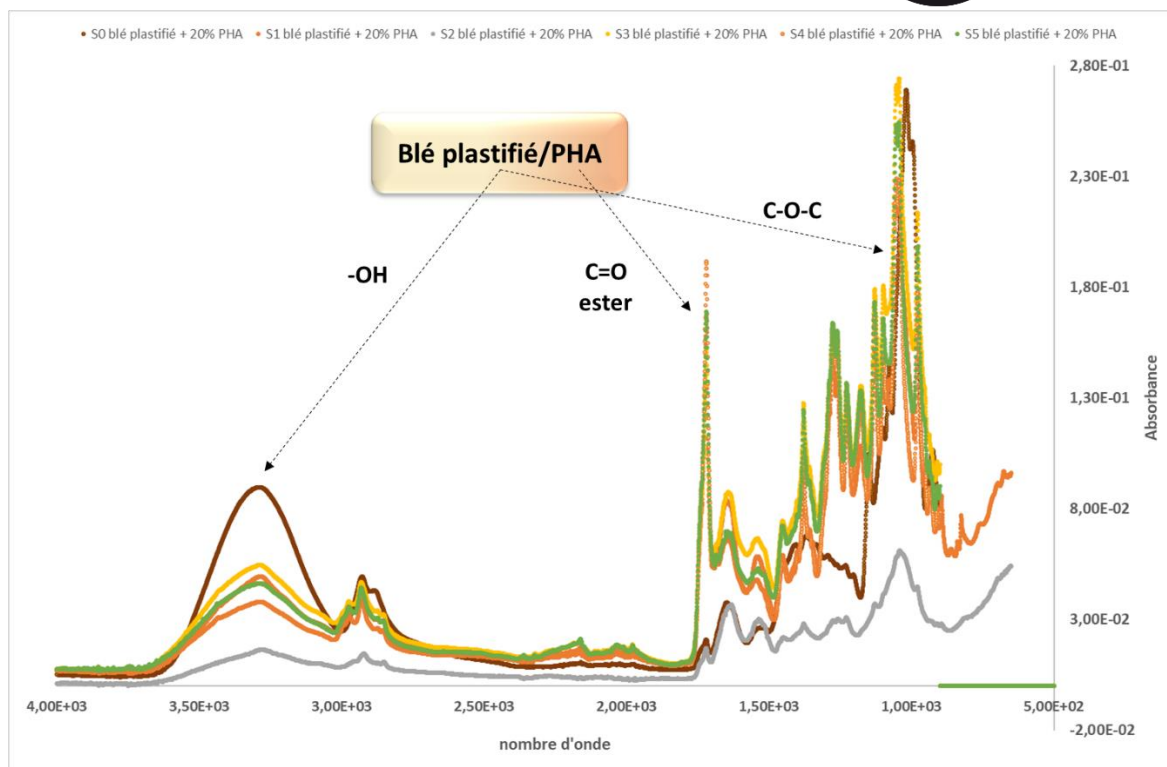


Figure 26 : Exemple de suivi IR hebdomadaire au cours du processus de compostage domestique pour la formulation blé plastifié/PHA

L'analyse préliminaire de l'échantillon permet d'attribuer les fréquences de vibrations caractéristiques de liaison chimique en fonction des absorptions observées sur la figure 26 à chaque constituant de la formulation. L'évolution de ces absorptions donne accès aux informations suivantes :

- Formation ou rupture de liaisons chimiques
- Ordre de dégradation des constituants de la formulation étudiée
- Type de réactions chimiques mises en œuvre lors de la biodégradation

Conclusion

L'ensemble des essais de compostage mis en place en laboratoire sont réalisés pour répondre aux exigences de la norme NF T-51 800. Les cinétiques de minéralisation réalisées pendant 1 an permettront de classer chaque formulation en fonction du pourcentage de biodégradation et d'identifier les formulations répondant au critère de la norme et donc compostable domestiquement. Le suivi analytique conduit à l'approfondissement et l'étude des mécanismes mis en œuvre lors de ce processus de compostage domestique et de faire le lien avec la nature des co-produits ajoutés et leur proportion au sein de chaque formulation. L'ensemble des données cumulées pendant ces différents essais ont été rassemblées et classées par formulation dans une base de données Access, ce qui facilitera une étude approfondie des résultats.